

Reologia de fluids complexos. Hidrodinàmica dels gels polars actius

Ricard Alert Zenón

Física de fluids. Setembre 2011 - Gener 2012



Índex	i
Índex de figures	iii
Índex de taules	iv
Preàmbul	v
1 Introducció als fluids complexos	1
1.1 Característiques definitòries	2
1.1.1 Escales de longitud mesoscòpiques	2
1.1.2 Fluctuacions tèrmiques	2
1.1.3 Autoorganització	2
1.2 Mecanismes de complexitat	3
1.2.1 Multicomposició	3
1.2.2 Interaccions electrostàtiques	3
1.2.3 Anisotropia molecular	4
1.2.4 Flexibilitat macromolecular	5
1.2.5 Anfifília	6
1.2.6 Multifasicitat	7
1.3 Viscoelasticitat lineal. Model de Maxwell	8
1.3.1 Linealitat reològica i relaxació viscoelàstica de l'esforç	8
1.3.2 Límits elàstic i viscos	10
1.3.3 Model de Maxwell	11
2 Hidrodinàmica i reologia dels cristalls líquids nemàtics	13
2.1 Tipus de cristalls líquids. Mesofases	13
2.1.1 Ordre posicional i orientacional	14
2.1.2 Geometria i simetria molecular	17
2.1.3 Mecanisme de la transició de fase	18
2.2 Teoria de l'elasticitat de Frank-Oseen-Zöcher	18
2.2.1 Caracterització de la fase nemàtica	19
2.2.2 Energia lliure elàstica de Frank	19

2.2.3	Termes lineals. Simetries polar i quiral	20
2.2.4	Estructura dels termes quadràtics	20
2.2.5	Terme quadràtic simètric	21
2.2.6	Terme quadràtic antisimètric	25
2.2.7	Terme quadràtic creuat	26
2.2.8	Termes quadràtics. Eixamplament, torsió i flexió	26
2.2.9	Condicció d'equilibri. Camp molecular	28
2.2.10	Interfases	29
2.3	Nematostàtica	30
2.3.1	Tensor d'esforços d'Ericksen	30
2.3.2	Energia total de distorsió i condició d'equilibri hidrostàtic	33
2.3.3	Tensor d'esforços de Harvard	34
2.3.4	Comparació entre ambdós criteris	36
2.3.5	Balanç del moment de força	36
2.4	Nematodinàmica	38
2.4.1	Dissipació d'Ericksen-Leslie. Tensor d'esforços viscosos	38
2.4.2	Asimetria del tensor d'esforços viscosos i moment de força	39
3	Hidrodinàmica i reologia dels gels polars actius	42
3.1	Fluids complexos actius	43
3.1.1	Característiques generals i exemples	43
3.1.2	Citoesquelet. Gels polars actius	44
3.2	Lleis de conservació	46
3.3	Equacions constitutives	48
3.3.1	Fluxos i forces	48
3.3.2	Fluxos reactius i dissipatius. Paritat sota inversió temporal	49
3.3.3	Viscoelasticitat. Model de Maxwell convectiu	49
3.3.4	Relacions d'Onsager pel director	50
3.3.5	Relacions d'Onsager pel tensor d'esforços	52
3.3.6	Relacions d'Onsager pel ritme de consum d'ATP	52
3.3.7	Equacions constitutives dinàmiques d'un gel viscoelàstic polar actiu	53
3.4	Limitacions de la teoria	53
3.4.1	Nivell hidrodinàmic i lineal de la descripció	53
3.4.2	Model reològic	54
3.4.3	Efectes de permeació	54
3.4.4	Soroll actiu i passiu	54
3.5	Flux espontani	55
3.5.1	Solució estàtica	55
3.5.2	Inestabilitat hidroactiva. Transició dinàmica de Frederiks	59
	Bibliografia	63

Índex de figures

1.1	Solvatació d'un catió de sodi en aigua	3
1.2	Diferents fases formades per les molècules mesogèniques	4
1.3	Estructura d'una macromolècula flexible	5
1.4	Tipus de micel·les	6
1.5	Efecte tensioactiu de les molècules anfifíliques	7
1.6	Deformació de cisalla (distorsió)	9
1.7	Relaxació de l'esforç en un material viscoelàstic	10
2.1	Estructura de la fase nemàtica	13
2.2	Estructura de la fase nemàtica biaxial	14
2.3	Estructura de la fase esmèctica A	15
2.4	Estructura de la fase esmèctica C	15
2.5	Estructura de la fase columnar	16
2.6	Estructura de la fase cristal·lina	17
2.7	Estructura de la fase colestèrica	18
2.8	Estructura de la fase esmèctica C* (quiral)	18
2.9	Tipus bàsics de deformació que tenen lloc en una fase nemàtica	27
2.10	Vectors implicats en les deformacions de la fase nemàtica	28
3.1	Banc de peixos com a exemple de fluid complex actiu	43
3.2	Esquema del citoesquelet d'una cèl·lula eucariota	44
3.3	Esquema i micrografia electrònica del citoesquelet d'un fibroblast	45
3.4	Polimerització d'un filament d'actina	45
3.5	Creixement asimètric d'un filament d'actina	46
3.6	Pel·lícula prima de gel d'actina	56
3.7	Inestabilitat hidroactiva que indueix un flux espontani	61
3.8	Lamel·lipodi d'una cèl·lula	62

Índex de taules

1.1	Tipus de col·loides	8
2.1	Fases de la matèria segons el seu ordre posicional i orientacional . . .	14
2.2	Fases líquidocristal·lins segons el seu ordre posicional	16
3.1	Fluxos i forces en un gel polar actiu	49
3.2	Paritats sota inversió temporal de les forces en un gel polar actiu . . .	49

Aquest treball pretén descriure el comportament hidrodinàmic dels gels polars actius. A més, es pretén obtenir les relacions reològiques constitutives d'aquest tipus de fluids complexos en el règim lineal, en el qual es pot aplicar el procediment sistemàtic marcat per la termodinàmica dels processos irreversibles.

Els fluids complexos o, el que és el mateix, la matèria condensada tova, són una família de materials que inclou una gran quantitat dels que habitualment tenim problemes per classificar inequívocament en la categoria de fluids o de sòlids. De fet, aquests materials es troben en diverses fases de la matèria a mig camí entre els sòlids i els fluids. El treball comença presentant les principals característiques i propietats genèriques d'aquestes substàncies. Tanmateix, la reologia i la hidrodinàmica dels fluids complexos no es pot abordar des d'una perspectiva general, ja que són les característiques diferencials de cadascun dels tipus de fluids complexos el que determina per complet les seves propietats reològiques i hidrodinàmiques.

Uns fluids complexos de particular importància són els diversos materials biològics. En concret, el citoesquelet de les cèl·lules eucariotes és un gel format per macromolècules amb forma de filaments polars. A més, aquests filaments estan lligats entre ells per altres molècules que actuen com a motors moleculars, convertint energia química en treball mecànic. Així, el citoesquelet és un gel polar actiu que, com a tal, i gràcies a l'acció dels motors moleculars, pot fluir espontàniament, sense necessitat d'una força externa. De fet, aquest és el mecanisme que utilitza la cèl·lula per desplaçar-se. Així doncs, amb la motivació d'entendre la motricitat cel·lular, governada principalment pel citoesquelet, presentarem una teoria hidrodinàmica per aquest tipus de fluid complex tan peculiar. La hidrodinàmica dels gels polars actius, però, pel fet d'estar construïda únicament en base a les simetries del fluid, no es restringeix a la descripció de la dinàmica del citoesquelet sinó que pot descriure el flux de qualsevol altra substància que tingui aquestes mateixes simetries.

Per abordar el problema de la hidrodinàmica i la reologia dels gels polars actius amb garanties hem de conèixer abans la hidrodinàmica i la reologia del seu sistema passiu equivalent. Aquest sistema, pel fet de ser passiu, no tindrà la capacitat de fluir espontàniament, però com que compartirà les simetries amb el sistema actiu, les equacions que en governin la hidrodinàmica tindran la mateixa forma. El fluid format per molècules amb forma de filaments sense cap més restricció que aquesta són els cristalls líquids nemàtics. Estudiarem, doncs, la hidrodinàmica i la reologia d'aquests materials, que ja tenen un gran interès per si mateixos, abans d'encarar l'estudi dels gels polars actius. Per afegir l'ingredient de l'activitat al sistema passiu utilitzarem el marc ofert per la termodinàmica dels processos irreversibles.

CAPÍTOL 1

Introducció als fluids complexos

Aquest primer capítol es dedica a presentar les propietats genèriques dels fluids complexos, és a dir, aquelles propietats que els diferencien de la resta de substàncies i que, per tant, els defineixen.

Els fluids complexos o matèria condensada tova són aquelles substàncies amb propietats intermèdies entre les d'un líquid simple i les d'un sòlid cristal·lí. Aquests materials formen fases de la matèria que no corresponen ni a la fase fluïda d'un líquid, en la qual es perden totalment les correlacions de llarg abast, ni a la fase cristal·lina, en la qual trobem una correlació total a distàncies llargues. El fet que aquestes substàncies formin fases a mig camí entre la fluïda i la cristal·lina fa que les seves propietats macroscòpiques també es trobin a cavall de les que habitualment mostren els sòlids cristal·lins o els líquids.

Així, les propietats mecàniques dels fluids complexos sovint no es poden descriure únicament amb una viscositat o amb un mòdul elàstic, sinó que cal una combinació d'ambdós fenòmens. És a dir, un fluid complex habitualment no fluirà en presència de qualsevol mínim esforç de cisalla com ho fa un fluid ni tampoc serà capaç de resistir-lo permanentment com ho faria un sòlid cristal·lí. Així doncs, molts fluids complexos són viscoelàstics; resisteixen com un sòlid durant els primers instants d'aplicació de l'esforç de cisalla però acaben fluïnt com un fluid. Com que la viscoelasticitat és un fenomen molt estès entre els fluids complexos i, en particular, és una de les principals característiques dels gels, l'estudiarem breument a la secció 1.3.

Una altra propietat dels fluids complexos que no correspon ni a un sòlid cristal·lí ni a un fluid simple és el seu ordre direccional. Mentre que els cristalls poden ser anisòtrops, els fluids simples clàssics són isòtrops. Alguns fluids complexos, però, malgrat ser capaços de fluir com un fluid, tenen propietats mecàniques anisòtropses com ho podrien ser les d'un cristall.

Així doncs, començarem per intentar delimitar l'àmbit dels fluids complexos; a la secció 1.1 donarem les característiques comunes a totes les substàncies classificables com a fluids complexos. De certa manera, això serveix com a definició més precisa d'aquestes substàncies. A la secció 1.2 llistarem alguns dels mecanismes que

poden dur a una substància a tenir les propietats pròpies d'un fluid complex i en donarem exemples.

1.1 Característiques definitòries

1.1.1 Escales de longitud mesoscòpiques

La primera característica de qualsevol fluid complex és la rellevància de les escales de longitud mesoscòpiques, intermèdies entre les de nivell atòmic (microscòpiques) i les del sistema sencer (macroscòpiques). Típicament els constituents rellevants d'un fluid complex, com les partícules col·loïdals o les cadenes polimèriques, tenen longituds de l'ordre del micròmetre, molt majors que les atòmiques i molt menors que les del sistema. Això permet descriure el sistema amb models de gra gruixut (*coarse-grained models*) que permeten obviar els detalls microscòpics del sistema. Això dóna lloc al fenomen de la universalitat, ja que molts dels aspectes del comportament d'aquestes substàncies no dependran exactament de la seva composició microscòpica sinó només de com interaccionin i s'estructurin els seus components bàsics a escala mesoscòpica. Per exemple, les propietats d'un gel polimèric no depenen de quina sigui la composició química del monòmer que forma la cadena polimèrica sinó únicament del fet que les molècules polimèriques siguin estructures llargues, flexibles i que no es poden creuar entre elles.

1.1.2 Fluctuacions tèrmiques

Malgrat que les estructures dels fluids complexos siguin de mides típiques majors que les atòmiques, segueixen sent prou petites per ser fortament afectades per les fluctuacions tèrmiques. Així doncs, una part del moviment dels components de qualsevol fluid complex serà d'origen brownià ja que l'escala d'energia tèrmica serà comparable a les escales de les energies de lligam entre aquests components i, per tant, serà capaç d'afectar-los provocant distorsions en la seva estructura. D'aquesta manera, la descripció del moviment d'un fluid complex no es podrà fer a nivell de les estructures bàsiques que el formen sinó que se n'haurà de fer una descripció hidrodinàmica que mitjani el component aleatori del moviment i posteriorment estudiar-ne les fluctuacions al voltant de la mitjana.

1.1.3 Autoorganització

La darrera característica definitòria dels fluids complexos és la que els atorga el nom. Es tracta de la tendència dels fluids complexos a autoorganitzar-se. En part gràcies a la importància del moviment brownià d'origen tèrmic, que evita l'estancament del sistema en estats metastables, la majoria dels sistemes de matèria tova són capaços d'assolir un estat d'equilibri. Tanmateix, sovint l'estat de menor energia lliure d'un fluid complex dista força del típic estat uniforme dels fluids simples. El balanç dels termes energètic i entròpic de l'energia lliure, $F = U - TS$, acostuma a ser subtil a l'escala mesoscòpica, i aquest fet porta a l'aparició espontània d'estructures complexes que satisfan el requeriment de minimització de l'energia lliure. Aquestes estructures generades espontàniament poden formar-se a nivell molecular o estendre's jeràrquicament a nivells superiors si les molècules s'ordenen per formar estructures supramoleculares com les micel·les o membranes, que al seu torn també

es poden autoorganitzar. Mentre que la denominació “matèria tova” fa referència a les propietats mecàniques d'aquests tipus de substàncies, la denominació de “fluids complexos” sorgeix de la citada capacitat d'autoorganització que porta a estats d'equilibri altament estructurats en comparació amb els dels fluids simples.

1.2 Mecanismes de complexitat

1.2.1 Multicomposició

La presència de diverses espècies en un fluid pot donar lloc a patrons d'ordenació entre ells. A les variables termodinàmiques de qualsevol sistema hidrostàtic ara s'hi afegeixen les concentracions de cadascuna de les espècies, fet que fa que el diagrama de fases de la substància pugui esdevenir molt complicat, així com la forma de l'energia lliure del sistema. En particular hi pot haver una competició entre diferents fenòmens com ara la condensació o la separació de fases que pot resultar en comportaments complexos.

1.2.2 Interaccions electrostàtiques

Els fluids iònics involucren la presència de com a mínim dues espècies químiques d'ions de càrrega oposada que interactuen entre ells a través de la interacció electrostàtica coulombiana, que és de llarg abast. Aquest fet fa els efectes col·lectius siguin de gran rellevància en aquests fluids, donant lloc a efectes tals com l'apantallament de Debye de les interaccions electrostàtiques, conseqüència novament de la formació d'estructures més complexes que les dels fluids simples.

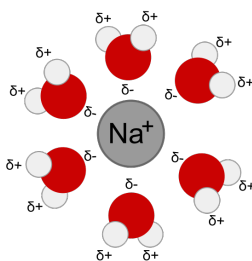


Figura 1.1: Solvatació d'un catió de sodi en aigua. Imatge extreta de [11].

Els fluids iònics més comuns són els electròlits, en els quals un cristall iònic es dissol en un fluid simple, el solvent, habitualment aigua. El cristall es dissocia en anions i cations en presència del solvent a causa de l'augment de la constant dielèctrica del medi, que disminueix la intensitat de les interaccions electrostàtiques entre els ions. Així doncs, el sistema compensa l'augment d'energia interna (disminució del lligam) amb l'augment d'entropia que suposa la disgregació del cristall, minimitzant així l'energia lliure $F = U - TS$. En l'estructura de les dissolucions iòniques no només hi intervé la interacció electrostàtica entre els ions sinó que, si el solvent és polar com l'aigua, també cal tenir en compte la interacció entre els ions i els dipols elèctrics, que dona lloc als fenòmens de solvatació (figura 1.1). Un altre tipus de fluids iònics són els metalls líquids.

1.2.3 Anisotropia molecular

Si les molècules d'un fluid no són esfèriques sinó anisòtrops, el fluid pot formar, a banda de la fase fluïda isòtropa, fases anisòtropses a escala macroscòpica. L'aparició d'aquestes fases anisòtropses és deguda a l'anisotropia de les interaccions moleculars de volum exclòs, que tendeix a alinear i ordenar les molècules del sistema fins a provocar una transició de fase a temperatures prou baixes o concentracions prou altes. Aquestes fases s'anomenen cristalls líquids, ja que són fluïdes com els líquids però tenen les propietats d'anisotropia pròpies d'alguns cristalls. Com que aquestes fases estan més ordenades que la d'un fluid isòtrop però menys que la d'un sòlid cristal·lí, es troben d'alguna manera a mig camí entre ambdues i s'anomenen mesofases. Les molècules anisòtropses que les formen, per la seva banda, s'anomenen molècules mesogèniques. Novament, l'autoorganització d'aquestes substàncies pot ser molt complexa i, de fet, hi ha diverses fases líquidocristal·lines (figura 1.2) segons el grau d'ordenació i de complexitat de la seva estructura, és a dir, segons si són més properes a la fase isòtropa (totalment desordenada) o a la cristal·lina (totalment ordenada).

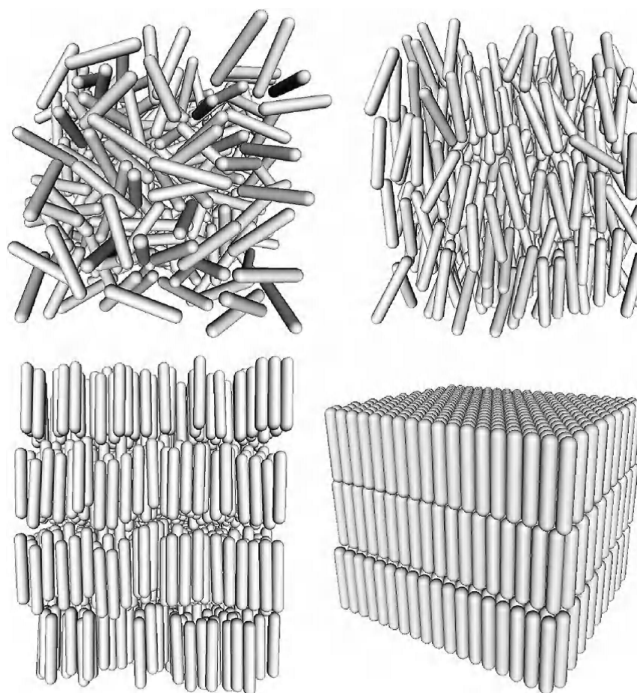


Figura 1.2: Diferents fases formades per molècules mesogèniques. S'hi distingeixen la fase isòtropa, dues mesofases (anomenades, respectivament, nemàtica i esmèctica) i la fase cristal·lina. Imatge extreta de [2].

Les propietats dels cristalls líquids són molt ben enteses i aprofitades a l'actualitat. Les pantalles LCD aprofiten la capacitat de polarització d'aquestes substàncies quan se'ls apliquen camps elèctrics o magnètics. En destaquen especialment tant les propietats òptiques (birrefringència) com les propietats mecàniques (viscoelasticitat). Estudiarem els aspectes reològics de les mesofases en més detall en els

següents capítols ja que els gels polars actius en constitueixen una.

1.2.4 Flexibilitat macromolecular

Els fluids formats per macromolècules també acostumen a ser complexos en part a causa de la flexibilitat d'aquestes. Contràriament a les molècules mesogèniques, que acostumen a ser força rígides, les molècules molt grans acostumen a ser molt flexibles. Això fa que el nombre de configuracions intramoleculares sigui enorme, convertint la pròpia macromolècula en un objecte estadístic. Habitualment, són els conjunt de molècules que formen una substància el que tractem estadísticament, però en aquest cas fins i tot les pròpies molècules s'hi han de tractar. Això fa que aquestes puguin mostrar propietats com ara l'autosimilitud o invariància d'escala (figura 1.3), fet que és suficient per fer aparèixer la complexitat fins i tot en dissolucions molt diluïdes de macromolècules. En dissolucions més concentrades apareixeran, a més, els efectes col·lectius entre les macromolècules. L'embranchement d'origen físic o químic entre aquestes macromolècules és el que dóna lloc al que anomenem gels.

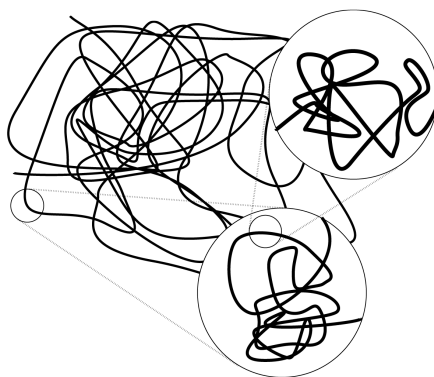


Figura 1.3: Estructura d'una macromolècula flexible. Se'n destaca l'autosimilitud o invariància d'escala. Imatge extreta de [2].

L'exemple per excel·lència d'aquest tipus de macromolècules són els polímers lineals, que són cadenes de milers de monòmers enllaçats químicament. Les propietats mecàniques d'aquestes substàncies destaquen especialment, com podem comprovar en la nombrosa gama de plàstics que ens envolta. La complexitat encara pot augmentar si considerem els copolímers, en els quals la cadena polimèrica està formada per diferents tipus de monòmers, o els polieletròlits, en els quals els monòmers tenen càrrega elèctrica. Exemples rellevants d'aquests últims poden ser les proteïnes (copolímer), agregats de diversos tipus d'aminoàcids, o l'ADN (polieletròlit). Ambdós juguen un paper molt important en la complexitat biològica.

1.2.5 Anfília

Algunes molècules, habitualment de gran mida, tenen zones amb diferent funcionalitat química que afavoreix en gran mesura la formació d'agregats supramoleculars, és a dir, l'autoorganització que, com hem vist, és una de les característiques dels fluids complexos.

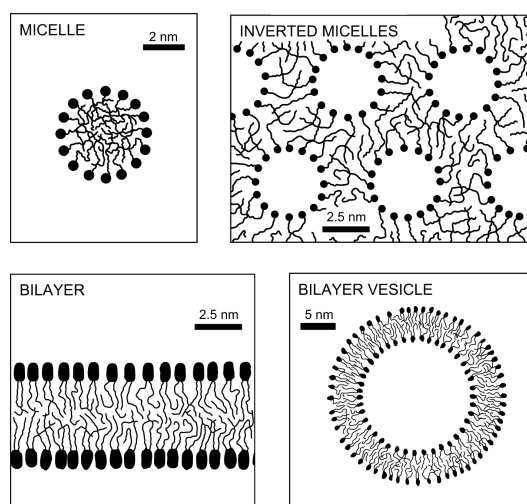


Figura 1.4: A dalt a l'esquerra, una micel·la esfèrica formada per molècules anfifíliques; a dalt a la dreta, micel·les esfèriques invertides; a baix a l'esquerra, una bicapa de molècules anfifíliques; a baix a la dreta, una vesícula formada per bicapa tancada sobre si mateixa, que és el prototip de les membranes cel·lulars. En tots els casos, els cercles representen les puntes hidròfiles mentre que les línies representen les cues hidròfobes. Imatge extreta de [11].

L'exemple més rellevant d'aquest tipus de substàncies són les molècules anfifíliques o amfipàtiques, que sovint actuen com a tensioactius o surfactants. Aquestes molècules tenen una punta polar i una o diverses cues apolars. La punta polar és hidròfila, mentre que la cua apolar és hidròfoba. Això fa que aquestes substàncies, en ser dissoltes en aigua, formin unes estructures anomenades micel·les (figura 1.4) que consisteixen en agregats esfèrics o cilíndrics d'aquestes molècules amb les cues hidròfobes a l'interior, protegides de l'aigua, i les puntes hidròfiles a la superfície. També es poden formar estructures amb forma de bicapa, que constitueixen les membranes biològiques més simples possibles.

En cas que les molècules anfifíliques estiguin en presència d'interfases entre dos fluids immiscibles, s'adheriran espontàniament a aquestes interfases. Aquesta adhesió és el que es coneix com a comportament tensioactiu o surfactant d'aquestes substàncies que, d'aquesta manera, redueixen de manera efectiva la tensió superficial entre ambdues fases fluïdes, permetent la creació d'emulsions (figura 1.5). Molts detergents es basen en aquest principi per tal d'incorporar els greixos a l'aigua i així endur-se'ls de la superfície que es vulgui netejar.

