



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“DINAMICA DE UN SISTEMA DE PARTICULAS BIDIMENSIONAL”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A
PEDRO MC CUMBER CHAPA



DIRECTOR DE TESIS Dr. ALIPIO G. CALLES MARTINEZ



MÉXICO; D. F .

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"DINAMICA DE UN SISTEMA DE PARTICULAS BIDIMENSIONAL"

realizado por McCUMBER CHAPA PEDRO

con número de cuenta 7115020-0 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario

DR. ROSALIO FERNANDO RODRIGUEZ ZEPEDA

Propietario

DR. DANIEL FINOTELLO

Suplente

M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

Suplente

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

Consejo Departamental de Física


DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura


FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dedico esta tesis a:

Mis padres:

**GUADALUPE CHAPA VDA. DE MC CUMBER
A.E. MC CUMBER (+)**

Mis hermanos:

BEATRIZ, JORGE, CARLOS y FERNANDO (+)

Mi Familia :

PATRICIA AVILÉS, MÓNICA Y DANIEL

Cd. Universitaria Abril 11 de 2002

Agradecimientos

A mis padres :

Guadalupe chapa y A.E. Mc Cumbre (+) por brindarme la oportunidad de este interludio consciente.

A mis hermanos:

Por sus enseñanzas previas de la vida, en lo particular a mi hermana Beatriz por su apoyo para continuar con mis estudios profesionales.

A la UNAM

Por brindarme la oportunidad de iniciar y finalizar mis estudios profesionales.

Al personal de la Facultad de ciencias:

Por su apoyo y entusiasmo para que continuara con el desarrollo de la tesis; en lo particular al departamento de Física por brindarme su confianza y apoyo económico y finalmente al personal del laboratorio de mecánica.

Al director y sinodales de la tesis:

Al Dr. Alipio Calles M. por su paciencia y dirección de esta tesis, al Maestro Augusto Cabrera M. por revisar y permitir discutir algunas partes en el desarrollo de este trabajo. Al Dr. Daniel Finotello por haber propuesto la realización de esta simulación. Al Dr. L.Fernando Magaña. Por aceptar revisar esta Tesis. Y finalmente al Dr. Rosalio F. Rodríguez Z. por aceptar revisar y criticar abiertamente esta tesis, que gracias a ello, logré dar fin a la presente.

A mi Familia

A mi esposa Patricia Avilés M. Por su paciencia en el transcurrir del tiempo..., inicio y fin de esta Tesis.

A mi hija Mónica por su inconmensurable paciencia y amor. A mi hijo Daniel por su inconmensurable amor e impaciencia.

En realidad es un mar de personas que habitan esta Facultad que quisiera mencionarlos pero el espacio disponible es pequeño, pero a todos ellos les doy las Gracias.

Indice

Introducción	3
Capítulo 1	
Movimiento Browniano	6
Capítulo 2	
Introducción a los cristales líquidos	10
caracterización de los cristales líquidos	12
Las fases de los cristales líquidos	13
Fase Nemática	13
Fase Esmética	14
Influencias externas sobre los cristales líquidos	15
Efectos de los campos eléctricos y magnéticos	15
Vector director y parámetro de orden	16
Generalidades sobre los cristales líquidos	18
Capítulo 3	
¿Qué es la Dinámica Molecular?	21
Algoritmo de Integración del tiempo	22
Algunas Técnicas de la Dinámica Molecular	23
Capítulo 4	
Planteamiento y Desarrollo	27
Capitulo 5	
Análisis	33
Capítulo 6	
Conclusiones	36
Bibliografía	38
Apendice	40

Introducción

Con el desarrollo, durante el siglo pasado, de computadoras con velocidades y memorias cada vez más impresionantes las aplicaciones de métodos numéricos para la solución de problemas sumamente complejos en Economía, Ingeniería, Física y Química están ahora más cerca de ser una realidad. Un ejemplo inmediato y dramático sobre el desarrollo tan espectacular que han tenido las computadoras lo tenemos en la UNAM. Hace 10 años se adquirió la recientemente clausurada supercomputadora CRAY-4YPM considerada en esos momentos la computadora más veloz en países en vías de desarrollo. Según usuarios de supercómputo, los actuales procesadores de INTEL Pentium IV a 1.8 GHz le compiten en velocidad a aquellos de la CRAY. De tal forma que un gran poder de cómputo se encuentra al alcance de la mano y a muy bajo costo. Por ello, de un tiempo para acá, el reconocimiento y auge de la línea de trabajo conocida como Física Computacional. No deja de ser interesante que esta materia se imparta, de acuerdo al nuevo plan de estudios, en el curriculum de la carrera de Física de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Otro aspecto, desde el punto de vista de esta tesis, que complementa al análisis numérico son las visualizaciones y posibles animaciones de los problemas a resolver. Es más agradable e intuitivo analizar soluciones de problemas con la ayuda de representaciones visuales del fenómeno que hacerlo exclusivamente con los resultados numéricos; consideramos particularmente válido esta aseveración para estudiar fenómenos que se presentan en la Física. La importancia y fascinación de las visualizaciones en diversos campos se refleja en que la compañía más importante de visualizaciones, SILICON GRAPHICS, compró en 1997 a la empresa de los procesadores más rápidos, la CRAY. Es interesante ver simulaciones de dispersión de contaminantes, debido a los vientos, sobre la ciudad de Los Angeles, la formación de compuestos químicos hechos por compañías farmacéuticas o la prospección de petróleo todo esto simulado con una supercomputadora CRAY que hace los cálculos y visualizado en tiempo real por una estación de trabajo SILICON GRAPHICS. El tema de la simulación numérica para resolver

problemas de Física es viejo y va acompañado del desarrollo de las computadoras, después de la 2a. Guerra Mundial, para estimar la potencia de las explosiones nucleares y el cálculo de las trayectorias de cohetes balísticos. También es interesante recordar que el encargado del grupo de cómputo de IBM en el proyecto Manhattan fue uno de los físicos más importantes del siglo XX, Richard P. Feynman [1].

El Laboratorio Interdisciplinario del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias, donde se desarrolla la presente tesis, tiene como proyecto general de trabajo el desarrollo de un Laboratorio Virtual de Física en problemas que se presentan tanto en la enseñanza como en la investigación. La intención de la presente tesis es desarrollar simulaciones de la dinámica de partículas que se mueven en 2 dimensiones (2D), usando distintas interacciones. Como ejemplo principal se desarrollará un modelo que trata de representar a cristales líquidos utilizando métodos numéricos de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de movimiento tipo Newton. Los métodos numéricos que se utilizan en el presente trabajo son las técnicas de Dinámica Molecular para sistemas clásicos.

El estudio de la dinámica de sistemas de partículas moviéndose en dos y tres dimensiones mediante el uso de técnicas de la dinámica molecular (DM), ha adquirido gran relevancia durante los últimos años. Por ejemplo, estudios de frontera de materiales mediante la propagación de defectos, conduce a estudios sumamente útiles para la industria de los materiales en la construcción de aviones, contenedores para transportar sustancias delicadas. En la industria de los alimentos se utilizan cristales líquidos liotrópicos como emulsificante para preparar algunos alimentos con aplicaciones que tienen importancia desde un punto de vista médico-biológico [2].

Es por todo esto, que el grupo interdisciplinario del departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la UNAM ha considerado interesante trabajar en la teoría y simulación de cristales líquidos como un ejemplo del uso de la DM para obtener propiedades físicas de un sistema dinámico en 2D. Como ya se dijo, una de las características de este grupo de trabajo es su intensa actividad en la simulación de problemas de física aplicados a la materia condensada.

Esta simulación comprende desde el análisis numérico, visualización y hasta animación, de los fenómenos físicos en cuestión, en PCs, estaciones de trabajo, supercomputadoras como la CRAY y la ORIGEN 2000 de 40 procesadores, de tal forma que el presente trabajo se encuentra contenido dentro de los proyectos del grupo.

La presente tesis contiene nociones del Movimiento Browniano en el capítulo 1, en el capítulo 2 se hace una introducción a cristales líquidos y su simulación en un modelo que nos va a permitir ver la respuesta a campos eléctricos externos. Estos últimos son los que se consideran en este trabajo como una primera aproximación en la simulación de este tipo de sistemas. En el capítulo 3 se expone el algoritmo básico de la dinámica molecular conocido como el algoritmo de Verlet , en el capítulo 4 se realiza el planteamiento y desarrollo de la aplicación de DM a la dinámica de CLs, en el capítulo 5 se analizan resultados y finalmente se presentan las conclusiones del trabajo realizado en el capítulo 6. En los apéndices se presentan materiales que complementan el material de la tesis, pero que no son parte fundamental para seguir el desarrollo de la misma.

Capítulo 1

Movimiento Browniano

En este capítulo se hace una introducción del movimiento Browniano como puede ser el movimiento de partículas coloidales flotando en un medio líquido o de pequeños espejos suspendidos en un gas rarificado. Empleando un ultramicroscopio puede uno observar el movimiento irregular de partículas coloidales, o en el caso de los espejos, por la reflexión de un haz de luz en los espejos, se observa una oscilación irregular de los espejos, esto es bien conocido como una evidencia directa del movimiento molecular térmico, el cual es por supuesto, la base de la teoría microscópica de la estructura de la materia, debido a las fuerzas azarosas que mueven a las moléculas del líquido o a las moléculas del gas. Este fenómeno se denomina "Movimiento Browniano" debido a que fue observado por primera vez por el botánico Brown. El así llamado movimiento Browniano, sirve como una de las demostraciones más convincentes de la realidad del movimiento de las moléculas. Experimentos especiales mostraron, [3] que el carácter del movimiento browniano depende de las propiedades del líquido o gas en el que están suspendidas las partículas, y no depende de las propiedades de las partículas. La velocidad de movimiento de las partículas brownianas crece con el aumento de la temperatura y con la disminución de las medidas y masas de las partículas. La explicación de estos hechos se facilita si admitimos que los movimientos de las partículas en suspensión se originan a consecuencia de los choques que sufren las moléculas del líquido o gas en movimiento, en el que se encuentran las partículas (partículas que llamaremos brownianas). Cada partícula browniana está sometida a golpes por todas partes. Durante el movimiento completamente desordenado de las moléculas, parecería ser y se esperaría, que el número de choques que recibe la partícula desde cualquier dirección debería ser exactamente igual al número de choques en dirección contraria, de manera que todos estos choques deben compensarse completamente unos con otros y la partícula debe quedarse inmóvil. Así ocurre si las partículas no son muy pequeñas.

Pero cuando tenemos partículas microscópicas ($10^{-4} - 10^{-5} \text{cm}$), la cuestión es diferente. Del hecho que los movimientos moleculares sean caóticos, se deduce solamente, que en promedio el número de choques es igual para las distintas direcciones. Pero en un sistema de muchos cuerpos como un líquido o gas son inevitables las desviaciones de los valores medios. Tales desviaciones de los valores medios de unas u otras magnitudes, que se realizan en un pequeño volumen o durante pequeños intervalos de tiempo, se llaman fluctuaciones [3][4][5]. Einstein en 1905 fue quien dió la explicación correcta en función de las fluctuaciones al azar que deben ocurrir en el equilibrio. Una partícula sólida esta sometida a una fuerza neta fluctuante debido a los numerosos choques al azar de las partículas con las moléculas del líquido. Como la partícula es pequeña, el número de moléculas con las que choca por unidad de tiempo es relativamente grande y, de acuerdo con esto, fluctúan su posición o velocidad apreciablemente. El movimiento irregular resultante de la partícula es lo bastante grande como para ser observado. Por otro lado, aunque las colisiones moleculares son azarosas, un número de colisiones predicen un resultado sistemático proporcional a la velocidad de la partícula (movimiento browniano traslacional) o a la velocidad angular (movimiento browniano rotacional). De aquí, que los impactos azarosos de las moléculas de los alrededores generalmente causa dos clases de efectos. Primero, las colisiones generan una fuerza azarosa sobre las partículas Brownianas para enfatizar su movimiento irregular incesante, y segundo, proveen una fuerza de fricción para un movimiento forzado. El primero es la parte azarosa y segundo es la parte sistemática del efecto. Esto significa que la fuerza de fricción y la fuerza azarosa deberán estar relacionadas, debido a que ambas provienen del mismo origen. Si la fuerza de fricción (Stokes) es $F_c = -\alpha v$, $m \dot{v} + \gamma v = 0$, implica que $\dot{v} + \gamma v = 0$, por lo que $\gamma = \frac{\alpha}{m} = \frac{1}{\tau}$. Luego si además existe una fuerza fluctuante $F_f(t)$. Tenemos que $\dot{v} + \gamma v = \Gamma(t)$, $\Gamma(t) = \frac{F_f(t)}{m}$ (fuerza fluctuante por unidad de masa); $\langle \Gamma(t) \rangle = 0$, $\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = q\delta(t-t')$, por lo que la intensidad de la fuerza fluctuante queda determinada por $q = 2\gamma \frac{kT}{m}$; finalmente tenemos que la relación de Einstein para la constante de

difusión de m es $D = \frac{kT}{m\gamma} = \frac{q}{2\gamma^2}$. Esta relación interna entre las partes sistemáticas y azarosas de las fuerzas microscópicas es, de hecho, de una manera general, una manifestación del conocido Teorema de "Fluctuación-Disipación". Este teorema establece una relación general entre la respuesta de un sistema dado a una perturbación externa y la fluctuación interna del sistema en la ausencia de la perturbación [6][7][8] [9]. Fue Einstein quién hizo notar que la fuerza de fricción viscosa de una partícula Browniana deberá estar relacionada a la constante de difusión de la partícula por la ecuación:

$$D = \frac{kT}{m\gamma} \quad 1.1$$

donde D es la constante de difusión, m es la masa de la partícula, γ es la constante de fricción, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema. En la presencia de un campo potencial dado $V(x)$, las partículas fluyen con una velocidad de drenado:

$$u_d = -\frac{dv/dy}{m\gamma} \quad 1.2$$

la cual es opuesta por la corriente de difusión, por lo que la corriente $J(x)$ neta esta dada por:

$$J(x) = -D \frac{\partial f(x)'}{\partial x} + u_d f(x)' \quad 1.3$$

donde $f(x)$ es la concentración en la posición x . Al desaparecer esta corriente neta en equilibrio, se requiere se cumpla la relación de Einstein ec. (1.1), debido a que $f(x)$ deberá tomar la forma $f(x) = \alpha \exp(-v/kt)$. Ahora bién, en la teoría clásica del movimiento Browniano, generalmente se describe con una ecuación estocástica fenomenológica de la forma:

$$m \dot{u}(t) = -m\gamma u + R(t) \quad 1.4$$

Este es el ejemplo más simple de la ecuación de Langevin para una partícula Browniana libre en una dimensión. La fuerza de fricción ejercida por el medio esta representada por el primer término sobre el lado derecho y el segundo término, $R(t)$ es la fuerza azarosa debido a las colisiones azarosas de las moléculas de los alrededores.

Por simplicidad e idealización, la fuerza azarosa se supone que satisfice las condiciones 1) Que el proceso $R(t)$ es un proceso Gaussiano y 2) que su tiempo de correlación es infinitamente corto, a

saber la función de autocorrelación de $R(t)$ tiene la forma:

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = 2\pi G_{12}\delta(t_1 - t_2) \quad 1.5$$

donde G_{12} es una constante. La suposición Gaussiana es un tanto razonable para partículas Brownianas que poseen una masa mucho más grande que las moléculas con las que colisionan, debido a que su movimiento es el resultado de un gran número de colisiones sucesivas, la cual es una condición, para que sea aplicable el Teorema del Límite Central. Esta situación también justifica la segunda suposición, debido a que la correlación entre impactos sucesivos durante el movimiento de una molécula es corto en la escala de tiempo del movimiento Browniano [10][11].

Para la simulación que se desarrolla en el capítulo 4, se suponen a las moléculas del CL nemático inmersas en un medio viscoso que se va a representar por fuerzas de fricción y estocásticas de acuerdo a las ecuaciones (1.4) desarrolladas en el presente capítulo.

Capítulo 2

El presente capítulo está dividido en 2 secciones. En la primera se describirán los CLs con cierto detalle y se clasifican los más relevantes para el desarrollo de la presente tesis. A manera de información adicional, en el apéndice B se complementa esta introducción para definir formas de CLs, que no usaremos, pero que pueden redondear la exposición del presente trabajo. En la segunda sección se tocarán generalidades de los CLs y se mencionan algunas de sus aplicaciones para destacar la importancia de entender mejor a estos sistemas con propiedades ópticas tan espectaculares.

Introducción a los cristales líquidos.

El estudio de los CLs, empezó en 1888 cuando el botánico austriaco llamado Friedrich Reinitzer observó que un material conocido como colesterol (Cholesteryl benzoate) aparentemente exhibía dos puntos de ebullición. En sus experimentos Reinitzer incremento la temperatura de una muestra de un sólido y observó que el cristal cambió en un líquido nuboso conforme se incrementaba la temperatura, para posteriormente volver a ponerse como líquido transparente. Debido a sus primeros trabajos, a Reinitzer se le reconoce con frecuencia como el descubridor de esta nueva fase de la materia, la fase del Cristal Líquido.

