

Introducción a la física de líquidos complejos

Rafael Delgado Buscalioni

UAM, Madrid

December 2010

Materia blanda (soft matter)

Materia compuesta por moléculas grandes (gran volumen excluido) en mezcla o en en disolución.

- Coloides
- Polímeros
- Cristales líquidos: moléculas *mesogénicas* (anfifilos, coloides no esféricos, polímeros dibloque...)
- Interfases, membranas.

Materia blanda (soft matter)

Escalas de interacción

- Longitud: $10^{-9}m < l < 10^{-6}m$, es decir, nm- μ m
- Energía: $\epsilon \sim k_B T$.

A temperatura ambiente $T = 300K$

$$k_B T = 0.025 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.6 \text{ kcal/mol}$$

- Energía de un **enlace covalente** $E \sim 80 k_B T$,
- Energía de un **enlace de hidrógeno** $E \sim 10 k_B T$.
- Energía **Van der Waals** $E \sim k_B T$ (es decir, del orden de la constante de Hamaker).

Propiedades de la materia blanda

- Deformable
- Fluctuante (fluctuaciones térmicas)
- Interacciones entrópicas
- Mesogénica: (Formación de estructuras y supraestructuras en escalas de micras)
- Viscoelástica

Propiedades de la materia blanda

Deformable Baja densidad de energía (μ)

Módulo de cizalla: $\mu \sim \epsilon/l^3$ (Pascal)

$$\frac{F}{L_x L_y} = \mu \frac{\Delta L_x}{L_z}$$

Material	$eV/\text{\AA}^3$	$k_B T/\text{\AA}^3$	-Pa-
Cristal atómico	10	[5 – 1000]	10^3 GPa
Plástico	10^{-5}	$[10^{-2} - 10^1]$	$[10 - 10^3]$ MPa
Cristal de coloides	10^{-11}	$[10^{-10} - 10^{-5}]$	$[10^{-2} - 10^3]$ Pa

Un **crystal** de coloides es **muy blando**.

Propiedades de la materia blanda

Deformable: La membrana celular

Modulo de doblado (bending) $\kappa \sim 20k_B T$

$$\kappa = \frac{1}{12} Y h^3$$

siendo Y [Pascal] el módulo de Young (deformación ante esfuerzo lineal)

¿Qué material permite construir una membrana flexible ($\kappa \sim 20k_B T$) de espesor molecular ($h \sim 10\text{nm}$) ?

- **Acero:** $Y \sim 100\text{GPa}$ lo que significaría, $h \sim 2\text{\AA}$ (la capa de acero se rompería).
- **Fosfolípidos** $Y \sim 8\text{ MPa}$ (como la goma polimérica) y $h \sim 5\text{nm}$ (objeto flexible)

Propiedades de la materia blanda

Fluctuaciones térmicas relevantes **Movimiento Browniano**
(aleatorio) generado por las colisiones con las moléculas del disolvente.

- Teorema de equipartición: $M\langle U^2 \rangle = k_B T$
- Velocidad *térmica*: $U_{th} \sim (k_B T / \rho l^3)$
- Tiempo en recorrer su propio tamaño:
 $\tau \sim l / U_{th} \sim (\rho l^5 / k_B T)^{1/2}$
- Usando $\rho \sim 10^3 \text{ kg/m}^3$
 - Bolita $l = 1 \text{ cm}$, $U_{th} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$; $\tau \sim 10^7 \text{ s}$
 - Coloide $l = 1 \mu\text{m}$, $U_{th} \sim 10^{-3} \text{ m/s}$; $\tau \sim 10^{-4} \text{ s}$

Propiedades de la materia blanda

Fuerzas de origen entrópico

- Generadas por una disminución de entropía $\Delta S < 0$ (perturbación del orden molecular del disolvente).
- Por tanto, aumento de energía libre Helmholtz $F = -TS$ (del orden de $k_B T$).
- La fuerza media es variación de F respecto alguna coordenada r (e.g. la distancia entre dos moléculas)

$$f = -\frac{\partial F}{\partial r} \sim T \frac{\Delta S}{l} < 0 \text{ (fuerza atractiva)}$$

- **Consecuencia:** Estas fuerzas de origen estadístico, dependen del estado termodinámico del sistema.
Modelos de **granulado** (*coarse grained models*).