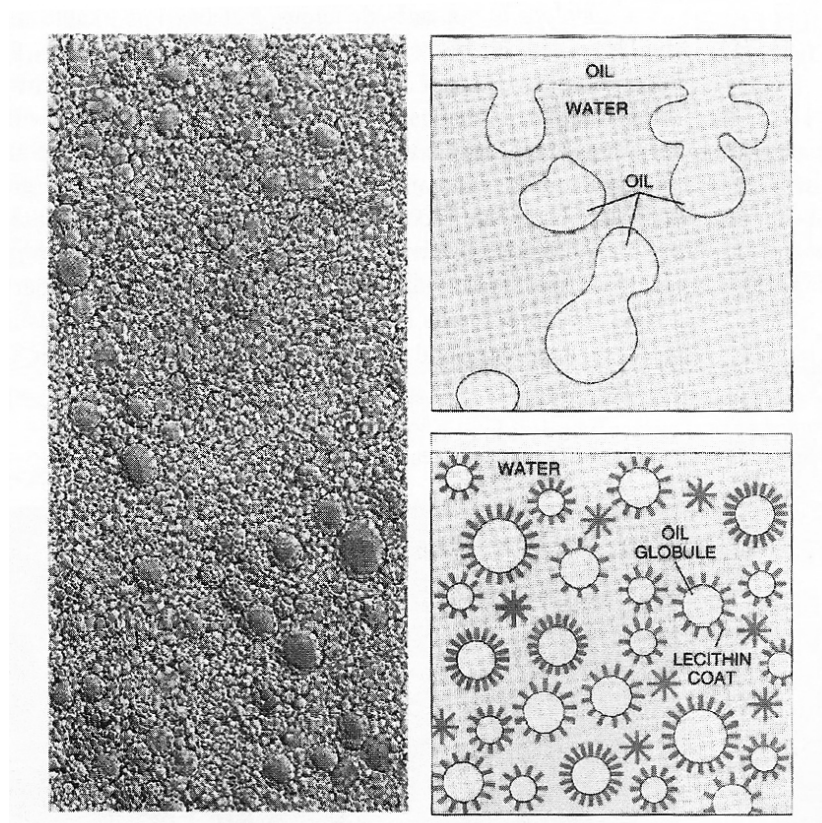


Figura 1.5: Efecte tensioactiu de les molècules anfifíliques. La maionesa és una emulsió d'oli en aigua (vista en un microscopi de 100 augments a la imatge de l'esquerra). La tendència d'aquestes substàncies a separar-se en fases diferents (immiscibilitat, imatge superior dreta) és evitada gràcies a l'acció tensioactiva de la lecitina (imatge inferior dreta), una molècula anfifílica present al rovell de l'ou. Imatge extreta de [19].

1.2.6 Multifasicitat

Un dels mecanismes més habituals pel qual un fluid adquireix complexitat és la multifasicitat. Un fluid que conté diverses fases, sovint en dominis de mides mesoscòpiques, pot arribar a ser altament heterogeni, fet que li pot conferir les característiques típiques d'un fluid complex. També el fet que les diverses fases coexisteixin formant dominis fa que la relació entre la superfície de contacte entre elles i el seu volum sigui molt gran. Això provoca que les propietats interfacials dominin el sistema contràriament al que passa en els fluids simples, on les propietats superficials acostumen a ser negligibles davant de les volumètriques.

Els fluids multifàsics més habituals són aquells en els quals coexisteixen dues fases, és a dir, les mescles binàries o col·loides. Segons les fases que coexisteixen i la seva disposició podem distingir els tipus de col·loides que apareixen a la taula 1.1.

Fase contínua	Fase dispersa	Denominació	Exemples
Gas	Gas		Sempre miscibles
Gas	Líquid	Aerosol líquid	Boira Laca (esprais líquids)
Gas	Sòlid	Aerosol sòlid	Fum
Líquid	Gas	Escuma	Escuma d'afaitar Nata muntada
Líquid	Líquid	Emulsió	Llet Maionesa Crema de mans
Líquid	Sòlid	Sol, suspensió, dispersió, pasta	Pintura Tinta Pasta de dents Sang
Sòlid	Gas	Escuma sòlida	Poliestirè expandit Escuma de poliuretà
Sòlid	Líquid	Emulsió sòlida, gel	Gelat Formatge Gelatina Òpal
Sòlid	Sòlid	Sol sòlid, suspensió sòlida	Plàstic pigmentat Perla Rubí Vidre

Taula 1.1: Denominació i exemples dels col·loides segons la fase dispersa i la fase contínua.

1.3 Viscoelasticitat lineal. Model de Maxwell

En aquesta secció construïrem el model més simple possible per la viscoelasticitat d'un material. Es tracta de plantejar una relació lineal entre l'esforç i la deformació. Això també és el que es fa en els models d'elasticitat lineal i de viscositat lineal respectivament pels sòlids cristal·lins i pels fluids newtonians. Ara, però, haurem de connectar els dos comportaments, i la forma en la qual es connectaran, la funció que proporcionarà la relaxació des d'un comportament fins a l'altre, serà el que caracteritzarà el model de viscoelasticitat lineal utilitzat. El més habitualment utilitzat és el model de Maxwell, i és el que presentarem aquí.

1.3.1 Linealitat reològica i relaxació viscoelàstica de l'esforç

Comencem considerant un sòlid isotrop i elàstic al qual a l'instant t se li provoca sobtadament una deformació de cisalla (distorsió) infinitesimal al llarg de l'eix $\hat{x}$ definida per un angle γ (figura 1.6). Llavors, una molècula originalment situada al punt (x, y, z) passarà a trobar-se al punt $(x + y \tan \gamma, y, z) \approx (x + y\gamma, y, z)$. Aquesta deformació provoca l'aparició instantània i permanent d'un esforç de cisalla,

σ , que serà proporcional a l'angle de deformació si aquest és prou petit:

$$\sigma = G\gamma, \quad (1.1)$$

on G és el mòdul elàstic de cisalla del sòlid.

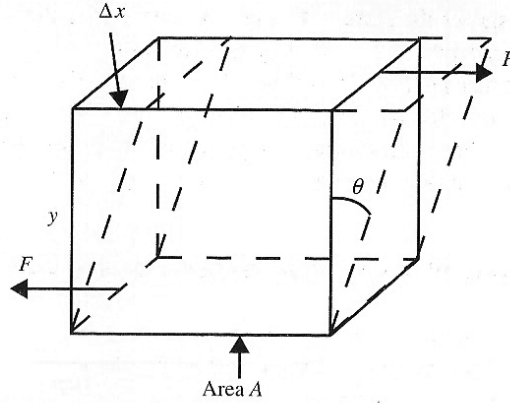


Figura 1.6: Deformació de cisalla (distorció). A la imatge, $\theta = \gamma$ i $F = \sigma A$. Imatge extreta de [15].

Ara bé, si el material no és un sòlid perfectament elàstic sinó que té un comportament viscoelàstic, aquest començarà a fluir, amb la qual cosa l'esforç disminuirà (figura 1.7). Recordem que els fluids newtonians són aquells que no presenten resistència als esforços de cisalla, motiu pel qual sempre flueixen en presència d'un esforç d'aquest tipus. Així doncs, com que l'esforç que presenta un fluid newtonià sotmès a una deformació de cisalla constant és nul, esperem que en un material de propietats intermèdies entre les d'un sòlid elàstic i les d'un fluid newtonià sotmès a una deformació de cisalla l'esforç disminueixi progressivament des del valor corresponent al sòlid elàstic fins al valor corresponent al fluid newtonià a mesura que el material comenci a fluir. Llavors, podem expressar l'esforç a l'instant $t + T$ segons

$$\sigma(t + T) = G\gamma f(T); \quad f(0) = 1, \quad (1.2)$$

on $f(T)$ és l'anomenada funció de relaxació de l'esforç, que ha de ser monòtonament decreixent.

Considerem ara que la deformació que apliquem al material evoluciona en el temps. Llavors, entre els instants de temps $t' = t - T$ i $t' + dt' = t - T + dT$, ambdós anteriors a t ($T > 0$), l'angle de deformació varia en una quantitat $d\gamma(t')$. Aquest canvi en l'angle de deformació genera el corresponent canvi instantani en l'esforç, $d\sigma(t')$, del qual una fracció $f(T) = f(t - t')$ romandrà un cop arribats a l'instant t . Així doncs, el canvi de l'esforç a l'instant t degut al canvi de la deformació a l'instant anterior t' és

$$d\sigma(t) = f(t - t') d\sigma(t') = Gf(t - t') d\gamma(t'). \quad (1.3)$$

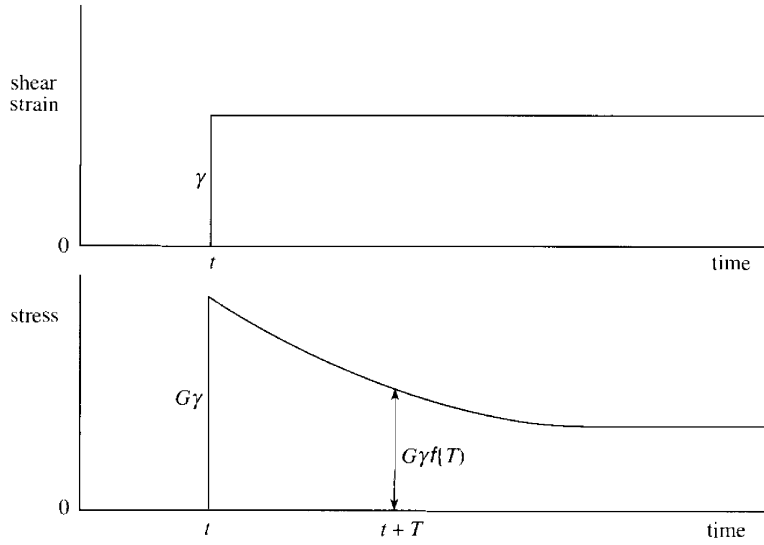


Figura 1.7: Relaxació de l'esforç de cisalla en un material viscoelàstic sotmès a una deformació de cisalla constant. Imatge extreta de [8].

Si ara volem saber l'esforç a l'instant t només hem de sumar les contribucions acumulades durant tots els instants anteriors:

$$\sigma(t) = G \int_0^{\gamma(t)} f(t-t') d\gamma(t'). \quad (1.4)$$

Utilitzant

$$d\gamma(t') = \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1.5)$$

obtenim

$$\sigma(t) = G \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') f(t-t') dt' = G \int_0^{\infty} \dot{\gamma}(t-T) f(T) dT, \quad (1.6)$$

on hem considerat que la deformació era nul·la a l'instant $t = -\infty$, $\gamma(-\infty) = 0$.

1.3.2 Límits elàstic i viscos

Definim ara el temps de relaxació viscoelàstica, τ , segons

$$\tau \equiv \int_0^{\infty} f(T) dT, \quad (1.7)$$

que dóna una idea de la velocitat de relaxació de l'esforç, és a dir, del temps que tarda el material a deixar de comportar-se com un sòlid elàstic i passar a comportar-se més aviat com un fluid. Llavors, l'expressió (1.6) es pot interpretar fàcilment en dos límits. Considerem que el ritme de canvi de la deformació és molt més ràpid que no pas la relaxació viscoelàstica del material, és a dir, que el temps típic de canvi de

l'angle de deformació és molt menor que τ . En aquest cas podem aproximar (1.6) per

$$\sigma(t) \approx Gf(0) \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') dt' = G(\gamma(t) - \gamma(-\infty)) = G\gamma(t). \quad (1.8)$$

Aquest resultat és precisament la relació reològica d'un sòlid elàstic amb la qual havíem iniciat la discussió, on simplement ara s'hi contempla la dependència temporal. Així doncs, en el límit en el qual les deformacions es produeixen en escales de temps molt més curtes que el temps de relaxació, el material viscoelàstic es comporta bàsicament com un sòlid elàstic.

Ara podem considerar el límit contrari, en el qual el temps característic de canvi de la deformació és molt més gran que el temps de relaxació viscoelàstica. Llavors podem aproximar (1.6) per

$$\sigma(t) \approx G\dot{\gamma}(t-0) \int_0^{\infty} f(T) dT = G\tau\dot{\gamma}(t). \quad (1.9)$$

Aquest resultat és ara la relació reològica d'un fluid newtonià, on la constant de proporcionalitat entre l'esforç i el ritme de deformació és la viscositat, η , que podem identificar com

$$\eta = G\tau. \quad (1.10)$$

Tal com era d'esperar, doncs, veiem que el comportament del material viscoelàstic és el d'un fluid newtonià quan les deformacions que se li apliquen varien en escales de temps molt més llargues que el temps de relaxació.

1.3.3 Model de Maxwell

Ara bé, per determinar la resposta del material a temps intermedis, on no siguin vàlids cap dels dos límits anteriors, hem de donar una forma explícita a la funció de relaxació $f(T)$. Aquest és el punt on és necessària la modelització del material, i el model més estès pels materials viscoelàstics és el model de Maxwell, que suposa una relaxació exponencial

$$f(T) = e^{-T/\tau}. \quad (1.11)$$

Amb aquest model, la relació reològica s'escriu com

$$\sigma(t) = G \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') e^{-(t-t')/\tau} dt'. \quad (1.12)$$

Una generalització d'aquest model consisteix en considerar l'existència d'una col·lecció de modes de relaxació, cadascun d'ells amb un temps de relaxació característic diferent, τ_n . D'aquesta manera

$$f(T) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-T/\tau_n}; \quad \sum_{n=1}^{\infty} a_n = 1, \quad (1.13)$$

on els coeficients a_n són els pesos relatius de cada mode de relaxació.

Per últim, podem escriure la relació reològica de la viscoelasticitat lineal de forma diferencial enlloc d'integral. Per fer-ho simplement hem de derivar l'expressió (1.6) respecte el temps:

$$\dot{\sigma}(t) = G \left(\int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') \dot{f}(t-t') dt' + \dot{\gamma}(t) f(0) \right), \quad (1.14)$$

on hem utilitzat la regla de Leibniz. Si ara particularitzem aquesta expressió pel model de Maxwell obtenim

$$\dot{\sigma}(t) = G \left(-\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' + \dot{\gamma}(t) \right) = -\frac{1}{\tau} \sigma(t) + G \dot{\gamma}(t), \quad (1.15)$$

que podem reexpressar com

$$\dot{\sigma}(t) + \frac{G}{\eta} \sigma(t) = G \dot{\gamma}(t). \quad (1.16)$$

CAPÍTOL 2

Hidrodinàmica i reologia dels cristalls líquids nemàtics

Després d'haver introduït les característiques principals dels fluids complexos en el capítol anterior, en aquest capítol estudiarem la dinàmica i la reologia d'un d'ells. L'objecte d'estudi seran els cristalls líquids i, en particular, els cristalls líquids nemàtics, ja que els gels polars actius comparteixen bona part de les seves simetries amb aquesta fase. Començarem per introduir i classificar els cristalls líquids. Posteriorment ens centrarem únicament en la fase nemàtica i n'estudiarem el comportament mecànic en situacions estàtiques, és a dir, la seva elasticitat, abans d'abordar finalment la seva hidrodinàmica.

2.1 Tipus de cristalls líquids. Mesofases

En aquesta primera secció definirem els cristalls líquids i els classifiquem segons tres criteris, que correspondran a cadascun dels tres apartats d'aquesta secció.

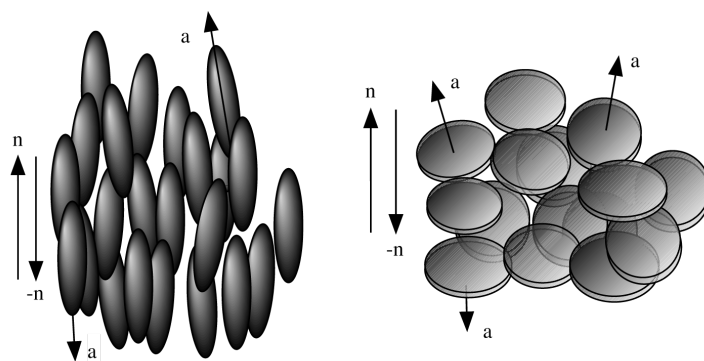


Figura 2.1: Estructura de les fases nemàtiques calamítica (esquerra) i discòtica (dreta). Imatge extreta de [16].

Els cristalls líquids són fluids complexos a causa de l'anisotropia de les molècules que els conformen, que provoquen una anisotropia també a nivell macroscòpic. Així doncs, segons la classificació dels fluids complexos respecte el mecanisme que els aporta la complexitat que hem fet a la secció 1.2, els cristalls líquids s'emmarcarien a la categoria d'anisotropia molecular, corresponent a l'apartat 1.2.3. Tal com s'ha explicat en aquest apartat, els cristalls líquids són, doncs, mesofases, i les molècules que els constitueixen s'anomenen molècules mesogèniques. Tal com veurem a l'apartat 2.1.3, l'anisotropia molecular pot no ser l'únic mecanisme de complexitat dels cristalls líquids, sinó que de vegades es pot combinar amb l'anfifilia i la multicomposició. També existeixen cristalls líquids polimèrics, on part de la complexitat l'aporta la flexibilitat macromolecular.

2.1.1 Ordre posicional i orientacional

Els cristalls líquids es diferencien a nivell microscòpic dels fluids isòtrops i dels sòlids cristal·lins a causa de l'ordre posicional i orientacional que tenen les seves molècules. A la taula 2.1 es mostren les diferents fases de la matèria que trobem segons l'ordre posicional i orientacional de les estructures que formen les seves molècules.

		Ordre posicional		
		sí	parcial	no
Ordre orientacional	sí	sòlid cristal·lí	cristall líquid	
	no	cristall plàstic	vidre	fluid isòtrop

Taula 2.1: Classificació de les fases de la matèria segons la presència o absència d'ordre posicional i orientacional en els seus components.

Si considerem en primer lloc l'ordre posicional de les diverses fases de la matèria, els sòlids cristal·lins són les estructures que presenten el màxim ordre posicional possible, ja que les seves molècules estan posicionades en els nusos d'una xarxa de forma permanent. Habitualment, les molècules que formen un sòlid cristal·lí són aproximadament esfèriques i, per tant, isòtrops. Quan un cristall com aquest s'escalfa, l'energia tèrmica acaba sent major que el lligam entre les molècules i l'ordre posicional establert per les interaccions s'acaba perdent. Llavors, hem likuat el sòlid cristal·lí en un fluid isòtrop.

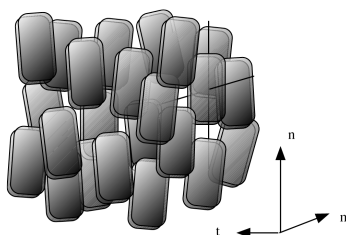


Figura 2.2: Estructura de la fase nemàtica biaxial. Imatge extreta de [16].

Considerem ara però, un sòlid cristal·lí format per molècules anisòtropses, és a dir, mesogèniques. En aquest cas, en la fase cristal·lina, les molècules també hauran de tenir ordre orientacional, és a dir, estan alineades d'alguna manera. En escalfar una substància com aquesta, es pot perdre abans l'ordre orientacional que el posicional, de manera que les molècules deixarn d'estar alineades però seguiran estàtiques en els nusos d'una xarxa. Llavors, la substància ha deixat d'estar en la fase cristal·lina per passar a ser un sòlid plàstic, una fase de la matèria caracteritzada per l'ordre posicional però l'absència d'ordre orientacional.

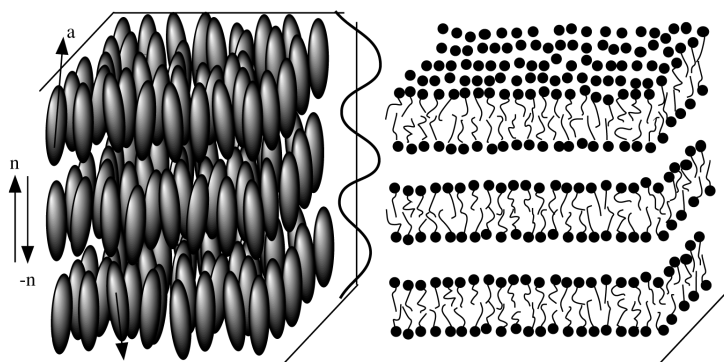


Figura 2.3: Estructura de les fases esmèctica A termotròpica (esquerra), amb el corresponent perfil periòdic de la densitat, i liotròpica L_α (dreta). Imatge extreta de [16].

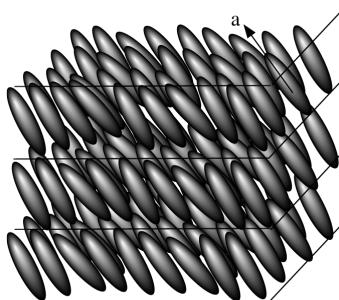


Figura 2.4: Estructura de la fase esmèctica C. Imatge extreta de [16].

Però també pot succeir que en un sòlid cristal·lí mesogènic sigui més potent la part de la interacció que manté l'alineament de les molècules que no pas la que en manté la posició. Llavors, en escalfar el sòlid cristal·lí es perdrà en primer lloc l'ordre posicional. En aquest cas, la fase resultant és la que s'anomena cristall líquid, que es caracteritza per tenir ordre orientacional però no tenir ordre posicional. De fet, aquest ordre posicional es pot perdre només parcialment, donant lloc a diferents fases líquidocristal·lines.

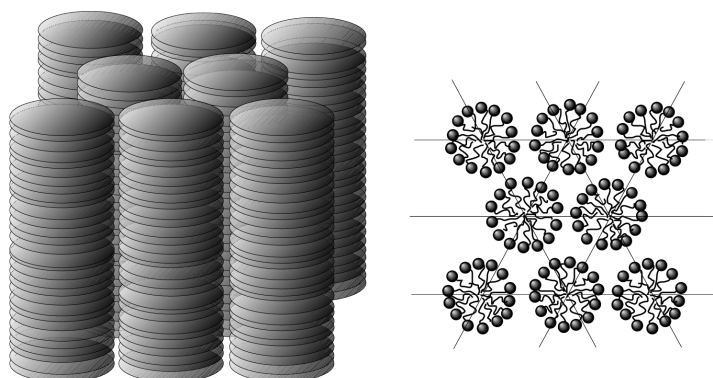


Figura 2.5: Estructura de la fase columnar hexagonal termotròpica (esquerra). Les distàncies intermoleculars són aleatòries al llarg de les columnes mentre que estan fixades per la xarxa hexagonal en el pla normal a elles. Secció normal de l'estructura de la fase columnar hexagonal liotròpica (dreta), formada per micel·les cilíndriques. Imatge extreta de [16].

Tant en el cas d'un cristall plàstic com en el d'un cristall líquid, si els escalfem prou arribarem a perdre per complet qualsevol tipus d'ordenació de les molècules, arribant finalment a la fase de fluid isotrop. De fet, encara hi ha una altra fase de la matèria intermitja entre els fluids i els sòlids cristal·lins pel que fa a l'ordenació de les seves molècules. Es tracta dels vidres, que no són més que líquids sobrefredats. Un vidre s'obté refredant un fluid prou ràpidament com per què les seves molècules no tinguin temps de col·locar-se correctament en els nusos de la xarxa corresponent al sòlid cristal·lí ni d'orientar-se en una única direcció. Però en estar per sota de la temperatura de fusió, les molècules d'un vidre, malgrat no formar una estructura cristal·lina, estan en posicions fixades, localitzades. Així doncs, no són ni un sòlid cristal·lí ni un fluid, on la posició de les molècules no és fixa. En aquest sentit, els vidres tenen un ordre posicional parcial, ja que no tenen l'ordenació reticular d'un sòlid però tampoc tenen la deslocalització posicional d'un fluid. Així doncs, cal remarcar que l'ordre posicional parcial dels vidres és qualitativament diferent que els dels cristalls líquids.

Grau d'ordenació posicional	Fase líquidocristal·lina
cap	nemàtica
unidimensional	esmèctica
bidimensional	columnar

Taula 2.2: Classificació de les fases líquidocristal·lines segons el seu grau d'ordre posicional.