Los materiales de cristales líquidos son únicos en sus propiedades y usos. Conforme las investigaciones dentro de este campo continúan y conforme nuevas aplicaciones son descubiertas, los cristales líquidos ya se han convertido en una parte importante de la tecnología moderna [2].

Como ya se ha mencionado, el término CL significa un estado de agregación que es intermedio entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico. Como una regla, una sustancia en este estado es fuertemente anisotrópica en alguna de sus propiedades y aún exhiben fluidez, que para las fases líquido cristalinos de bajo peso molecular es comparable a aquellos que posee un líquido ordinario. La primera observación de las propiedades mecánicas, ópticas y termodinámicas de medios líquido cristalino o medio mesomórficos, fue realizada a

finales del siglo pasado por Reinitzer y Lehmann. Miles de compuestos orgánicos son ahora reconocidos como CLs. Un requerimiento esencial para que ocurra el mesomorfismo es de que la molécula deba tener una anisotropía geométrica alta, el sistema quizás pase a través de una o varias mesofases antes de que sea transformado en líquido isotrópico [12]. Las transiciones para que estos estados intermedios se lleven a cabo pueden darse puramente por procesos térmicos (mesomorfismo termotrópico) o por la influencia de solventes (mesomorfismo liotrópico). Siguiendo la nomenclatura propuesta por Friedel, los CLs liotrópicos se clasifican a grosso modo en tres tipos: nemáticos, colestéricos y esmétricos. Los nemáticos son estructuras moleculares con forma de “varillas”, que presentan una rigidez del eje mayor, y dipolos fuertes y/o materiales que son fácilmente polarizables.

La característica distinguible del estado líquido cristalino es la tendencia de las moléculas para apuntar a lo largo del eje llamado “director”. Este grado de orden es responsable para el comportamiento único del material. En contraste, las moléculas en la fase líquida no poseen un orden intrínseco. En el estado sólido, las moléculas poseen un alto orden orientacional y posicional y tienen libertad traslacional. El grado de orden orientacional del estado líquido cristalino se encuentra entre las fases tradicionales sólida y líquida. Nótese que el alineamiento promedio de las moléculas para cada fase se muestra en la figura 2.1.

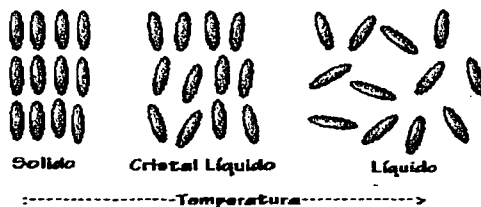
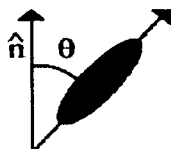


Fig 2.1

Algunas veces es difícil determinar cuando un material se encuentra en el estado cristal ó cristal líquido.

Los materiales cristalinos demuestran un rango grande de orden periódico en tres dimensiones. Las sustancias que no poseen este grado de orden posicional, pero que muestran más que un líquido isotrópico son propiamente llamados cristales líquidos. Para cuantificar la alineación promedio de un material, el parámetro de orden escalar (S) se define como:

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad 2.1$$



donde θ se refiere al ángulo entre el director y el eje mayor de cada molécula. Los corchetes alrededor del coseno denotan un promedio sobre todas las orientaciones moleculares, esto último se tratará más adelante [13]. En un líquido isotrópico, el promedio del coseno desaparecerá produciendo un parámetro de orden igual a cero. Para una alineación perfecta del cristal líquido, el parámetro de orden se evalúa a uno. El parámetro de orden de un cristal líquido típico está entre 0.3 y 0.9.

Caracterización de los Cristales Líquidos.

Los siguientes parámetros describen la estructura de un cristal líquido:

- (a) Orden posicional
- (b) Orden Orientacional
- (c) Orientación Molecular.

La extensión para el cual el promedio molecular o grupo de moléculas muestran simetría traslacional (si es que se mueven juntas) es conocida como orden posicional. El orden orientacional describe no únicamente como las moléculas son empacadas en un sistema de dos dimensiones, si no que también, la orientación de los enlaces de los centros de masas de los vecinos más cercanos.

La mayoría de los compuestos de los cristales líquidos exhiben

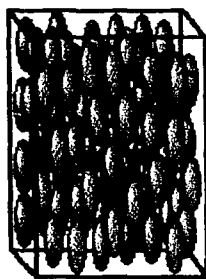
poliformismo o una condición donde más de una fase es observada en el estado cristalino líquido. El término mesofase es utilizado para describir las “subfases” del cristal líquido. Las mesofases son formadas ya sea por imposición de un orden en una o dos dimensiones o permitiendo a las moléculas tener movimiento de un grado de libertad traslacional [2][13].

Las fases de los cristales líquido

Un cristal líquido es una fase distinta de la materia observada entre la cristalina (sólida) y el estado isotrópico (líquido). Existen muchos tipos de estados de CL, dependiendo de la cantidad de orden en el material. Daremos una breve descripción del comportamiento de los materiales cristales líquidos.

Fase nemática.

La fase nemática de un cristal líquido se caracteriza por que sus moléculas no poseen un orden posicional, pero tienen una tendencia de apuntar en promedio en la misma dirección que definen al campo director. En la figura 2.2, se puede observar que las moléculas apuntan verticalmente pero no están arregladas con un orden en particular (no existe una preferencia).



Una representación teórica de la fase nemática (izquierda), y una foto de un cristal líquido nemático. (arriba).

Photo courtesy Kent State University

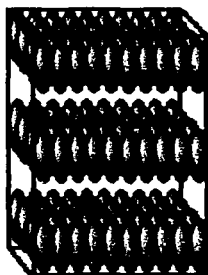
Figura 2.2

Los CLs son materiales anisotrópicos y las propiedades físicas del sistema varían con el promedio de la alineación, es decir con el director. Si la alineación es grande, el material es muy anisotrópico.

Similarmente, si la alineación es pequeña, el material es casi isotrópico. Existe una clase especial de cristal líquido, y es el conocido como nemático torcido (chiral nematic). El torcido (chiral) se refiere a la única habilidad selectiva de reflejar una componente de la luz polarizada circularmente. El término de nemático torcido (chiral nematic) es utilizado indistintamente con el colestérico.

Fase esmética

La palabra esmética se deriva de la palabra griega jabón. Se ve que su origen es un tanto ambiguo y se explica por el hecho de que la pegajosa (slippery) sustancia frecuentemente se localiza en el fondo de una jabonera, de allí que ésta sea considerada un CL esmético.



Una representación tridimensional de la fase esmética (izquierda) y una foto de la néoma fase (derecha).

Photo courtesy Kent State University

Figura 2.3

El estado esmético es otra mesofase distinta de los CLs. Las moléculas en esta fase muestran un grado de orden traslacional no presente en la fase nemática. En el estado esmético, las moléculas mantienen la simetría rotacional de los nemáticos, pero también tienden a alinearse a sí mismas en capas o planos, y el movimiento de las moléculas está restringido a estos planos. En este caso son observados planos separados, que fluyen unos a través de otros. El incremento del orden significa que el estado esmético “se parece más bien a un sólido” que a un nemático. Muchas fases esméticas han sido observadas, tantas como 12 de estas variaciones han sido identificadas, las cuales no trataremos aquí [14][15].

Influencias externas sobre los cristales líquidos

Tanto científicos como ingenieros están posibilitados en utilizar a los CLs en una variedad de aplicaciones debido a que perturbaciones pequeñas pueden causar cambios significativos en las propiedades macroscópicas de los CLs. Ambos campos tanto el eléctrico así como el magnético pueden ser utilizados para inducir estos cambios. La magnitud de los campos, así como la velocidad a la cual las moléculas se mueven pueden ser utilizadas en dispositivos de CLs para forzar una orientación específica del director. En la presente tesis sólo se estudia el efecto de campo eléctrico [16].

Efecto del campo eléctrico.

La respuesta de las moléculas de cristales líquidos a un campo eléctrico es la mayor característica utilizada en las aplicaciones industriales. La habilidad del director para alinearse a lo largo de un campo externo es causado por la naturaleza eléctrica de las moléculas. Dipolos eléctricos permanentes resulta cuando una molécula tiene carga positiva neta en un lado mientras que en otro posee una carga negativa. Cuando un campo eléctrico externo es aplicado al cristal líquido, los dipolos moleculares tienden a orientarse a sí mismo a lo largo del campo, como se muestra en la figura 2.4, las flechas negras representan al vector del campo eléctrico y las flechas rojas representan la fuerza eléctrica sobre cada molécula.

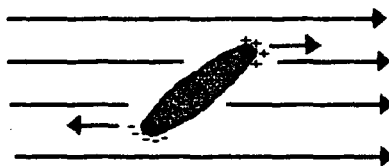


Figura 2.4

Aún si, una molécula no forma un dipolo permanente, puede todavía ser influenciado por un campo eléctrico, en algunos casos, el campo produce ligeros rearrreglos de electrones y núcleos en las moléculas tales como los dipolos eléctricos inducidos. Mientras no

existan dipolos permanentes fuertes, la orientación con el campo externo todavía puede ocurrir. Los efectos de campos magnéticos sobre las moléculas de cristales líquidos son análogas a los campos eléctricos. cabe aclarar que estos efectos son mucho menores que en el caso eléctrico porque la susceptibilidad magnética es aproximadamente 7 órdenes de magnitud menor que la eléctrica en un termotrópico. Debido a que los campos magnéticos son generados por cargas eléctricas en movimiento, dipolos eléctricos permanentes son producidos por electrones que se mueven cerca del átomo [12][17].

Vector director y parámetro de orden

Conforme a las mesofases líquido cristalinas, se puede apreciar que cualquiera de éstas presentan moléculas de una gran anisotropía que tienden a orientarse en promedio en una dirección específica. Este comportamiento colectivo de las moléculas puede ser representado mediante un vector unitario \vec{n} denominado director (ver figura 2.5). Una propiedad importante del director es la equivalencia entre las direcciones \vec{n} y $-\vec{n}$ del mismo. (Sólo válido para nemáticos)

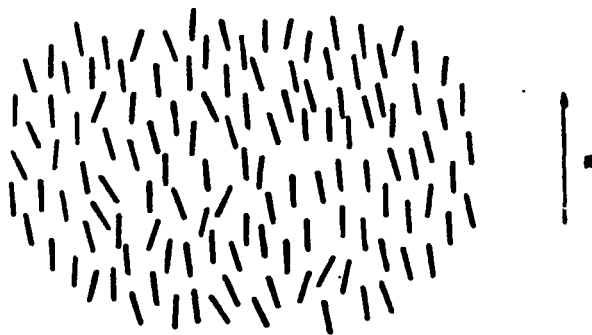


Figura 2.5 Representación de la orientación promedio de las moléculas de un nemático mediante el vector director

Para poder cuantificar qué tan ordenadas orientacionalmente se encuentran las moléculas de un cristal líquido, se recurre al parámetro

de orden. Si consideramos que las moléculas del mismo son barras rígidas idénticas, y asociamos a su eje largo un vector unitario \vec{k} , entonces el parámetro de orden macroscópico S está definido por la cantidad escalar:

$$S = \frac{1}{2} \langle (\vec{k} \cdot \vec{n})(\vec{k} \cdot \vec{n}) - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 2.2$$

en donde θ es el ángulo que el eje largo de la molécula forma con el vector director y denota un promedio estadístico sobre la distribución de θ . Este parámetro permite describir el orden de largo alcance de las moléculas. Se dice que es macroscópico, porque evalúa la respuesta promedio de las moléculas del cristal líquido. La definición anterior resulta adecuada para la descripción de sistemas líquidos cristalinos compuestos de moléculas que tienen simetría rotacional ó cilíndrica alrededor de \vec{k} , por lo que para moléculas rígidas de forma arbitraria se define el parámetro de orden $S_{ij}^{\alpha\beta}$ como una generalización natural del anterior :

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3i_{\alpha j \beta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}) \quad 2.3$$

en donde $i, j = x', y', z'$ son los ejes de un sistema coordenado fijo a las moléculas, y $\alpha, \beta = x, y, z$ son los ejes del sistema coordenado del laboratorio (ver figura 2.6). y donde $\delta_{\alpha\beta}$ y δ_{ij} son deltas de Kronecker, $S_{ij}^{\alpha\beta}$ es un tensor simétrico en i, j y en α, β y carente de traza.

En los cristales líquidos reales las moléculas pueden ser flexibles, por lo que se hace preferible definir la cantidad de orden de las moléculas de un cristal líquido en términos de una propiedad macroscópica del mismo, de manera que sea independiente de cualquier suposición respecto a la rigidez de las moléculas.[18]. La propiedad macroscópica que puede seleccionarse para representar la cantidad de orden, puede ser la anisotropía dieléctrica, esto es;

$$Q_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \quad 2.4$$

en donde $\epsilon_{\alpha\beta}$ es el tensor de permitividad eléctrica por unidad de volúmen. $Q_{\alpha\beta}$ también es un tensor simétrico sin traza. Si el medio es uniaxial, el parámetro de orden (2.4) toma la forma :

$$Q_{\alpha\beta} = Q_0(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \quad 2.5$$

en donde n_α es la componente de \vec{n} en el sistema de laboratorio fijo al sistema de coordenadas y Q_0 es el módulo del parámetro de orden.

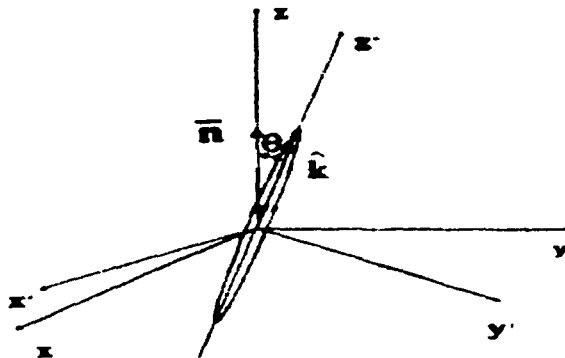


Figura 2.6 Orientación de una molécula respecto al vector director

El parámetro de orden definido por la expresión (2.5) es un promedio sobre todo el sistema, de manera que proporciona una medida del orden orientacional de largo alcance de las moléculas del cristal líquido, mientras mayor sea el alineamiento de los ejes de las mismas con respecto al vector director, más cercano a la unidad será el valor de Q_0 . Por otra parte, si éste es cada vez menor, Q_0 llegará a anularse, como ocurre en los líquidos isotrópicos. Además, los cristales líquidos presentan orden orientacional de corto alcance, el cual como en el caso de los líquidos isotrópicos, consiste en que sus moléculas dentro de cierta distancia están correlacionadas mediante interacciones moleculares [18].

Generalidades sobre los cristales líquidos

La mayoría de las moléculas alargadas, como barras, de los cristales líquidos están compuestas de átomos neutros y por consiguiente no están cargadas. Sin embargo, algunas veces la ligadura entre los átomos de las moléculas causa que una parte de la molécula sea ligeramente positiva y la otra parte sea ligeramente

negativa. Como dijimos anteriormente esta ligera separación de cargas positivas y negativas es lo que conocemos como dipolo eléctrico permanente. Concentremos nuestra atención en la evolución temporal de las fluctuaciones espaciales asociadas a la transición orientacional, que es inducida en las moléculas del cristal líquido nemático, cuando un campo eléctrico externo pasa de un valor inicial $[E_i] < [E_c]$, menor a un valor crítico $[E_c]$, hasta otro final $[E_f] > [E_c]$. Durante este proceso, el sistema llega a ser inestable y las moléculas del cristal líquido nemático tenderán a alinearse con el campo eléctrico externo aplicado. En respuesta a un campo eléctrico externo aplicado, una molécula tenderá orientarse con su eje dipolar paralelo al campo. Si este eje está más o menos en la dirección del eje mayor de la molécula, entonces esa molécula se dice que tiene una anisotropía dieléctrica positiva, así mismo, las moléculas con anisotropía dieléctrica negativa, tenderán a orientarse con su eje mayor perpendicular al campo eléctrico externo aplicado [19].

Dentro de las estructuras moleculares que se mencionan en la bibliografía se encuentran entre otras, los CL esméticos y los CL nemáticos, mismas que están de acuerdo con el orden de sucesión de las cuatro fases de la materia, dentro de la escala de la temperatura. Para bajas temperaturas, se dice que pertenece al tipo cristalino, en el cual la repetición periódica espacial de las unidades están perfectamente definidas y la agitación térmica juega únicamente un papel insignificante. A mayores temperaturas el CL esmético exhibe un cierto grado de repetición periódica, pero de la estructura perfectamente periódica del cristal existe una persistencia, únicamente paralela en una dirección común de las moléculas y sus disposiciones son superficies equidistantes. A más altas temperaturas el CL en la fase nemática exhibe agitación térmica conforme rompe toda periodicidad, todas las distribuciones regulares de los puntos correspondientes de las moléculas y conforme permite únicamente un paralelismo en una dirección de la molécula que persiste, esto es, un paralelismo promedio y una perturbación provocada por un movimiento visible, como podría ser el Movimiento Browniano. La estructura de la fase nemática posee mayor movimiento que aquella que corresponde a la fase esmética. Esto es mostrado por la alta

fluidez de la fase nemática, la cual es algunas veces mas fluido que los líquidos amorfos y tienden alinearse cuando son calentados. También se manifiesta en un Movimiento Browniano espontáneo de los “nudos” discontinuos, que es precisamente lo que le confiere su nombre de fase “nemática”.