Propiedades de la materia blanda

Posibles causas de disminución de entropía

- **Depleción.** El **volumen excluido** entre moléculas grandes (o debido a paredes) reduce el número de posibles configuraciones moleculares: Fuerza de **atractiva** entre coloides. (*Perturbation-Attraction theorem*)
- **Solvatación.** Fuerzas generadas por el cambio de estructura del disolvente en torno a las macromoléculas. Normalmente atractiva, salvo en disolventes polares (agua): fuerzas hidrófobas (repulsivas), hidrófilas (atractivas).
- **Muelle entrópico.** Tendencia de un polímero a volver a configuración más probable.

Propiedades de la materia blanda

Formación de mesofases

Auto-ensamblaje (*self-assembly*): formación de estructuras $O(\mu\text{m})$ y supra-estructuras $> O(\mu\text{m})$ de tamaño mucho mayor que el molecular $O(\text{nm})$

- Por fuerzas atractivas (o repulsivas): cristales coloidales, cristales líquidos,...
- Coexistencia de diversos tipos de interacción entre componentes (atractiva/repulsiva): fases de sistemas anfifílicos (e.g. membranas), copolímeros dibloque...

Propiedades de la materia blanda

Algunas consecuencias

- Abundancia de superficies, **fuerzas de tensión superficial**.
- Diversos tiempos de respuesta (o relajación al equilibrio): **viscoelasticidad**.
- **Fuerte respuesta** frente a pequeñas variaciones externas (disolvente, presión, temperatura, campo eléctrico): numerosas **aplicaciones tecnológicas**.
- **Universalidad**. **Leyes de escala** entre propiedades macro y micro: independencia de los detalles moleculares.

Coloides

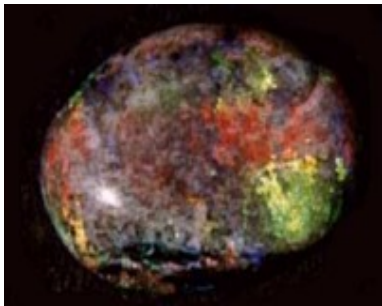
Sistemas compuesto por una fase dispersa en un medio continuo.

Fase continua	Fase dispersa		
	Gas	líquido	Sólido
↓			
Gas	No es posible	Aerosol líquido niebla, bruma	Aerosol sólido humo, polvo en suspensión
Líquido	Espuma	Emulsión leche, mayonesa, crema de manos, sangre	Sol pinturas, tinta china
Sólido	Espuma Sólida piedra Pómez, aerogeles	Gel gelatina, gomi- nola, queso	Sol sólido cristal de Rubí

Coloides (Sol)

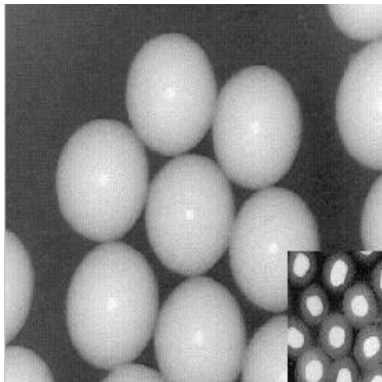
- Moléculas compactas de radio $10\text{nm}-\mu\text{m}$ en un disolvente líquido (de lo contrario en forma de polvo)
- Dan propiedades al fluido portador: color (tinta), propiedades químicas (absorción de moléculas, tampones para pH, granos de películas), estructurales -al secar- (cemento, pintura, cerámica).
- **Precipitados** (fuerzas atractivas): Fuerzas de depleción, fuerzas de van der Waals.
- **Suspensiones** (estabilización por fuerzas repulsivas): aspecto líquido (dispersión de luz por movimiento Browniano, efecto Tyndall).
 - Fuerzas electrostáticas (repulsivas): disminuyen rápidamente con la concentración de sal (apantallamiento por electrolitos).
 - fuerzas estéricas (cepillos polimericos en superficie).
- **Agregados** coloidales (atracción fuerte entre coloides).
Supraestructuras fractales, aumento de viscosidad en el fluido.