Centrem-nos ara en els cristalls líquids¹. En aquestes fases, l'ordre posicional no pot ser complet com en un sòlid cristal·lí però tampoc ha de ser necessàriament

¹Una classificació de les fases líquidocristal·lines i la seva nomenclatura es pot trobar a la taula 1.1 de [23] i a la taula 4.2 de [4].

inexistent. Així doncs, distingim entre diferents fases líquidocristal·lines segons el seu grau d'ordenació posicional (veure taula 2.2). La fase que ha perdut completament l'ordre posicional s'anomena fase nemàtica (figures 2.1 i 2.2, on en la darrera figura les molècules són anisòtropses en dues direccions, formant un cristall líquid nemàtic biaxial). En canvi, la fase que manté l'ordre posicional en una direcció s'anomena fase esmèctica (figures 2.3 i 2.4, on en la segona figura, a diferència de la primera, la direcció d'orientació de les molècules no és la mateixa que la direcció en la qual es manté l'ordre posicional), mentre que la fase que manté l'ordre posicional en dues direccions s'anomena fase columnar (figura 2.5). Quan l'ordre posicional esdevé tridimensional (el màxim possible), la substància mesogènica deixa d'estar en una fase líquidocristal·lina per passar a estar en una fase cristal·lina (figura 2.6). Tanmateix, algunes fases cristal·lines de substàncies mesogèniques amb nombroses propietats pròpies dels cristalls líquids sovint es classifiquen també com a fases líquidocristal·lines, de les quals en són un exemple les famoses fases blaves.

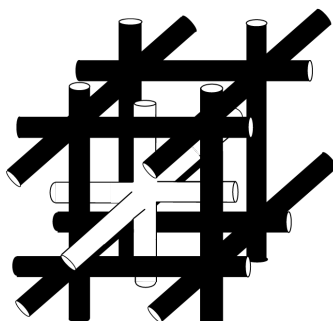


Figura 2.6: Estructura de la fase cristal·lina liotròpica amb xarxa cúbica centrada al cos (BCC). Imatge extreta de [16].

2.1.2 Geometria i simetria molecular

El segon criteri de classificació dels cristalls líquids és la geometria de les seves molècules anisòtropses i les seves simetries. En primer lloc, una molècula anisòtropa ho pot ser al llarg d'un sol eix o bé al llarg de dos eixos (figures 2.1 i 2.2). Si ens centrem en el cas més habitual en el qual les molècules anisòtropses ho són al llarg d'un sol eix, aquestes poden tenir forma de bastó o bé forma de disc segons siguin més llargues o més curtes en l'eix anisòtrop que en els altres dos. Els cristalls líquids formats per molècules mesogèniques amb forma de bastó s'anomenen calamítics, mentre que els formats per molècules amb forma de disc s'anomenen discòtics (figura 2.1). Pel que fa a la simetria, les molècules constituents d'un cristall líquid poden no tenir cap més simetria definida o bé tenir, a més, simetria quiral² (figures 2.7 i 2.8) o simetria polar, que serà el cas dels gels polars actius. La fase nemàtica quiral s'anomena fase colestèrica (figura 2.7).

²Una classificació de les fases esmèctiques no quirals i de les fases líquidocristal·lines quirals i la seva nomenclatura es pot trobar a les taules 1.2 i 1.3 de [4], respectivament.

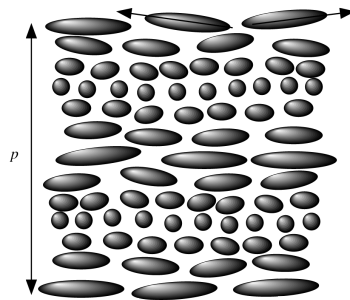


Figura 2.7: Estructura de la fase colestèrica. Imatge extreta de [16].

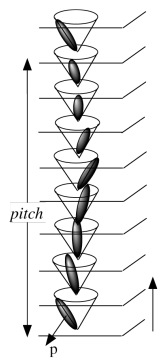


Figura 2.8: Estructura de la fase esmèctica C* (quiral). Imatge extreta de [16].

2.1.3 Mecanisme de la transició de fase

El tercer i últim criteri de classificació dels cristalls líquids fa referència al mecanisme de la transició de fase que porta a la seva aparició. Podem distingir els cristalls líquids termotròpics, en els quals la transició de fase s'aconsegueix mitjançant variacions de la temperatura, i cristalls líquids liotròpics, en els quals la transició de fase s'aconsegueix mitjançant variacions de la concentració (figures 2.3 i 2.5). Sovint les fases liotròpiques són dissolucions, de manera que, a banda de la font habitual de complexitat en els cristalls líquids, s'hi afegeix la de la multicomposició i, moltes vegades, l'anfifília.

2.2 Teoria de l'elasticitat de Frank-Oseen-Zöcher

Després d'haver vist els tipus de cristalls líquids a la secció anterior, en aquesta ja ens centrarem en l'estudi de la fase nemàtica. Concretament, desenvoluparem una teoria per l'elasticitat d'aquests cristalls líquids que tindrà en compte l'alineament de les seves molècules. Les propietats elàstiques de la fase nemàtica que deduirem en aquesta secció les utilitzarem després a les seccions següents per caracteritzar-ne l'estat d'equilibri i el flux.

2.2.1 Caracterització de la fase nemàtica

Hem de començar per caracteritzar la fase nemàtica en funció de les seves propietats i simetries, que hem descrit a la secció anterior. Segons les classificacions dels cristalls líquids que hem fet, la fase nemàtica no té cap mena d'ordre posicional però, com totes les fases líquidocristal·lines, sí que té ordre orientacional. Així doncs, gràcies a les interaccions de nucli dur o volum exclòs, les molècules tendeixen a alinear-se en una direcció. La direcció mitjana en la qual s'alineen les molècules d'un cristall líquid nemàtic vindrà donada per un vector $\hat{n}$, anomenat director. Llavors, totes les propietats del cristall líquid tindran simetria rotacional al voltant de la direcció marcada pel director $\hat{n}$.

Tanmateix, la direcció del director no és rellevant, sinó que ve dictada per forces menors com ara les interaccions del contorn del cristall líquid, és a dir, per les condicions presents a les interfases que el separen del seu contenidor o del seu entorn. Aquesta és la típica situació de trencament de la simetria rotacional, que també succeeix, per exemple, en els sòlids ferromagnètics. Allà, tots els spins de les molècules tendeixen a alinear-se a causa de les interaccions magnètiques, definint així la direcció de la magnetització total $\vec{M}$, però l'energia del sistema és independent d'aquesta direcció.

Per últim, podem tenir fases nemàtiques amb simetria polar, on les molècules defineixen, a més d'una direcció, també un sentit. En aquests cristalls líquids, els estats amb director $\hat{n}$ i $-\hat{n}$ són diferents³. I també podem tenir fases nemàtiques amb simetria quiral. En aquest cas, el cristall líquid no és invariant sota la inversió dreta-esquerra o, més genèricament, sota paritat. Cal destacar que per tal que la fase nemàtica sigui aquiral no és necessari que les molècules ho siguin. Si les molècules són quirals però el sistema és racèmic, és a dir, conté tantes molècules levogires com dextrogires, de manera efectiva el sistema és aquiral. Recordem que la fase nemàtica quiral acostuma a anomenar-se fase colestèrica.

2.2.2 Energia lliure elàstica de Frank

Considerem ara una petita deformació d'una fase nemàtica. Com que la deformació és petita, el grau d'anisotropia del sistema pràcticament no canviarà, sinó que l'únic que provocarà la deformació serà un canvi de la direcció del director $\hat{n}(\vec{r})$ a cada punt. El sistema llavors respondrà elàsticament a la deformació que li ha provocat una rotació del seu director. Per descriure aquesta resposta elàstica hem de trobar un funcional d'energia lliure que descrigui el cost energètic de canviar l'orientació del director. Si les components del gradient de $\hat{n}(\vec{r})$ són petites en comparació amb la distància intermolecular podrem fer una descripció de l'elasticitat del cristall líquid tractant aquest com un medi continu. Com que les úniques forces rellevants en l'orientació del director són de curt abast (nucli dur o volum exclòs), aquest variarà únicament a distàncies menors que la intermolecular per efecte d'una deformació localitzada. Així doncs, per deformacions petites tindrem gradients del director

³En el cas d'un cristall líquid nemàtic polar, si unes quantes molècules de l'element de volum en el qual es defineix estadísticament $\hat{n}$ canvien de sentit, el mòdul de $\hat{n}$ es veuria modificat. D'acord amb la hipòtesi hidrodinàmica, però, considerarem que les fluctuacions del mòdul de $\hat{n}$ són molt menors que les fluctuacions de l'orientació de $\hat{n}$, de manera que podrem seguir tractant el director com un vector unitari.

petits i llavors podem expressar la densitat d'energia lliure elàstica, F_d , com

$$F_d \approx D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r_j} + \frac{1}{2} K_{ijklm} \frac{\partial n_i}{\partial r_j} \frac{\partial n_l}{\partial r_m}, \quad (2.1)$$

on hem desenvolupat l'energia elàstica fins a segon ordre en els gradients de $\hat{n}(\vec{r})$. Les constants D_{ij} i K_{ijklm} són els diversos mòduls d'elasticitat del material. A continuació estudiarem quines d'aquestes constants sobreviuen en imposar els requisits que aporten les simetries de la fase nemàtica.

2.2.3 Termes lineals. Simetries polar i quiral

Començarem per estudiar els termes lineals. Com que el sistema té simetria de rotació respecte la direcció $\hat{n}(\vec{r})$, que podem prendre localment en la direcció de l'eix $\hat{z}$, el tensor D_{ij} queda reduït a

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} D_1 & D_2 & 0 \\ -D_2 & D_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Llavors, el terme lineal de la densitat d'energia elàstica, $F_d^{(1)}$, és

$$\begin{aligned} F_d^{(1)} &= D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r_j} = D_1 \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right) + D_2 \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right) = \\ &= D_1 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} - D_2 \hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

El primer terme només és no nul si la fase nemàtica és polar, ja que és senar en $\hat{n}$ i, per tant, distingeix els estats amb $\hat{n}$ i amb $-\hat{n}$, assignant-los energies diferents. El segon terme, en canvi, només sobreviurà si la fase nemàtica és quiral, ja que canvia el signe sota paritat.

2.2.4 Estructura dels termes quadràtics

Ara volem veure quins dels 81 termes del tensor d'elasticitat de segon ordre són compatibles amb les simetries de la fase nemàtica i, per tant, poden ser no nuls. Per fer això ens serà útil separar, com en el cas del fluid isòtrop, el tensor de deformacions en una part simètrica i una part antisimètrica:

$$\frac{\partial n_i}{\partial r_j} \equiv e_{ij} + b_{ij}; \quad e_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} + \frac{\partial n_j}{\partial r_i} \right), \quad b_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} - \frac{\partial n_j}{\partial r_i} \right). \quad (2.4)$$

Com en el cas d'un fluid isòtrop, la part simètrica està associada a compressions locals a través de la seva traça,

$$Tr(\vec{e}) = \vec{\nabla} \cdot \hat{n} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (2.5)$$

i a distorsions locals per mitjà de la seva part sense traça, mentre que la part antisimètrica està associada a rotacions locals d'angle

$$\vec{\omega} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \hat{n} \quad (2.6)$$

segons

$$b_{ij} = \epsilon_{ijk}\omega_k, \quad (2.7)$$

com podem comprovar directament:

$$b_{ij} = \epsilon_{ijk}\omega_k = \epsilon_{ijk} \left(-\frac{1}{2}\epsilon_{klm}\partial_l n_m \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} - \frac{\partial n_j}{\partial r_i} \right). \quad (2.8)$$

L'única diferència amb el tensor de deformacions d'un fluid isòtrop és que ara el camp vectorial que es deforma és el director de la fase nemàtica i no la velocitat del fluid.

La primera restricció que hem d'imposar és que $\hat{n}$ és un vector unitari. Llavors, escollint els eixos de coordenades a cada punt per tal que $\hat{z}$ coincideixi amb $\hat{n}$, tenim

$$\hat{n}^2 = 1 \implies \vec{\nabla}\hat{n}^2 = \vec{\nabla}n_z^2 = 2n_z\vec{\nabla}n_z = 2\vec{\nabla}n_z = \vec{0}, \quad (2.9)$$

de manera que el gradient de n_z s'anul·la. Això fa que

$$e_{zz} = 0, \quad e_{zx} = \frac{1}{2} \frac{\partial n_x}{\partial z} = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \times \hat{n} \right)_y, \quad e_{zy} = \frac{1}{2} \frac{\partial n_y}{\partial z} = -\frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \times \hat{n} \right)_x. \quad (2.10)$$

D'aquí també veiem que

$$\vec{\nabla} \cdot \hat{n} = e_{xx} + e_{yy}. \quad (2.11)$$

Ara, segons la separació feta, el terme de segon ordre de l'energia lliure elàstica el podem dividir en

$$F_d^{(2)} = F_e + F_b + F_{eb}, \quad (2.12)$$

on F_e és la part que conté els termes quadràtics en e_{ij} , F_b conté els termes quadràtics en b_{ij} i F_{eb} conté els termes creuats.

2.2.5 Terme quadràtic simètric

Comencem per analitzar el terme F_e . Aquest terme és quadràtic en e_{ij} , és a dir, la part simètrica del tensor de deformacions del director, de manera que el podem expressar com

$$F_e = \frac{1}{2} K_{ijkl} e_{ij} e_{lm}. \quad (2.13)$$

Com que e_{ij} és simètric, el producte $e_{ij} e_{lm}$ roman invariant sota els intercanvis $i \leftrightarrow j$, $l \leftrightarrow m$ i $i, j \leftrightarrow l, m$. Llavors, com que F_e és una quantitat escalar, cal que

$$K_{ijkl} = K_{jilm} = K_{ijml} = K_{lmij}, \quad (2.14)$$

amb la qual cosa els 81 mòduls elàstics continguts a K_{ijkl} queden reduïts a només 21. Ara bé, encara ens queda demanar la simetria rotacional d'aquest tensor al voltant de l'eix $\hat{z}$. Per fer-ho, introduïm el canvi de variables

$$\xi \equiv x + iy, \quad \eta \equiv x - iy \quad (2.15)$$

i mantenim la coordenada z invariant. Considerem ara una rotació d'angle θ al voltant de l'eix $\hat{z}$. Les coordenades cartesianes rotades x' i y' vindran donades per

$$x' = x \cos \theta + y \sin \theta, \quad y' = -x \sin \theta + y \cos \theta, \quad (2.16)$$

i les coordenades ξ' i η' seran

$$\begin{aligned}\xi' &= x' + iy' = x \cos \theta + y \sin \theta - ix \sin \theta + iy \cos \theta = \\ &= (x + iy) (\cos \theta - i \sin \theta) = \xi e^{-i\theta},\end{aligned}\quad (2.17)$$

$$\begin{aligned}\eta' &= x' - iy' = x \cos \theta + y \sin \theta + ix \sin \theta - iy \cos \theta = \\ &= (x - iy) (\cos \theta + i \sin \theta) = \eta e^{i\theta}.\end{aligned}\quad (2.18)$$

Sota aquesta rotació, les components del tensor dels mòduls elàstics es transformaran com

$$K'_{ijlm} = \frac{\partial r_p}{\partial r'_i} \frac{\partial r_q}{\partial r'_j} \frac{\partial r_s}{\partial r'_l} \frac{\partial r_t}{\partial r'_m} K_{pqst} = \frac{\partial u_p}{\partial u'_i} \frac{\partial u_q}{\partial u'_j} \frac{\partial u_s}{\partial u'_l} \frac{\partial u_t}{\partial u'_m} K_{pqst}, \quad (2.19)$$

on hem anomenat $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ i $\vec{u} \equiv (\xi, \eta, z)$. Llavors, en el nou sistema de coordenades tenim

$$\frac{\partial \xi}{\partial \xi'} = e^{i\theta}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \eta'} = e^{-i\theta}, \quad \frac{\partial z}{\partial z'} = 1 \quad (2.20)$$

i la resta de derivades són nul·les. Així doncs, per tal que el tensor de mòduls elàstics sigui invariant sota rotacions al voltant de l'eix $\hat{z}$ tal com marca la simetria de la fase nemàtica cal que el nombre de derivades $\partial \xi / \partial \xi'$ sigui el mateix que el nombre de derivades $\partial \eta / \partial \eta'$ en la transformació anterior. Això vol dir que les components K_{ijlm} que no compleixin aquest requisit han de ser obligatòriament nul·les, ja que sinó el tensor no seria invariant sota rotacions al voltant de l'eix $\hat{z}$. D'aquesta manera, i tenint en compte també (2.14), les úniques components no nul·les seran les que continguin el mateix nombre d'índexs ξ que η : K_{zzzz} , $K_{\xi\eta\xi\eta}$, $K_{\xi\xi\eta\eta}$, $K_{\xi\eta z z}$ i $K_{\xi z \eta z}$. Així doncs, la simetria de rotació al voltant de l'eix $\hat{z}$ redueix a 5 els mòduls elàstics independents i no nuls. Ara, doncs, ja podem escriure el terme F_e de l'energia lliure elàstica de Frank:

$$\begin{aligned}F_e &= \frac{1}{2} (K_{zzzz} e_{zz}^2 + 4K_{\xi\eta\xi\eta} e_{\xi\eta}^2 + \\ &+ 2K_{\xi\xi\eta\eta} e_{\xi\xi} e_{\eta\eta} + 4K_{\xi\eta z z} e_{\xi\eta} e_{zz} + 8K_{\xi z \eta z} e_{\xi z} e_{\eta z}).\end{aligned}\quad (2.21)$$

A continuació hem de transformar les components del tensor simètric de deformacions al sistema de coordenades cartesià original. Per això utilitzarem

$$e'_{ij} = \frac{\partial r_p}{\partial r'_i} \frac{\partial r_q}{\partial r'_j} e_{pq}, \quad (2.22)$$

on ara les coordenades prima són ξ, η, z i les coordenades sense prima són x, y, z . La transformació entre elles que necessitem ara és la inversa que la introduïda anteriorment:

$$x = \frac{1}{2} (\xi + \eta), \quad y = \frac{1}{2i} (\xi - \eta). \quad (2.23)$$

Amb això ja podem expressar cadascun dels termes de (2.21) en coordenades cartesianes. Tenim

$$e_{\xi\eta} = \frac{1}{4} (e_{xx} + e_{yy} - ie_{xy} + ie_{yx}) = \frac{1}{4} (e_{xx} + e_{yy}), \quad (2.24)$$

$$e_{\xi\xi} = \frac{1}{4}(e_{xx} - e_{yy}) - \frac{i}{2}e_{xy}, \quad (2.25)$$

$$e_{\eta\eta} = \frac{1}{4}(e_{xx} - e_{yy}) + \frac{i}{2}e_{xy}, \quad (2.26)$$

$$e_{\xi z} = \frac{1}{2}(e_{xz} - ie_{yz}), \quad (2.27)$$

$$e_{\eta z} = \frac{1}{2}(e_{xz} + ie_{yz}), \quad (2.28)$$

a més de $e_{zz} = 0$. Llavors F_e queda

$$\begin{aligned} F_e = & \frac{1}{2} \left(\frac{K_{\xi\eta\xi\eta}}{4} (e_{xx} + e_{yy})^2 + \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{8} ((e_{xx} - e_{yy})^2 + 4e_{xy}^2) + \right. \\ & \left. + 2K_{\xi z\eta z} (e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{K_{\xi\eta\xi\eta}}{4} (e_{xx} + e_{yy})^2 + \right. \\ & \left. + \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{8} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 4e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy}) + 2K_{\xi z\eta z} (e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Ara desenvolupem la quantitat $2e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy}$ de la següent manera:

$$\begin{aligned} 2e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} + \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 - 2 \frac{\partial n_x}{\partial x} \frac{\partial n_y}{\partial y} = \\ &= \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \right) + 2 \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_x}{\partial x} \frac{\partial n_y}{\partial y} \right) - \frac{\partial n_y}{\partial x} \frac{\partial n_x}{\partial y} = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(n_x \frac{\partial n_y}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} \right) \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Els dos darrers termes del resultat d'aquest desenvolupament són divergències. Això fa que, en virtut del teorema de la divergència de Gauss

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{A} dV = \oint_{\partial V} \vec{A} \cdot d\vec{S}, \quad (2.31)$$

la contribució d'aquests termes a l'energia lliure elàstica total

$$\mathcal{F}_e = \int_V F_e dV \quad (2.32)$$

estigui concentrada únicament a la superfície. Com que estem estudiant únicament l'energia lliure elàstica continguda en el volum del sistema i no en la seva superfície, negligirem la contribució d'aquests termes. Així doncs, de forma efectiva⁴, la contribució de la quantitat $2e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy}$ a la densitat d'energia lliure elàstica del sistema serà únicament

$$2e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2. \quad (2.33)$$

⁴Les expressions escrites a partir d'ara, per tant, seran únicament vàlides de forma efectiva; la seva validesa estarà subjecta a la integració de la densitat d'energia per obtenir l'energia i a la ignoració dels termes de superfície. Malgrat que les expressions que escriurem seran estrictament incorrectes, les escriurem de la forma efectiva explicada per tal d'evitar allargar excessivament les equacions.

En aquest punt hem d'utilitzar la identitat

$$\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 = \left(\hat{n} \cdot \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 + \left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 \quad (2.34)$$

i l'expressió

$$\begin{aligned} \hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right) &= \left(-\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)_y, \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)_x, 0\right) = \\ &= -\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}, \frac{\partial n_y}{\partial z}, 0\right) = -2(e_{xz}, e_{yz}, 0). \end{aligned} \quad (2.35)$$

La seva utilització porta directament a

$$2e_{xy}^2 - 2e_{xx}e_{yy} = \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 - 2(e_{xz}^2 + e_{yz}^2). \quad (2.36)$$

Llavors, de forma efectiva, el terme simètric de la densitat d'energia lliure elàstica queda

$$\begin{aligned} F_e &= \frac{1}{2}\left(\frac{K_{\xi\eta\xi\eta}}{4}\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{8}\left(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xy}^2 + \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 - 2(e_{xz}^2 + e_{yz}^2)\right) + \right. \\ &\quad \left. + 2K_{\xi z\eta z}(e_{xz}^2 + e_{yz}^2)\right) = \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{K_{\xi\eta\xi\eta}}{4}\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{8}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xy}^2 + 2e_{xz}^2 + 2e_{yz}^2) + \right. \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} &\quad \left. + \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{16}\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 + \left(2K_{\xi z\eta z} - \frac{K_{\xi\xi\eta\eta}}{2}\right)(e_{xz}^2 + e_{yz}^2)\right) = \\ &= \alpha_1\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \alpha_2 e_{ij}e_{ji} + \alpha_3\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 + \alpha_4\left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2, \end{aligned} \quad (2.38)$$

on hem simplificat la notació de les constants i hem identificat

$$e_{ij}e_{ji} = e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xy}^2 + 2e_{xz}^2 + 2e_{yz}^2. \quad (2.39)$$

El següent pas és demostrar que aquest terme es pot expressar com

$$e_{ij}e_{ji} = \left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 + \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \hat{n}\right) - \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{n} \vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right) \equiv T_1 + T_2 + T_3 - T_4. \quad (2.40)$$

Un cop haguem demostrat això, podrem aplicar un altre cop el teorema de Gauss per negligir la contribució dels termes amb forma de divergència. Llavors tindrem

$$\begin{aligned} F_e &= (\alpha_1 + \alpha_2)\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_2}{2} + \alpha_3\right)\left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)^2 + \alpha_4\left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 = \\ &= (\alpha_1 + \alpha_2)\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_2}{2} + \alpha_3\right)\left(\hat{n} \cdot \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 + \\ &\quad + \left(\frac{\alpha_2}{2} + \alpha_3 + \alpha_4\right)\left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 \equiv \\ &\equiv \lambda_1\left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n}\right)^2 + \lambda_2\left(\hat{n} \cdot \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2 + \lambda_3\left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n}\right)\right)^2, \end{aligned} \quad (2.41)$$

on hem tornat a reanomenar les constants. Aquest és el resultat d'aquest apartat, que ens diu que la part de l'energia lliure elàstica que és quadràtica en la part simètrica del tensor de deformacions conté únicament les tres contribucions mostrades a l'expressió anterior.