El uso de los cristales líquidos es debido a su gran potencialidad para obtener mejores pantallas de televisión y monitores entre otras de sus aplicaciones [20]. Las ventanas que se opacan con cristales líquidos se han pensado usar en casas, refrigeradores, autos, etc [21]. Los cristales líquidos nemáticos cuando son colocados cerca de las paredes del contenedor, estos tienden a permanecer paralelos al mismo (o perpendicular, dependiendo sobre las propiedades exactas del cristal líquido). Los otros cristales líquidos seguirán esta alineación, por lo que las moléculas de los cristales líquidos se agruparan como una pila de panecillos dentro de una celda del cristal líquido. Sin embargo cuando un campo eléctrico externo se aplica, tendrán una tendencia a alinearse con dicho campo (una vez más, esto dependerá de las propiedades específicas del cristal líquido en cuestión). Esto significa que en bulto todo el material, donde las moléculas estan libres de alinearse como ellas deseen, lo hacen según el eléctrico externo aplicado, pero en los límites en donde interaccionan con las paredes del contenedor las moléculas son forzadas a alinearse con las paredes. Conforme el campo eléctrico es incrementado ocurre un cambio súbito, conocido como transición de Freedericksz [22][23] donde las moléculas son alineadas más con el campo que con las propias paredes [24].

Capítulo 3

En el presente capítulo se va a desarrollar el algoritmo numérico para hacer la simulación de la dinámica de CLs nemáticos. Para ello se hará una introducción al tema de dinámica molecular.

¿ Que es la Dinámica Molecular ?

Llamamos dinámica molecular (DM) a la técnica de simulación por computadora donde la evolución del tiempo de un conjunto de átomos es seguido integrando sus ecuaciones de movimiento.

En la dinámica molecular se utilizan las leyes de la mecánica clásica, en lo particular las leyes de Newton:

$$F_i = m_i a_i$$

para cada átomo i en un sistema constituido por N átomos. Aquí, m_i es la masa del átomo, $a_i = d^2 r_i / dt^2$ su aceleración, y F_i es la fuerza que actúa, debido a las interacciones con otros átomos. Por consiguiente, la dinámica molecular es una técnica determinista: dado un conjunto de posiciones y velocidades iniciales, la evolución del tiempo subsecuente es en principio determinado completamente.

La computadora calcula una trayectoria en un espacio fase de $6N$ -dimensiones ($3N$ -posiciones y $3N$ momenta). Sin embargo, tal trayectoria generalmente no es particularmente relevante por si misma. La Dinámica Molecular es un método de la mecánica estadística; es una forma para obtener un conjunto de configuraciones distribuidas de acuerdo a alguna función de distribución estadística ó ensamble estadístico. Un ejemplo es el ensamble canónico, donde la temperatura T es constante y la densidad de probabilidad es la función de Boltzman: $\exp(-H(\Gamma)/k_B T)$. De acuerdo a la física estadística, las cantidades físicas son representadas por un promedio sobre las configuraciones distribuidas de acuerdo a un cierto ensamble estadístico. Una trayectoria obtenida por la dinámica molecular provee tal conjunto de configuraciones. Por consiguiente, una medida de una cantidad física por medio de la simulación es simplemente obtenida por un promedio aritmético de varios valores instantáneos asumidas por tal cantidad durante la corrida de la DM.

La física estadística es el enlace entre el medio microscópico y la termodinámica. En el límite de tiempos de simulación muy largos, uno podría esperar que el espacio fase sea muestreado completamente, y de que en ese límite, este proceso promediado represente las propiedades termodinámicas. En la práctica, las corridas son siempre de tiempos de longitud finita, por lo que uno deberá tener cuidado para estimar cuando el muestreo es bueno (esto es, que el sistema está en equilibrio) o no. De esta manera, las simulaciones de la DM puedan ser utilizadas para medir propiedades termodinámicas y por consiguiente evaluarlas, digamos, el diagrama de fase de un material en específico. Llendo más allá del uso tradicional de la DM, es también utilizada para otros propósitos, tales como el estudio de procesos fuera de equilibrio, y como una herramienta para optimizar estructuras de energía mínima locales entre otros [25] [26].

Algoritmo de integración del tiempo

El motor de un programa en la dinámica molecular, es el algoritmo de integración del tiempo, requerido para integrar las ecuaciones de movimiento de las partículas que interactúan y seguir así su trayectoria.

El algoritmo de integración del tiempo está basado en métodos de diferencia finita, donde el tiempo es discretizado sobre un número finito de celdas, el "paso" del tiempo Δt es la distancia entre dos puntos consecutivos en la celda. Conociendo las posiciones y algunas de sus derivadas en el tiempo t (el detalle exacto depende del tipo de algoritmo que se use.), el esquema de integración da las mismas cantidades a un tiempo posterior $t + \Delta t$ se determina, continuando con el procedimiento la evolución del tiempo del sistema puede ser seguido por largos periodos de tiempo [27] [28]. Por supuesto que estos esquemas son aproximados y existen errores asociados a ellos. En particular, uno puede distinguirlos entre:

- Errores por truncación, relacionados con la exactitud del método de diferencia finita con respecto a una solución verdadera (real). Los métodos de diferencia finita están generalmente sustentados sobre un desarrollo de Taylor truncado en algún término, de aquí su nombre.

Estos errores no dependen sobre la implementación, son intrínsecos al algoritmo.

“Errores por redondeo, estan relacionados a errores asociados a una implementación en particular del algoritmo. Por ejemplo, el número finito de dígitos utilizados en el cálculo aritmético.

Ambos errores pueden ser reducidos decrementando Δt . Para Δt grandes, los errores de truncación predominan, pero ellos decrecen rápidamente conforme Δt decrece. Por ejemplo el algoritmo de Verlet tiene un error de truncación proporcional a Δt^4 para cada integración de paso de tiempo. Utilizando una precisión de 64 bits (corresponde a “una doble precisión” cuando se utiliza C en la mayoría de las estaciones de trabajo) ayuda a mantener el error por redondeo al mínimo [29] [30] [31] [32] [33] [34].

Existen dos métodos de integración populares para realizar los cálculos de DM y estos son el algoritmo de Verlet y el algoritmo de “predictor - corrector”. [Predicción-Corrección].

Algunas técnicas de la dinámica molecular, el algoritmo de Verlet

En la Dinámica Molecular, el algoritmo de integración del tiempo mas comúnmente utilizado es probablemente el conocido algoritmo de Verlet. La idea básica es escribir dos desarrollos de Taylor de tercer Orden para las posiciones $r(t)$, uno antes y uno después en el tiempo. Designando a v como las velocidades, a como las aceleraciones, y b como la tercera derivada de r con respecto al tiempo t , uno tiene:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right)a(t)\Delta t^2 + \left(\frac{1}{6}\right)b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad 3.1$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right)a(t)\Delta t^2 - \left(\frac{1}{6}\right)b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad 3.2$$

Sumando estas dos ecuaciones, obtenemos:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + 2O(\Delta t^4) \quad 3.3$$

Esta es la forma básica del algoritmo de Verlet [35] [36]. Integrando

las ecuaciones de Newton, $a(t)$ es exactamente la fuerza dividida por la masa y la fuerza regresa a ser función de la posición, esto es de $r(t)$.

$$a(t) = -(1/m)\nabla V(r(t)) \quad 3.4$$

Como puede uno ver inmediatamente de la ecuación 3.3, el error de truncación del algoritmo cuando uno involucra al sistema por Δt es del orden de Δt^4 , aun si las derivadas de tercer orden no aparecen explícitamente. Este algoritmo es al mismo tiempo simple de implementar, exacto y estable, lo cual explica de esta manera su gran popularidad entre los que se dedican a la simulación en la dinámica molecular. Sin embargo, un problema con esta versión del algoritmo de Verlet, es de que las velocidades no son generadas directamente. Debido a que no se requieren para la evolución del tiempo, pero su conocimiento es algunas veces necesario. Más aún, ellas son requeridas para calcular la energía cinética E , cuya evaluación es necesaria para probar la conservación de la energía total. Esto es una de las más importantes pruebas para verificar que una simulación en la dinámica molecular es calculada correctamente. Uno podría calcular las velocidades de las posiciones utilizando: La regla de las ecuaciones 3.1 y 3.2

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Sin embargo, el error asociado a esta expresión es del orden de Δt^2 en lugar de Δt^4 . Para subsanar esta dificultad, algunas variantes del algoritmo de Verlet han sido desarrolladas. Ellas dan una misma trayectoria, y difieren en las variables que son almacenadas en la memoria y en el tiempo. El algoritmo de Leap-frog, no reportado aquí, es uno de tales variantes en donde las velocidades son tratadas mejor.

Una mejor implementación del algoritmo básico es el conocido "esquema de las Velocidades de Verlet". En donde las posiciones, las velocidades y aceleraciones en el tiempo $t + \Delta t$ son obtenidas de las

mismas cantidades al tiempo t de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad 3.5$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \left(\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}(t)\Delta t$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla V(\mathbf{r}(t + \Delta t))$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \left(\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad 3.6$$

Nótese que se requieren $9N$ localidades de memoria para poder salvar las $3N$ posiciones, velocidades y aceleraciones, pero nunca necesitaremos tener simultáneamente almacenados los valores en dos tiempos diferentes para cualquiera de estas cantidades [25].

Otro método muy utilizado por la Dinámica Molecular es el algoritmo de Predicción-Corrección, la cual utiliza métodos de clase para integrar las ecuaciones de movimiento. Aquellos más frecuentemente utilizados en la dinámica molecular son debido a Gear, y consiste de tres pasos:

1) Predicción: De las posiciones y sus derivadas en el tiempo respecto a cierto orden q , todos conocidos al tiempo t , uno “predice” las mismas cantidades al tiempo $t + \Delta t$ por medio de un desarrollo de Taylor. Entre estas cantidades son, por supuesto, las aceleraciones \mathbf{a} .

2) Evaluación de la Fuerza: La fuerza es calculada tomando el gradiente del potencial de las posiciones predichas. La aceleración resultante será en general diferente de las aceleraciones predichas. La diferencia entre los dos constituye una “señal de error”.

3) Corrección: Esta señal de error es utilizada para “corregir” las posiciones y sus derivadas. Todas las correcciones son proporcionales a la señal de error, el coeficiente de proporcionalidad siendo un “número mágico” determinado para maximizar la estabilidad del algoritmo. Para más información al respecto el lector es referido a las referencias [25][37].

La vecindad de un sistema puede ser calculado si tenemos, para las partes del sistema, un conjunto de condiciones iniciales más las fuerzas de interacción. Desde la época de Newton a nuestros días esta interpretación mecánica determinista de la naturaleza ha

dominado la ciencia. Cabe mencionar en contraste que el método puramente estocástico, conocido como de Monte Carlo, es típicamente desarrollado sobre un número fijo de N moléculas colocadas en un volumen fijo V y mantenida a una temperatura absoluta constante T . El procedimiento de la simulación es adoptada de los métodos generales de Monte Carlo para evaluar integrales multidimensionales [25][35][38].

Capítulo 4

Planteamiento y Desarrollo

Para modelar al CL se va a suponer una interacción dipolo-inducido dipolo-inducido que tiene la forma:

$$g_v(n, n', r) = -\frac{C}{r^6} \left[n \cdot n' - 3 \frac{1}{r^2} (n \cdot r)(n' \cdot r) \right]^2 \quad 4.1$$

$C > 0$ es la constante de interacción. Esta interacción conocida como dipolo inducido dipolo inducido simula muy adecuadamente la tendencia a alinearse de las moléculas de CL de acuerdo al vector director. [39].

Para simular un CL con anisotropía dieléctrica positiva, mencionado en el capítulo 2, asociamos a cada molécula un dipolo eléctrico a lo largo del director \vec{n} , que se alineará a lo largo de un posible campo eléctrico externo. Los potenciales y fuerzas de interacción, que se utilizarán en las ecuaciones de movimiento desarrolladas en el capítulo 3, se discuten en la siguiente sección.

Fuerzas entre cargas, dipolos y campos eléctricos externos.

Para realizar el estudio sobre el comportamiento del sistema se proponen las interacciones del tipo: carga - carga, carga - dipolo y dipolo - dipolo. Mismas que se utilizarán en la simulación en una computadora, mostrándo en una animación el comportamiento del sistema segun evoluciona en el tiempo.

El campo eléctrico producido por una carga i y por una carga j esta expresado respectivamente por:

$$E_{xq_i} = \frac{q_i \cos \theta_{ij}}{r_{ij}^2}$$
$$E_{yq_j} = \frac{q_j \text{sen} \theta_{ij}}{r_{ij}^2} \quad 4.2$$

donde E_{xq_i} , E_{yq_j} son las componentes x e y del campo eléctrico

respectivamente, debido a la interacción carga - carga (q_i, q_j). El campo eléctrico debido al dipolo i -ésimo (p_i -ésimo), se puede expresar como :

$$\begin{aligned} E_x p_i &= \frac{p_i 3 \cos \theta_{p_i} \cos \theta_{p_i}}{r_{ij}^3} \\ E_y p_i &= \frac{p_i (3 \cos^2 \theta - 1)}{r_{ij}^3} \end{aligned} \quad 4.3$$

Y como en el caso anterior $E_x p_i$, $E_y p_i$ son las componentes x e y debido al dipolo p_i -ésimo respectivamente. La interacción dipolo - carga esta dada por la ecuación

$$\begin{aligned} d_x E_x q_i &= \frac{q_i}{r_{ij}^3 + (x_i - x_j) * d_x r_{ij}^{-2}} \\ d_y E_y q_j &= \frac{q_j}{r_{ij}^3 + (y_i - y_j) * d_x r_{ij}^{-2}} \end{aligned} \quad 4.4$$

donde d_x y d_y son las derivadas de las componentes del campo eléctrico en la dirección de x e y respectivamente. la interacción dipolo - dipolo queda expresada por la ecuación:

$$\begin{aligned} F_x &= [(F_{ex} + q_{(par)} * (E_x q_j + E_x p_i + E_x e)) + P_{x(par)}(d_x E_x q_j + d_x E_x p_j) \\ &\quad + p_y E_{(par)}(\delta_y E_x q_j + d_y E_x p_j)] \end{aligned} \quad 4.5$$

$$\begin{aligned} F_y &= [(F_{ey} + q_{(par)}(E_y p_j + E_y e)) + P_{x(par)}(\partial_x E_y p_j + d_x E_y q_j) + P_{y(par)} * (d_y E_y + E_y P_j) \\ &\quad - P_{0y(par)}(E_j q_j E_x P_y)] \end{aligned}$$

y finalmente la torca queda expresada por la ecuación:

$$\tau = [P_{xpar} * (E_y q_j + E_y p_j) - P_{ypar} * (E_j q_j * E_x p_y)] \quad 4.6$$

Con las ecuaciones anteriores (4.5 y 4.6) y el algoritmo de Verlet se realiza la programación de la simulación propuesta. El procedimiento consiste en calcular las velocidades a partir de las posiciones, y de igual forma se calcula la energía cinética del sistema. Para finalmente calcular el parámetro de orden, para así, determinar el comportamiento del sistema.

Todo lo anterior se utiliza para la programación de la simulación propuesta que junto con el algoritmo de Verlet, (con el cual se calculan las velocidades a partir de las posiciones, y a simismo se calcula la energía cinética del sistema) y con éstas se realiza el cálculo para obtener el parámetro de orden para así poder determinar el comportamiento del sistema. En nuestro caso primero se realiza una corrida del programa para observar el comportamiento sin campo eléctrico externo, y se analiza para determinar si se encuentra en la fase nemática, posteriormente se realiza otra corrida donde se le aplica un campo eléctrico externo y se analiza su comportamiento.

La forma de la fuerza de interacción en el sistema a tratar se propone que sea de la siguiente:

$$F = F^{electrica} - m_i \gamma v_i + F_i^{estocástica} \quad 4.7$$

donde

$$F_i^{esto} = \sigma n_{rad}$$

$$\text{con } \sigma = \sqrt{2m\gamma k_B T / \partial t}$$

y donde el comportamiento azaroso queda determinado por

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-n}{\sigma}\right)^2\right] c/\mu = \phi$$

Considerando que $F^{electrica}$ es la contribución de la fuerza eléctrica, $m_i \gamma v_i$ es la contribución debido a una fuerza del tipo disipativa y F^{esto} es la fuerza azarosa debido a las colisiones azarosas de los alrededores de las moléculas, Nótese que $F(x)$ es un proceso tipo gaussiano, como ya se mencionó en el capítulo 1, con tiempos de correlación cortos.

Por otro lado, considerando el algoritmo de Verlet (3.1, 3.2 y 3.3) pero hasta el término cuadrático (por las consideraciones expuestas en el cap 3) en una primera aproximación tenemos:

$$x(t+h) = x(t) + v(t) + \frac{1}{2}a(t)h^2 \quad 4.8$$

$$x(t-h) = x(t) - v(t)h + \frac{1}{2}a(t)h^2 \quad 4.9$$

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + \frac{F}{m}h^2 \quad 4.10$$

mismas que utilizamos para obtener las velocidades, la energía cinética y el tiempo de interacción del sistema a partir de las posiciones de cada una de las moléculas.