Coloides



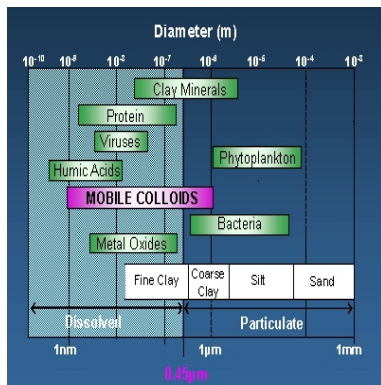
Rubí (sol sólido)

Coloides



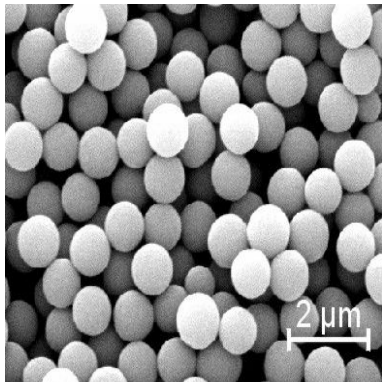
partículas coloidales (latex)

Coloides



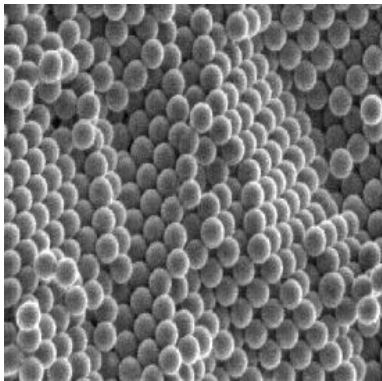
Rango de tamaños de las partículas coloidales.

Coloides



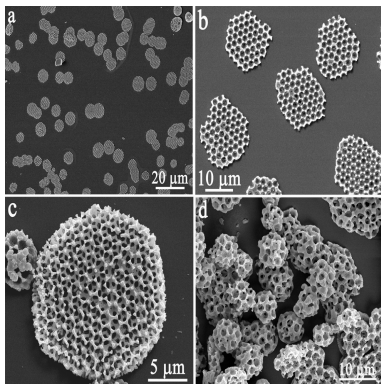
coloides, precipitado (glass)

Coloides



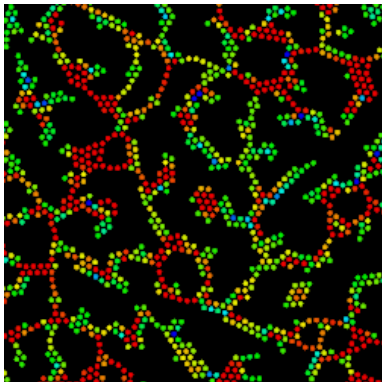
cristal coloidal

Coloides



agregados (ordenados)

Coloides



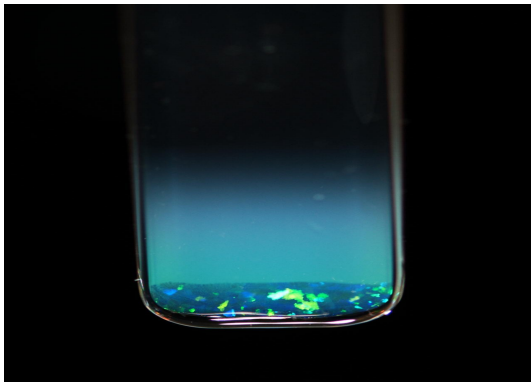
agregados (fractales)

Coloides



suspensiones, precipitados y cristal coloidal

Coloides



precipitados y suspensiones

Coloides



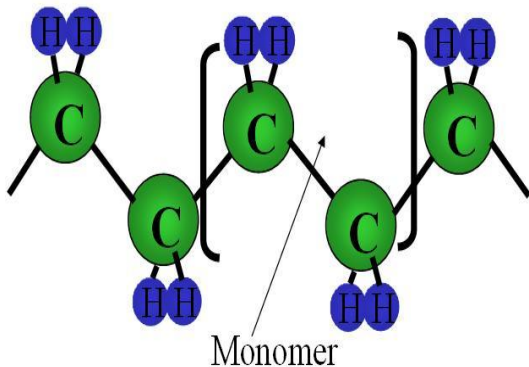
Efecto Tyndall en aerosol (dispersión luz).