Així doncs, l'únic que ens resta per donar l'apartat per acabat és demostrar la relació (2.40), que és el que farem a continuació. Per dur a terme la demostració simplement hem de desenvolupar directament cadascun dels termes de l'expressió, que indiquem per separat:

$$T_1 = \left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n} \right)^2, \quad (2.42)$$

$$T_2 = 2(e_{xz}^2 + e_{yz}^2) + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \right) - \frac{\partial n_x}{\partial y} \frac{\partial n_y}{\partial x}, \quad (2.43)$$

$$T_3 = e_{xx}^2 + n_x \frac{\partial^2 n_x}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial n_y}{\partial x} \frac{\partial n_x}{\partial y} + n_y \frac{\partial^2 n_x}{\partial x \partial y} + n_z \frac{\partial^2 n_x}{\partial x \partial z} + n_x \frac{\partial^2 n_y}{\partial y \partial x} + e_{yy}^2 + n_y \frac{\partial^2 n_y}{\partial y^2} + n_z \frac{\partial^2 n_y}{\partial y \partial z}, \quad (2.44)$$

$$T_4 = \left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n} \right)^2 + n_x \left(\frac{\partial^2 n_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_y}{\partial x \partial y} \right) + n_y \left(\frac{\partial^2 n_x}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 n_y}{\partial y^2} \right) + n_z \left(\frac{\partial^2 n_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 n_y}{\partial z \partial y} \right). \quad (2.45)$$

Si ara ajuntem adequadament els quatre termes i tenim en compte les múltiples cancel·lacions obtenim

$$\begin{aligned} T_1 + T_2 + T_3 - T_4 &= e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xz}^2 + 2e_{yz}^2 + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \right) + \frac{\partial n_x}{\partial y} \frac{\partial n_y}{\partial x} = \\ &= e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xy}^2 + 2e_{xz}^2 + 2e_{yz}^2 = e_{ij}e_{ji}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

tal com preteníem demostrar.

2.2.6 Terme quadràtic antisimètric

Ara ja podem discutir les contribucions a l'energia lliure elàstica de Frank provinents dels productes de la part asimètrica del tensor de deformacions del director $\hat{n}$. Segons (2.7), els productes de dues components de la part antisimètrica del tensor de deformacions es poden expressar com a productes de components del vector $\vec{\omega}$. Llavors, els únics productes de les components de $\vec{\omega}$ que són invariants sota rotacions al voltant de l'eix $\hat{z}$, d'acord amb la simetria de la fase nemàtica, són $\vec{\omega}^2$ i ω_z^2 , de manera que

$$\begin{aligned} F_b &= \beta_1 \vec{\omega}^2 + \beta_2 \omega_z^2 = \beta_1 (\omega_x^2 + \omega_y^2) + (\beta_1 + \beta_2) \omega_z^2 \equiv \\ &\equiv \mu_1 \left(\hat{n} \times \left(\vec{\nabla} \times \hat{n} \right) \right)^2 + \mu_2 \left(\hat{n} \cdot \left(\vec{\nabla} \times \hat{n} \right) \right)^2. \end{aligned} \quad (2.47)$$

2.2.7 Terme quadràtic creuat

Pel que fa als termes creuats, hem de buscar els productes de les components de la part simètrica del tensor de deformacions amb les components de la part antisimètrica, $\vec{\omega}$, que siguin invariants sota rotacions al voltant de l'eix $\hat{z}$. Així doncs, en primer lloc hem de buscar els termes de l'expressió (2.29) que siguin factoritzables, ja que així contindran una única potència en e_{ij} . Posteriorment, hem de veure quines són les combinacions d'aquests termes amb les components de $\vec{\omega}$ que mantenen la simetria de rotació de la fase nemàtica. Els termes de (2.29) que compleixen el requisit demanat són $e_{xx} + e_{yy}$, e_{xz} i e_{yz} . En el cas del primer terme, l'únic producte amb components de $\vec{\omega}$ que manté la invariància sota rotacions al voltant de l'eix $\hat{z}$ és $(e_{xx} + e_{yy})\omega_z$. En el cas del segon i el tercer terme, les combinacions que mantenen la dita simetria són

$$e_{xz}\omega_x + e_{yz}\omega_y = 0, \quad (2.48)$$

$$e_{xz}\omega_y - e_{yz}\omega_x = -\frac{1}{4} \left(\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2. \quad (2.49)$$

Que aquests termes són els únics invariants sota rotacions es pot comprovar per mitjà de l'aplicació del mateix procediment sistemàtic emprat a l'apartat 2.2.5. A més, és fàcil d'intuir que han de ser aquests si imaginem una rotació de $\pi/2$, on $x \rightarrow y$, $y \rightarrow -x$. En aquest cas es veu clarament que els índexos de cada terme han de contenir o bé la combinació $xx + yy$ o bé la combinació $xy - yx$ per mantenir-se invariants.

Finalment, doncs, podem expressar

$$F_{eb} = \nu_1 \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right) \vec{\nabla} \cdot \hat{n} + \nu_2 \left(\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2. \quad (2.50)$$

2.2.8 Termes quadràtics. Eixamplament, torsió i flexió

En aquest punt ja estem en disposició d'escriure l'expressió per l'energia lliure elàstica de Frank, que no és més que l'augment d'energia lliure que es dona en una fase nemàtica quan aquesta pateix una deformació elàstica. Als apartats anteriors hem calculat cadascun dels termes que la conformen, de manera que en aquest apartat només hem d'ajuntar els resultats obtinguts als apartats anteriors i interpretar-los. Combinants les expressions (2.3), (2.41), (2.47) i (2.50) obtenim

$$F_d = D_1 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} - D_2 \hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) + \frac{k_1}{2} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{k_2}{2} \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2 + \frac{k_3}{2} \left(\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2 + k \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right) \vec{\nabla} \cdot \hat{n}. \quad (2.51)$$

En el cas que ens interessarà, el dels gels polars actius, no hi ha simetria quiral, de manera que l'expressió anterior queda reduïda a

$$F_d = D_1 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} + \frac{k_1}{2} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{k_2}{2} \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2 + \frac{k_3}{2} \left(\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2. \quad (2.52)$$

Si ara especifiquem aquest resultat per una fase nemàtica pura, és a dir, sense simetria polar ni quiral, obtenim

$$F_d = \frac{k_1}{2} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{k_2}{2} \left(\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2 + \frac{k_3}{2} \left(\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}) \right)^2, \quad (2.53)$$

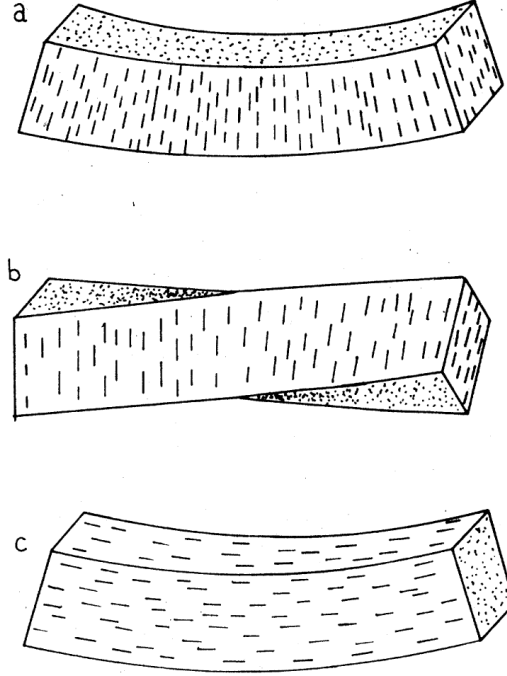


Figura 2.9: Tipus bàsics de deformació que tenen lloc en una fase nemàtica: (a) eixamplament (*splay*), (b) torsió (*twist*) i (c) flexió (*bend*). Imatge extreta de [24].

on k_1 , k_2 i k_3 són els anomenats mòduls elàstics de Frank. Podem interpretar aquest resultat associant un tipus de deformació a cadascun dels termes de l'expressió i, per tant, a cadascun dels mòduls elàstics de Frank. El primer terme, en ser una divergència del director, fa referència a una deformació d'eixamplament (veure figura 2.9). Per entendre els tipus de deformacions associades als altres dos termes és útil la figura 2.10. A la figura s'hi mostren els vectors $\delta\vec{r}$, $\hat{n}(\vec{r} + \delta\vec{r})$ i $\hat{n}(\vec{r})$ per dos tipus de deformacions, la torsió i la flexió. En cadascuna d'elles s'obté la direcció i sentit del rotacional de $\hat{n}$ segons

$$\vec{\nabla} \times \hat{n} = \lim_{|\delta\vec{r}| \rightarrow 0} \frac{(\hat{n}(\vec{r} + \delta\vec{r}) - \hat{n}(\vec{r})) \times \delta\vec{r}}{|\delta\vec{r}|^2}. \quad (2.54)$$

D'aquesta manera veiem que, en el cas de la torsió, $\vec{\nabla} \times \hat{n} \parallel \hat{n}$, mentre que en el cas de la flexió tenim $\vec{\nabla} \times \hat{n} \perp \hat{n}$. Així doncs, el segon terme de l'energia lliure correspon a deformacions de torsió pures mentre que el tercer terme correspon a deformacions de flexió pures. En general, per tant, podem entendre la deformació que pateixi una fase nemàtica com una combinació de les tres deformacions bàsiques que acabem de trobar: eixamplament, torsió i flexió.

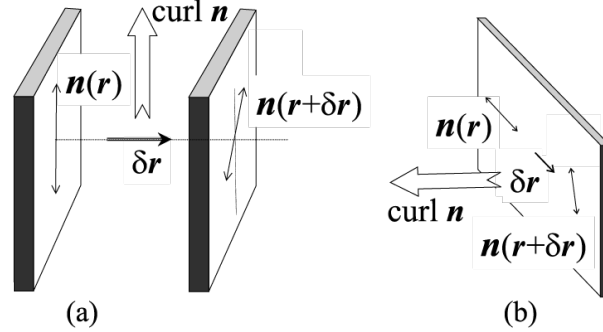


Figura 2.10: Direcció i sentit dels vectors implicats en les deformacions de torsió i flexió de la fase nemàtica. Imatge extreta de [27].

2.2.9 Condició d'equilibri. Camp molecular

Un cop ja disposem de l'expressió de l'energia lliure elàstica de Frank podem trobar la configuració $\hat{n}(\vec{r})$ que la minimitza i, per tant, que serà la que trobarem en l'estat d'equilibri de la fase nemàtica en qüestió. Dedicarem aquest apartat a trobar aquesta condició d'equilibri. Com hem dit, hem de minimitzar l'energia lliure elàstica total,

$$\mathcal{F}_d = \int_V F_d dV, \quad (2.55)$$

respecte les variacions del director $\hat{n}(\vec{r})$. Aquestes variacions, però, han de mantenir la condició d'unitarietat del director $\hat{n}^2 = 1$, de manera que es tracta de buscar un extrem condicionat del funcional $\mathcal{F}_d$. Podrem trobar aquest extrem per mitjà del mètode dels multiplicadors de Lagrange, que en el nostre cas es redueix a

$$\delta \mathcal{F}_d = \int_V \lambda(\vec{r}) \delta (\hat{n}^2 - 1) dV = 2 \int_V \lambda(\vec{r}) \hat{n} \cdot \delta \hat{n} dV, \quad (2.56)$$

on $\lambda(\vec{r})$ és la funció arbitrària que actua com a multiplicador de Lagrange i $\delta \hat{n}$ és una variació arbitrària del director. Ara ens queda avaluar la banda esquerra d'aquesta expressió, fet que podem fer coneixent l'expressió de l'energia lliure elàstica de Frank. De l'expressió més general per aquesta, (2.51), veiem que l'energia de Frank és funció tant de $\hat{n}$ com del seu gradient $\vec{\nabla} \hat{n}$. Llavors, la seva variació es podrà escriure com

$$\delta \mathcal{F}_d = \int_V \left(\frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} \cdot \delta \hat{n} + \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \delta (\vec{\nabla} \hat{n}) \right) dV. \quad (2.57)$$

Podem desenvolupar el segon terme de l'integrand segons

$$\frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \delta (\vec{\nabla} \hat{n}) = \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \vec{\nabla} (\delta \hat{n}) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} \cdot \delta \hat{n} \right) - \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} \right) \cdot \delta \hat{n}. \quad (2.58)$$

El primer d'aquests termes es converteix en un terme de superfície quan l'integrem respecte el volum, de manera que el negligirem tal com hem fet amb els altres termes amb forma de divergència anteriorment, ja que ens estem restringint a l'estudi de

les propietats de volum del nostre sistema. Així doncs, tenim

$$\delta \mathcal{F}_d = \int_V \left(\frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} - \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} \right) \cdot \delta \hat{n} dV. \quad (2.59)$$

Finalment, doncs, introduint aquest resultat a (2.56), obtenim la condició d'equilibri pel volum d'una fase nemàtica:

$$\frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} - \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} = 2\lambda(\vec{r}) \hat{n}. \quad (2.60)$$

Si ara definim el camp molecular $\vec{h}(\vec{r})$ de la forma convencional, és a dir, com la derivada funcional de l'energia lliure,

$$\vec{h}(\vec{r}) \equiv -\frac{\delta \mathcal{F}_d[\hat{n}(\vec{r})]}{\delta \hat{n}(\vec{r})} = -\frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} + \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}}, \quad (2.61)$$

veiem que el sistema tendeix a alinear el camp molecular i el director fins que ambdós són paral·lels en la situació d'equilibri. Amb la introducció del camp molecular, la condició d'equilibri es pot reescriure, doncs, com

$$\vec{h}(\vec{r}) = -2\lambda(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}) \equiv h_{\parallel}^{eq}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}), \quad (2.62)$$

on també hem dilucidat el significat del multiplicador de Lagrange $\lambda(\vec{r})$.

Per últim, podem introduir una energia lliure elàstica modificada per tal que ja contingui la restricció d'unitarietat del director. Segons (2.62) i (2.56) podem escriure

$$\mathcal{F}'_d \equiv \int_V \left(F_d - \frac{1}{2} h_{\parallel}^{eq} \hat{n}^2 \right) dV. \quad (2.63)$$

Llavors, aquesta energia lliure modificada ja pot ser minimitzada directament sense restriccions per obtenir-ne les propietats termodinàmiques o mecàniques que desitgem.

2.2.10 Interfases

Fins ara hem calculat l'energia lliure elàstica del volum d'una fase nemàtica obviant-ne les contribucions provinents de la superfície. Evidentment, per descriure correctament una mostra finita d'un cristall líquid nemàtic cal incloure els termes de superfície de l'energia lliure elàstica. Tanmateix, no hem tingut en compte aquests termes perquè en la immensa majoria de casos pràctics representatius les forces superficials són prou importants com per fixar la direcció del director a les superfícies limitants del cristall líquid. Aquesta situació és l'anomenada d'ancoratge fort, per contraposició amb els casos menys freqüents d'ancoratge feble. Així doncs, en els casos d'ancoratge fort podem simplificar la resolució del problema de trobar la configuració d'equilibri d'una fase nemàtica. En aquest cas, enlloc de minimitzar l'energia lliure completa (incloent els termes de volum i els termes de superfície), només cal minimitzar els termes de volum i aplicar les condicions de contorn adequades a la superfície⁵. A partir d'ara sempre considerarem vàlida la condició d'ancoratge fort i, per tant, ens limitarem a minimitzar l'energia de volum amb les condicions de contorn adequades.

⁵A [7] i [25] s'especifiquen les possibles condicions de contorn per diverses interfases entre cristalls líquids nemàtics i altres fases, així com la forma d'obtenir-les.

2.3 Nematostàtica

En aquesta secció descriurem el comportament estàtic de les fases nemàtiques. Bàsicament, utilitzarem l'energia lliure deduïda a la secció anterior per calcular el tensor d'esforços d'una fase nemàtica en situació estàtica. Aquest tensor d'esforços és l'equivalent a la pressió d'un fluid isotrop, però precisament l'anisotropia de la fase nemàtica fa que en aquest cas no sigui diagonal. A més, el tensor d'esforços que trobarem no serà ni tan sols simètric ja que, a diferència d'un fluid simple, en una fase nemàtica les interaccions moleculars de volum exclòs actuen com a fonts de moment de forces. També tindrem en compte la possible presència de dos camps externs uniformes, un de magnètic i un de conservatiu.

En aquesta secció trobarem dues versions del tensor d'esforços d'una fase nemàtica en equilibri mecànic, és a dir, en situació estàtica. Les dues versions del tensor d'esforços desemboquen en expressions diferents que, quan s'apliquen a càlculs de forces o energies acaben donant els mateixos resultats si aquests s'interpreten correctament. Les dues versions s'obtenen considerant dos procediments diferents d'aplicar les deformacions sobre el cristall líquid nemàtic. Desenvoluparem les dues versions perquè una d'elles és útil per entendre clarament l'origen dels esforços en la fase nemàtica mentre que l'altra ens serà més útil al capítol següent. Per últim, també durem a terme un balanç dels moments de forces que donen lloc a l'asimetria del tensor d'esforços.

Amb tot el que haurem desenvolupat en aquesta secció, llavors, podrem ja encarar el problema d'una fase nemàtica en moviment, és a dir, la nematodinàmica. Aquest problema serà el que es tractarà en la propera secció, on s'ampliaran els tensors d'esforços obtinguts en el cas estàtic per incloure-hi els efectes del flux, és a dir, es tractarà de trobar la part viscosa del tensor d'esforços.

2.3.1 Tensor d'esforços d'Ericksen

Pretenem calcular el canvi d'energia lliure elàstica que es produeix en sotmetre la fase nemàtica a una deformació⁶. Per fer-ho descompondrem la deformació en dos processos. En un primer procés deformem el material únicament desplaçant les posicions dels centres de massa de les molècules que el componen, mentre que en un segon procés farem girar les molècules mesogèniques al voltant dels seus centres de massa. La combinació d'aquests dos processos ens permet obtenir qualsevol deformació del director que vulguem, és a dir, ens permet connectar dos estats definits per unes $\hat{n}(\vec{r})$ qualssevol. Aquesta divisió de la deformació és la que ens portarà al tensor d'esforços d'Ericksen.

Comencem, doncs, per calcular el canvi d'energia causat pel primer dels processos. Considerem que desplaçem una molècula inicialment situada a la posició $\vec{r}$ fins a la posició $\vec{r}' \equiv \vec{r} + \vec{u}(\vec{r})$, on $\vec{u}(\vec{r})$ és un desplaçament infinitesimal. En aquest desplaçament, a més, mantenim el director inalterat, de manera que $\hat{n}'(\vec{r}') = \hat{n}(\vec{r})$. Si avaluem el canvi d'energia lliure implicat en aquesta deformació, que anomenarem el procés (1) del criteri d'Ericksen (E), tenim

$$\delta F_E^{(1)} = \frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} \cdot (\delta \hat{n})_E^{(1)} + \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \left(\delta \left(\vec{\nabla} \hat{n} \right) \right)_E^{(1)}, \quad (2.64)$$

⁶En concret estem considerant una distorsió, ja que suposem que ens trobem en condicions en les quals el material és incompressible.

on

$$(\delta \hat{n})_E^{(1)} = \hat{n}'(\vec{r}') - \hat{n}(\vec{r}) = \vec{0}, \quad (2.65)$$

$$\left(\delta \left(\vec{\nabla} \hat{n} \right) \right)_E^{(1)} = \vec{\nabla}' \hat{n}'(\vec{r}') - \vec{\nabla} \hat{n}(\vec{r}). \quad (2.66)$$

Aquest segon terme, la variació del gradient del director, no és nul i el podem avaluar a través de

$$\vec{\nabla}' \hat{n}'(\vec{r}') = \vec{\nabla}' \hat{n}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \hat{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}' \vec{r} \approx \vec{\nabla} \hat{n}(\vec{r}) \cdot \left(\vec{1} - \vec{\nabla} \vec{u} \right), \quad (2.67)$$

on ens hem quedat a primer ordre en el desplaçament infinitesimal $\vec{u}$. Així,

$$\left(\delta \left(\vec{\nabla} \hat{n} \right) \right)_E^{(1)} \approx -\vec{\nabla} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \vec{u}, \quad (2.68)$$

i el canvi d'energia ve donat per

$$\delta F_E^{(1)} = -\frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \left(\vec{\nabla} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} \right) \equiv -\vec{\mu} : \left(\vec{\nabla} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} \right) = -\left(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) : \vec{\nabla} \vec{u}. \quad (2.69)$$

Ara voldrem expressar aquest canvi d'energia en funció del tensor d'esforços del material, de manera que puguem identificar aquest tensor a partir de l'expressió anterior. Així doncs, en primer lloc haurem de deduir la relació entre el canvi d'energia associat a una deformació infinitesimal $\vec{u}$ i el tensor d'esforços $\vec{\sigma}$ en una situació estàtica. Comencem per expressar el canvi d'energia segons la definició del treball mecànic. Com que la deformació feta és una distorsió, és a dir, no canvia el volum, ja que el medi és incompressible, podem calcular el canvi d'energia segons

$$\delta \mathcal{F} = \int_{V'} \vec{f}_V \cdot \delta \vec{r} dV' = \int_{V'} \vec{f}_V \cdot \vec{u} dV' = \int_V \vec{f}_V \cdot \vec{u} dV, \quad (2.70)$$

on $\vec{f}_V$ és la densitat de força de volum que produeix la deformació $\vec{u}$. En una situació estàtica, la força total sobre el material ha de ser nul·la, de manera que

$$\vec{F}_V + \vec{F}_S = \vec{0}, \quad (2.71)$$

on $\vec{F}_S$ és la força de superfície. Aquesta força és la que està relacionada amb el tensor d'esforços segons

$$\vec{F}_S = \oint_{\partial V} d\vec{S} \cdot \vec{\sigma} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} dV, \quad (2.72)$$

on hem aplicat el teorema de Gauss. Així doncs, utilitzant la condició d'estaticitat (2.71), la densitat de força de volum definida per

$$\vec{F}_V \equiv \int_V \vec{f}_V dV \quad (2.73)$$

ve donada per

$$\vec{f}_V = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.74)$$

en condicions estàtiques. Llavors, podem expressar el canvi d'energia donat a (2.70) en funció del tensor d'esforços:

$$\delta \mathcal{F} = - \int_V \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \right) \cdot \vec{u} dV = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\sigma} \cdot \vec{u} \right) dV + \int_V \vec{\sigma} : \vec{\nabla} \vec{u} dV = \int_V \vec{\sigma} : \vec{\nabla} \vec{u} dV, \quad (2.75)$$

on hem negligit el terme amb forma de divergència ja que, per mitjà del teorema de Gauss, esdevé un terme de superfície que no considerem. D'aquesta expressió veiem, doncs, que

$$\delta F = \vec{\sigma} : \vec{\nabla} \vec{u}. \quad (2.76)$$

I és aquesta relació entre el canvi d'energia i el tensor d'esforços la que ens permet definir un tensor d'esforços, $\vec{\sigma}_d$, per les distorsions de la fase nemàtica que estem considerant fins ara. Comparant les expressions (2.76) i (2.69) podem definir

$$\vec{\sigma}_d \equiv -\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \hat{n}, \quad (2.77)$$

de manera que

$$\delta F_E^{(1)} = \vec{\sigma}_d : \vec{\nabla} \vec{u}. \quad (2.78)$$

A causa de l'estructura de F_d , aquest tensor d'esforços no és simètric, tal com ja havíem avançat.

Tal com hem fet a l'apartat 2.2.9, quan minimitzem aquesta energia lliure per trobar la configuració d'equilibri ho haurem de fer amb la restricció que la deformació sigui una distorsió, és a dir, que no hi hagi un canvi en el volum. Per tal de garantir la incompressibilitat, $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$, com a l'apartat 2.2.9, introduïrem un multiplicador de Lagrange, $\gamma(\vec{r})$, segons

$$\delta F_E^{(1)} = \gamma(\vec{r}) \delta (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}). \quad (2.79)$$

Llavors, també com hem fet a l'apartat 2.2.9, podem definir una energia lliure modificada per tal que ja inclogui aquesta restricció i se n'obtinguin els resultats correctes minimitzant-la sense restriccions. En aquest cas simplement tenim

$$F_{E'}^{(1)} \equiv F_E^{(1)} - \gamma(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot \vec{u}. \quad (2.80)$$

De la mateixa manera també podem definir un tensor d'esforços modificat a partir de

$$\delta F_{E'}^{(1)} \equiv \vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{u}, \quad (2.81)$$

on el nou tensor d'esforços, $\vec{\sigma}_E$, s'anomena tensor d'esforços d'Ericksen. Tenint en compte les expressions anteriors el podem identificar com

$$\vec{\sigma}_E = \vec{\sigma}_d - \gamma(\vec{r}) \vec{1} \equiv \vec{\sigma}_d - P \vec{1}, \quad (2.82)$$

on ja hem pogut identificar també el multiplicador de Lagrange $\gamma(\vec{r})$ amb la pressió P .