A continuación definamos algunas unidades que se utilizan en nuestra simulación. Sea 1pixel = 10Å, esta unidad se requiere para definir el tamaño que ocupa una celda en la pantalla del monitor, misma que se utiliza para saber el número de moléculas que se dibujan en la pantalla. Por otro lado, la masa promedio de moléculas típicas de los cristales líquidos (nemáticos termotrópicos) termotrópicos utilizados caen en el intervalo de [2.4,6]Kamu. Para una unidad densidad de $\rho = 1\text{gr/cm}^3$ se obtiene que $\rho = 6.024096 \times 10^3 \frac{\text{amu}}{\text{pixel}^3}$ la cual es la densidad típica que consideramos en nuestro sistema. Esto significa que existen en principio alrededor de 1 a 3 moléculas por pixel cúbico. Utilizando el algoritmo de Verlet ecuación (4.10) obtenemos el tiempo típico propio del sistema τ_0 que en nuestro caso es $\tau_0 = 2.68 \times 10^{-15} [\text{s}]$ y el tiempo real queda expresado como $S = \frac{1}{260} \times 10^{15} \tau_0$. Por otro lado considerando que el movimiento de las partículas en nuestro sistema se parece a uno del tipo Browniano, se propone una fuerza estocástica de la forma $\sqrt{\frac{2m\gamma\kappa_B T}{h}}$, donde m es la masa de las moléculas a considerar, γ es la fuerza viscosa, κ_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y h es el tiempo (el paso). Sí consideramos que en un cristal líquido liotrópico "real", por lo general es reportado que algunos sistemas se encuentran diluidos en donde el solvente utilizado ocupa el 10% de la mezcla, entonces, podremos estimar la densidad "real" del sistema. Sea N el número de dipolos; M_0 la masa unitaria del dipolo; V_T el volúmen del sistema; ρ_T la densidad total del sistema; M_D la masa total de los dipolos NM_0 y finalmente M_f es la masa total del fluido $\rho_T V_T$. Esto es: sea $\alpha = [0.1]$ porcentaje del solvente que se reporta aproximadamente igual al 10%. Sea $\alpha M_f = M_D = NM_0$ por lo tanto $M_f = \frac{NM_0}{\alpha}$ luego $V_T \rho_T = NM_0(1 + \frac{1}{\alpha})$ es decir que $V_T = \frac{NM_0}{\rho_T}(1 + \frac{1}{\alpha})$ se tiene que aclarar que

esta relación deja de funcionar si $\alpha = 0$ o 1 .

Sí $N=10$, $M_0 = 240[amu]$, $\rho_T = 1gr/cm^3$ y $\alpha = 0.1$ en nuestras unidades obtenemos que la densidad queda expresada como $\rho_T = 1gr/cm^3 \sim 6.0241 \times 10^{-1} [\frac{amu}{\text{Å}^3}]$ por lo tanto $V_T = 4.385 \times 10^5 \text{Å}^{-3}$; luego sea el tamaño de la celda dado por $L_x L_y L_z = 4 \times 10^5$ debido a que deseamos trabajar en el plano entonces normalizamos, esto es hacemos $L_z = 4$ por lo que obtenemos finalmente que $L_x L_y = 4 \times 10^5$, para obtener un lado de nuestra celda calculamos la raíz cuadrada lo cual nos da que $L = 300\text{Å}$ y por último la pantalla típica en Å en el monitor es de $x = 12500\text{Å}$ e $y = 10240\text{Å}$ Una vez concluido el cálculo del tamaño de la celda que ocupa nuestra imagen en la pantalla del monitor se prosigue con los cálculos debido a las interacciones carga - carga, carga - dipolo, dipolo - dipolo a simismo el resto de las interacciones propuestas (ver ecuaciones de la 4.1 a la 4.6) Finalmente recordando que $m_{\gamma\nu}$ es la fuerza disipativa y que la fuerza total de interacción en el sistema en términos generales queda expresada como:

$$F_T = \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} r + \frac{q_1 p_2}{r_{12}^3} r + \frac{p_1 p_2}{r_{12}} - m_{\gamma\nu} \quad 4.11$$

Capítulo 5

Como ejemplo de la aplicación de la dinámica molecular en la simulación de un cristal líquido, utilizamos la solución nemática de poly (n - hexil iso cyanate) (phic) que fue sometida a un campo eléctrico externo, la cual fue estudiada experimentalmente por J - Kuan Yang y Annete D. Shine. [“Electrology of nematic poly (a-isocyanate) Solutions”, J - Kuan Yang y Annete D. Shine. Dpto. of Chemical Engineering. Univ. Delaware, Newark, Delaware 19716. 1992. Edi. The Society of rheology]. Uno de los problemas más interesantes en los cristales líquidos, tanto para una descripción teórica como para aplicaciones prácticas, es el entendimiento del comportamiento del director cercano a la superficie. La mayoría de las pantallas de cristales líquidos consisten de una capa contenida entre dos sustratos (superficies). Las superficies imponen una orientación específica del director del cristal líquido cercano a las fronteras que probablemente tengan una influencia considerable en las propiedades electro ópticas del material. En particular nosotros trabajamos en el caso de un cristal líquido nemático colocado entre dos placas planas, las cuales inducen un anclaje de 45° al director como podrá ser visto en la figura 5.1

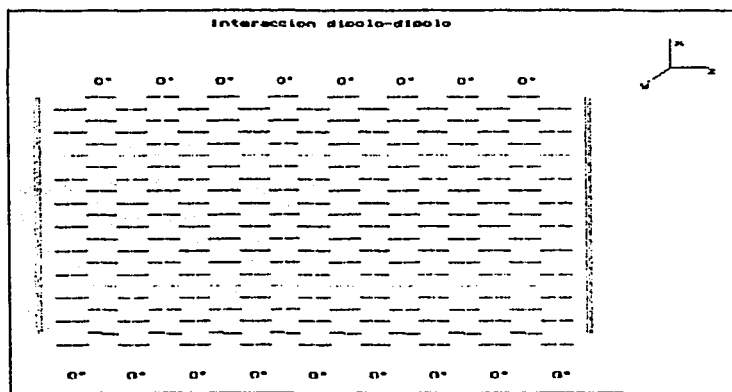


Fig 5.1

Limitamos nuestra discusión a una deformación plana, en la cual se permite que las moléculas roten en planos paralelos (planos X Z) perpendiculares a ambas paredes (planos xy).

Hemos supuesto un orden nemático perfecto inicial, lo cual significa, que el director de las moléculas coincide con el director del nemático n en cualquier parte de la muestra [39].

Análisis

Como ya se mencionó, limitaremos nuestro análisis para el caso particular en donde la condición de anclaje es para cada superficie. Escogemos un anclaje perpendicular al director con un ángulo de 45° grados para ambas paredes (que contienen a la solución). El ejemplo que aquí se presenta, corresponde a una fase nemática con anisotropía dieléctrica positiva. (ver introducción). Esta configuración simula las condiciones similares a los propuestos para materiales cristales líquidos que podrían manipular eléctricamente la orientación molecular en la superficie. Los resultados aquí mostrados han sido obtenidos a través de la aplicación de la DM, utilizando el algoritmo de Verlet mostrados en el capítulo 3, buscando que la distribución del director estabilice al sistema. Lo primero que se detecta, es que al realizar las "corridas" en la supercomputadora CRAY y Berenice de la UNAM, el programa con el método propuesto tiene fuertes inestabilidades y de aquí que los tiempos de máquina se vieron alargados. En la fig. 5.1 se muestra la distribución para un campo eléctrico externo cero. El anclaje para cada superficie esta indicado por una línea diagonal para ambas superficies, tanto en parte superior como inferior. Este estado es obtenido después de que el sistema ha sido relajado, después de iniciarlo para un estado espacialmente homogéneo.

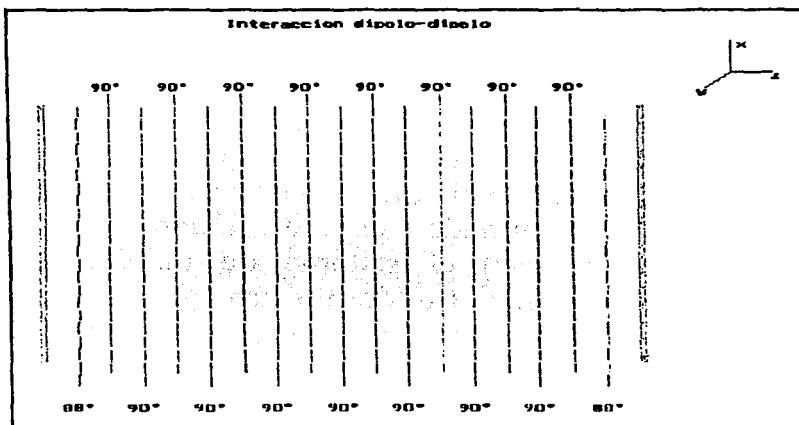


Fig 5.2

En la figura 5.2 se muestra la visualización de la distribución del director, como en la figura 5.1, pero ahora el campo eléctrico externo es diferente de cero. El campo eléctrico siempre es tomado en la dirección x. Esta figura se muestra como un ejemplo de cómo las moléculas del cristal líquido nemático, se reorientarían en presencia de un campo eléctrico externo. La figura 5.3 muestra la orientación promedio del director como una función del campo eléctrico externo aplicado.

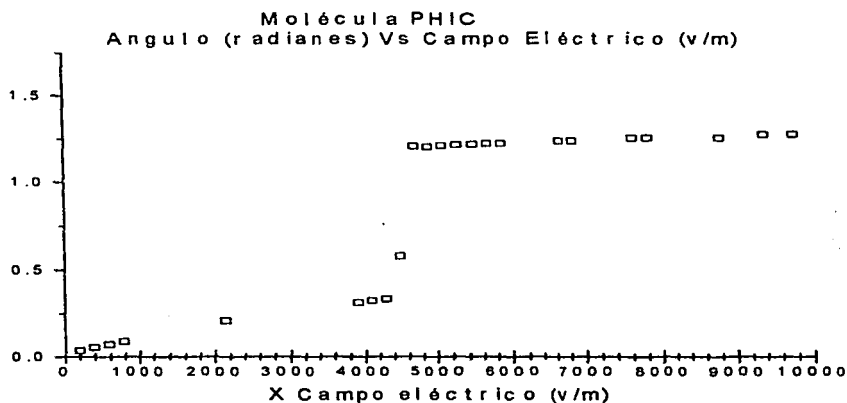


Figura 5.3

En esta figura 5.3 se muestra la dirección promedio del director para cada celda, los ángulos se muestran en radianes contra el campo eléctrico aplicado en $[V/m]$, por lo anterior se puede decir que estamos observando la respuesta, para diferentes campos eléctricos externos aplicados al sistema conformado por un conjunto de celdas (Zumer et al), de aquí que podamos decir que existe un campo eléctrico crítico. Este valor está determinado por el balance de torcas (ver introducción) para el cual el sistema de moléculas de cristales líquidos se reorienta. Concentrando nuestra atención en la evolución temporal de las fluctuaciones espaciales asociadas a la transición orientacional, que es inducida en las moléculas del cristal líquido nemático, cuando el campo eléctrico externo pasa de un valor inicial $|E_i| < |E_c|$, menor a un valor crítico $|E_c|$ hasta otro final $|E_c| < |E_f|$. Durante este proceso, el sistema llega a ser inestable y las moléculas del cristal líquido nemático tenderán a alinearse con el campo eléctrico externo aplicado. En respuesta a un campo eléctrico externo aplicado, una molécula tenderá orientarse con su eje dipolar paralelo al campo. Si éste eje está más o menos en la dirección del eje mayor de la molécula, entonces esa molécula se dice tener una anisotropía dieléctrica positiva. A simismo, las moléculas con anisotropía dieléctrica negativa, tenderá a orientarse con su eje mayor perpendicular al campo eléctrico externo aplicado [19][41].

En lo particular, el campo eléctrico crítico se puede escribir como $E_c^t = \sqrt{2k/\epsilon_0\epsilon_a} \frac{\pi}{d}$ donde ϵ_0 es la constante dieléctrica, k es la constante elástica del nemático, y d la separación entre las placas. [19], algunas de las propiedades de la molécula PHIC son $\epsilon_0\epsilon_a = 6.19 \times 10^{-9} \text{ N/V}^2$, $K = 10^{-12} \text{ N}$, $d = 4 \times 10^{-6} \text{ m}$.y $E_c = 4490 \text{ [v/m]}$ datos proporcionados por el laboratorio de cristales líquidos del IFUNAM. Con esta información y la proporcionada por la referencia [40], se procedió a realizar un calculo teórico que posteriormente comparamos con el simulado, obteniendose: $E_c^s = 28534 E_c^t$; donde E_c^s es el campo eléctrico crítico simulado y E_c^t es el campo eléctrico teórico.

Capítulo 6

Conclusiones

Desde el punto de vista de la interacción que se utilizó creemos que la forma propuesta, ecuación 4.1 representa adecuadamente a las moléculas de CL para que tiendan a alinearse de acuerdo a sus directores. Posteriormente, al asociarles a cada molécula un dipolo eléctrico, ya sea permanente o inducido, nos permitió hacer la dinámica de la interacción con el campo eléctrico externo que respondía adecuadamente para simular al CL en presencia del campo.

Otra conclusión que nos parece interesante destacar es la conveniencia de usar fuerzas disipativas y estocásticas, expuestas en el capítulo 2, en el algoritmo de DM para alcanzar los estados de equilibrio del sistema en cuestión.

Un análisis de las figuras 5.1 y 5.2, pero sobre todo de la figura 5.3, nos muestran las variaciones del director en función de dicho campo externo, de las mismas figuras se puede observar que existe un campo eléctrico crítico a la cual el sistema tiene una “mejor” respuesta, esto es, que responde al campo eléctrico aplicado y de que su orientación tiende a orientarse con el mismo. El campo eléctrico crítico obtenido, hay que insistir, es cualitativo pues al no tener un control absoluto de las unidades cualquier comparación con experimentos es sumamente difícil. La interacción fundamental que utilizamos, ecuación 4.1, de la referencia [40] no tiene definidas completamente sus unidades, razón por la cual no se logró tener un control absoluto de la simulación a pesar del gran esfuerzo que se hizo.

Dentro de las conclusiones generales tenemos que la simulación en computadoras de los cristales líquidos ha demostrado ser una herramienta útil para visualizar el cambio en la orientación de las moléculas en un cristal líquido nemático, en lo particular para la molécula PHIC, sobre todo cuando se carece de un laboratorio en donde poder experimentar. Dado el carácter general de la simulación,

no solamente se puede simular el comportamiento de un cristal líquido sino que también se puede en un momento dado predecir el comportamiento bajo una serie de condiciones de interés tanto teóricas como experimentales y que pueden tener una aplicación directa en procesos industriales mediante el estudio de ciertas propiedades físicas, tales como la aplicación de campos eléctricos externos y la respuesta que este tipo de sistemas tienen a los cambios del mismo.