Coloides



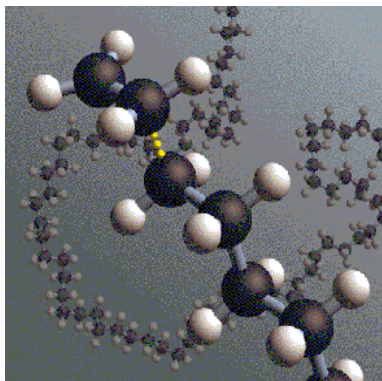
Efecto Tyndall en sol.

Polímeros



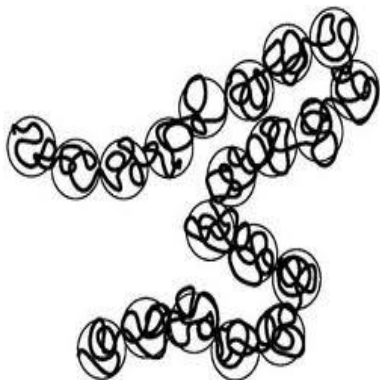
Moléculas construidas por la repetición de unidades (monómeros) formando enlaces covalentes (cadenas de base de carbono)

Polímeros



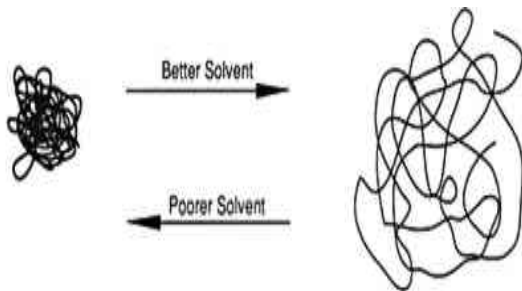
Cadenas flexibles siguiendo caminos aleatorios. Estructura fractal.

Polímeros



Estructura fractal: comportamiento similar a diferentes escalas:
“blobs”

Polímeros

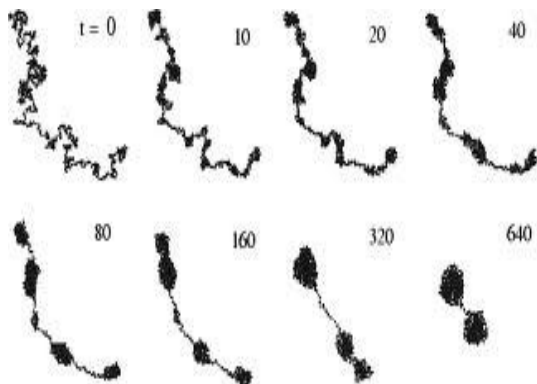


Contracted

Extended

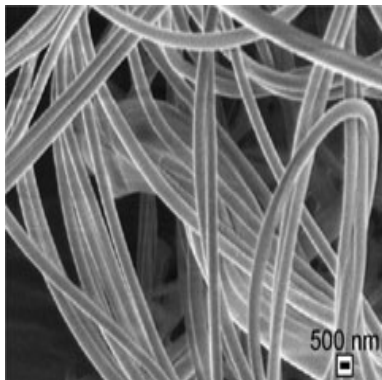
En **disolución** su estructura depende del tipo de disolvente (bueno, malo, ideal (theta)).