Considerem ara la presència d'altres contribucions a l'energia lliure del cristall líquid nemàtic a banda de la d'origen elàstic. Tindrem en compte les contribucions provinents d'un camp magnètic extern uniforme i la d'un camp extern conservatiu com pugui ser la gravetat. La contribució a l'energia lliure del camp gravitatori és simple:

$$F_g = \rho \varphi, \quad (2.83)$$

on ρ és la densitat del cristall líquid i φ és el potencial gravitatori. La contribució magnètica a l'energia lliure és un pèl més complicada. En general, un camp magnètic $\vec{B}$ induirà una magnetització

$$\vec{M} = \vec{\chi} \cdot \vec{B} \quad (2.84)$$

en el si del material. Gràcies a la invariància del sistema sota rotacions al voltant de l'eix del director, podem diagonalitzar el tensor de susceptibilitat $\vec{\chi}$ segons les direccions paral·lela i perpendicular al director $\vec{n}$. Llavors, podem expressar la magnetització com

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{B}_{\perp} + \chi_{\parallel} \vec{B}_{\parallel} = \chi_{\perp} \vec{B} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \vec{B}_{\parallel} \equiv \chi_{\perp} \vec{B} + \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) \hat{n}, \quad (2.85)$$

on hem definit $\chi_a \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Ara ja podem calcular l'energia lliure d'origen magnètic, que vindrà donada per

$$F_m = \int_0^{\vec{B}} \vec{M} \cdot d\vec{B}' = \frac{\chi_{\perp}}{2} \vec{B}^2 + \frac{\chi_a}{2} (\hat{n} \cdot \vec{B})^2. \quad (2.86)$$

Tenint en compte tot això, doncs, el canvi d'energia vindrà donat ara per

$$\begin{aligned} \delta F_{E_T}^{(1)} &= \delta F_{E'}^{(1)} + \frac{\partial F_g}{\partial \vec{r}} \cdot \delta \vec{r} + \frac{\partial F_m}{\partial \vec{r}} \cdot \delta \vec{r} + \frac{\partial F_m}{\partial \hat{n}} \cdot (\delta \hat{n})_E^{(1)} + \frac{\partial F_m}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \left(\delta \left(\vec{\nabla} \hat{n} \right) \right)_E^{(1)} = \\ &= \delta F_{E'}^{(1)} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} F_g = \vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{u} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} F_g, \end{aligned} \quad (2.87)$$

on hem utilitzat que el camp magnètic és homogeni, de manera que F_m no depèn explícitament de la posició $\vec{r}$, així com que les variacions del director en aquest primer procés del conveni d'Ericksen s'anul·len i que F_m no depèn del gradient del director.

Ara ja podem passar a considerar el segon procés de deformació del criteri d'Ericksen, que consisteix en rotacions infinitesimals del director sense que el seu centre de massa es desplaci. Aquest tipus de deformacions són precisament les que vam tractar a l'apartat 2.2.9, de manera que només haurem d'aprofitar els resultats que vam obtenir allà però ara sense negligir els termes de superfície. Així doncs, obtenim

$$\delta \mathcal{F}_E^{(2)} = - \int_V \vec{h}_T \cdot (\delta \hat{n})_E^{(2)} dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot (\delta \hat{n})_E^{(2)} \right) \cdot d\vec{S}, \quad (2.88)$$

on ara hem utilitzat el camp molecular complet, $\vec{h}_T$, que inclou els efectes gravitatoris i magnètics:

$$\vec{h}_T \equiv - \frac{\partial F}{\partial \hat{n}} + \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} = \vec{h} - \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) \vec{B}. \quad (2.89)$$

2.3.2 Energia total de distorsió i condició d'equilibri hidrostàtic

Si ara ajuntem els resultats del procés de deformació (1) i (2) obtenim el canvi d'energia total:

$$\delta \mathcal{F} = \int_V \left(\vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{u} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} F_g - \vec{h}_T \cdot (\delta \hat{n})_E^{(2)} \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot (\delta \hat{n})_E^{(2)} \right) \cdot d\vec{S}. \quad (2.90)$$

Si ara definim la densitat de força de volum segons

$$\vec{\phi} \equiv - \vec{\nabla} F \equiv - \vec{\nabla} (F_d + F_m + F_g + P) \quad (2.91)$$

i utilitzem la regla de la cadena i el teorema de Gauss podem reexpressar (2.90) com

$$\delta\mathcal{F} = - \int_V \left(\vec{u} \cdot \vec{\phi} + \vec{h}_T \cdot (\delta\hat{n})_E^{(2)} \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\sigma}_E \cdot \vec{u} + \vec{\mu} \cdot (\delta\hat{n})_E^{(2)} \right) \cdot d\vec{S}, \quad (2.92)$$

En el nostre cas, amb un camp magnètic uniforme i en situació d'equilibri, la densitat de força de volum es redueix a

$$\vec{\phi} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_E - \vec{\nabla} F_g, \quad (2.93)$$

tal com esperaríem a partir de les expressions (2.74) i (2.75). A continuació comprovarem aquesta relació. Hem de començar calculant el gradient de l'energia elàstica, que segons la regla de la cadena serà:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} F_d &= \frac{\partial F_d}{\partial \hat{n}} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} + \frac{\partial F_d}{\partial \vec{\nabla} \hat{n}} : \vec{\nabla} \vec{\nabla} \hat{n} = \\ &= -\vec{h} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} + \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{\mu} \right) \cdot \vec{\nabla} \hat{n} + \vec{\mu} : \vec{\nabla} \vec{\nabla} \hat{n} = -\vec{h} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} + \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right), \end{aligned} \quad (2.94)$$

on hem utilitzat les definicions del camp molecular $\vec{h}$ i del tensor $\vec{\mu}$. Ara hem de tenir en compte la condició d'equilibri obtinguda a l'apartat 2.2.9, expressada a (2.62), de manera que

$$\vec{h} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} = h_{\parallel}^{eq} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} = \frac{1}{2} h_{\parallel}^{eq} \vec{\nabla} \hat{n}^2 = \vec{0}. \quad (2.95)$$

Llavors, el gradient de l'energia elàstica queda finalment

$$\vec{\nabla} F_d = \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right). \quad (2.96)$$

Per la seva banda, el gradient de l'energia magnètica, com ja hem utilitzat anteriorment, s'anul·la directament per camps magnètics uniformes, de manera que la densitat de força de volum queda

$$\vec{\phi} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) - \vec{\nabla} F_g - \vec{\nabla} P = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_E - \vec{\nabla} F_g, \quad (2.97)$$

que és l'expressió que buscàvem. En el darrer pas simplement hem utilitzat la definició del tensor d'esforços d'Ericksen.

Com a força de volum, $\vec{\phi}$ s'ha d'anul·lar en condicions d'equilibri mecànic, és a dir, en condicions hidrostàtiques, fet que ens dóna una expressió per la pressió en condicions hidrostàtiques:

$$P = -F_d - F_m - F_g + A, \quad (2.98)$$

on A és una constant d'integració a determinar per mitjà de les condicions de contorn.

2.3.3 Tensor d'esforços de Harvard

En aquest apartat trobarem el tensor d'esforços d'una fase nemàtica en situació d'equilibri hidrostàtic segons el criteri de Harvard. Com ja hem dit, es tracta simplement d'un altre criteri a l'hora de definir els processos que conformen la deformació a la qual se sotmet el cristall líquid i que permet trobar el tensor d'esforços.

Com a conseqüència s'obté un tensor d'esforços diferent però que conté la mateixa informació sobre el sistema.

El criteri de Harvard consisteix en fer la deformació a través dels dos processos següents. En primer lloc es provoca un desplaçament infinitesimal $\vec{u}(\vec{r})$ dels centres de massa de les molècules del cristall líquid. A diferència del criteri d'Ericksen, però, on aquest procés es feia mantenint fixa l'orientació de les molècules, ara es permet que aquestes girin, de manera que el gir que experimentaran serà simplement l'induït per la deformació $\vec{u}(\vec{r})$. Així doncs, tindrem

$$(\delta\hat{n})_H^{(1)} = \delta\vec{\omega} \times \vec{n} = -\frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \times \vec{u} \right) \times \hat{n}, \quad (2.99)$$

on hem utilitzat l'expressió (2.6) ara aplicada a les deformacions $\vec{u}(\vec{r})$ enlloc del director $\hat{n}$. Llavors, el canvi d'energia elàstica que provoca aquest procés serà la suma del canvi associat al primer procés d'Ericksen (el desplaçament dels centres de massa que aquí també té lloc) amb el canvi associat al segon procés d'Ericksen (rotació del director) però ara substituint-hi la variació del director del procés de Harvard, donada a (2.99). Així, basant-nos en (2.90), tenim

$$\delta\mathcal{F}_H^{(1)} = \int_V \left(\vec{\sigma}_E : \vec{\nabla}\vec{u} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}F_g - \vec{h}_T \cdot (\delta\hat{n})_H^{(1)} \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot (\delta\hat{n})_H^{(1)} \right) \cdot d\vec{S}. \quad (2.100)$$

Com hem fet amb el primer procés d'Ericksen, però, voldrem expressar aquest canvi d'energia en funció d'un únic tensor d'esforços, $\vec{\sigma}_H$, que anomenarem tensor d'esforços de Harvard i que definim a través de

$$\delta\mathcal{F}_H^{(1)} \equiv \int_V \left(\vec{\sigma}_H : \vec{\nabla}\vec{u} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}F_g \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot (\delta\hat{n})_H^{(1)} \right) \cdot d\vec{S}, \quad (2.101)$$

d'on podem identificar

$$\vec{\sigma}_H : \vec{\nabla}\vec{u} = \vec{\sigma}_E : \vec{\nabla}\vec{u} + \frac{1}{2} \vec{h}_T \cdot \left(\left(\vec{\nabla} \times \vec{u} \right) \times \hat{n} \right) = \left(\vec{\sigma}_E + \frac{1}{2} \left(\hat{n} \vec{h}_T - \vec{h}_T \hat{n} \right) \right) : \vec{\nabla}\vec{u} \quad (2.102)$$

i, per tant,

$$\vec{\sigma}_H = \vec{\sigma}_E + \frac{1}{2} \left(\hat{n} \vec{h}_T - \vec{h}_T \hat{n} \right). \quad (2.103)$$

Ara ja ens podem ocupar del segon procés del criteri de Harvard. En aquesta ocasió ambdós criteris sí que coincideixen: el segon procés de Harvard consisteix també en una rotació del director i, per tant, el canvi d'energia que se n'obté és el mateix:

$$\delta\mathcal{F}_H^{(2)} = - \int_V \vec{h}_T \cdot (\delta\hat{n})_H^{(2)} dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot (\delta\hat{n})_H^{(2)} \right) \cdot d\vec{S}, \quad (2.104)$$

amb

$$(\delta\hat{n})_H^{(2)} = (\delta\hat{n})_E^{(2)}. \quad (2.105)$$

Evidentment, l'energia total de la distorsió produïda en el criteri de Harvard és exactament la mateixa que en el criteri d'Ericksen i ve donada per l'expressió (2.90).

2.3.4 Comparació entre ambdós criteris

El criteri de Harvard sembla menys intuïtiu que el d'Ericksen. Amb el criteri d'Ericksen hem deduït els canvis d'energia des de bon començament, mentre que per obtenir els canvis d'energia en el criteri de Harvard ja ens hem basat en els resultats obtinguts en el criteri d'Ericksen. Així doncs, tenim més intuïció sobre els processos desenvolupats en el criteri d'Ericksen, ja que el primer procés és aparentment més simple que el del criteri de Harvard.

Tanmateix, el criteri de Harvard té un avantatge molt important sobre el d'Ericksen. En el criteri de Harvard, el primer procés és exclusivament no dissipatiu, ja que simplement deformem el cristall permetent que el director giri a causa de la deformació produïda. Les forces involucrades en aquest procés són únicament elàstiques i, per tant, són conservatives. El segon procés, en canvi, és purament dissipatiu ja que fem girar externament el director respecte el seu estat d'equilibri, fet al qual s'oposen les forces de fricció, que són dissipatives. En el criteri d'Ericksen, per contra, no podem fer aquesta distinció de forma tan clara. Allà, mentre que el segon procés sí que és purament dissipatiu, el primer conté una part dissipativa i una part no dissipativa, ja que hem d'exercir forces externament per tal de mantenir l'orientació del director fixa en aplicar la deformació $\vec{u}(\vec{r})$. Aquesta separació que es dóna en el criteri de Harvard entre els processos dissipatius i els no dissipatius ens serà de gran utilitat al capítol següent, i per això no ens hem quedat amb el tensor d'esforços d'Ericksen i hem deduït el de Harvard.

2.3.5 Balanç del moment de força

En aquest últim apartat de la secció de nematostàtica trobarem la relació que expressa la conservació del moment angular en el cristall líquid nemàtic, ja que la necessitem a la següent secció per deduir les equacions de la nematodinàmica. Així doncs, ens proposem trobar el moment de força que actua sobre el nostre sistema.

Les forces externes que actuen sobre el nostre material, que són les susceptibles de generar un moment de força, són la gravitatòria i la magnètica, de manera que el moment de forces de volum serà

$$\vec{\Gamma}_V = \int_V \left(\rho \vec{r} \times \vec{g} + \vec{M} \times \vec{B} \right) dV. \quad (2.106)$$

En equilibri hidrostàtic, però, el moment de força total és nul, de manera que aquest moment de les forces de volum estarà compensat per un moment de força generat a la superfície:

$$\vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_V + \vec{\Gamma}_S = \vec{0}. \quad (2.107)$$

A continuació, doncs, el que voldrem trobar serà el moment de força total, del qual només ens queda conèixer el terme associat a les forces superficials. Per trobar-lo, calcularem el canvi d'energia elàstica associat a una deformació que consisteix en una rotació simultània tant dels centres de massa de les molècules com del director. Així doncs, considerem la deformació donada per

$$\vec{u}(\vec{r}) = \delta\vec{\omega} \times \vec{r}, \quad \delta\hat{n} = \delta\vec{\omega} \times \hat{n}, \quad (2.108)$$

on $\delta\vec{\omega}$ és l'angle de rotació, comú en la rotació tant dels centres de massa com del director. Com que l'energia elàstica és invariant sota rotacions i aquesta deformació

és simplement una rotació, el canvi d'energia elàstica associat a aquesta deformació serà nul. A més, sabem que el canvi d'energia elàstica associat a una rotació ve donat per

$$\delta\mathcal{F}_d = \vec{\Gamma} \cdot \delta\vec{\omega}. \quad (2.109)$$

Aquesta expressió relaciona clarament el fet que el moment de força sigui nul en condicions hidrostàtiques amb la invariància sota rotacions de l'energia lliure elàstica. Així doncs, podem trobar el moment de força total calculant el canvi d'energia elàstica associat a una rotació infinitesimal. Cal remarcar que l'única part de l'energia lliure que és invariant sota rotacions és l'elàstica, de manera que de l'expressió de l'energia lliure final donada a (2.90) només ens quedarem amb els termes elàstics, que són tots a excepció del terme gravitatori $\vec{u} \cdot \vec{\nabla} F_g$. Així,

$$\delta\mathcal{F}_d = \int_V \left(\vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{u} - \vec{h}_T \cdot \delta \hat{n} \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{\mu} \cdot \delta \hat{n} \right) \cdot d\vec{S}. \quad (2.110)$$

Si ara hi introduïm els paràmetres de la deformació que estem fent ara, és a dir, de la rotació donada a (2.108), obtenim

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}_d = & \delta\omega_j \int_V \epsilon_{ijk} \left((\sigma_E)_{ki} - h_i n_k + \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) B_i n_k \right) dV + \\ & + \delta\omega_j \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} \mu_{mi} n_k dS_m, \end{aligned} \quad (2.111)$$

de manera que

$$\Gamma_j = \int_V \epsilon_{ijk} \left((\sigma_E)_{ki} - h_i n_k + \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) B_i n_k \right) dV + \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} \mu_{mi} n_k dS_m = 0. \quad (2.112)$$

Ara desenvoluparem cadascun dels termes del moment de força fins a poder identificar-hi $\vec{\Gamma}_V$ i $\vec{\Gamma}_S$. Comencem per adonar-nos que, en equilibri,

$$\vec{h} = h_{||}^{eq} \hat{n} \implies \epsilon_{ijk} h_i n_k = h_{||}^{eq} \epsilon_{ijk} n_i n_k = 0. \quad (2.113)$$

Després també podem reexpressar el terme magnètic com

$$\vec{M} \times \vec{B} = \left(\chi_{\perp} \vec{B} + \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) \hat{n} \right) \times \vec{B} = \chi_a (\hat{n} \cdot \vec{B}) \hat{n} \times \vec{B} \quad (2.114)$$

i, per últim, podem desenvolupar el terme del tensor d'esforços. Utilitzant la regla de la cadena i el teorema de Gauss obtenim

$$\begin{aligned} \int_V \epsilon_{ijk} (\sigma_E)_{ki} dV &= \int_V \epsilon_{ijk} \left(\frac{\partial}{\partial r_m} ((\sigma_E)_{mi} r_k) - r_k \frac{\partial (\sigma_E)_{mi}}{\partial r_m} \right) dV = \\ &= \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} (\sigma_E)_{mi} r_k dS_m + \int_V \epsilon_{ijk} \rho r_k g_i dV, \end{aligned} \quad (2.115)$$

on també hem utilitzat que, en equilibri, es compleix

$$\vec{\phi} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_E - \vec{\nabla} F_g = \vec{0} \implies \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_E = \vec{\nabla} (\rho\varphi) = -\rho\vec{g}. \quad (2.116)$$

Així doncs, finalment podem expressar el moment de força d'una fase nemàtica en equilibri hidrostàtic com

$$\vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_V + \vec{\Gamma}_S = \int_V \left(\rho \vec{r} \times \vec{g} + \vec{M} \times \vec{B} \right) dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{r} \times \left(d\vec{S} \cdot \vec{\sigma}_E \right) + \hat{n} \times \left(d\vec{S} \cdot \vec{\mu} \right) \right). \quad (2.117)$$

Cal destacar que la contribució gravitatòria al moment de força es pot anul·lar simplement escollint l'origen de coordenades al centre de massa del sistema.

2.4 Nematodinàmica

En aquesta secció descriurem el flux d'una fase nemàtica. Aquest és l'objectiu final d'aquest capítol, de manera que ja tindrem tots els ingredients a punt per descriure els gels polars actius en el següent. L'únic que haurem de fer llavors és afegir l'activitat a les equacions de la nematodinàmica que obtindrem en aquest apartat.

A la secció anterior hem trobat el tensor d'esforços en condicions hidrostàtiques, és a dir, l'equivalent a la pressió en un fluid isotrop però que, a causa de l'anisotropia de la fase nemàtica, prenia una forma més complicada. En aquesta secció ens ocuparem del tensor d'esforços viscosos. Novament, aquest tensor és l'equivalent al tensor d'esforços viscosos d'un fluid newtonià, donat pel gradient del camp de velocitat, però aquí també esdevé més complicat per l'acoblament del flux de la fase nemàtica amb l'orientació del seu director. Aquest acoblament es pot tractar a nivell lineal per mitjà de les relacions d'Onsager de la termodinàmica dels processos irreversibles. Com a la secció anterior, també es poden trobar dues versions del tensor d'esforços viscosos per una fase nemàtica. Aquest cop, però, la diferència prové d'una tria diferent de les variables intensives i extensives utilitzades en la formulació de les relacions lineals d'acoblament de la termodinàmica dels processos irreversibles. En aquesta secció no plantejarem les equacions lineals de la termodinàmica dels processos irreversibles que permeten arribar a determinar el tensor d'esforços viscosos⁷. El motiu és que ja ho farem al capítol següent, en el qual hi tindrem en compte encara un altre acoblament, el de l'activitat del fluid, que no és més que una generalització del que es pot trobar per una fase nemàtica passiva.

El que sí que farem, però, serà trobar el canvi d'energia lliure que es produeix en una fase nemàtica que flueix. Evidentment, una part d'aquesta energia correspondrà a la dissipació viscosa, donada pel tensor d'esforços viscosos, que serà la novetat respecte els resultats trobats a la secció anterior. Així doncs, en el capítol següent ja només haurem de generalitzar aquesta expressió per incloure-hi l'activitat del fluid. Un cop haguem fet això ja estarem en disposició de plantejar les equacions de la termodinàmica dels processos irreversibles que ens portaran a les equacions hidrodinàmiques del flux d'un gel polar actiu.

2.4.1 Dissipació d'Ericksen-Leslie. Tensor d'esforços viscosos

Pretenem calcular el canvi d'energia lliure que té lloc en una fase nemàtica en flux. L'energia lliure del sistema vindrà donada simplement per

$$\mathcal{F}_f = \mathcal{F} + \int_V \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 dV, \quad (2.118)$$

on simplement hem afegit l'energia cinètica a l'energia lliure obtinguda per la situació estàtica a la secció anterior. A continuació calcularem cada terme de la derivada temporal de l'energia lliure per separat, limitant-nos als termes de volum en virtut de la condició d'ancoratge fort descrita a l'apartat 2.2.10.

El primer terme el podem calcular a partir de l'expressió (2.90) obtinguda a la secció anterior:

$$\dot{\mathcal{F}} = \int_V \left(\vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{v} - \rho \vec{v} \cdot \vec{g} - \vec{h}_T \cdot \hat{n} \right) dV =$$

⁷Aquests càlculs es poden trobar a [7] i [25].

$$= \int_V \left(\vec{\sigma}_E : \vec{\nabla} \vec{v} - \rho \vec{v} \cdot \vec{g} - \vec{h} \cdot \dot{\hat{n}} + \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{B} \cdot \dot{\hat{n}} \right) dV. \quad (2.119)$$

Per fer aquesta derivada hem tingut en compte que (2.90) ja expressa directament la variació de $\mathcal{F}$, de manera que per avaluar-ne la derivada respecte el temps només hem d'introduir les derivades de les variables variades, és a dir, $\vec{u} \equiv \delta \vec{r}$ i $\delta \hat{n}$.

Pel terme d'energia cinètica tenim

$$\frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 dV = \int_V \rho \vec{v} \cdot \dot{\vec{v}} dV = \int_V \vec{v} \cdot \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} + \rho \vec{g} - \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{B} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) dV, \quad (2.120)$$

on hem utilitzat l'equació de conservació del moment lineal, que en el nostre cas queda

$$\rho \dot{\vec{v}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} + \vec{f}_V = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} + \rho \vec{g} - \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{B} \cdot \vec{\nabla} \hat{n}, \quad (2.121)$$

amb

$$\vec{f}_V = \vec{f}_g + \vec{f}_m = -\vec{\nabla} (F_g + F_m). \quad (2.122)$$

També hem introduït el tensor d'esforços complet del sistema, $\vec{\sigma}$, que es divideix en

$$\vec{\sigma} \equiv \vec{\sigma}_E + \vec{\pi}, \quad (2.123)$$

on $\vec{\pi}$ és el tensor d'esforços viscosos i $\vec{\sigma}_E$ és el ja conegut tensor d'esforços d'Ericksen que s'aplica al cas estàtic. Ara, doncs, aplicant la regla de la cadena i el teorema de Gauss al terme del tensor d'esforços de (2.120) i obviant el terme de superfície que en sorgeix obtenim

$$\frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 dV = \int_V \vec{v} \cdot \left(-\vec{\sigma} : \vec{\nabla} \vec{v} + \rho \vec{g} - \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{B} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) dV. \quad (2.124)$$

Si ara sumem les dues contribucions arribem a

$$\dot{\mathcal{F}}_f = \int_V \left(\left(\vec{\sigma}_E - \vec{\sigma} \right) : \vec{\nabla} \vec{v} - \vec{h} \cdot \dot{\hat{n}} + \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{B} \cdot \left(\dot{\hat{n}} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) \right) dV. \quad (2.125)$$

A continuació podem utilitzar que

$$\dot{\hat{n}} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} = \frac{\partial \hat{n}}{\partial t} = \vec{0}, \quad (2.126)$$

ja que, com que els agents externs són constants, no es produeix una variació explícita del director amb el temps, que només varia amb el temps a causa de la convecció ocasionada pel flux del material. Llavors,

$$\dot{\mathcal{F}}_f = - \int_V \left(\vec{\pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \vec{h} \cdot \dot{\hat{n}} \right) dV. \quad (2.127)$$

Així doncs, l'expressió (2.127) ja ens dona la dissipació en funció de les variables dinàmiques del sistema, $\vec{v}$ i $\hat{n}$, i de les seves característiques, $\vec{\pi}$ i $\vec{h}$.