Bibliografía

- 1 Richard Feynman, Feynman Lectures on Computation. Edited by Anthony J.G Hey and Robin W. Allen. Perseus Books, 1996, Reading, Massachusetts.
- 2 Peter J. Collings, Liquid Crystal Natures Delicate of Matter. Princeton University.Press pp203-216.(1990)
- 3 I. Kikoin y A. Kikoin, Fisica Molecular, Moscú. Ed. Mir, pp43 -50, (1977)
- 4 <http://www.science.demon.co.uk/wbbrowna.htm>
- 5 R. Kubo, Statistical Mechanics, an Advanced Course with Problems and Solutions, Pp 275 -276
- 6 Rick Dumet, Herry Kesten Birkhiuser, Random walks Brownian motion and interacting particle systems, Transactions of the American Mathematical Society, Vol 87, No.1, pp187-197, enero,1958
- 7 Claude Itzykson, J.M. Drouffe, Staticals Field Theory, From Brownian motion to renormalization and laticce guage theory, Voll Cambridge University Press, 1991, pp 1 -12
- 8 Albert Einstein, Investigation on the theory of the Brownian motion, Dover Publication 1956
- 9 <http://pegacal.com.au/cbelts/phd/nanosimulator/nanosimulator.html>]
- 10 Ryogo Kubo. Statistical Mechanic, an advanced course with problems and solutions, Amsterdam: North Holland. 1985
- 11 Ryogo Kubo. Thermodynamics: An advanced course with problems and solutions. Amsterdam: North-Holland. 1968
- 12 Birenda Bahadur, Liquid Crystals . Applications and Uses. Voll, Editado por Birenda Bahadur, World Scientific.1990
- 13 <http://plc.cru.edu.enhanced/files/lc/intro.htm>
- 14 http://www.accessscience.com/Encyclopedia/3/38/Est__386300.htm
- 15 <http://plc.cru.edu.enhanced/files/lc/intro.htm>
- 16 <http://www.plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/external.htm>
- 17 S.Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press. (1980), para un tratamiento más completo.
- 18 P.G. de Gennes, Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, 1979
- 19 G.W. Gray and P.A. Winsor.Liquid Crystals and Plastic Crystals. Physics-Chemical Properties and Methods of Investigation. Voll pp 338 -354
- 20 R.J.Ondris-Crawford, Liquid Crystals: Physics and Applications, Am.J.Phys. 63(9), sep 1995
- 21 <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/apps.html>
- 22 S-Chandrasekhar,\ Liquid Crystals, Cambrige Monographs on Physiscs1980, pp 112-115

- 23 deGennes P. G., The Physics of Liquid Crystals, The International Series of Monographs on Physics, pp.85, 146,182 1975
- 24 <http://www.ecs.soton.ac.uk/~symbol{126}dtcb98r/nematic/nematic1.htm>
- 25 J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation, John Wiley & Sons 1992
- 26 Metropolis, N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth, M.N. Teller, Equation of state Calculations by Fast Computing Machines J.Chem.Phys 21,1987-92 (1953).
- 27 <http://www.sissa.it/~furio/md/md/node21.html>; Marrell, W.E. and Hildebrand J.H. (1936)
- 28 The distribution of molecules in a model liquid . J.Chem.Phys. 4,224-27
- 29 [Verlet (1967)]Marrell, W.E. and Hildebrand J.H Computer Experiments, on classical fluids I, Thermodynamical properties of Lennard - Jones Molecules. (1936)
- 30 Alder B.J. and Weinwrigth T.E. The distribution of molecules in a model liquid . J.Chem.Phys. 4,224-27. (1937)
- 31 Ader B.J. Phase transition for a Hard Sphere System. J.Chem. Phys. 31, 459-66;,(1959)
- 32 Ashurt W.T. and HooverStudies in Molecular Dynamics I. General Method. J.Chem.Phys 27, 1208-9. (1973)
- 33 Argon shear viscosity via a lennard-Jones potencial with equilibration and nonequilibrium Molecular Dynamics. Phys.Rev. lett 31, 206-08
- 34 Hoover W.G. Computer Simulation of Many-body Dynamics. Phys.Today,44 (1984)
- 35 <http://bilbo.edu.uy/~margot/pag-bilbo.teoric.26.4.2000.html>, 1, 2
- 36 <http://clas.chem.ucsb.edu/~symbol{126}chem10/MD.html>, 4
- 37 M.P. Allen y D.J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford, 1987
- 38 <http://clas.chem.ucsb.edu/~symbol{126}chem10/MD.html>, 4
- 39 B.Skacej, M. pergamanstheck, A. L. alexe. Barbero, y S. Zumer. Subsurface deformation in nematic liquid crystals: the hexagonal lattice approach. Phys.Rev. E, Vol 56 num.1 july 1997
- 40 l-Kuan Yang. Annette D. Shine. Electrorheology of a nematic poly(n-isocyanate) solution. The Society of Rheology. J.Rheol. 36(6) agosto 1992
- 41 Peter J.Collings. Liquid crystal displays. Am.J. Phys.63(11), Noviembre 1995

Apendice A

Modelo dipolar

Cuando se forma un enlace entre dos átomos que difieren en electronegatividad, hay una acumulación de carga negativa en el átomo más electronegativo, lo que deja una carga positiva en el menos electronegativo. Esto constituye entonces un dipolo eléctrico que, por definición, es una carga negativa y positiva iguales $\pm Q$, separados por una distancia r . Un dipolo, como el que se muestra en la figura (3.1) se caracteriza, por su momento dipolar μ , un vector que tiene la magnitud Qr y la dirección de la línea que une la carga negativa a la positiva. Un dipolo construido por cargas $+ - e$ (4.80×10^{-10} ues) ó 4.80×10^{-18} ues.cm. La unidad 10^{18} ues.cm. se llama debye(D).

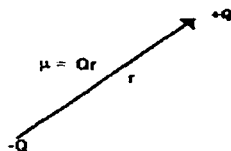


Figura 3.1

Polarización de dieléctricos

Para examinar la determinación de momentos dipolares tenemos que revisar algunos aspectos de la teoría de dieléctricos. Imaginemos un condensador de placas paralelas, con vacío en la región entre ellas y supongamos que la carga por unidad de área es $+\sigma$ en una placa y $-\sigma$ en la otra. El campo eléctrico dentro del condensador es así normal a las placas y tiene la magnitud $E_0 = \epsilon_0^{-1}\sigma$. La capacidad es: $C_0 = \frac{Q}{\Delta\Phi} = \frac{\sigma A}{\frac{\sigma d}{\epsilon_0}} = \frac{\epsilon_0 A}{d}$. en donde A es el área de las placas, d la distancia que las separa y $\Delta\Phi$ la diferencia de potencial entre ellas y $\epsilon_0 \approx \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9} F.m^{-1}$. Imaginemos que el espacio entre las placas se llena con alguna sustancia de conductividad eléctrica despreciable. Bajo la

influencia de pequeños campos, los electrones se mueven con libertad por los conductores, mientras en aislantes o dieléctricos, estos campos desplazan los electrones sólo ligeramente de sus posiciones de equilibrio. Un campo eléctrico que actúa sobre un dieléctrico, produce así, una separación de cargas positivas y negativas. Se dice que el campo polariza al dieléctrico. Esta polarización se muestra en la figura 3.2

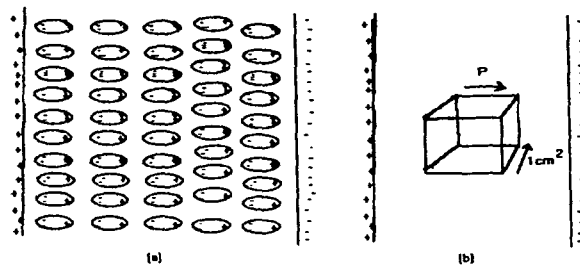


Figura 3.2

La polarización puede ocurrir de dos maneras; por el efecto de conducción y por el efecto de orientación. Un campo eléctrico siempre induce dipolos en moléculas, ya contenga o no dipolos para empezar. Si el dieléctrico contiene moléculas que son dipolos permanentes, el campo tiende también a alinear estos dipolos en su propia dirección. Los movimientos térmicos al azar de las moléculas se oponen a esta acción de orientación. Nuestro mayor interés está en los dipolos permanentes, pero antes de estudiarlos han de distinguirse claramente los efectos debidos a dipolos inducidos. Cuando se introduce un dieléctrico entre las placas de un condensador, la capacidad aumenta en un factor ϵ , llamada constante dieléctrica. Así si C_0 es la capacidad con el vacío, la capacidad con un dieléctrico es $C = \epsilon C_0$. Como no cambian las cargas en las placas del condensador, el campo normal a las placas se reduce en el factor ϵ , de modo que $E = E_0/\epsilon$. La causa de que el campo se reduzca se ve claramente por el cuadro del dieléctrico polarizado, todos los dipolos inducidos se alinean de modo que se produce un momento dipolar total que baja la

fuerza del campo. Examinando la figura 3.2(b), un cubo unidad de dieléctrico entre las placas del condensador y definimos una cantidad vectorial \vec{P} llamada "polarización dieléctrica" que es el momento dipolar por unidad de volumen. Así, el efecto de la polarización es equivalente al que se produciría por una carga por unidad de superficie de +P en una cara y -P en la otra cara del cubo. El campo en el dieléctrico está ahora determinado por la densidad de carga neta en las placas, de modo que:

$$\epsilon_0 E = (\sigma - P) \quad 3.2$$

Se ha definido un nuevo vector, llamado desplazamiento eléctrico D, el cual sólo depende de la carga σ , conforme a $D = \frac{\sigma}{\epsilon}$. por (ec. anterior)

$$D = E + \frac{P}{\epsilon_0} \quad \text{y} \quad \frac{D}{E} = \epsilon \quad 3.3$$

Se deduce que:

$$\epsilon - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad 3.4$$

en el vacío, en donde $\epsilon = 1$ y $P = 0$. $D = E$.

Polarización Inducida.

La polarización es la suma de dos términos $P = P_d + P_0$. La polarización inducida o de distorsión es P_d , producida por la separación de cargas positivas y negativas, debido a la acción del campo eléctrico sobre el dieléctrico. La polarización de orientación es P_0 y se debe a los alineamientos preferenciales de los dipolos permanentes en la dirección del campo eléctrico. Para calcular P_d tenemos que considerar la magnitud del momento dipolar m inducido en una molécula por el campo que actúa sobre ella. Podemos suponer que este momento inducido es proporcional a la fuerza del campo local F y está en la misma dirección del campo, de modo que:

$$m = \alpha F \quad 3.5$$

El factor de proporcionalidad α se llama polarizabilidad. Es el momento inducido por unidad de fuerza del campo. Obsérvese que $\frac{\alpha}{\epsilon_0}$ tiene las dimensiones de volumen, pues $\frac{Qr}{\epsilon_0 r^2} = \epsilon_0 r^3$. La polarizabilidad de un átomo de hidrógeno es $4.5a_0\epsilon_0$, [] que esta muy cerca de la correspondiente a una esfera de radio igual al de la órbita de Bohr,

(4/5) $\pi a_0 \epsilon_0 = 4.19 a_0 \epsilon_0$. La polarizibilidad de unión es una buena medida de su volumen. En el caso de un gas a baja presión, las moléculas están tan separadas unas de otras que no ejercen fuerzas eléctricas apreciables entre ellas. En este caso, el campo que polariza una molécula [$m = \alpha E$] es simplemente el campo externo E .

$$F = E(\text{gas a baja presión})$$

Sí M es la masa molar, L el número de Avogadro y ρ la densidad, el número de moléculas en unidad de volumen es $L\rho/m$. Por ello, la polarización de distorsión será:

$$P_d = \frac{L\rho}{M} m = \frac{L\rho}{M} \alpha E$$

Observación: en el caso general, en que la dirección del momento inducido no es la misma que la del campo, escribiremos $\vec{m} = \vec{\alpha} \vec{F}$, donde α es un tensor y por (3.4) la constante dieléctrica del gas diluido es:

$$\epsilon = 1 + \frac{LL\rho}{\epsilon_0 M} \quad 3.6$$

Así, podemos calcular inmediatamente la polarización inducida en un gas. Sí el dieléctrico no es un gas diluido, tenemos que tener en cuenta la influencia de las moléculas circundantes, para calcular el campo que actúa para polarizar una molécula dada. Este difícil problema no ha sido resuelto todavía por completo, pero se han obtenido fórmulas aproximadas para varios casos especiales. Para gases a alta presión, líquidos no polares y soluciones diluidas de solutos polares en disolventes no polares, el valor efectivo de F suele tomarse como:

$$F = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad 3.7$$

Se deduce que $m = \alpha[E + (P/3\epsilon_0)]$, y en vez de (3.6), obtenemos:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{L\alpha}{3\epsilon_0} = P_m \quad 3.8$$

La cantidad P_m se llama también polarizibilidad molar. Hasta aquí, sólo incluye la contribución de dipolos inducidos y ha de agregarse un término debido a dipolos permanentes para obtener la polarizibilidad molar total. La ecuación (3.8) fue deducida primero por Q.F. Massotti en 1850.

Determinación del Momento Dipolar

Cuando se coloca una molécula en un campo eléctrico, siempre habrá un momento dipolar inducido. Esto es producido casi instantáneamente en la dirección del campo. Es independiente de la temperatura, pues si se perturba la posición de la molécula por colisión térmica, el dipolo es inducido de nuevo inmediatamente en la dirección del campo. La contribución a la polarización, producida por los dipolos permanentes es sin embargo, menor a altas temperaturas, porque las colisiones térmicas al azar de las moléculas se oponen a la tendencia de sus dipolos a alinearse en el campo eléctrico. Es necesario así calcular la componente media de un dipolo permanente en la dirección del campo en función de la temperatura. Imaginemos un dipolo con orientación al azar. Si no hay campo, todas las orientaciones son igualmente probables. Este medio puede expresarse diciendo que el número de momentos dipolares dirigidos dentro de un ángulo sólido $d\omega$ es simplemente $A d\omega$, en donde A es una constante que depende del número de moléculas bajo observación. Si un momento dipolar μ está orientado en ángulo θ en un campo de fuerza F su energía potencial es $U = -\mu F \cos\theta$. Conforme a la ecuación de Boltzmann el número de moléculas orientadas dentro del ángulo sólido $d\omega$ es, entonces:

$$A \exp \frac{-U}{KT} d\omega = A \exp \frac{\mu F \cos\theta}{KT} d\omega$$

El valor medio del momento dipolar en la dirección del campo, este se puede escribir:

$$\bar{m} = \frac{\int A \exp(\mu F \cos\theta / KT) \mu \cos\theta d\omega}{\int A \exp(\mu F \cos\theta / KT) d\omega}$$

en donde las integrales se toman por todas las orientaciones posibles. Para evaluar esta expresión sea $\mu F / KT = x$, $\cos\theta = y$; entonces

$$d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta = 2\pi dy.$$

Así

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{-1 \int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy}{-1 \int_{-1}^{+1} e^{-xy} dy}$$

dado

que

$$-1 \int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy = \frac{e^x - e^{-x}}{x}$$

y

$$-1 \int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy = \frac{e^x + e^{-x}}{x} + \frac{e^x + e^{-x}}{x^2}$$

resulta

$$\frac{\bar{n}}{\bar{\mu}} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \coth x - \frac{1}{x} = l(x).$$

donde $l(x)$ se llama función Langevin, en honor de este tratamiento [16]. En la mayoría de los casos. $x = \frac{\mu F}{kT}$ es una pequeña fracción, de modo que al desarrollar $l(x)$ en una serie de potencias, sólo hay que conservar el primer término, con lo que queda $l(x) = \frac{x}{3}$, o

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} F \quad 3.9$$

La polarizabilidad de orientación debida a dipolos permanentes se añade ahora a la polarizabilidad inducida. En vez de (3.9), la polarizabilidad molar total es :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{P} = P_M = \frac{L}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad 3.10$$

esta ecuación se debe a P. Debye [Moore, Química Física Tómo 2. Urmo, S.A. Ediciones 1972. pp 802, 808-11, 892] [Reitz Milford. Foundations of electromagnetic theory. segunda. edición].

Momentos dipolares y estructura atómica

Los momentos dipolares aportan dos clases de información acerca de la estructura molecular:

- 1) El grado en que un enlace esta polarizado permanentemente.
- 2) Una visión de la geometría de la molécula, especialmente de los ángulos entre los enlaces.

Tan sólo se mencionará una aplicación representativa al respecto. El dióxido de carbono no tiene momento dipolar en su estado fundamental, a pesar de la diferencia de electronegatividad entre el carbono y oxígeno. Se puede concluir que la molécula es lineal, O-C-O; los dos momentos del enlace C-O, que han de existir debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos, se anulan exactamente el uno al otro por su suma vectorial.

En cambio , el agua tiene un momento de 1.85 D y ha de tener estructura triangular. Se ha calculado que cada enlace O-H tiene un momento de 1.60 D y por ello, el ángulo de enlace es alrededor de 105° . [Moore, Química Física Tómo2. Urmo,S.A. Ediciones 1972. pp 802,808-11,892]

Apéndice B

Fase Colestérica.

Las fases de cristal líquido Colestéricas son similares a la nemática, sin embargo, existe un giro acumulativo en el director entre las moléculas. El término colestérico es utilizado debido a que la mayoría de los materiales que muestran esta fase, son parientes cercanos del colesterol.

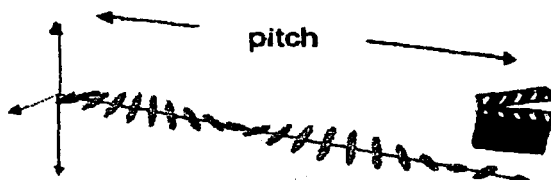


Figura 2.4

El giro acumulativo del director es mostrada en la figura 2.4, donde las flechas representan al director a diferentes tiempos y la línea punteada representa la trayectoria que el director ha viajado a través. Este efecto es causado por las fuerzas intermoleculares que alinean a cada molécula a un ligero ángulo. Conforme este ángulo se construye, el director rota ligeramente y forma una estructura helicoidal. Una propiedad importante de los cristales líquidos colestéricos es su "giro". El "giro" se define como la distancia que le toma al director para rotar una vuelta completa en la hélice. Generalmente, el "giro" es mucho más grande que la longitud molecular. Un aspecto único de la fase Colestérica, es la dependencia de la temperatura del "giro". Conforme se incrementa la temperatura, así también lo hace la longitud de la hélice.

Fase Columnar

Los cristales líquidos columnares son diferentes del tipo previo discutido, debido a que su forma son como discos en lugar de "varillas largas". Esta mesofase se caracteriza por columnas apiladas de moléculas. Las columnas son empaçadas juntas para formar un arreglo cristalino de dos dimensiones. El arreglo de las moléculas en las columnas y el arreglo de las columnas por si mismas permiten

nuevas mesofases [Birenda Bahadur, Vol I. Liquid Crystals . Applications and Uses. Editado por Birenda Bahadur, World Scientific. (1990); S.Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press. (1980); Peter J. Collings, Liquid Crystal Natures Delicate Phase of Matter. Princeton Univ. Press. 1990], ver figura 2.5.

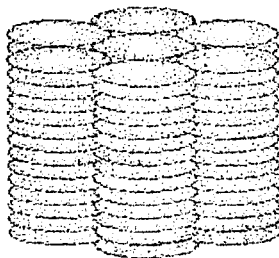


Figura 2.5

Propiedades Químicas de los Cristales Líquidos.