Polímeros



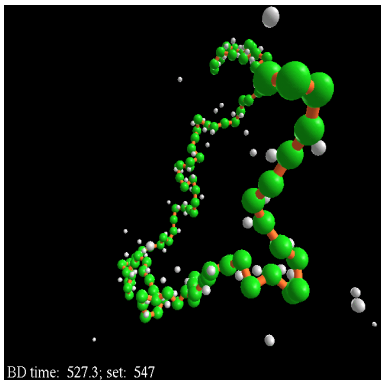
Estructura es extendida en buen disolvente, estructura globular en mal disolvente

Polímeros



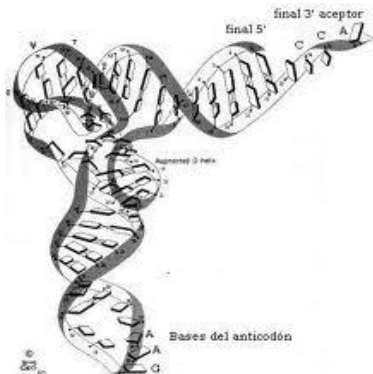
En mezclas poliméricas los polímeros pueden concentrarse hasta fracciones de volumen de orden unidad. E.g. caucho, gomas.

Polímeros



Polielectrolitos: estructura extendida por la repulsión electrostática entre sus partes.

Polímeros



Polielectrolitos: en presencia de iones (sal), el **apantallamiento eléctrico** genera cambios drásticos (apertura/plegamiento). El ADN es un polielectrolito.

Polímeros

La flexibilidad de la cadena

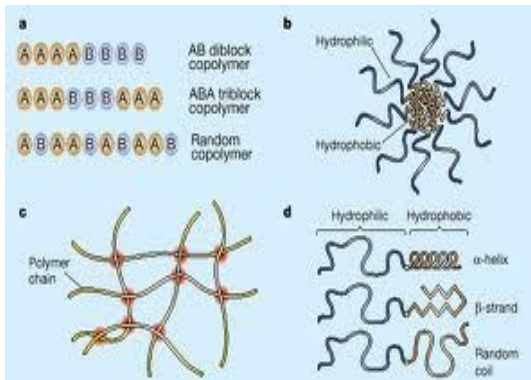
- es una fuente de entropía: almacén de trabajo y energía, en el tiempo
- Comportamiento viscoelástico (elástico a tiempos cortos, viscoso a tiempos largos)
- Respuestas grandes frente a pequeñas perturbaciones: tensión normal en movimiento (efecto Weissenberg), estabilización de coloides, reducción de viscosidad en flujos turbulentos
- Enorme cantidad de aplicaciones industriales (la era del plástico).

Moléculas mesogénicas

Pueden ordenarse colectivamente formando fases, estructuras y supraestructuras a nivel mesoscópico y superior ($> \mu\text{m}$). Las principales moléculas mesogénicas son:

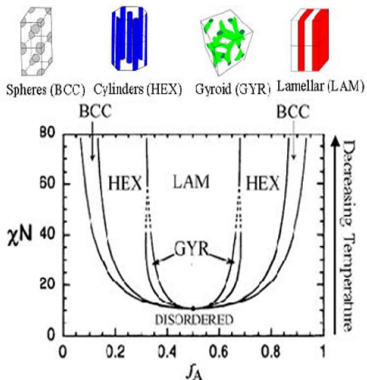
- Anfifílicos (surfactantes).
- Copolímeros dibloque (o tribloque)
- Coloides no esféricos (cilindros, planos...)

Copolímeros



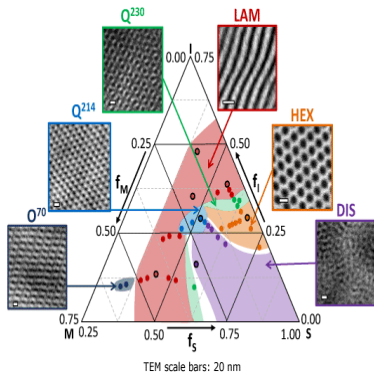
Polímeros sintetizados por combinación de dos o más tipos de cadenas con distinto tipo de afinidad.