2.4.2 Asimetria del tensor d'esforços viscosos i moment de força

Ara pretenem expressar el canvi d'energia lliure que acabem de trobar d'una manera més convenient, separant-ne una contribució de les parts simètriques dels tensors

involucrats d'una altra corresponent a les parts antisimètriques. Per poder fer això, primer hem de veure que la part antisimètrica del tensor d'esforços viscosos (deguda a l'anisotropia de la fase nemàtica) es pot relacionar amb el moment de força per unitat de volum que actua sobre el sistema segons

$$\gamma_i \equiv \epsilon_{ijk} n_j h_k = -\epsilon_{ijk} \pi_{jk}, \quad (2.128)$$

que no és nul fora de l'equilibri. Calculem, doncs, el moment de força a partir de la derivada temporal del moment angular per poder-lo identificar amb l'expressió (2.128):

$$\vec{\Gamma} = \dot{\vec{L}} = \frac{d}{dt} \int_V \rho \vec{r} \times \vec{v} dV = \int_V \rho \left(\vec{r} \times \dot{\vec{v}} + \vec{v} \times \vec{v} \right) dV = \int_V \rho \vec{r} \times \dot{\vec{v}} dV. \quad (2.129)$$

Ara utilitzem l'equació de conservació del moment lineal, (2.121), i el fet que el moment de la força gravitatòria s'anul·la perquè hem pres l'origen de coordenades al centre de massa del sistema. Llavors,

$$\vec{\Gamma} = \int_V \left(\vec{r} \times \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \right) - \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{r} \times \left(\vec{B} \cdot \vec{\nabla} \hat{n} \right) \right) dV. \quad (2.130)$$

Seguidament fem us de la regla de la cadena i del teorema de Gauss per obtenir

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \int_V \epsilon_{ijk} \left(-\sigma_{jk} + \frac{1}{2} \delta_{jk} \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right)^2 \right) dV + \\ &+ \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} \left(r_j \sigma_{mk} dS_m - \frac{1}{2} \chi_a \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) r_j dS_k \right), \end{aligned} \quad (2.131)$$

on també hem utilitzat que

$$\left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) \vec{\nabla} \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right) = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \left(\hat{n} \cdot \vec{B} \right)^2. \quad (2.132)$$

Ara, com que ϵ_{ijk} és totalment antisimètric i δ_{jk} és totalment simètric, el seu producte s'anul·la. Per la seva banda, el segon terme de la integral de superfície correspon a un moment de força actuant sobre el director a la superfície i que sorgeix pel fet que el sistema està fora de l'equilibri (prové de la conservació del moment lineal, que només és no nul en una situació amb flux). Segons les condicions d'ancoratge fort que estem considerant, però, la contribució d'aquest moment de força serà negligible ja que, segons aquestes condicions de contorn, l'únic moment de força rellevant que actua sobre el director a la superfície és el que hem trobat en la situació en equilibri. Qualsevol intent del flux de desviar la direcció del director a la superfície es veurà frustrat per l'ancoratge fort d'aquest amb la superfície, que fa que el director quedi fixat a la seva posició d'equilibri a la superfície fins i tot en condicions dinàmiques. Així doncs, (2.131) es redueix a

$$\Gamma_i = - \int_V \epsilon_{ijk} \sigma_{jk} dV + \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} r_j \sigma_{mk} dS_m. \quad (2.133)$$

Ara podem calcular també aquest moment de força a partir de l'expressió obtinguda per la situació d'equilibri a l'apartat 2.3.5. L'únic que haurem de fer és substituir-hi el tensor d'esforços d'Ericksen pel tensor d'esforços complet. No vament, el moment de força que actua sobre el director a la superfície no es veu

modificat pel fet d'haver-hi un flux a causa de les condicions d'ancoratge fort, de manera que

$$\vec{\Gamma} = \int_V \vec{M} \times \vec{B} dV + \oint_{\partial V} \left(\vec{r} \times \left(d\vec{S} \cdot \vec{\sigma} \right) + \hat{n} \times \left(d\vec{S} \cdot \vec{\mu} \right) \right), \quad (2.134)$$

on hem tingut en compte que el moment de força d'origen gravitatori s'anul·la gràcies a la nostra tria de l'origen de coordenades al centre de massa del sistema. Si comparem les dues expressions obtingudes pel moment de força arribem a

$$- \int_V \epsilon_{ijk} \sigma_{jk} dV = \int_V \epsilon_{ijk} M_j B_k dV + \oint_{\partial V} \epsilon_{ijk} n_j \mu_{mk} dS_m. \quad (2.135)$$

En aquest moment podem explicitar la separació $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_E + \vec{\pi}$, ja que la part que va amb el tensor d'esforços d'Ericksen la coneixem de l'equació (2.112). Utilitzant aquesta equació, doncs, obtenim directament

$$\int_V \epsilon_{ijk} (\pi_{jk} + n_j h_k) dV = 0 \implies -\epsilon_{ijk} \pi_{jk} = \epsilon_{ijk} n_j h_k \equiv \gamma_i, \quad (2.136)$$

on hem identificat aquesta quantitat com el moment de força per unitat de volum. Veiem que aquest moment de força és nul en equilibri tal com esperàvem i que està associat a l'asimetria del tensor d'esforços viscosos $\vec{\pi}$. De fet, la relació obtinguda ens permet identificar la part antisimètrica del tensor d'esforços viscosos segons

$$\vec{\pi}_a = -\frac{1}{2} \left(\hat{n} \vec{h} - \vec{h} \hat{n} \right), \quad (2.137)$$

tal com es pot comprovar per substitució directa.

Un cop obtingut aquest resultat, ja podem expressar el canvi d'energia lliure separant-ne les contribucions simètrica i antisimètrica. Partint de (2.127) escrivim

$$\dot{\mathcal{F}}_f = - \int_V \left(\vec{\pi}_s : \vec{e} + \vec{\pi}_a : \vec{b} + \vec{h} \cdot \dot{\hat{n}} \right) dV, \quad (2.138)$$

on hem definit

$$e_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j}{\partial r_i} \right), \quad b_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j} - \frac{\partial v_j}{\partial r_i} \right). \quad (2.139)$$

Si reexpressem

$$b_{ij} = \epsilon_{ijk} \omega_k; \quad \vec{\omega} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{v}, \quad (2.140)$$

tenim

$$\vec{b} : \vec{\pi}_a = \epsilon_{ijk} \omega_k (\pi_a)_{ij} = \omega_k \epsilon_{ijk} \pi_{ij} = -\omega_k \epsilon_{kij} n_i h_j = -\vec{h} \cdot (\vec{\omega} \times \hat{n}). \quad (2.141)$$

Finalment, el canvi d'energia lliure queda

$$\dot{\mathcal{F}}_f = - \int_V \left(\vec{\pi}_s : \vec{e} + \vec{h} \cdot \vec{N} \right) dV, \quad (2.142)$$

on hem identificat la derivada temporal corotacional del director, $\vec{N}$, segons

$$\vec{N} \equiv \frac{D\hat{n}}{Dt} = \dot{\hat{n}} - \vec{\omega} \times \hat{n}. \quad (2.143)$$

Aquesta derivada dona el canvi del vector director respecte al fluid que l'envolta i, aplicada a un vector, es defineix com

$$\frac{D\hat{n}}{Dt} \equiv \dot{\hat{n}} + \vec{b} \cdot \hat{n} = \dot{\hat{n}} - \vec{\omega} \times \hat{n}. \quad (2.144)$$

CAPÍTOL 3

Hidrodinàmica i reologia dels gels polars actius

En aquest darrer capítol ja tenim totes les eines per encarar l'objectiu final del treball. En el primer capítol vam veure quines eren les principals característiques dels fluids complexos, destacant-ne especialment la viscoelasticitat. També vam veure quins eren els mecanismes que duïen un sistema fluid a la complexitat. El motiu d'aquest estudi és que el citoesquelet cel·lular es pot descriure com un gel polar actiu i, com a tal, és un fluid complex amb propietats viscoelàstiques que cal tenir en compte per formular-ne la hidrodinàmica.

Al segon capítol vam tractar la hidrodinàmica dels cristalls líquids nemàtics. El motiu torna a ser que els gels polars actius prou concentrats, pel fet d'estar constituïts per molècules mesogèniques amb forma de bastó (calamítiques), es troben en fase nemàtica, fet que condiciona el seu flux.

Els gels polars actius, però, encara contenen un ingredient més. A banda de la seva viscoelasticitat i del fet que siguin una fase nemàtica polar, són actius. Això significa que contenen alguna font interna d'energia capaç d'influir en el seu estat de moviment, en el seu flux. Aquest fet és el que permet a aquests fluids autopropulsar-se, és a dir, generar un flux en absència de camps externs que l'indueixin. L'acoblament entre l'activitat, la viscoelasticitat i la polaritat d'aquests fluids serà l'objecte d'estudi d'aquest capítol, amb el qual assolirem una descripció completa dels gels polars actius.

Tanmateix, aquest acoblament només es podrà dur a terme de forma sistemàtica per mitjà de la termodinàmica dels processos irreversibles i, per tant, només considerarà relacions lineals entre les causes i les conseqüències del flux, entre les forces i els fluxos. Així doncs, un cop plantejades les característiques generals dels fluids complexos actius, formularem les lleis de conservació pels gels polars actius. Posteriorment, completarem aquestes lleis plantejant unes relacions constitutives del fluid a nivell lineal basades en la termodinàmica dels processos irreversibles. Per últim, discutirem les limitacions de la teoria desenvolupada i les seves possibles extensions i tractarem una inestabilitat hidrodinàmica que, gràcies a l'activitat del fluid, condueix a un flux espontani d'aquest.

3.1 Fluids complexos actius

3.1.1 Característiques generals i exemples

Podem classificar com a matèria activa tots aquells sistemes que converteixen, per mitjà d'un procés fora de l'equilibri, algun tipus d'energia d'origen intern en treball mecànic que utilitzen per autopropulsar-se. Evidentment, la conversió no pot ser completa, sinó que una part de l'energia s'ha de dissipar en forma de calor per garantir el compliment del segon principi de la termodinàmica. Habitualment els sistemes actius són estadístics, és a dir, estan constituïts per un gran nombre de partícules, anomenades partícules actives o autopropulsades, que poden interaccionar entre elles donant lloc a un gran ventall de nous fenòmens deguts a la seva activitat com ara transicions de fase fora de l'equilibri. Són aquests sistemes estadístics els que podem descriure mitjançant una teoria hidrodinàmica que incorpori la seva activitat.

Així doncs, la matèria activa no és més que un nou estat fora de l'equilibri de la matèria condensada tradicional. Com que la font d'energia que utilitzen aquests fluids per moure's és interna, la direcció del seu moviment no ve marcada per cap camp extern sinó per les variables internes que caracteritzen el seu propi estat. Així doncs, per poder moure's en una direcció determinada, el fluid ha de ser necessàriament anisòtrop, fet que sovint s'aconsegueix a través de l'anisotropia de les seves molècules. Això fa que sovint els fluids actius siguin també complexos. De fet, la naturalesa polar del sistema és necessària per aconseguir un moviment dirigit ja que, un sistema simètric és incapaç de produir una força neta d'origen intern a causa de la tercera llei de Newton.



Figura 3.1: Banc de peixos com a exemple de fluid complex actiu. S'hi aprecia la tendència a l'alineament dels peixos que permeten modelitzar aquest sistema com un fluid complex, concretament una fase nemàtica. Imatge extreta de [20].

Els exemples de fluids complexos actius s'estenen en un rang d'escalas molt ampli, des de la intrincada dinàmica col·lectiva dels estols d'ocells o dels bancs de peixos fins al moviment de les colònies de bacteris¹. Encara a escala més petita, el gel format pels filaments d'actina en el citoesquelet cel·lular és un dels exemples més interessants i és el cas que motiva principalment el present estudi.

¹Altres exemples es poden trobar a [20] o [22].

3.1.2 Citoesquelet. Gels polars actius

En aquest apartat ens centrarem a definir les característiques del citoesquelet cel·lular com a fluid complex actiu i veurem que el podem descriure com un gel viscoelàstic polar i actiu.

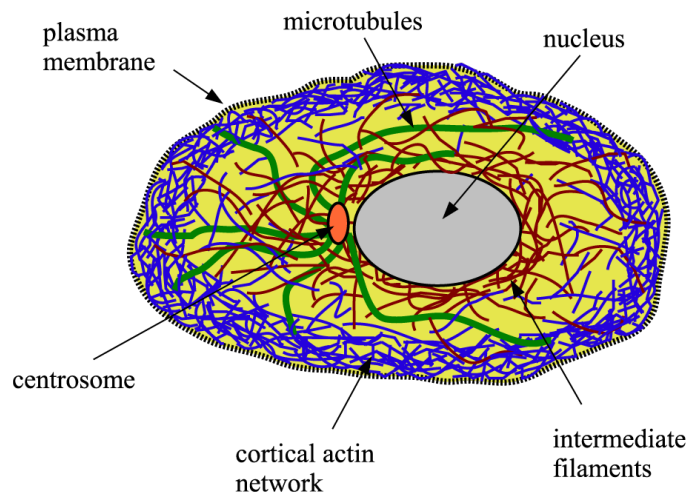


Figura 3.2: Esquema del citoesquelet d'una cèl·lula eucariota. Imatge extreta de [21].

El citoesquelet és una xarxa dinàmica de proteïnes filamentoses que s'estén al llarg de tota la cèl·lula però especialment a la seva capa més externa, just per sota de la membrana cel·lular (veure figures 3.2 i 3.3). L'alta concentració de molècules en forma de filament fa que aquests tendixin a alinear-se, fet que fa d'aquesta xarxa una fase nemàtica. Aquesta estructura és la principal responsable de les propietats mecàniques de la cèl·lula i, per tant, de la seva motricitat. Els constituents bàsics del citoesquelet són tres tipus de filaments: els filaments d'actina, els microtúbuls i els filaments intermedis. En la mesura que les deformacions cel·lulars siguin petites, la resposta de la cèl·lula es deu quasi totalment a l'escorça de filaments d'actina que es troba en contacte amb la membrana cel·lular. Així doncs, per tal d'explicar el moviment cel·lular necessitem una teoria hidrodinàmica d'aquesta escorça d'actina del citoesquelet.

A més de constituir una fase nemàtica, els filaments d'actina són polars. Les propietats de l'actina globular (monomèrica) condueixen aquesta proteïna a formar filaments amb forma d'hèlix dextrogiro. Així doncs, es poden distingir les dues puntes d'un filament d'actina, que s'anomenen $+$ i $-$ (veure figura 3.4). La polimerització d'actina globular en filaments es dona gràcies a la reacció d'hidròlisi de l'ATP mantinguda fora de l'equilibri. A causa de la polaritat d'aquests filaments, el ritme de polimerització a cada extrem del filament és diferent (veure figura 3.5), fet que condueix al fenomen conegut com a *treadmilling*, és a dir, un moviment del citoesquelet degut a la polimerització asimètrica de l'actina.

Els filaments d'actina del citoesquelet, a més, estan enllaçats entre ells per

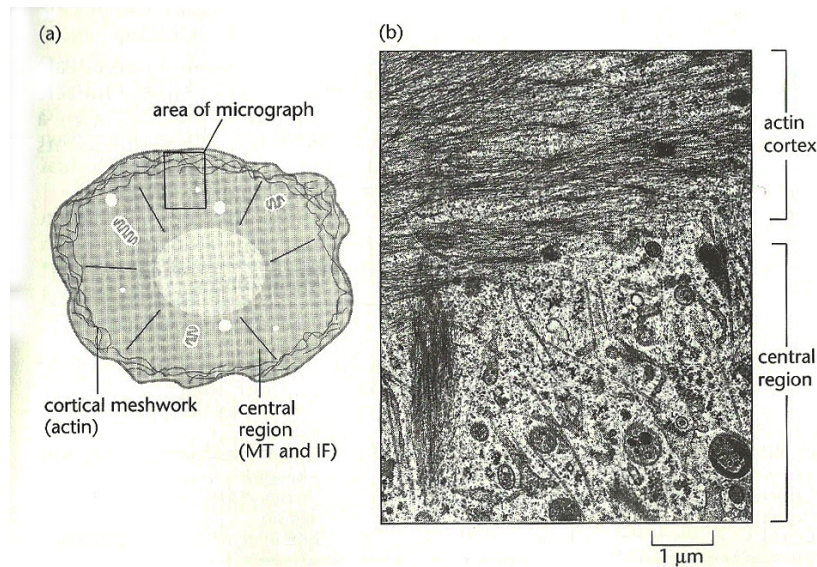


Figura 3.3: Esquema i micrografia electrònica del citoesquelet d'un fibroblast. S'hi pot apreciar l'estructura nemàtica de l'escorça d'actina. Imatge extreta de [5].

motors moleculars de la família de les miosines. Aquests motors moleculars són l'ingredient actiu del citoesquelet, ja que són capaços de convertir l'energia química provinent de la hidròlisi de l'ATP en treball mecànic que provoqui el moviment relatiu dels filaments d'actina que connecten. Aquest és el procés bàsic que origina el moviment del citoesquelet i, de fet, de la cèl·lula. Així doncs, veiem que el citoesquelet és una xarxa dinàmica, en contínua evolució, a causa de dos fenòmens regits per un procés mantingut fora de l'equilibri, la hidròlisi de l'ATP. El primer fenomen és la polimerització de l'actina en filaments, que canvia contínuament la morfologia del citoesquelet, i el segon són els moviments contràctils que poden generar els motors moleculars.

Els lligams entre els filaments d'actina són deguts a interaccions dipolars, enllaços iònics o cristal·litzacions locals del medi. Això fa que, a diferència del que

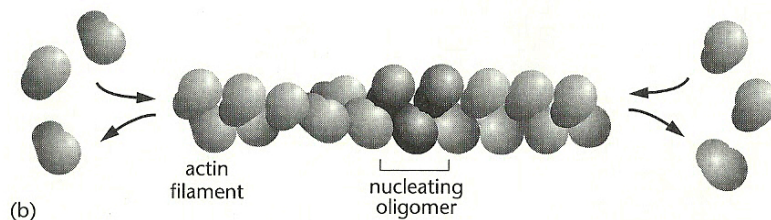


Figura 3.4: Polimerització d'un filament d'actina, constituent polar bàsic de l'escorça del citoesquelet. Imatge extreta de [5].

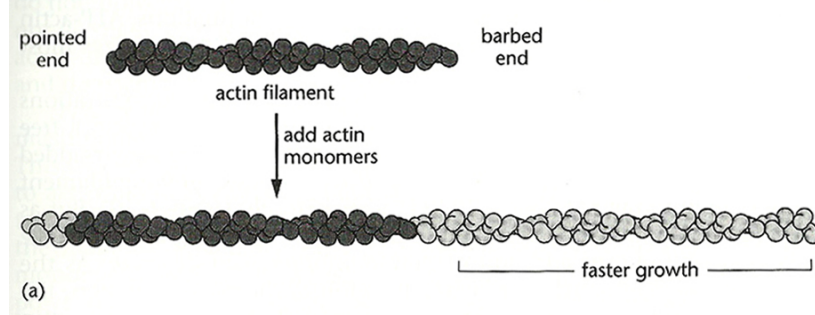


Figura 3.5: Creixement asimètric d'un filament d'actina. El ritme de polimerització és diferent en cadascun dels extrems dels filaments polars d'actina. Imatge extreta de [5].

passaria si es tractés d'enllaços covalents, aquests lligams no siguin permanents sinó que es trenquin en un temps característic curt. Aquest fet és el que permet classificar el citoesquelet com a gel físic (per contraposició als gels químics) i és la causa de la seva viscoelasticitat, ja que les deformacions que durin més que el temps de vida característic dels enllaços podran fer fluir el material que inicialment s'havia comportat com un sòlid.

La teoria que construirem, doncs, haurà de tenir en compte tots aquests ingredients, que queden resumits descrivint el citoesquelet com a gel polar actiu. Descriurem el moviment del citoesquelet per mitjà d'una teoria hidrodinàmica que, com a tal, descriu els moviments a escales de temps i de longitud prou grans, sense fixar l'atenció en els detalls microscòpics. Així doncs, la teoria que desenvolupem només dependrà de les simetries del sistema (nemàtica i polar) i d'un conjunt de paràmetres característics del sistema que cal determinar experimentalment (els coeficients d'Onsager de la termodinàmica dels processos irreversibles). Aquests paràmetres macroscòpics venen determinats per la dinàmica microscòpica del sistema, que aquí no considerarem, ja que ens limitarem al nivell de descripció hidrodinàmic.

3.2 Lleis de conservació

El primer que hem de fer en plantejar una teoria hidrodinàmica és establir les lleis de conservació. Considerem una suspensió d'actina monomèrica en un fluid solvent en repòs. La concentració de monòmers d'actina en suspensió és ρ_a . Aquests monòmers d'actina es polimeritzen formant el gel que pretenem descriure. Anomenarem ρ a la concentració de monòmers d'actina en el gel, és a dir, que es troben formant part dels filaments d'actina del còrtex del citoesquelet. A causa tant del procés de *treadmilling* com dels esforços actius creats pels motors moleculars sobre els filaments, el gel d'actina es mou amb una velocitat $\vec{v}(\vec{r})$. Llavors, la llei de conservació de la massa es pot expressar a través de la següent equació de continuïtat:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = -k_d \rho + k_p \delta_S. \quad (3.1)$$

Per escriure-la hem tingut en compte que l'actina es despolimeritza del gel principalment als punts d'embranchament dels filaments. Llavors, podem considerar que

el ritme de despolimerització és proporcional a la concentració del gel i ve controlat per una constant de despolimerització k_d . En canvi, la polimerització de monòmers d'actina es dona principalment a la superfície del gel i a un ritme controlat per la constant k_p . Per modelitzar la polimerització superficial hem introduït una distribució de Dirac centrada a tota la superfície del gel, δ_S .

També podem escriure una equació de continuïtat pels monòmers lliures, en suspensió en el fluid solvent. En aquest cas, el corrent no és convectiu sinó difusiu, ja que suposem que el fluid solvent està en repòs, de manera que l'actina simplement es difon en el seu si. Llavors,

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_a = k_d \rho - k_p \delta_S. \quad (3.2)$$

Ara hem de considerar la conservació dels motors moleculars, responsables de l'activitat del gel. Novament, hi ha una concentració c_b de motors adherits al gel i una concentració c_m de motors deslligats del gel i que simplement es difonen en el fluid solvent. Els motors moleculars s'adhereixen i es deslliguen del gel d'actina a uns ritmes marcats, respectivament, per les constants k_{on} i k_{off} . Llavors, les seves equacions de continuïtat es poden escriure com

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_m = k_{off} c_b - k_{on} \rho c_m^n, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (c_b \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_b' = -k_{off} c_b + k_{on} \rho c_m^n, \quad (3.4)$$

on hem tingut en compte que els motors adherits al gel tenen, a banda del seu corrent difusiu respecte el gel, $\vec{j}_b'$, un corrent convectiu a causa del flux del gel:

$$\vec{j}_b = c_b \vec{v} + \vec{j}_b'. \quad (3.5)$$

També hem considerat que el ritme d'adhesió de motors al gel és un procés cinètic d'ordre n i que és proporcional a la concentració del gel. Aquesta descripció pretén tenir en compte que l'adhesió de motors al gel és un fenomen cooperatiu.

Per últim hem de plantejar l'equació de conservació del moment lineal pel flux del gel:

$$\rho \dot{\vec{v}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} + \vec{f}_V. \quad (3.6)$$

A les escales de longitud, velocitat i viscositat cel·lulars el nombre de Reynolds és molt baix, de manera que podem negligir els termes inercials i obtenir simplement

$$\vec{f}_V = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}. \quad (3.7)$$

Amb aquesta darrera equació ja tenim formulades totes les lleis de conservació que governen un gel polar actiu.

3.3 Equacions constitutives

Després d'haver plantejat les lleis de conservació a la secció anterior, ara hem d'especificar les propietats del material. Per caracteritzar el gel hem de formular les anomenades equacions constitutives d'aquest, que no són més que les relacions entre les causes i les conseqüències del flux, és a dir, les forces generalitzades i els fluxos generalitzats. Aquestes relacions ens donaran les respostes del gel, els fluxos, a l'acció de diversos agents, les forces.

Per obtenir aquestes relacions constitutives haurem d'identificar, en primer lloc, els fluxos i les forces que descriuen el sistema. Això ho podrem fer gràcies a la termodinàmica dels processos irreversibles, que ens dóna el canvi d'energia lliure d'un sistema en funció dels fluxos i les forces. Un cop identificats els fluxos i les forces caldrà proposar unes relacions entre ells. En situacions properes a l'equilibri aquestes relacions es poden aproximar linealment, de manera que fluxos i forces són proporcionals i les constants de proporcionalitat esdevenen paràmetres fenomenològics a determinar experimentalment. Tanmateix, aquestes constants de proporcionalitat, els anomenats coeficients d'Onsager, han de complir una sèrie de restriccions per tal que les relacions constitutives s'adeqüin a les simetries del sistema.