Los cristales líquidos pueden ser clasificados en dos categorías principales: (a) Termotrópico y (b) Liotrópicos. Estos dos tipos de cristales líquidos son distinguidos por el mecanismo que controla su propia organización, pero son similares de muchas formas. Las transiciones Termotropicas ocurren en la mayoría de los cristales líquidos, y estas son definidas por el hecho de que las transiciones en el estado cristal líquido son inducidas térmicamente. Esto es, que uno puede llegar al estado de cristal líquido incrementando la temperatura de un sólido y/o bajando la temperatura de un líquido. En contraste con las mesofases termotrópicas, las transiciones de los cristales líquidos liotrópicos ocurren por la influencia de solventes y no por un cambio en la temperatura. Las mesofases liotrópicas ocurren como un resultado de los agentes solventes agregados inducidos en la estructura. Un gran número de componentes químicos conocidos exhiben una o varias fases de cristal líquido. A pesar de las diferencias significativas en las composiciones químicas, estas moléculas tienen algunas propiedades químicas y físicas comunes [Birenda Bahadur, Vol I. Liquid Crystals. Applications and Uses. Editado por Birenda Bahadur, World Scientific. (1990);

S.Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press. (1980); Peter J. Collings, *Liquid Crystal Natures Delicate Phase of Matter*. Princeton Univ. Press. 1990; <http://liq-xtal.cwru.edu/lcdemo.htm>].

Orden de corto alcance antiferroeléctrico

La vasta mayoría de nematógenos son compuestos polares pero la ausencia de ferroelectricidad en la fase nemática muestra que existe una probabilidad igual de dipolos apuntando en cualquier dirección. Debido a esto, generalmente suponemos que la contribución polar permanente al orden orientacional es despreciablemente pequeña. Sin embargo, un cálculo muestra que la interacción entre los dipolos vecinos es nada trivial comparado con las fuerzas de dispersión, particularmente en materiales fuertemente polares. Tomemos un modelo, en el cual se considera la influencia de los dipolos permanentes y que es al mismo tiempo consistente con el carácter no polar del medio. Supongamos que las moléculas son cilíndricamente simétricas por lo que el momento dipolar esta a lo largo del eje mayor de la molécula, ahora si un dipolo es colocado en O como se muestra en la figura 2.7 (I) y (II) representan situaciones de energía mínima para un dipolo vecino uno a lo largo y otro a lado respectivamente.

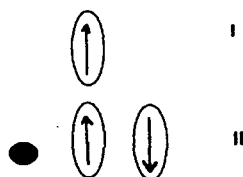


Figura 2.7

Evidentemente, por virtud de la forma anisotrópica de la molécula, la situación I será más importante, por ejemplo, si existe una mayor tendencia para con sus vecinos más cercanos suponiendo una orientación antiparalela. Sin embargo, la ausencia de un orden traslacional de largo alcance en los fluidos nemáticos excluye la

posibilidad de ordenes de largo alcance de antiferroeléctricos.
[S.Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press, Cap
2, Pp 81, 97, 1980]

Apéndice C

La Ecuación de Difusión en Una Dimensión

La ecuación de difusión describe las propiedades macroscópicas de una solución, específicamente que la concentración de la misma cambia con el tiempo en proporción a la segunda derivada del gradiente de la concentración. Esto es, en alguna forma intuitiva: se espera que las partículas se muevan de las áreas de alta concentración, a las áreas de baja concentración, es un proceso que actúa con el tiempo, para suavizar las irregularidades iniciales en la concentración.

$$\frac{dc_x}{dt} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}$$

Ecuación de Difusión en una Dimensión (5.4)

D = constante de Difusión de la molécula

c_x = concentración (en la dirección x)

Para ilustrar, considere un solvente en un volumen donde, en $t=0$, todo el soluto está en el plano $x=0$. (por ejemplo un cubo con soluto de moléculas en el fondo, en el cual el soluto es puro a $t=0$, ver Fig.5.1.)

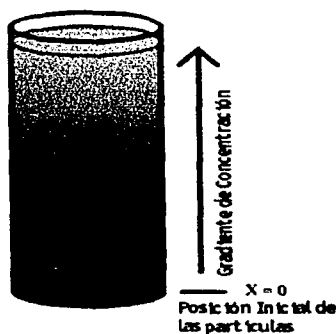


Fig.5.1

La solución general para una ecuación diferencial parcial de Segundo orden del tipo anterior es:

$$c_x = \frac{k}{\sqrt{(Dt)}} e^{-x^2/4Dt}$$
 Solución para la ecuación de difusión en una dimensión (5.5)

c_x = concentración (en la dirección x)

D = Constante de Difusión de la Molécula

k = una constante

Especificando las condiciones del límite nos permite que determinemos k. Si el número total de partículas del soluto es N, entonces las k pueden ser encontradas integrando la expresión anterior para la concentración (en la dirección x) sobre todas " las x " para un t conveniente (esto es aceptable, donde el número de partículas del soluto es constante sobre toda la t). Tomando entonces a $t = 1/D$, se obtiene la siguiente expresión:

$$c_x = ke^{-x^2/4} \text{ Gradiente de concentración a } t = 1/D \text{ (5.6)}$$

Integrando esta función de la concentración de $x = 0$ a $x = \infty$ obtenemos:

$$k = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \text{ Solución para la constante de la ecuación de Difusión. (5.7)}$$

Así, dadas las condiciones de frontera que todas las partículas N a $t = 0$ empiezan en $x = 0$, la ecuación de difusión unidimensional da el gradiente de la concentración resultante para cualquier tiempo positivo t como:

$$c_x = \frac{N}{\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-x^2/4Dt} \text{ 1-D Solución del Gradiente de Concentración (5.8)}$$

Una Solución Tridimensional

La forma general de esta ecuación puede mantenerse, pero ahora considerándola en tres dimensiones, postulando una área de sección transversal A. Esto da al cubo un radio específico, y permite encontrar la concentración volumétrica simplemente dividiendo lo anterior por el área. Se asume que la concentración es constante para cualquier x dado, variando únicamente en la dirección de x. Esto da la forma final de la función de concentración como:

$$c_x = \frac{N}{A\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-x^2/4Dt} \text{ Gradiente de Concentración lineal 3-D (5.9)}$$

c_x = "real" 3-D concentración en la dirección x

N = número total de partículas.

A = sección transversal del contenedor.

D = constante de Difusión.

El Desplazamiento promedio de una Molécula

Se necesita tener cuidado cuando se considere el movimiento de una partícula que se está difundiendo, debido a que sigue una trayectoria aleatoria. Lo que es de interés primario es la distancia promedio que viajó durante un período de tiempo t , " el desplazamiento promedio."

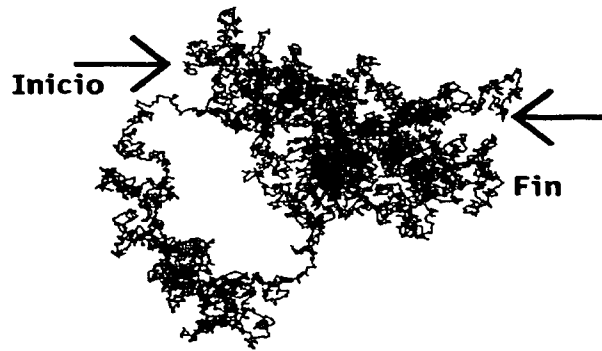


Fig. 5.2

Esto es diferente de la distancia real cubierta por la partícula. Además, la velocidad instantánea de la partícula pudiera ser aun mayor que la que aparenta debido al ' desplazamiento promedio', causada por las colisiones entre las moléculas . El hecho anterior se debe a la naturaleza fractal del movimiento Browniano dónde la partícula se mueve por encima de una distancia mayor que la que uno se pudiera imaginar por mera observación, desde su punto de salida y hasta su punto final durante un período de tiempo, debido a que colisiona continuamente, las mismas retroceden y/o giran alrededor azorosamente. (Fig. 5.2).

La distancia promedio viajada por una partícula del soluto puede ser encontrada desarrollando el resultado anterior. En $t=0$, todas las

partículas están en el $x = 0$. En cualquier momento posterior, ellas se encuentran distribuidas dentro del rango entero de 0 a x . De aquí que la distancia promedio viajada por todas las partículas en $t=0$ a algún nuevo $t=T$ de tiempo, simplemente es la suma ponderada del gradiente de la concentración. Considerado la dirección x únicamente, y usando el gradiente de la concentración unidimensional:

$$c_x = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

(Ecuación 5.8 repetida)

si $c_x \times x/N$, se integra para encontrar la suma ponderada esto produce la distancia promedio viajada por todas las partículas, y de la distancia promedio viajada dada cualquier partícula (dado $t=0$ para una nueva T). Esto da:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^{\infty} x c_x dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x e^{-x^2/4Dt} dx \\ &= 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

distancia promedio viajada en 1D (5.10)

La distancia promedio cuadrada

De una manera similar, la distancia promedio cuadrada viajada en una-dimension puede ser encontrada integrando $x^2 c_x / N$. Esto es útil, debido a que puede

generalizarse al caso dónde las partículas se están difundiendo en ambas direcciones del origen.

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_0^{\infty} x^2 c_x dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \left(\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \cdot \frac{4Dt}{2} \right) \\ &= 2Dt \end{aligned}$$

Distancia promedio al cuadrado en 1D

(5.11)

Este resultado simple realmente es nada sorprendente: el hecho

real podría leerse directamente de la función de concentración anterior, luego sustituimos a $t^2 = x^2/2 - Dt$ y comparamos el resultado

con la forma estandar de la curva normal,:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Una solución real tridimensional

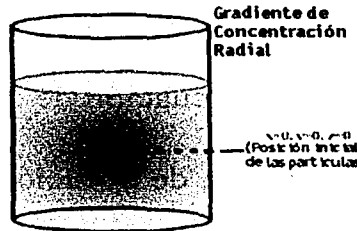


Fig. 5.3

La ecuación 5.11 da una solución, pero sólo para el movimiento en una coordenada. Para encontrar la fórmula general para el movimiento en tres dimensiones, el gradiente de la concentración dada por una fuente puntual inicial (digamos una pelotilla de soluto dejada caer en un cubo) puede ser considerada. (Fig.5.3).

A $t = 0$, todas las partículas de N están en el origen (en $x = 0, y = 0, z = 0$). Después de este tiempo, las partículas se distribuyen a lo largo del espacio entero. Como antes de, la solución a la ecuación de difusión dada las condiciones de frontera se requiere.

La ecuación de difusión en tres dimensiones es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Ecuación de Difusión en 3-D (5.12)

Sin embargo, dado la geometría de la situación, será bueno darla en coordenadas polares esféricas, que dan a la ecuación una apariencia más compleja:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right)$$

Ecuación de Difusión polar

en 3D (5.13)

Sin embargo, debido a que se espera que nuestra concentración tenga la simetría esférica, sólo la distancia del origen importará, no el ángulo, por lo que esto puede simplificarse a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Ecuación de Difusión polar en 3-D con simetría

radial (5.14)

La solución general a esta ecuación de difusión esférica es:

$$c = \frac{k}{(Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Ecuación de Solución general de difusión polar

radial en 3-D (5.15)

k = una constante

D = constante de difusión

r = distancia radial desde el origen

t = tiempo

Para encontrar la forma exacta de la ecuación, para una concentración de N partículas, el procedimiento sugerido puede repetirse. Tomando una $t = 1/D$, el gradiente de la concentración se obtiene de una forma simplificada $c = ke^{r^2/4}$. Integrando esto por todo el volumen, la k se encuentra como:

$$k = \frac{N}{8\pi^{3/2}}$$

Solución para la constante "k" para la ecuación (5.15)

Esto da la forma final para la función de la concentración tridimensional para las condiciones del límite en $t = 0$, y $x = 0$ para todas las partículas de N,:

$$c = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Función de Concentración de simetría radial

en 3-D (5.16)

La distancia cuadrada promedio de una concentración esférica

Ahora que la función de la concentración para una concentración esférica está definida, la distancia cuadrada promedio puede

encontrarse como anteriormente, integrando x^2c/N en todo el volumen.

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty r^2 c(r^2 \sin\phi) dr d\phi dt \\ &= \left(\frac{1}{4\pi Dt^{3/2}} \right) \left(\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \cdot \frac{(4Dt)^{5/2}}{2} \right) \cdot 4\pi \\ &= 6Dt \end{aligned}$$

Distancia Cuadrada

promedio para la Concentración Radial (5.17)

Esto se esperaba, debido a que es tres veces la distancia cuadrada promedio obtenida anteriormente para el caso lineal. De la raíz el valor del cuadrado promedio, o desviación estándar, del movimiento en 3-D. En este caso la raíz cuadrada es tres veces la desviación estándar que en el caso lineal, que es lo que se encontraría por la simple suma de vectores.

La exactitud de la aproximación Gaussiana

Todas estas fórmulas se basan en la fórmula Gaussiana que es una aproximación adecuada a la naturaleza del movimiento molecular (real) azaroso. Para que la aproximación sea válida, los tiempos y las distancias entre las colisiones de la partícula del soluto con las partículas del solvente deben ser substancialmente menores que los tiempos y las distancias que se usan en nuestra simulación para la aproximación.

La ecuación de Einstein-Smoluchowski proporciona una forma para checar que éste sea el caso:

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$$

Ecuación de Einstein - Smoluchowski

λ = la longitud del promedio de los brincos entre las colisiones

τ = La diferencia del tiempo promedio entre las colisiones

Es razonable suponer que la distancia promedio entre las colisiones estará en el orden del tamaño de una molécula de agua (digamos, alrededor de 250pm). En este caso, para una proteína muy pequeña con una constante de difusión $D = 1 \times 10^{-10}$, el valor será de 312ps.

De aquí, según el tiempo que le tome a la simulación realizar los cálculos estos deberán estar en el orden de los mili - o micro - segundos, es razonable esperar que la partícula sufrirá miles o millones de colisiones con las partículas del solvente para cada paso de la simulación, de aquí que la aproximación Gaussiana sea válida.

Resumen del Movimiento de la Partícula y su Difusión

Si la constante de difusión es conocida para un soluto en un solvente dado, el perfil de la concentración inicial de ese soluto, y las condiciones de frontera del vaso(para este caso) que contiene al soluto, la función gradiente de concentración puede ser encontrada durante todo el tiempo que usa la ecuación de difusión.

Similarmente, mientras consideremos una sola partícula, una distribución de probabilidad para las posibles posiciones en la partícula en el futuro pueden determinarse de la misma información. Mientras la partícula se mueva en un movimiento Browniano (o ' trayectoria aleatoria'), a un tiempo t , en el futuro la probabilidad de la partícula de ser encontrada en un punto dado, es dada por una función de probabilidad Gaussiana, con una variancia de $2-Dt$ en cada uno de las coordenadas x, y, z , al menos que esto sea modificado por las condiciones de frontera.

Esto da la desviación estándar para el movimiento de una molécula (la raíz cuadrada promedio del cambio esperado en la posición por un lapso de tiempo t como se muestra, en coordenadas polares,:

$$\sigma = \sqrt{6Dt} \quad \text{Cambio radial en la posición RMS (5.18)}$$

- El ángulo real del origen es completamente al azar.

Expresando estos resultados de una manera diferente, la desviación estándar en coordenadas lineales puede escribirse como:

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z = \sqrt{2Dt} \quad \text{Desplazamiento de la ecuación de difusión RMS (5.19)}$$

El modelado de toda esta actividad no se requiere en el equipo actual, y es en cualquier caso innecesario. El resultado de número tan grande de interacciones de una partícula grande con muchas partículas solventes es bien conocido, y es el famoso ' paseo aleatorio' el movimiento Browniano.

El Movimiento de la partícula:

La simulación

El movimiento Browniano de las partículas individuales causan que el medio de líquidos mixtos se distribuya. Usando la constante de difusión D , el cambio en la posición de una partícula después de un tiempo t , se encuentra distribuido probabilísticamente a través de una curva normal, con la desviación estándar,:

Cambio en coordenadas Cartesianas RMS (Ec. 5.19)

Esto permite una caracterización completa del movimiento Browniano. También permite el modelado en un primer aspecto del medio de una partícula: donde se moverá después en un solo paso de tiempo. (time sep)

Cuando el programa simula el movimiento de un objeto, en este caso una molécula, usa una función Gaussiana, para cada uno de las direcciones x , y , z , con las desviaciones estándar definidas anteriormente, para determinar donde el objeto aparecerá después del próximo paso de tiempo.

La rotación

Otro aspecto del movimiento por considerar es el movimiento rotacional. Para partículas pequeñas que se mueven a distancias grandes comparado con su tamaño, puede suponerse que su última orientación es esencialmente al azar. Ellas habrán estado envueltas en tantas colisiones, que ellas pueden quedar en cualquier posible dirección después de un paso de tiempo.

Para moléculas grandes la situación no es tan simple. Estas no rotan tan azarosamente en el transcurso de un microsegundo.

La simulación se ocupa de este problema calculando el momento del inercia para todos los objetos, ajustando el momento de inercia de una manera paulatina incrementándolo, debido a que los objetos se unen y se despegan. Si el momento de inercia es suficientemente grande, calcula una orientación no-azarosa, basándose en una heurística que aproxima a los modelos una fuerza rotatoria, que experimentan los objetos. El movimiento rotacional no esta caracterizado completamente en esta simulación.