Copolímeros



Las fases de ordenación de los copolímeros dibloque dependen del parámetro de Flory (interacción entre partes de la cadena) y del tamaño relativo de las partes

Copolímeros



El número y complejidad de las supraestructuras crece en copolímeros tribloques: diversos tipos de materiales

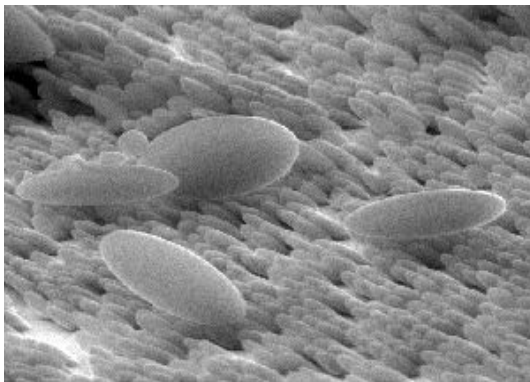
Copolímeros

Copolímeros



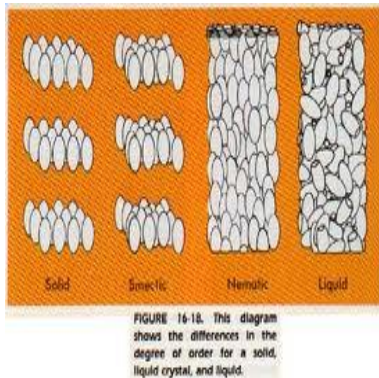
Materiales con muy diversos tipos de aplicaciones. En la figura una investigación para sintetizar un material que emule las propiedades de adhesión de la salamandra, usando copolímero en fase hexagonal

Cristales líquidos



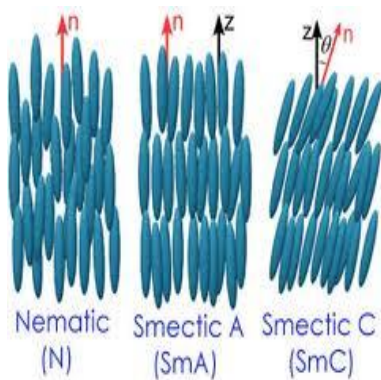
Coloides en forma de elipsoidal por microscopía electrónica.

Cristales líquidos



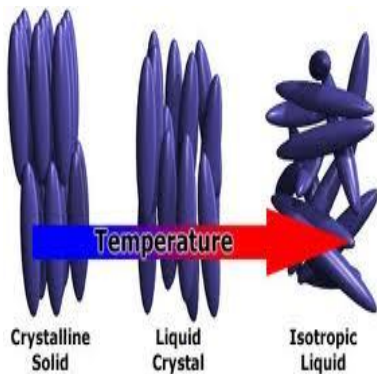
Pueden estar en fase desordenada (líquido) o en fase cristalina (sólida), pero también en una fase intermedia denominada **cristal líquido**, con propiedades muy interesantes.

Cristales líquidos



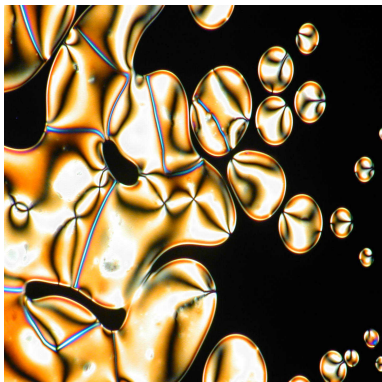
Diversas fases de cristal líquido. \mathbf{n} es el vector director.

Cristales líquidos



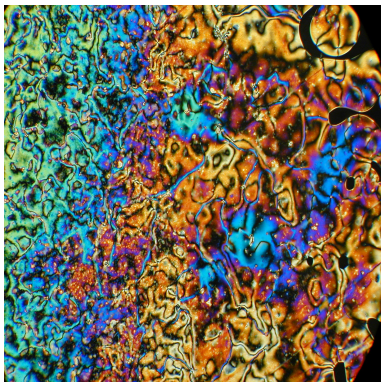
Las fases de CL dependen de la temperatura.

Cristales líquidos



En una muestra macroscópica, las diversas fases se presentan en general repartidas en dominios, pudiéndose ver mediante el paso de luz polarizada.

Cristales líquidos



Las diferentes regiones se denominan dominios.