Un cop haguem determinat les equacions constitutives del gel en base a les seves simetries, només haurem de combinar-les amb les lleis de conservació per obtenir les equacions que regeixen la dinàmica del gel únicament en funció de les forces que hi actuïn i dels diversos coeficients fenomenològics.

3.3.1 Fluxos i forces

Per començar, doncs, hem d'establir quins són els fluxos i les forces que descriuen els gels polars actius que estem tractant. Per això utilitzarem el fet que els fluxos i les forces estan definits en el marc de la termodinàmica dels processos irreversibles com a quantitats energèticament conjugades, és a dir, que el seu producte dóna un ritme de canvi d'energia. Llavors, el canvi d'energia lliure d'un sistema es pot escriure com a suma dels diversos productes de fluxos i forces conjugades que descriguin el sistema.

Així doncs, el primer pas és trobar el canvi d'energia lliure del nostre sistema. Per trobar-lo simplement hem de completar el resultat que hem obtingut per una fase nemàtica passiva, (2.142), amb el terme actiu provinent de la hidròlisi d'ATP. L'energia produïda per la hidròlisi d'una molècula d'ATP és la diferència de potencial químic de la reacció, $\Delta\mu$, i per tant, l'energia lliure associada al consum d'ATP en el gel és

$$\mathcal{F}_{ATP} = -q\Delta\mu; \quad \Delta\mu \equiv \mu_{ATP} - \mu_{ADP} - \mu_P, \quad (3.8)$$

on q és el nombre de molècules que s'hidrolitzen per unitat de volum. Així doncs, tenim

$$\dot{\mathcal{F}}_f = - \int_V \left(\vec{\pi}_s : \vec{e} + \vec{N} \cdot \vec{h} + r\Delta\mu \right) dV, \quad (3.9)$$

on $r \equiv \dot{q}$ és el ritme d'hidròlisi de molècules d'ATP per unitat de volum.

Finalment doncs, en vista de l'expressió (3.9), podem identificar els fluxos i forces conjugats mostrats a la taula 3.1. Aquesta tria de fluxos i forces correspon al criteri de Harvard² del qual hem parlat al capítol anterior, a les seccions 2.3 i 2.4.

²El grup de Harvard que va dur a terme aquestes investigacions estava format, entre d'altres,

Flux	Força
r	$\Delta\mu$
$\vec{N}$	$\vec{h}$
$\vec{\pi}_s$	$\vec{e}$

Taula 3.1: Fluxos i forces en un gel polar actiu.

3.3.2 Fluxos reactius i dissipatius. Paritat sota inversió temporal

A continuació separarem el canvi d'energia lliure en una part associada als processos reversibles i una part associada als processos irreversibles, cosa que serà senzilla havent escollit el criteri de Harvard. Considerant que el sistema es troba a temperatura constant, tenim

$$\dot{\mathcal{F}} = \dot{U} - T\dot{S} = \dot{\mathcal{F}}_{rev} + \dot{\mathcal{F}}_{irr}. \quad (3.10)$$

Aquesta separació, llavors, porta també a una separació dels fluxos (ja que les forces són agents independents de la resposta del sistema) segons contribueixin a la part reversible o irreversible del canvi d'energia lliure. Les parts dels fluxos que se n'obtenen s'anomenen, respectivament, parts reactives i dissipatives dels fluxos que, evidentment, han de complir

$$\vec{\pi}_s \equiv \vec{\pi}_{s,r} + \vec{\pi}_{s,d}, \quad \vec{N} \equiv \vec{N}_r + \vec{N}_d, \quad r \equiv r_r + r_d. \quad (3.11)$$

L'argument de la reversibilitat microscòpica utilitzat per Onsager per deduir les relacions entre els coeficients de la termodinàmica dels processos irreversibles ens assegura que les parts reactives i dissipatives dels fluxos tenen la paritat contrària sota inversió temporal, així com que les forces tenen la mateixa paritat sota inversió temporal que els fluxos dissipatius. De fet, coneixem la paritat sota inversió temporal de les forces, que es mostren a la taula 3.2. Totes elles es poden deduir directament a partir de les seves definicions³. Així doncs, sabudes les paritats de les forces, queden fixades les paritats de les parts reactives i dissipatives de tots els fluxos.

Força	Paritat sota inversió temporal
$\Delta\mu$	+
$\vec{h}$	+
$\vec{e}$	-

Taula 3.2: Paritats sota inversió temporal de les forces en un gel polar actiu.

3.3.3 Viscoelasticitat. Model de Maxwell convectiu

Ara ja podem proposar relacions lineals entre fluxos i forces. Començarem, però, per la relació entre el tensor d'esforços viscosos i la deformació, que ha de tenir en compte la viscoelasticitat del gel. Per tal de mantenir la linealitat de les relacions

per P. Martin, P. Pershan, O. Parodi, J. Swift, D. Forster, T. Lubensky i M.J. Stephen.

³És important recordar que la definició de $\vec{h}$ es fa a una deformació donada que és constant.

constitutives, utilitzarem el model de Maxwell convectiu com a relació reològica entre l'esforç i la deformació. El model de Maxwell convectiu és només una generalització del model de Maxwell que hem presentat a la secció 1.3. Es tracta de tenir en compte la invariància tant sota translacions com sota rotacions, cosa que podem aconseguir simplement substituint la derivada temporal de l'esforç per una derivada corotacional. Llavors,

$$\left(1 + \tau \frac{D}{Dt}\right) \vec{\pi}_s = 2\eta \vec{e}. \quad (3.12)$$

Quan s'aplica a un tensor, de forma similar a quan s'aplicava a un vector a (2.144), la derivada corotacional es defineix com

$$\frac{D\vec{\pi}_s}{Dt} \equiv \dot{\vec{\pi}}_s - \vec{b} \cdot \vec{\pi}_s - \left(\vec{b} \cdot \vec{\pi}_s\right)^T. \quad (3.13)$$

A continuació hem de separar les contribucions de les parts reactiva i dissipativa del tensor d'esforços. Les úniques restriccions que han de complir són la donada a l'expressió (3.11) i que tinguin la paritat contrària sota inversió temporal. Així doncs, respectant aquestes condicions, podem definir

$$\vec{\pi}_{s,r} \equiv -\tau \frac{D\vec{\pi}_{s,d}}{Dt}. \quad (3.14)$$

Amb aquesta definició, el model de Maxwell convectiu (3.12) es pot expressar com

$$\left(1 + \tau \frac{D}{Dt}\right) \left(\vec{\pi}_{s,d} + \vec{\pi}_{s,r}\right) = \left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \vec{\pi}_{s,d} = 2\eta \vec{e}. \quad (3.15)$$

3.3.4 Relacions d'Onsager pel director

Ara ja podem formular les relacions lineals entre fluxos i forces, és a dir, les anomenades relacions d'Onsager de la termodinàmica dels processos irreversibles. L'únic que haurem de fer serà escriure relacions de proporcionalitat de cada flux amb totes les forces introduint els respectius coeficients d'Onsager permesos per les simetries del sistema. També haurem de vigilar en tot moment que es garanteixi la viscoelasticitat del gel, en particular via el model de Maxwell convectiu. A més, haurem de tenir presents les relacions de reciprocitat d'Onsager, que assegurin que els coeficients d'Onsager creuats són iguals (amb el signe canviat si s'escanua), i el principi de simetria de Curie, que assegura que els coeficients d'Onsager que relacionen quantitats amb paritat sota inversió temporal diferent són nuls.

Comencem, doncs, pel flux $\vec{N}$, que no és més que la derivada corotacional del director $\hat{n}$. La relació entre $\vec{N}$ i $\vec{h}$ s'ha de fer a través d'un coeficient d'Onsager escalar, que anomenarem $1/\gamma$. Per la seva banda, l'acoblament amb $\Delta\mu$ s'ha de fer a través d'un coeficient d'Onsager vectorial. A causa de la simetria polar del gel, aquest coeficient serà proporcional a $\hat{n}$, amb una constant de proporcionalitat λ . Així doncs,

$$\vec{N} = \frac{\vec{h}}{\gamma} + \lambda \hat{n} \Delta\mu + \dots, \quad (3.16)$$

on falta considerar l'acoblament amb $\vec{e}$. Per tal de garantir la viscoelasticitat del gel, la relació lineal entre $\vec{N}$ i $\vec{e}$ ha de ser diferencial i mediada per un coeficient

d'Onsager de tercer ordre tensorial. Per saber exactament quina relació han de complir ens situarem a l'espai de Fourier. Si ω és la variable conjugada de Fourier del temps t , tindrem

$$\tilde{\vec{N}} = i\omega\tilde{\hat{n}} = \frac{\tilde{h}}{\gamma} + \lambda\tilde{\hat{n}}\Delta\mu - C(\omega)\tilde{\vec{L}} : \tilde{\vec{e}}, \quad (3.17)$$

on $\tilde{\vec{L}}$ és el coeficient d'Onsager i $C(\omega)$ és la funció adimensional que reflexa la viscoelasticitat del gel. Novament a causa de la simetria polar del sistema, el coeficient d'Onsager serà una combinació del director $\hat{n}$ i de la identitat de segon ordre:

$$L_{ijk} = \left(\frac{\nu}{2} (n_i\delta_{jk} + n_j\delta_{ik}) + \bar{\nu}n_k\delta_{ij} \right). \quad (3.18)$$

Utilitzant llavors la simetria de $\vec{e}$ obtenim

$$\tilde{\vec{N}} = \frac{\tilde{h}}{\gamma} + \lambda\tilde{\hat{n}}\Delta\mu - C(\omega) \left(\nu\tilde{\hat{n}} \cdot \tilde{\vec{e}} + \bar{\nu}\tilde{\hat{n}}\tilde{e}_{ii} \right). \quad (3.19)$$

Ara hem de veure quina forma ha de tenir la funció $C(\omega)$. Per tal de complir la viscoelasticitat del gel s'ha de verificar el següent. A freqüències baixes, la resposta del gel ha de ser viscosa, de manera que $\tilde{\vec{N}}$ ha de ser proporcional a $\tilde{\vec{e}}$. Llavors,

$$\lim_{\omega \ll 1/\tau} C(\omega) = 1. \quad (3.20)$$

En canvi, a freqüències altes, la resposta del gel ha de ser elàstica, de manera que $\tilde{\vec{N}}$ haurà de ser proporcional no pas al ritme de deformació $\tilde{\vec{e}}$ sinó a la deformació $\tilde{\vec{\gamma}}$, amb

$$\tilde{\vec{e}} = \frac{D\tilde{\vec{\gamma}}}{Dt} \implies \tilde{\vec{e}} = i\omega\tilde{\vec{\gamma}}. \quad (3.21)$$

Així doncs, cal que

$$\lim_{\omega \gg 1/\tau} C(\omega) = \frac{1}{i\omega\tau}. \quad (3.22)$$

Segons això, la funció $C(\omega)$ adequada per aquests propòsits és

$$C(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.23)$$

Finalment, introduint l'expressió (3.23) a (3.19) i calculant-ne l'antitransformada de Fourier, tenim

$$\left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \vec{N}_d = \left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \left(\frac{\vec{h}}{\gamma} + \lambda\hat{n}\Delta\mu \right) + \tau \frac{D}{Dt} \left(\nu\hat{n} \cdot \vec{e} + \bar{\nu}\hat{n}e_{ii} \right), \quad (3.24)$$

$$\left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \vec{N}_r = -\nu\hat{n} \cdot \vec{e} - \bar{\nu}\hat{n}e_{ii}, \quad (3.25)$$

on hem separat les contribucions de cada terme a la part reactiva o dissipativa del flux segons la seva paritat sota inversió temporal. Aquestes dues expressions són les relacions d'Onsager que buscàvem pel director, que el relacionen amb les forces generalitzades a nivell lineal i tenint en compte la viscoelasticitat del gel⁴.

⁴A [12] es cita una forma diferent per aquesta equació constitutiva.

3.3.5 Relacions d'Onsager pel tensor d'esforços

Ocupem-nos ara del flux $\vec{\pi}_s$. El coeficient d'Onsager que relaciona linealment el flux $\vec{\pi}_s$ amb la força $\vec{e}$ és un tensor de quart ordre. Tanmateix, per motius de simplicitat, considerarem que aquest tensor és diagonal (seria el cas d'un medi isòtrop) i ve caracteritzat per una única component, la viscositat η . Si la relació fos a través d'una simple proporcionalitat estaríem descrivint un fluid newtonià, però com que el gel que estem estudiant és un fluid complex viscoelàstic, la relació lineal entre esforç i deformació ve donada pel model de Maxwell convectiu introduït a les equacions (3.15) i (3.14).

A continuació hem d'acoblar el tensor d'esforços amb la diferència de potencial químic $\Delta\mu$. A causa de la paritat sota inversió temporal d'aquesta quantitat i del fet que sigui una constant, només hi podrà haver acoblament amb la part reactiva de $\vec{\pi}_s$, i haurà d'estar mediada per un coeficient d'Onsager de segon ordre tensorial. Així,

$$\vec{\pi}_{s,r} = \vec{M}\Delta\mu + \dots \quad (3.26)$$

La simetria polar del sistema imposa que el coeficient d'Onsager $\vec{M}$ només pugui ser una combinació del vector director $\hat{n}$ i la identitat de segon ordre, de manera que

$$\vec{M} = -\zeta\hat{n}\hat{n} - \bar{\zeta}\vec{1}. \quad (3.27)$$

Per últim, per acoblar el tensor d'esforços amb el camp molecular hem de tenir en compte les relacions de reciprocitat d'Onsager, que ens fixen aquest acoblament donat l'acoblament complementari, entre $\vec{N}$ i $\vec{e}$. Així doncs, recopilant tot el que hem dit i utilitzant els resultats de l'apartat anterior per dur a terme aquest últim acoblament, tenim

$$\left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \vec{\pi}_{s,d} = 2\eta\vec{e} - \tau \frac{D}{Dt} \left(\frac{\nu}{2} (\hat{n}\vec{h} + \vec{h}\hat{n}) + \bar{\nu} (\hat{n} \cdot \vec{h}) \vec{1} \right), \quad (3.28)$$

$$\vec{\pi}_{s,r} = -\tau \frac{D\vec{\pi}_{s,d}}{Dt} - \Delta\mu \left(\zeta\hat{n}\hat{n} + \bar{\zeta}\vec{1} \right) + \frac{\nu}{2} (\hat{n}\vec{h} + \vec{h}\hat{n}) + \bar{\nu} (\hat{n} \cdot \vec{h}) \vec{1}. \quad (3.29)$$

3.3.6 Relacions d'Onsager pel ritme de consum d'ATP

L'únic flux que ens resta per analitzar és r , el ritme de consum d'ATP. El seu acoblament amb $\Delta\mu$ es fa a través d'un escalar, Λ , mentre que el seu acoblament amb el camp molecular es dona a través d'un vector, que ha de ser proporcional al vector director a causa de la simetria polar del sistema. Com que tant $\Delta\mu$ com $\vec{h}$ tenen paritat sota inversió temporal positiva, el seu acoblament serà amb la part dissipativa de r . Per la seva banda, l'acoblament amb el tensor de ritme de deformació $\vec{e}$ es donarà amb la part reactiva de r també a causa de la paritat sota inversió temporal. El coeficient d'Onsager ha de ser de segon ordre tensorial:

$$r_r = \vec{P} : \vec{e}. \quad (3.30)$$

La simetria polar del gel i les relacions de reciprocitat d'Onsager fan que aquest tensor hagi de tenir la forma

$$\vec{P} = \zeta\hat{n}\hat{n} + \bar{\zeta}\vec{1}. \quad (3.31)$$

Ajuntant tota aquesta informació arribem a

$$r_d = \Lambda \Delta \mu + \lambda \hat{n} \cdot \vec{h}, \quad (3.32)$$

$$r_r = \zeta \hat{n} \hat{n} : \vec{e} + \bar{\zeta} e_{ii}. \quad (3.33)$$

3.3.7 Equacions constitutives dinàmiques d'un gel viscoelàstic polar actiu

En aquest darrer apartat de la secció fem un recull dels resultats obtinguts. Així doncs, es presenten les equacions constitutives dinàmiques dels gels viscoelàstics polars actius que, juntament amb les lleis de conservació presentades a la secció 3.2, completen la descripció hidrodinàmica d'aquests fluids complexos tan peculiars. Combinant els resultats dels apartats anteriors arribem a les següents equacions:

$$2\eta \vec{e} = \left(1 + \tau \frac{D}{Dt}\right) \left(\vec{\pi}_s + \zeta \Delta \mu \hat{n} \hat{n} + \bar{\zeta} \Delta \mu \vec{1}\right) - \frac{\nu}{2} (\hat{n} \vec{h} + \vec{h} \hat{n}) - \bar{\nu} (\hat{n} \cdot \vec{h}) \vec{1}, \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} & \left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \frac{D\hat{n}}{Dt} = \\ & = \left(1 - \tau^2 \frac{D^2}{Dt^2}\right) \left(\frac{\vec{h}}{\gamma} + \lambda \hat{n} \Delta \mu\right) - \left(1 - \tau \frac{D}{Dt}\right) (\nu \hat{n} \cdot \vec{e} + \bar{\nu} \hat{n} e_{ii}), \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$r = \Lambda \Delta \mu + \lambda \hat{n} \cdot \vec{h} + \zeta \hat{n} \hat{n} : \vec{e} + \bar{\zeta} e_{ii}. \quad (3.36)$$

Cal destacar que aquestes relacions constitutives són independents de les equacions de continuïtat que haguem utilitzat. Així doncs, les relacions constitutives que hem trobat corresponen a qualsevol gel polar actiu, independentment de quina sigui la font de l'activitat del gel. En canvi, per escriure les equacions de continuïtat sí que hem hagut d'especificar que l'origen de l'activitat es trobava en l'acció dels motors moleculars, per la concentració dels quals hem formulat les corresponents lleis de conservació en forma d'equacions de continuïtat.

3.4 Limitacions de la teoria

En aquesta secció posem de manifest i discutim les principals limitacions de la teoria hidrodinàmica dels gels polars actius que acabem de completar.

3.4.1 Nivell hidrodinàmic i lineal de la descripció

Un aspecte de la nostra teoria que ja hem destacat anteriorment és que es tracta d'una descripció a nivell hidrodinàmic, de manera que tota la dinàmica microscòpica del sistema queda capturada en un conjunt de paràmetres macroscòpics. Això fa que no puguem accedir amb la nostra teoria a la descripció dels gels polars actius en escales de temps o de longitud massa petites, malgrat que això no acostuma a suposar cap problema a la pràctica.

En canvi, el que sí que suposa una important limitació de la nostra teoria és la linealitat de les relacions constitutives. Quedar-nos a nivell lineal ens ha permès utilitzar la termodinàmica dels processos irreversibles per desenvolupar les relacions

constitutives d'una forma sistemàtica. Fixades les simetries del sistema, les relacions constitutives queden totalment fixades a nivell lineal amb l'única llibertat del model reològic. Aquí ens hem decantat pel model de Maxwell convectiu amb un únic mode de relaxació. Un aspecte que podríem haver inclòs en la descripció lineal del sistema i que no hi hem inclòs per motius de simplicitat és la quiralitat dels filaments d'actina.

Ara bé, la descripció lineal sistemàtica que hem fet només és vàlida per règims propers a l'equilibri termodinàmic ($\Delta\mu \ll k_B T$), i els sistemes biològics es troben molt sovint en règims molt allunyats de l'equilibri ($\Delta\mu \gg k_B T$). Això, doncs, sí que suposa un fort inconvenient per la nostra teoria. Per solventar-lo podríem estendre l'expansió a nivell quadràtic, procés que es podria fer de forma sistemàtica. Tanmateix, el nombre de paràmetres que necessitaríem en aquesta teoria la convertirien en totalment impracticable. Així doncs, el tractament més sensat sembla ser la introducció de la no linealitat en aquells punts on els experiments indiquin que la descripció lineal és insuficient. Aquest procediment, malgrat no ser sistemàtic, sembla ser l'únic possible a la pràctica.

3.4.2 Model reològic

Una segona limitació de la nostra teoria dels gels polars actius és el model reològic que utilitzem. El model reològic és l'única llibertat que tenim en construir la teoria hidrodinàmica lineal un cop fixem les simetries del sistema. Aquí ens hem decantat pel model de Maxwell convectiu amb un únic mode de relaxació viscoelàstica, caracteritzat pel temps de relaxació exponencial τ . Tanmateix, els experiments microreològics duts a terme en cèl·lules indiquen que la viscoelasticitat del citoesquelet no es pot descriure per mitjà d'un únic temps de relaxació⁵. Enlloc d'això, cal una distribució de temps de relaxació amb forma de llei de potències, que es pot introduir a través del model de Maxwell multimodal (1.13). Novament, aquí ens hem limitat al model de Maxwell unimodal per motius de simplicitat.

3.4.3 Efectes de permeació

Un altre aspecte que caldria incloure per millorar la teoria que hem desenvolupat en aquest treball és la permeació, és a dir, el fet que el gel d'actina que hem descrit es troba en el si d'un altre fluid cel·lular, el citosol. Aquí hem negligit la permeació suposant que no hi havia moviment relatiu entre aquests dos fluids, però aquest moviment pot existir i pot ser una font important de dissipació viscosa que aquí no hem contemplat⁶.

3.4.4 Soroll actiu i passiu

Tampoc hem estudiat les fluctuacions de les quantitats que descriu la teoria hidrodinàmica que hem construït. En la matèria activa hi ha, de fet, dos tipus de soroll que causen les fluctuacions: el d'origen tèrmic, ja present en el règim d'equilibri, i el d'origen no tèrmic, degut als processos estocàstics que mantenen el sistema fora de l'equilibri.

⁵Veure els resultats experimentals a [1] i un resum a [12].

⁶La teoria que inclou la permeació es pot trobar a [13], on també s'inclou la quiralitat dels filaments d'actina, o a [6].

Al voltant de l'equilibri, les fluctuacions tèrmiques es poden relacionar amb la resposta lineal del sistema a les forces generalitzades que hi actuen per mitjà del teorema de fluctuació-dissipació. Així doncs, en aquest règim podem descriure els efectes del soroll tèrmic (o passiu) partint de les equacions de la hidrodinàmica lineal que hem desenvolupat. Les conseqüències que se n'obtenen són canvis en els valors efectius de la viscositat i el mòdul elàstic del gel. Més lluny de l'equilibri, ens els règims d'activitat dels materials biològics, el teorema de fluctuació-dissipació pot no complir-se i, de fet, es viola⁷.

Ara bé, a la cèl·lula hi ha un altre tipus de soroll d'origen no tèrmic, anomenat soroll actiu. L'estocasticitat dels processos de polimerització de l'actina o del funcionament dels motors moleculars, entre d'altres, en són la font. L'estudi del soroll actiu és un gran repte a causa de la manca de procediments sistemàtics pel seu tractament.

3.5 Flux espontani

En aquesta última secció il·lustrem el moviment espontani dels gels polars actius. Veurem l'aparició d'una transició de fase fora de l'equilibri en una pel·lícula prima de gel polar actiu que fa que, a partir d'un cert gruix de la pel·lícula de gel, aquest es posi en moviment de forma espontània⁸. Aquest moviment espontani s'aconsegueix sense l'aplicació de cap camp extern i és únicament degut a l'activitat del gel.

3.5.1 Solució estàtica

Considerem, doncs, una pel·lícula molt prima de gel polar actiu adherida inferiorment a un substrat i amb la superfície superior lliure. Estudiem l'estat estacionari d'aquest sistema per mitjà de les equacions hidrodinàmiques desenvolupades a les seccions anteriors. Considerarem el comportament del fluid a temps molt majors que el de relaxació viscoelàstica, $t \gg \tau$, de manera que les equacions constitutives es reduiran a

$$2\eta\vec{e} = \vec{\pi} + \frac{1}{2}(\hat{n}\vec{h} - \vec{h}\hat{n}) + \zeta\Delta\mu\hat{n}\hat{n} + \bar{\zeta}\Delta\mu\vec{1} - \frac{\nu}{2}(\hat{n}\vec{h} + \vec{h}\hat{n}) - \bar{\nu}(\hat{n} \cdot \vec{h})\vec{1}, \quad (3.37)$$

$$\frac{D\hat{n}}{Dt} = \frac{\vec{h}}{\gamma} + \lambda\hat{n}\Delta\mu - \nu\hat{n} \cdot \vec{e} - \bar{\nu}\hat{n}e_{ii}. \quad (3.38)$$

A l'equació del tensor d'esforços hem utilitzat la forma de la part antisimètrica introduïda a (2.137) per tal d'escriure'n la part simètrica en funció del tensor complet $\vec{\pi}$. L'equació de balanç del moment lineal, per la seva banda, queda

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\pi} = \vec{0}. \quad (3.39)$$

En primer lloc hem de particularitzar aquestes equacions per la geometria que té el nostre problema (veure figura 3.6). Considerarem que la pel·lícula de gel es troba sobre el pla xy i s'alça en la direcció $\hat{z}$. Assumirem que les condicions de contorn per la velocitat són d'adhesió i pel director són d'ancoratge fort. Llavors,

⁷Veure [3].