La Aproximación Rotacional

La aproximación utilizada para el movimiento rotacional - qué se presenta sin la prueba experimental, pero que es un heurístico útil para la simulación - es que el comportamiento rotacional del objeto es energicamente similar al Movimiento Browniano traslacional del mismo (ver Fig. 5.4).

Esto no representa necesariamente un reflejo del hecho físico, pero si es una aproximación útil. Se propone la analogía con el comportamiento de las moléculas pequeñas que se tienen dentro del marco de la mecánica cuántica. dónde el principio de equipartición nos dice que para una temperatura suficientemente alta, esto es una "temperatura rotacional crítica" los modos lineales y rotacionales de una molécula compartirán cantidades iguales de energía de la molécula. De donde, a escala de la simulación, la cuantización de estos modos es tan fina como para formar un continuo virtual, La suposición es hecha en base a que las energías rotacional y traslacional de las moléculas simuladas están idénticamente distribuidas.

Usando esta suposición de que la distribución de la energía rotacional de las moléculas es igual a la energía traslacional de las mismas, una suposición que va más allá, es el hecho de que puede extenderse la naturaleza del movimiento Browniano traslacional al movimiento rotatorio de las moléculas como se ilustra en la figura 5.4. Esto implica que el movimiento rotacional de la molécula, en lugar de tener una rotación continua con un ligero cambio en el momentum angular, es en cambio una serie de cambios aleatorios en la dirección angular, causada por los impactos irregulares del gran número de las moléculas del solvente.

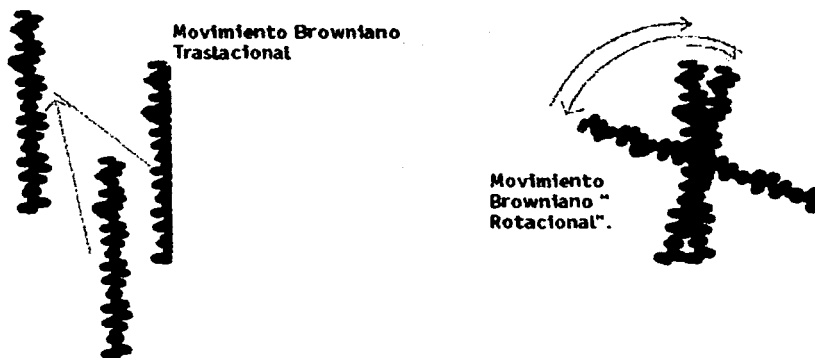


Fig. 5.4 Movimiento Browniano Traslacional y "Rotacional".

Para modelar esto, el cuadrado de la desviación estándar lineal para una dirección dada (recordar que la ecuación 5.19 establece que esta es igual en las direcciones x, y y z) se multiplica por la masa de la molécula, y el resultado se iguala a los tiempos de la desviación estándar angulares de los momentos principales apropiados de inercia.

$$\begin{aligned}
 M\sigma_c^2 &= I_{xx} \times \theta_{\alpha}^2 \\
 &= I_{yy} \times \theta_{\beta}^2 \\
 &= I_{zz} \times \theta_{\alpha}^2
 \end{aligned}
 \quad \text{Aproximación rotacional. (5.26)}$$

donde

M = la masa de la molécula

c = la desviación estandar lineal en cada dirección x, y y z

I_{cc} = los tres momentos principales de inercia.

c = la desviación angular estándar, alrededor de los tres momentos de inercia principales.

La aproximación anterior se deriva de las consideraciones clásicas; si el objeto estuviera moviéndose con una velocidad lineal constante v y a una velocidad angular, su energía de traslación sería:

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv_x^2 + \frac{1}{2} Mv_y^2 + \frac{1}{2} Mv_z^2
 \quad \text{Energía de traslación: ecuación (5.27)}$$

Mientras que su energía de rotación es: $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I_{xx}\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_{yy}\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_{zz}\omega_z^2$

$$\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I_{xx}\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_{yy}\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_{zz}\omega_z^2$$

ecuación (5.28)

Subsecuentemente en la simulación el desplazamiento lineal por unidad de tiempo (correspondiendo conceptualmente al término de v anterior), es normalmente distribuido con la desviación estándar c , la desviación estándar del desplazamiento angular c , se trata semejantemente como corresponde. Usando la "Aproximación Rotacional" la ecuación (5.26) las tres desviaciones estándar del desplazamiento angular se encuentran como:

$$\theta_{\alpha} = \sigma_{\alpha} \sqrt{\frac{M}{I_{\alpha\alpha}}} \quad \theta_{\alpha} = \sigma_{\alpha} \sqrt{\frac{M}{I_{\alpha\alpha}}} \quad \text{Desviación estándar Angular.}$$

(5.29)

Utilizando estos resultados de la aproximación en el medio esperado: las moléculas alargadas y delgadas "rodarán" fácilmente alrededor de su eje mayor, pero no girarán alrededor de sus ejes menores, mientras las moléculas esféricas se moverán con la misma facilidad o dificultad en las diferentes direcciones angulares. Debido a la aproximación rotacional browniana heurística, las moléculas no girarán fácilmente con una velocidad angular fija, sino adoptará nuevas posiciones angulares que varían de sus posiciones antiguas a una magnitud mayor o menor que depende de su inercia rotacional.

Aunque este criterio es suficiente para el propósito de esta tesis, hay que recordar de nuevo, que ésta es una aproximación heurística simple, y no debe tomarse como una simulación exacta del movimiento rotacional de las moléculas en un solvente. [<http://pegacat.com.au/phd/nanosimulator/nanosimulator.html>]

Apéndice D

A continuación se presenta el programa que se utilizó para la realización de la simulación

```
/*=====
/* Esta es una version del programa de dipolos en c */
/* La integracin numrica es con el algoritmo de Verlet */
/*=====
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include "nr.h"
#include "gasdev.c"
#include "ran1.c"
#define No 1001
#define pi 3.14159
int m,Np,c[No],sem,dt,Nchoq[No],choque[No][10];
float x[No],y[No],ta[No],Masa[No],Inercia[No],radio[No];
float q[No],p[No],px[No],py[No]; float X1[No],Y1[No],ta1[No];
float x2[No],y2[No],ta2[No];
float x3[No],y3[No],ta3[No];
float xi[No],yi[No],tai[No];
float vx[No],vy[No],w[No],xxx;
unsigned long t;
int t1,t2,Tf,gid,xv1,yv1,xv2,yv2,boxx,boxy,Npx,Npy,xo,yo,xc,yc;
float h,h2,ma,Ect,Ecr,Epi,densidad,Vc,Temp,tap,pd,Ecf;
float
K,Fx,Fy,torca,Exe,Eye,l,Lx,Ly,alfa,gama,gamar,Ltx,Lty,Ltz,Ex1,Ey1;
float qi,qj,xij,yij,rij,rij2,nijpi,nijpj,Wqiqj,Wqipj,Wpiqj,Wpipj;
float      rn1,rn2,Kb=(5.97E-6),fu,R,fac,xr,yr;      char
s[1],ss[1],ID[12],s1;
short ver; int sem=(-13),op; FILE *fp;
unsigned short raster[] = {0xf800, 0x8800, 0x8800, 0x8800,
0xf800,
0x7000, 0x8800, 0x8800, 0x8800, 0x7000,};
/*****
```

```

abrir(s)
/*****/
char s[40]; {if((fp=fopen(s,"w")) == 0)
{printf("no se puede abrir archivo de estructura\n");exit(1); } }
/*****/
/*=====*/
F(par,x,y,ta)
/*=====*/
int par;
float x,y,ta; {int j,k;
float xj,yj,qj,pj,alfaj,rij,rij2,rij3,rij4,sentetap,costetap,costetap2;
float dxsentetap,dxcostetap;
float dysentetap,dycostetap;
float dxrij,cosij,dxrij_1,dxrij_3;
float dyrij,senij,dyrij_1,dyrij_3;
float xi,yi,Exqj,Eyqj,Expj,Eypj;
float dxExqj,dxEyqj,dxExpj,dxEypj;
float dyExqj,dyEyqj,dyExpj,dyEypj;
float
Fex,Fey,Fest,Fextx,Fexty,Exppj,Eyppj,dxExppj,dxEyppj,dyExppj,dyEyppj
float Fo,dxExp,dxEyp,dyExp,dyEyp,r1,v;
/* fu = factor de unidades propias para las fuerzas electricas
fu = 1/4 pi epsilon cero (Internacional)
fu = 1 (cgs)
fu = 434 (nuestras unidades) */
/* Fuerzas externas no electricas */
/* Fuerza tipo fricion Stokes */
Fex = -Masa[par] * gama * vx[par];
Fey = -Masa[par] * gama * vy[par];
/* Fuerza estocastica al azar */
Fo = 3.48E-3*sqrt(Masa[par]*gama*Temp/h);
Fextx = Fex + Fo * gasdev(&sem);
Fexty = Fey + Fo * gasdev(&sem);
/* Fuerzas internas electricas */
px[par]= p[par] * cos(ta); py[par]= p[par] * sin(ta);
xi= x; yi= y;

```

```

Exqj= 0; Eyqj= 0; Expj= 0; Eypj= 0; dxExqj = 0;
dyExqj = 0; dxEyqj = 0;
dyEyqj = 0; dxExpj= 0; dyExpj= 0; dxEypj= 0;
dyEypj= 0;
for(j=1;j<=Np;j++) if(j != par) { alfaj= ta2[j];
xj = x2[j]; yj = y2[j]; pj = p[j]; qj = q[j];
rij= sqrt((xi-xj)*(xi-xj)+(yi-yj)*(yi-yj));
rij2= rij * rij; rij3= rij2 * rij; rij4= rij2 * rij2;
dxrij = (xi-xj)/rij; dyrij = (yi-yj)/rij;
cosij = dxrij; senij = dyrij;
/* Campo elctrico producido por la carga j */
Exqj= Exqj + qj * cosij / rij2; Eyqj= Eyqj + qj * senij / rij2;
/* Campo elctrico producido por el dipolo j */
sentetap = sin(alfaj) * cosij - cos(alfaj) * senij; costetap =
cos(alfaj) * cosij + sin(alfaj) * senij; costetap2 = costetap * costetap;
Exppj = pj * 3 * sentetap * costetap / rij3; Eyppj = pj * (3 *
costetap2 - 1) / rij3;
Expj= Expj + sin(alfaj) * Exppj + cos(alfaj) * Eyppj; Eypj= Eypj -
cos(alfaj) * Exppj + sin(alfaj) * Eyppj;
dxrij_1= - dxrij / rij2; dyrij_1= - dyrij / rij2;
dxrij_3= - 3 * dxrij / rij4; dyrij_3= - 3 * dyrij / rij4;
/* Para fuerza dipolo-carga */
dxExqj = dxExqj + qj * (1/rij3 + (xi-xj) * dxrij_3); dyExqj =
dyExqj + qj * (xi-xj) * dyrij_3;
dxEyqj = dxEyqj + qj * (yi-yj) * dxrij_3; dyEyqj = dyEyqj + qj *
(1/rij3 + (yi-yj) * dxrij_3);
/* Para fuerza dipolo-dipolo */
dxsentetap= sin(alfaj) / rij + (sin(alfaj) * (xi-xj) - cos(alfaj) *
(yi-yj)) * dxrij_1;
dysentetap= -cos(alfaj) / rij + (sin(alfaj) * (xi-xj) - cos(alfaj) *
(yi-yj)) * dyrij_1;
dxcostetap= cos(alfaj) / rij + (cos(alfaj) * (xi-xj) + sin(alfaj) *
(yi-yj)) * dxrij_1;
dycostetap= sin(alfaj) / rij + (cos(alfaj) * (xi-xj) + sin(alfaj) *
(yi-yj)) * dyrij_1;
dxExp= 3 * pj * ((costetap * dxsentetap + sentetap * dxcostetap) /

```

```

rij3 + sentetap * costetap * dxrij_3);
dyExp= 3 * pj * ((costetap * dysentetap + sentetap * dycostetap) /
rij3 + sentetap * costetap * dyrij_3);
dxEyp= pj * (6 * costetap / rij3 * dxcostetap + (3 * costetap2 - 1) *
dxrij_3);
dyEyp= pj * (6 * costetap / rij3 * dycostetap + (3 * costetap2 - 1) *
dyrij_3);
dxExpj= dxExpj + sin(alfaj) * dxExp + cos(alfaj) * dxEyp;
dyExpj= dyExpj + sin(alfaj) * dyExp + cos(alfaj) * dyEyp;
dxEypj= dxEypj - cos(alfaj) * dxExp + sin(alfaj) * dxEyp;
dyEypj= dyEypj - cos(alfaj) * dyExp + sin(alfaj) * dyEyp; }
Fx= (Fextx + q[par] * (Exqj + Expj + Exe) * fu + px[par] *
(dxExqj + dxExpj) * fu + py[par] * (dyExqj + dyExpj) * fu);
Fy= (Fexty + q[par] * (Eyqj + Eypj + Eye) * fu + px[par] *
(dxEypj + dxEyqj) * fu + py[par] * (dyEypj + dyEyqj) * fu);
torca = (px[par] * (Eyqj + Eypj + Eye) * fu - py[par] * (Exqj +
Expj + Exe) * fu) - Inercia[par] * gamar * w[par];
/* printf("%d: %8.4f %8.4f %8.4f\n",par,Fx,Fy,torca); gets(ss); */
}
/*=====
void main ()
/*=====
{ short val,salida,queda; int i,j,trues;
for(i=0;i<No;i++) {
Nchoq[i] = 0; for(j=0;j<10;j++) choque[i][j]= 0; } salida= 1;
queda= 1;
boxx= 250; boxy= 300;
posiciones_iniciales(); abrir(ID);
/* c lculo de los parametros para cada partcula */
for (i=1;i<=Np;i++) {
px[i] = p[i] * cos(ta2[i]); py[i] = p[i] * sin(ta2[i]); }
Ecr = 0; Ect = 0; tap = 0; pd = 0; Epi = 0;
fprintf(fp,"T= %5.1fK, gama= %6.4f\n",Temp,gama);
fprintf(fp,"Npx= %2d, Npy= %2d, Np= %3d\n",Npx,Npy,Np);
fprintf(fp,"M= %7.1f l=%4.1f Lx o R= %5.1f Ly= %5.
1f densidad= %10.4f\n",

```

```

Masa[0],l,Ltx,Lty,1.66*densidad);
fprintf(fp,"p= %5.1f q= %5.1f\n",p[0],q[0]);
printf("-----\n");
printf("T= %5.1fK, gama= %6.4f\n",Temp,gama);
printf("Npx= %2d, Npy= %2d, Np= %3d\n",Npx,Npy,Np);
printf("M= %5.1f amu, l= %3.
1f A, Lx o R= %4.1f A, Ly= %4.1f A, densidad= %6.4f gr/cm3\n",
Masa[0],l,Ltx,Lty,1.66*densidad);
printf("p= %4.1f eA, q= %4.1f e\n",p[0],q[0]);
printf("-----\n");
for (i=1;i<=Np;i++) {
tap = tap +fmod(ta2[i],pi); }
tap = tap/Np;
for (i=1;i<=Np;i++) {
Ecr = Ecr + Inercia[i]*w[i]*w[i]/2;
Ect = Ect + Masa[i]*(vx[i]*vx[i] + vy[i]*vy[i]) /2;
pd = pd + cos(tap-ta2[i]) * cos(tap-ta2[i]); qi = q[i];
for (j=1;j<=Np;j++) if (i !=j) {
qj = q[j]; xij = x2[i] - x2[j]; yij = y2[i] - y2[j];
rij2 = xij * xij + yij * yij; rij = sqrt(rij2);
/* if(rij > 0) */
{
nijpi = (xij * px[i] + yij * py[i]) / rij; nijpj = (xij * px[j] + yij *
py[j]) / rij;
Wqiqj = qi * qj / rij; Wqipj = qi * nijpj / rij2; Wpiqj = - nijpi * qj /
rij2;
Wpipj = (px[i] * px[j] + py[i] * py[j] - 3 * nijpi * nijpj)/(rij*rij2);
Epi = Epi + Wqiqj + Wqipj + Wpiqj + Wpipj; } } }
Epi = Epi * fu / 2; pd = (3 * pd/Np - 1) /2;
printf("paso temp Ect Ecr Ep E Director P. Orden\n");
printf("-----\n");
fprintf(fp,"%5d %8.2f %12.6f %12.6f %12.6f %12.6f %10.4f
%10.4f\n",
0,Ect/Np/Kb,Ect,Ecr,Epi,Ect+Ecr+Epi,tap,pd); alfa = 1;
printf("%4d %8.2f %10.6f %10.6f %10.6f %10.6f %9.4f
%9.4f\n",