⁸Es poden veure altres exemples de flux espontani en gels polars actius a [26] i a [12].

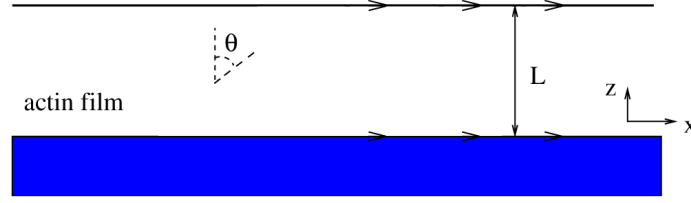


Figura 3.6: Pel·lícula prima de gel d'actina. S'hi mostren les variables geomètriques del problema i l'ancoratge fort del director a les superfícies. Imatge extreta de [12].

escollirem l'eix $\hat{x}$ en la direcció principal marcada per l'ancoratge fort del director. Així, l'absència de forces o fluxos en la direcció $\hat{y}$ permet reduir el problema a una geometria bidimensional descrita per les coordenades x i z . El fet que la pel·lícula de gel sigui molt prima en la direcció $\hat{z}$, així com el fet que el flux sigui viscos indiquen que

$$\vec{v} = v_x(x, z) \hat{x}. \quad (3.40)$$

La incompressibilitat del flux, a més, porta a

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \implies \vec{v} = v_x(z) \hat{x}. \quad (3.41)$$

Això, al seu torn, fa que les úniques components no nul·les del tensor del ritme de deformació siguin

$$e_{xz} = e_{zx} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial z} \equiv e. \quad (3.42)$$

A continuació introduïm l'angle polar θ de manera que

$$\hat{n} = \hat{n}(z) = (\sin \theta(z), 0, \cos \theta(z)). \quad (3.43)$$

Llavors, l'equació (3.37) queda

$$2\eta e = \pi_{xz} + \frac{1}{2} (h_z \sin \theta - h_x \cos \theta) + \zeta \Delta \mu \sin \theta \cos \theta - \frac{\nu}{2} (h_z \sin \theta + h_x \cos \theta), \quad (3.44)$$

$$2\eta e = \pi_{zx} + \frac{1}{2} (h_x \cos \theta - h_z \sin \theta) + \zeta \Delta \mu \cos \theta \sin \theta - \frac{\nu}{2} (h_x \cos \theta + h_z \sin \theta). \quad (3.45)$$

Tot seguit descomposem el camp molecular segons les seves components paral·leles i perpendiculars al director:

$$\vec{h} = (h_{\parallel} \sin \theta + h_{\perp} \cos \theta, 0, h_{\parallel} \cos \theta - h_{\perp} \sin \theta), \quad (3.46)$$

on hem utilitzat el canvi de coordenades donat per

$$\hat{x} = \hat{n} \sin \theta + \hat{t} \cos \theta, \quad \hat{z} = \hat{n} \cos \theta - \hat{t} \sin \theta; \quad \hat{n} \cdot \hat{t} = 0. \quad (3.47)$$

Llavors, sumant i restant les dues equacions anteriors i utilitzant identitats trigonomètriques arribem a

$$2\eta e = \frac{\pi_{xz} + \pi_{zx}}{2} + \frac{\zeta \Delta \mu}{2} \sin(2\theta) - \frac{\nu}{2} (h_{\parallel} \sin(2\theta) + h_{\perp} \cos(2\theta)), \quad (3.48)$$

$$\pi_{xz} - \pi_{zx} = h_{\perp}. \quad (3.49)$$

Per l'equació del director, tenint en compte que a l'estat estacionari tenim

$$\frac{D\hat{n}}{Dt} = -e\hat{t}, \quad (3.50)$$

obtenim

$$\frac{h_{\parallel}}{\gamma} + \lambda\Delta\mu = e\nu \sin(2\theta), \quad (3.51)$$

$$\frac{h_{\perp}}{\gamma} = e(\nu \cos(2\theta) - 1). \quad (3.52)$$

Ara pretenem combinar aquestes equacions per trobar una única equació diferencial per l'angle polar $\theta(z)$, eliminant qualsevol dependència de la velocitat a través del seu gradient e . Comencem per adonar-nos que l'equació de balanç del moment lineal ens indica que

$$\frac{\partial\pi_{xz}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial\pi_{zx}}{\partial z} = 0. \quad (3.53)$$

Com que sabem que l'esforç tangencial a la superfície lliure $z = L$ s'anul·la, tenim

$$\pi_{xz}(x, z = L) = \pi_{zx}(x, z = L) = 0 \quad (3.54)$$

que, combinat amb la segona equació de (3.53), ens dona

$$\pi_{zx}(x, z) = 0. \quad (3.55)$$

Així doncs, la component π_{zx} s'anul·la arreu. Llavors, podem combinar les equacions (3.48) i (3.49) per obtenir

$$h_{\perp} = 4\eta e - \zeta\Delta\mu \sin(2\theta) + \nu(h_{\parallel} \sin(2\theta) + h_{\perp} \cos(2\theta)). \quad (3.56)$$

A continuació hi substituïm l'equació (3.51) per eliminar $h_{\parallel}$, i posteriorment utilitzem l'equació (3.52) per eliminar la dependència de e . Procedint d'aquesta forma arribem a

$$h_{\perp} = \frac{\tilde{\zeta}\Delta\mu \sin(2\theta)(\nu \cos(2\theta) - 1)}{4\frac{\eta}{\gamma} + \nu^2 - 2\nu \cos(2\theta) + 1}; \quad \tilde{\zeta} \equiv \zeta + \nu\lambda\gamma. \quad (3.57)$$

Ara, doncs, només ens queda calcular la component transversal del camp molecular $h_{\perp}$. Això ho podrem fer directament a través de la seva definició:

$$\vec{h}(\vec{r}) \equiv -\frac{\delta\mathcal{F}'_d[\hat{n}(\vec{r})]}{\delta\hat{n}(\vec{r})} = -\frac{\partial\mathcal{F}'_d}{\partial\hat{n}} + \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial\mathcal{F}'_d}{\partial\vec{\nabla}\hat{n}}. \quad (3.58)$$

En primer lloc haurem d'especificar la forma de l'energia lliure elàstica per la nostra geometria. Segons els resultats de la secció 2.2, per una fase nemàtica polar tenim

$$\mathcal{F}'_d = \int_V F'_d dV = \int_V \left(F_d - \frac{1}{2} h_{\parallel}^{eq} \hat{n}^2 \right) dV; \quad (3.59)$$

$$F_d = D_1 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} + \frac{k_1}{2} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{k_2}{2} (\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n}))^2 + \frac{k_3}{2} (\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}))^2. \quad (3.60)$$

En una geometria bidimensional, però, el terme de torsió s'anul·la, ja que el director i el seu rotacional són perpendiculars. Utilitzant el teorema de Gauss, el terme lineal es pot escriure com un terme de superfície. En condicions d'ancoratge feble aquest terme podria ser dominant, però si considerem les condicions d'ancoratge fort que hem utilitzat en tot moment, aquest terme tampoc tindrà cap contribució, ja que el director a la paret vindrà fixat per condicions externes. Finalment, per motius de simplicitat, prendrem $k_1 = k_3 \equiv k$. Llavors, l'energia lliure elàstica queda reduïda a

$$\mathcal{F}'_d = \int_V \left(\frac{k}{2} \left((\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + (\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n}))^2 \right) - \frac{1}{2} h_{\parallel}^{eq} \hat{n}^2 \right) dV. \quad (3.61)$$

Utilitzant ara que el director només depèn de la coordenada z arribem a

$$\mathcal{F}'_d = \int_V \left(\frac{k}{2} \left(\left(\frac{dn_z}{dz} \right)^2 + \left(\frac{dn_x}{dz} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} h_{\parallel}^{eq} (n_x^2 + n_z^2) \right) dV. \quad (3.62)$$

Llavors, el camp molecular esdevé

$$h_x = h_{\parallel}^{eq} n_x + k \frac{d^2 n_x}{dz^2} = h_{\parallel}^{eq} n_x + k \frac{d^2 \theta}{dz^2} n_z - k \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 n_x, \quad (3.63)$$

$$h_z = h_{\parallel}^{eq} n_z + k \frac{d^2 n_z}{dz^2} = h_{\parallel}^{eq} n_z - k \frac{d^2 \theta}{dz^2} n_x - k \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 n_z. \quad (3.64)$$

Sabent que

$$\begin{aligned} \vec{h} &= (h_{\parallel} \sin \theta + h_{\perp} \cos \theta, 0, h_{\parallel} \cos \theta - h_{\perp} \sin \theta) = \\ &= (h_{\parallel} n_x + h_{\perp} n_z, 0, h_{\parallel} n_z - h_{\perp} n_x), \end{aligned} \quad (3.65)$$

podem identificar

$$h_{\parallel} = h_{\parallel}^{eq} - k \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2, \quad h_{\perp} = k \frac{d^2 \theta}{dz^2}. \quad (3.66)$$

Aquest resultat ens porta, llavors, a l'equació diferencial desitjada:

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = \frac{\tilde{\zeta} \Delta \mu \sin(2\theta) (\nu \cos(2\theta) - 1)}{k \left(4 \frac{\eta}{\gamma} + \nu^2 - 2\nu \cos(2\theta) + 1 \right)}. \quad (3.67)$$

Solucionem ara aquesta equació. Les condicions d'ancoratge fort a cadascuna de les superfícies de la pel·lícula de gel s'expressen segons

$$\theta(z=0) = \theta(z=L) = \frac{\pi}{2}. \quad (3.68)$$

Utilitzant l'equació (3.57), aquestes condicions es tradueixen en les corresponents per la component perpendicular del camp molecular a les superfícies:

$$h_{\perp}(z=0) = h_{\perp}(z=L) = 0. \quad (3.69)$$

L'equació (3.52), llavors, ens permet determinar el gradient de velocitat:

$$e = \frac{1}{2} \frac{dv_x}{dz} = \frac{h_{\perp}}{\gamma (\nu \cos(2\theta) - 1)}. \quad (3.70)$$

A través seu i amb la condició d'adhesió al substrat

$$v_x(z=0) = 0, \quad (3.71)$$

veiem que la velocitat ha de ser nul·la arreu, $v_x(z) = 0$. Això també fa que $h_\perp(z) = 0$, de manera que la direcció del director també queda fixada a tota la pel·lícula de gel al valor $\theta(z) = \pi/2$.

3.5.2 Inestabilitat hidroactiva. Transició dinàmica de Frederiks

A continuació estudiarem l'estabilitat a nivell lineal de la solució estàtica que acabem de trobar. Per això considerem que el director no té una direcció exactament fixada sinó que fluctua lleugerament al voltant de la posició d'equilibri:

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \epsilon; \quad |\epsilon| \ll \frac{\pi}{2}. \quad (3.72)$$

Llavors, a nivell lineal en la pertorbació ϵ , l'equació (3.67) queda

$$\frac{d^2\epsilon}{dz^2} = \frac{2\tilde{\zeta}\Delta\mu(1+\nu)\epsilon}{k\left(4\frac{\eta}{\gamma} + (\nu+1)^2\right)} \equiv \frac{\epsilon}{g^2}. \quad (3.73)$$

Totes les constants involucrades en la definició de g^2 són positives a excepció de la constant d'acoblament efectiva entre l'activitat del gel i l'esforç, $\tilde{\zeta}$, que pot ser tant positiva com negativa. La situació $\tilde{\zeta} > 0$ correspon a la generació d'esforços de dilatació per part dels motors moleculars del gel actiu, és a dir, per part de la força $\Delta\mu$. La situació contrària, $\tilde{\zeta} < 0$, correspon a la generació d'esforços actius de contracció.

Solucionem ara l'equació diferencial per la pertorbació ϵ en ambdós casos. Proposem solucions del tipus

$$\epsilon(z) \sim e^{sz} \implies s = \pm \frac{1}{g}. \quad (3.74)$$

Si els esforços actius són dilàtils, g és real, de manera que la solució es pot escriure com

$$\epsilon_d(z) = A_d e^{z/g} + B_d e^{-z/g}, \quad (3.75)$$

on hem inclòs el subíndex d per remarcar que ens trobem en el cas d'esforços actius dilàtils. A_d i B_d són dues constants que determinarem a partir de les condicions de contorn:

$$\epsilon(z=0) = \epsilon(z=L) = 0 \implies A_d = B_d = 0 \implies \epsilon_d(z) = 0. \quad (3.76)$$

Així doncs, en el cas d'esforços actius dilàtils, la solució estàtica és estable respecte les fluctuacions del director.

Considerem ara el cas dels esforços actius contràctils. En aquesta ocasió g és imaginari, i la solució s'escriu

$$\epsilon_c(z) = A_c \sin\left(\frac{z}{a}\right) + B_d \cos\left(\frac{z}{a}\right); \quad g \equiv ia, \quad (3.77)$$

on, de nou, hem introduït el subíndex c per indicar que els esforços actius són contràctils. Aplicant altre cop les condicions de contorn obtenim

$$\epsilon(z=0) = \epsilon(z=L) = 0 \implies B_c = 0, \quad A_c \sin\left(\frac{L}{a}\right) = 0. \quad (3.78)$$

Per complir la darrera condició de contorn tenim dues opcions:

$$a = \frac{L}{m\pi}; \quad m \in \mathbb{N}, \quad A_c \neq 0 \quad (3.79)$$

o bé $A_c = 0$. En aquest últim cas, la solució estàtica és estable. Analitzem, doncs, el cas que permet $\epsilon_c \neq 0$, és a dir, l'aparició d'una inestabilitat hidrodinàmica d'origen actiu o inestabilitat hidroactiva. Aquesta inestabilitat, però, només pot existir per valors de a inferiors al seu valor màxim, que anomenarem a_c :

$$a < a_c \equiv \frac{L}{\pi}. \quad (3.80)$$

Això és equivalent a dir que, suposant que el gruix del gel està fixat, per tal que es produeixi la inestabilitat hidroactiva cal que l'activitat del gel sigui major que una certa activitat crítica $\Delta\mu_c$:

$$\Delta\mu > \Delta\mu_c \equiv -\frac{\pi^2 k \left(4\frac{\eta}{\gamma} + (\nu+1)^2\right)}{2\tilde{\zeta} L^2 (\nu+1)}. \quad (3.81)$$

Una última manera equivalent d'interpretar la condició d'inestabilitat és que, si l'activitat del material està fixada, el gruix de la pel·lícula de gel sigui major que un cert gruix crític L_c donat per

$$L > L_c \equiv \pi a = \pi \sqrt{-\frac{k \left(4\frac{\eta}{\gamma} + (\nu+1)^2\right)}{2\tilde{\zeta} \Delta\mu (\nu+1)}}. \quad (3.82)$$

En definitiva, el que cal és que l'esforç actiu contràctil generat a la pel·lícula de gel sigui prou gran com per desestabilitzar el flux i ser capaç de generar un flux espontani. Tenim dues formes d'aconseguir l'esforç actiu llindar: o bé augmentar l'activitat de la conversió energètica dels motors moleculars o bé augmentar el nombre de motors moleculars a base de fer més gruixuda la pel·lícula de gel.

Aquesta inestabilitat és similar a l'anomenada transició de Frederiks en els cristalls líquids. Allà és un camp magnètic extern el que provoca una pertorbació del director. Aquí, però, l'efecte és dinàmic. Tal com veurem a continuació, els esforços actius provoquen una transició de fase entre l'estat estàtic i un estat amb velocitat no nul·la.

Un cop s'ha desenvolupat la inestabilitat hidroactiva, per règims propers al crític, hem vist que la pertorbació esdevé

$$\epsilon_c(z) = A_c \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right), \quad (3.83)$$

on hem seleccionat únicament el mode crític $m = 1$. Cal destacar que el signe de A_c no està determinat, de manera que la pertorbació pot apuntar cap a qualsevol

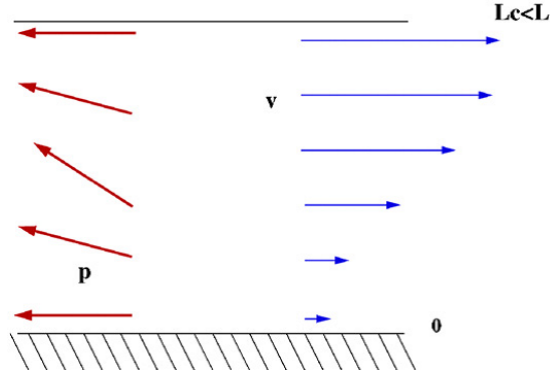


Figura 3.7: Inestabilitat hidrodinàmica que induïx un flux espontani en el gel polar actiu. En una làmina de gel de gruix L major que el gruix crític L_c , les fluctuacions i els esforços contràctils desestabilitzen la solució homogènia del director $\hat{n}$ i la solució estàtica del flux i induïxen oscil·lacions del director (en vermell) i un flux espontani descrit per la velocitat no nul·la $\vec{v}$ (en blau). La velocitat apunta cap a la dreta perquè el director s'ha vinclat lleugerament cap amunt. Imatge extreta de [12].

dels dos sentits malgrat la polaritat del gel. Així doncs, tindrem un trencament espontani de la simetria. La velocitat, per la seva banda, vindrà donada per

$$v_x(z) = \frac{\tilde{\zeta} L \Delta \mu}{\pi \left(\eta + \frac{\gamma}{4} (\nu + 1)^2 \right)} A_c \left(\cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) - 1 \right), \quad (3.84)$$

que s'obté d'integrar el gradient de velocitat

$$\frac{dv_x}{dz} = \frac{\tilde{\zeta} \Delta \mu}{\eta + \frac{\gamma}{4} (\nu + 1)^2} A_c \sin \left(\frac{\pi z}{L} \right) \quad (3.85)$$

amb la condició de contorn d'adhesió al substrat, $v_x(z=0) = 0$. Veiem, doncs, que la velocitat pot dirigir-se cap a qualsevol d'ambdós sentits. El sentit que acabi prenent vindrà dictat pel sentit cap al qual s'hagi vinclat el director (veure figura 3.7). A més, el sentit de la velocitat és el mateix a qualsevol alçada z , de manera que el flux que s'estableix transporta un cabal net donat per

$$Q = \int_0^L v_x(z) dz = - \frac{\tilde{\zeta} L^2 \Delta \mu A_c}{\pi \left(\eta + \frac{\gamma}{4} (\nu + 1)^2 \right)}. \quad (3.86)$$

Les mesures experimentals d'esforços cel·lulars indiquen que aquests són contràctils, de manera que la transició dinàmica descrita en aquest apartat no és merament una digressió teòrica sinó que podria estar estretament relacionada amb el mecanisme motriu de les cèl·lules eucariotes. En particular, podria explicar el moviment dels anomenats lamel·lipodis (veure figura 3.8).

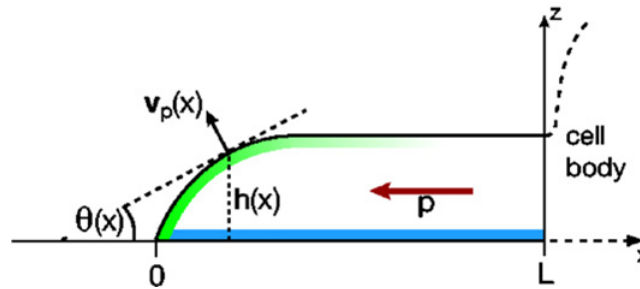


Figura 3.8: Lamel·lipodi d'una cèl·lula. Aquestes estructures desenvolupades per les cèl·lules per moure's i explorar el seu entorn podrien utilitzar un mecanisme semblant al de la transició dinàmica de Frederiks per avançar. Imatge extreta de [12].

Bibliografia

- [1] BALLAND, Martial; DESPRAT, Nicolas; ICARD, Delphine; FÉREOL, Sophie; ASNACIOS, Atef; BROWAEYS, Julien; HÉNON, Sylvie; GALLET, François. *Power laws in microrheology experiments on living cells: comparative analysis and modeling*. Physical Review E, 74 (021911), 2006
- [2] BARRAT, Jean-Louis; HANSEN, Jean-Pierre. *Basic concepts for simple and complex liquids*. Cambridge University Press, 2003
- [3] BASU, Abhik; JOANNY, Jean-François; JÜLICHER, Frank; PROST, Jacques. *Thermal and non-thermal fluctuations in active polar gels*. The European Physical Journal E, 27:149–160, 2008
- [4] BLINOV, Lev M. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer, 2011
- [5] BRAY, Dennis. *Cell movements. From molecules to motility*. Garland Publishing, 2001
- [6] CALLAN-JONES, Andrew C.; JÜLICHER, Frank. *Hydrodynamics of active permeating gels*. New Journal of Physics, 13 (093027), 2011
- [7] DE GENNES, Pierre-Gilles; PROST, Jacques. *The physics of liquid crystals*. Oxford University Press, 1993
- [8] FABER, Tom E. *Fluid dynamics for physicists*. Cambridge University Press, 1995
- [9] FENG, Duan; JIN, Guojun. *Introduction to condensed matter physics*, volum 1. World Scientific, 2005
- [10] HAMLEY, Ian W. *Introduction to soft matter. Synthetic and biological self-assembling materials*. John Wiley & Sons, 2007
- [11] ISRAELACHVILI, Jacob N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011
- [12] JÜLICHER, Frank; KRUSE, Karsten; PROST, Jacques; JOANNY, Jean-François. *Active behavior of the cytoskeleton*. Physics Reports, 449:3–28, 2007

- [13] JOANNY, Jean-François; JÜLICHER, Frank; KRUSE, Karsten; PROST, Jacques. *Hydrodynamic theory for multi-component active polar gels*. New Journal of Physics, 9 (422), 2007
- [14] JOANNY, Jean-François; PROST, Jacques. *Constructing tools for the description of cell dynamics*. Dins DUPLANTIER, Bertrand; RIVASSEAU, Vincent (editors), *Biological physics. Poincaré seminar 2009*, volum 60 de *Progress in mathematical physics*. Birkhäuser, 2011
- [15] JONES, Richard A.L. *Soft condensed matter*. Oxford University Press, 2002
- [16] KLEMAN, Maurice; LAVRENTOVICH, Oleg D. *Soft matter physics. An introduction*. Springer, 2003
- [17] KRUSE, Karsten; JOANNY, Jean-François; JÜLICHER, Frank; PROST, Jacques; SEKIMOTO, Ken. *Generic theory of active polar gels: a paradigm for cytoskeletal dynamics*. The European Physical Journal E, 16:5–16, 2005
- [18] LANDAU, Lev Davidovich; LIFSHITZ, Evgeny Mikhailovich. *Theory of elasticity*. Pergamon Press, 1970
- [19] LARSON, Ronald G. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, 1999
- [20] MENON, Gautam I. *Active matter*. Dins DESHPANDE, Abhijit P.; KRISHNAN, J. Murali; KUMAR, P.B. Sunil (editors), *Rheology of complex fluids*. Springer, 2010
- [21] PULLARKAT, Pramod A.; FERNÁNDEZ, Pablo A.; OTT, Albrecht. *Rheological properties of the eukaryotic cell cytoskeleton*. Physics Reports, 449:29–53, 2007
- [22] RAMASWAMY, Sriram. *The mechanics and statistics of active matter*. The Annual Review of Condensed Matter Physics, 1:323–345, 2010
- [23] SINGH, Shri. *Liquid crystals. Fundamentals*. World Scientific, 2002
- [24] STEPHEN, Michael J.; STRALEY, Joseph P. *Physics of liquid crystals*. Reviews of Modern Physics, 46 (4):617–704, 1974
- [25] STEWART, Iain W. *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals. A mathematical introduction*. Taylor & Francis, 2004
- [26] VOITURIEZ, Raphaël; JOANNY, Jean-François; PROST, Jacques. *Spontaneous flow transition in active polar gels*. Europhysics Letters, 70 (3):404–410, 2005
- [27] WARNER, Mark; TERENTJEV, Eugene M. *Liquid crystal elastomers*. Oxford University Press, 2007