```

```

t,Ect/Np/Kb,Ect,Ecr,Epi,Ect+Ecr+Epi,tap,pd);
/*
X1 : posicion a t-h x2 : posicion a t xi : posicion a t+h */
t=0; do {
t++;
if(t>t1 && t<t2) {
Exe= Ex1; Eye= Ey1; } else {
Exe = 0; Eye = 0; }
for (i=1;i<=Np;i++)
{ /* Entra el algoritmo de Verlet para calcular posiciones en el
tiempo t+h */
posicion(i);
/* Momentos dipolares electricos al tiempo t */
px[i] = p[i] * cos(ta2[i]); py[i] = p[i] * sin(ta2[i]); }
for (i=1;i<=Np;i++) {
colision(i); }
for (i=1;i<=Np;i++) if(Nchoq[i]) {
correccion(i);
/* correccion_fina(i); */ }
/* Energia potencial al tiempo t */
Epi = 0; for (i=1;i<=Np;i++) {
qi = q[i];
for (j=1;j<=Np;j++) if (i != j) {
qj = q[j]; xij = x2[i] - x2[j];
yij = y2[i] - y2[j]; rij2 = xij * xij + yij * yij;
rij = sqrt(rij2);
/* if(rij > 0) */
{nijpi = (xij * px[i] + yij * py[i]) / rij; nijpj = (xij * px[j] + yij *
py[j]) / rij;
Wqiqj = qi * qj / rij; Wqipj = qi * nijpj / rij2; Wpiqj = - nijpi * qj /
rij2;
Wpipj = (px[i] * px[j] + py[i] * py[j] - 3 * nijpi * nijpj)/(rij*rij2);
Epi = Epi + Wqiqj + Wqipj + Wpiqj + Wpipj; } } }
Epi = Epi * fu / 2;
for (i=1;i<=Np;i++) {
/* Velocidades al tiempo t */

```



```

vx[i] = (xi[i] - X1[i]) / 2 / h;
vy[i] = (yi[i] - Y1[i]) / 2 / h;
w[i] = (tai[i] - ta1[i]) / 2 / h;
/* corrimiento de posiciones para siguiente tiempo en el algoritmo
de Verlet */
X1[i] = x2[i]; Y1[i] = y2[i]; ta1[i] = ta2[i]; x2[i] = xi[i];
y2[i] = yi[i]; ta2[i] = tai[i];
x[i] = xi[i]; y[i] = yi[i]; ta[i] = tai[i];
/* A partir de aqui :
x : posicion al tiempo t+h xi : posicion al tiempo t+h
X1 : posicion al tiempo t x2 : posicion al tiempo t+h */ }
/* Energia cinetica al tiempo t */
Ecr = 0; Ect = 0; tap = 0; pd = 0; for (i=1;i<=Np;i++) {
tap = tap + fmod(ta1[i],pi); }
tap = tap/Np;
for (i=1;i<=Np;i++) {
Ecr = Ecr + Inercia[i]*w[i]*w[i]/2;
Ect = Ect + Masa[i]*(vx[i]*vx[i] + vy[i]*vy[i]) /2;
pd = pd + cos(tap-ta1[i]) * cos(tap-ta1[i]); } pd = (3 *pd/Np - 1) /2;
if(!(t % 100)) {
printf("%4d %8.2f %10.6f %10.6f %10.6f %10.6f %9.4f
%9.4f\n",t,
Ect/Np/Kb,Ect,Ecr,Epi,Ect+Ecr+Epi,tap,pd);
fprintf(fp,"%5d %6.2f %12.4f %12.4f %12.4f %12.4f %10.4f
%10.4f\n",
t,Ect/Np/Kb,Ect,Ecr,Epi,Ect+Ecr+Epi,tap,pd); }
/* dev = qread(&val);
dev = qread(&val); if (dev == SKEY) {
trues = 1; do {
dev = qread(&val); dev = qread(&val);
if (dev==CKEY) trues=0; } while (trues); } */ } while (t<=Tf);
/*
dev= qread(&val); switch(dev)
{
case ESCKEY:
break; } */ close(fp); }

```

```

/*=====
/*=====
opcion()
{ printf("\n\nOPCION DE CONDICIONES INICIALES\n\n");
printf("1- ESMETICO\n"); printf("2- NEMATICO\n");
printf("3- GOTA CIRCULAR CON DISTRIBUCION DIPOLAR
RADIAL\n");
printf("4- GOTA CIRCULAR CON DISTRIBUCION DIPOLAR
TANGENCIAL\n");
printf("5- LIQUIDO ISOTROPICO\n");
printf("Que numero deseas : "); scanf("%d",&op);
if(op==1) opcion_1(); if(op==2) opcion_2();
if(op==3) opcion_3(); if(op==4) opcion_4(); if(op==5) opcion_5();
}
/*=====
posiciones_iniciales()
/*=====
{
int i,ra,rNp,j,k; float r1; ver = 1;
/* prueba_de_random_gaus();
*/
printf("IDENTIFICADOR DEL CALCULO (12 caracteres
maximo) : ");
scanf("%s",&ID);
Tf = 1000;
printf("Numero de pasos : ");
scanf("%d",&Tf);
fac = 1.35; xc = 0; yc = 0;
gama = 0.1; gamar = 0.1;
t = 0; h = 0.4; h2 = h * h; K = 0; dt= 1;
fu = 434; Exe = 0; Eye = 0; srand(349);
/* printf("DAME UN NUMERO AL AZAR :");
scanf("%d",&sem); printf("NUMERO DE PARTICULAS :");
scanf("%d",&Np); */ m= 1; /* printf("MASAS IGUALES o al
AZAR (0/1) :");
scanf("%d",&m); if(m==0)

```

```

{
printf("MASA (>1) : "); scanf("%f",&ma); } */
/* printf("FRONTERA CIRCULAR o RECTANGULAR (0/1) :");
scanf("%d",&f); */ /* posiciones y velocidades iniciales */
srand(1);
Temp= 300;
Npx = 10 ; Npy = 10;
printf("Particulas por eje (Nx Ny, !ojo Np <= 1000!) : ");
scanf("%d %d",&Npx,&Npy); Np = Npx * Npy;
Masa[0] = 240; printf("Masa del dipolo (amu) : ");
scanf("%f",&Masa[0]);
p[0] = 3; printf("Momento dipolar (eA) : ");
scanf("%f",&p[0]);
q[0] = 0;
densidad = 0.625;
printf("Densidad total del sistema en amu/A3 (0.625 = 1 gr/cm3) :
");
scanf("%f",&densidad);
printf("Coeficiente de viscosidad :");
scanf("%f",&gama);
printf("Coeficiente de viscosidad rotacional:");
scanf("%f",&gamar);
/* printf("Dimensiones de la celda unitaria :\n");
printf("Lx (25) : "); scanf("%f",&Lx); printf("Ly, Lz (4) : ");
scanf("%f",&Ly); */
printf("Temperatura (K) : "); scanf("%f",&Temp);
printf("Ex, Ey, prender, apagar : ");
scanf("%f %f %d %d",&Ex1,&Ey1,&t1,&t2);
alfa = 0.1; printf("Concentracion de la mezcla :");
scanf("%f",&gama); Vc = Np * Masa[0] * (1 + 1/alfa) /densidad;
Ltz = 4; Ltx = sqrt(Vc/Ltz);
Lty = Ltx; R = sqrt(Vc/pi/Ltz);
Lx = Ltx/Npx; Ly = Lty/Npy;
boxx= Ltx; boxy= Lty;
opcion(); }
/*=====

```

```

/*=====
opcion_1()
/*=====
{
int i,j,k; float r1;
fac = 1.25; xc = 25; yc = 100; for (j = 1;
j <= Npx; j++) for (k = 1; k <= Npy; k++) {
i = (k-1) * Npx + j;
Masa[i]= Masa[0];
radio[i]= pow(Masa[i],1/3); l= 10;
Inercia[i] = Masa[i] * l * l / 12; x2[i] = Lx * j; y2[i] = Ly * k;
r1 = rand(); r1 = r1 / 32767;
ta2[i] = 1.5 * r1;
vx[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
vy[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
w[i] = 4.233E-4 * gasdev(&sem); c[i] = 2;
q[i]= q[0]; p[i] = p[0]; X1[i] = x2[i];
Y1[i] = y2[i]; ta1[i] = ta2[i];
F(i,x2[i],y2[i],ta2[i]);
x2[i] = x2[i] + h * vx[i] + h2 * Fx / Masa[i] / 2;
y2[i] = y2[i] + h * vy[i] + h2 * Fy / Masa[i] / 2;
ta2[i] = ta2[i] + h * w[i] + h2 * torca / Inercia[i] / 2;
/* printf("%d, ",rand()); */ }
printf("\n"); }
/*=====*/

genera_posicion(ii) int ii; { float r1; int ll; float sum;
r1 = rand(); r1 = r1 / 32767;
xr = Lx * r1 * Npx; r1 = rand();
r1 = r1 / 32767; yr = 1.0 * Ly * r1 * Npy;
if(ii>1) {
for(ll=1;ll<ii;ll++) {
sum = sqrt((xr-x2[ll])*(xr-x2[ll])+(yr-y2[ll])*(yr-y2[ll]));
if(sum<=radio[ll]+radio[ii]+5) genera_posicion(ii); } } }
/*=====*/

opcion_5()
/*=====*/

```

```

{
int i,j,k; float r1;
srand(18697);
fac = 1.25; xc = 25;
yc = 100; for (j = 1; j <= Npx;
j++) for (k = 1; k <= Npy; k++) {
i = (k-1) * Npx + j;
Masa[i]= Masa[0];
radio[i]= 10; l= 10;
Inercia[i] = Masa[i] * l * l / 12;
genera_posicion(i);
x2[i] = xr; y2[i] = yr;
r1 = rand(); r1 = r1 / 32767;
ta2[i] = 2 * pi * r1;
vx[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
vy[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
vx[i] = 0; vy[i] = 0; w[i] = 4.233E-4 * gasdev(&sem);
c[i] = 2;
q[i]= q[0]; p[i] = p[0];
X1[i] = x2[i]; Y1[i] = y2[i];
ta1[i] = ta2[i];
F(i,x2[i],y2[i],ta2[i]);
x2[i] = x2[i] + h * vx[i] + h2 * Fx / Masa[i] / 2;
y2[i] = y2[i] + h * vy[i] + h2 * Fy / Masa[i] / 2;
ta2[i] = ta2[i] + h * w[i] + h2 * torca / Inercia[i] / 2;
/* printf("%d, ",rand()); */ }
printf("\n"); }
/*=====*
/*=====*
opcion_2()
/*=====*
{
int i,j,k; float r1;
srand(18697);
fac = 1.25; xc = 25; yc = 100;
for (j = 1; j <= Npx; j++) for (k = 1; k <= Npy; k++) {

```

```

i = (k-1) * Npx + j;
Masa[i]= Masa[0]; radio[i]= 10; l= 10; Inercia[i] = Masa[i] * l * l /
12;
genera_posicion(i);
x2[i] = xr; y2[i] = yr; r1 = rand(); r1 = r1 / 32767; ta2[i] = 0.5 * r1;
vx[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
vy[i] = 4.233E-3 * sqrt(Temp / Masa[i])* gasdev(&sem)/1.4142;
w[i] = 4.233E-4 * gasdev(&sem);
c[i] = 2; q[i]= q[0]; p[i] = p[0]; X1[i] = x2[i]; Y1[i] = y2[i];
ta1[i] = ta2[i]; F(i,x2[i],y2[i],ta2[i]);
x2[i] = x2[i] + h * vx[i] + h2 * Fx / Masa[i] / 2;
y2[i] = y2[i] + h * vy[i] + h2 * Fy / Masa[i] / 2;
ta2[i] = ta2[i] + h * w[i] + h2 * torca / Inercia[i] / 2;
/* printf("%d, ",rand()); */
printf("\n"); }
/*=====
/*=====
opcion_3()
/*=====
{
int i,j,k; float r1,dr,dte,ri,tei; ver = 1;
fac = 0.7; xc = 245; yc = 300;
dr = R/Npx; dte = 0.314159; dte = 2 * pi / Npy;
for (j = 1; j <= Npx; j++) for (k = 1; k <= Npy; k++) {
i = (k-1) * Npx + j;
Masa[i]= Masa[0]; radio[i]= pow(Masa[i],1/3); l= 10;
Inercia[i] = Masa[i] * l * l / 12;
ri= dr * j ; tei= dte * k; x2[i] = ri * cos(tei);
y2[i] = ri * sin(tei); ta2[i] = tei;
vx[i] = 0;
vy[i] = 0; w[i] = 4.233E-4 * gasdev(&sem);
c[i] = 2;
q[i]= q[0];
p[i] = p[0];
X1[i] = x2[i];
Y1[i] = y2[i];

```

```

ta1[i] = ta2[i]; F(i,x2[i],y2[i],ta2[i]);
x2[i] = x2[i] + h * vx[i] + h2 * Fx / Masa[i] / 2;
y2[i] = y2[i] + h * vy[i] + h2 * Fy / Masa[i] / 2;
ta2[i] = ta2[i] + h * w[i] + h2 * torca / Inercia[i] / 2;
/* printf("%d, ",rand()); */
printf("\n"); }
/*=====
/*=====

opcion_4()
/*=====
{
int i,ra,rNp,j,k; float r1,ri,tei,dr,dte; ver = 1;
fac = 0.7; xc = 245; yc = 300;
dr = R/Npx; dte = 0.314159; dte = 2 * pi / Npy;
for (j = 1; j <= Npx; j++) for (k = 1; k <= Npy; k++) {
i = (k-1) * Npx + j;
Masa[i]= Masa[0]; radio[i]= pow(Masa[i],1/3); l= 10;
Inercia[i] = Masa[i] * l * l / 12;
ri= dr * j ;
tei= dte * k; x2[i] = ri * cos(tei); y2[i] = ri * sin(tei);
ta2[i] = tei-pi/2;
vx[i] = 0; vy[i] = 0; w[i] = 4.233E-4 * gasdev(&sem); c[i] = 2;
q[i]= q[0]; p[i] = p[0]; X1[i] = x2[i]; Y1[i] = y2[i];
ta1[i] = ta2[i]; F(i,x2[i],y2[i],ta2[i]);
x2[i] = x2[i] + h * vx[i] + h2 * Fx / Masa[i] / 2;
y2[i] = y2[i] + h * vy[i] + h2 * Fy / Masa[i] / 2;
ta2[i] = ta2[i] + h * w[i] + h2 * torca / Inercia[i] / 2;
/* printf("%d, ",rand()); */
printf("\n"); }
/*=====
/*=====

posicion(p) /* C lculo de posiciones con algoritmo de Verlet */
/*=====
int p; { int av,l,k; float dij,vxp,vyp,v1,v2,nx,ny;
/* Posiciones */
F(p,x2[p],y2[p],ta2[p]);

```

```

xi[p] = 2 * x2[p] - X1[p] + h2 * Fx / Masa[p];
yi[p] = 2 * y2[p] - Y1[p] + h2 * Fy / Masa[p];
tai[p] = 2 * ta2[p] - ta1[p] + h2 * torca / Inercia[p];
/* if(f==1 || f==0) {
if(abs(xi[p])+radio[p]>=boxx-20) {
xi[p]= X1[p]; } if(abs(yi[p])+radio[p]>=boxy-20) {
yi[p]= Y1[p]; } } */
/*=====
/*=====
posicion_intermedia(p,hc,X1,x2,y1,y2,t1,t2)
/*=====
/* C lculo de posiciones con algoritmo de Verlet */ int p; float
hc,X1,x2,y1,y2,t1,t2;
{
/* Posiciones */
F(p,x2,y2,t2); x3[p] = 2 * x2 - X1 + hc * Fx / Masa[p];
y3[p] = 2 * y2 - y1 + hc * Fy / Masa[p];
ta3[p] = 2 * t2 - t1 + hc * torca / Inercia[p];
}
/*=====
/*=====
colision(p)
/*=====
int p; { int i,k; float dij;
k= 0; for (i = 1;
i <= Np; i++) {
if (i != p) {
dij = sqrt((xi[i]-xi[p])*(xi[i]-xi[p]) + (yi[i]-yi[p])*(yi[i]-yi[p]));
if(dij <= radio[i]+radio[p]) {
k++; choque[p][k] = i; } }
Nchoq[p]= k; } }
/*=====
/*=====
correccion(p)
/*=====
int p; { int k,l; float dij,nx,ny,vxp,vyp,v1,v2;

```



```

for(k=1;k<=Nchoq[p];k++) {
l= choque[p][k]; dij = sqrt(((x2[p]-x2[l])*(x2[p]-x2[l])
+ (y2[p]-y2[l])*(y2[p]-y2[l])));
nx = (x2[l]-x2[p])/dij;
ny = (y2[l]-y2[p])/dij;
vxp= vx[p]-vx[l]; vyp= vy[p]-vy[l];
v1= (Masa[p]-Masa[l])/(Masa[p]+Masa[l])*
(vxp * nx + vyp * ny); v2= vxp * ny - vyp * nx;
xi[p]= x2[p] + (vx[l] + v1 * nx + v2 * ny) * h;
yi[p]= y2[p] + (vy[l] + v1 * ny - v2 * nx) * h; } Nchoq[p]= 0;
/* if(f==1) {
if(abs(xi[p])+radio[p]>=boxx+20) {
xi[p]= X1[p]; } if(abs(yi[p])+radio[p]>=boxy+20) {
yi[p]= Y1[p]; } } if(f==0) {
if(abs(xi[p])+radio[p]>=boxx+20) {
xi[p]= X1[p]; } if(abs(yi[p])+radio[p]>=boxy+20) {
yi[p]= Y1[p]; } } */
/*=====
/*=====
correcion_fina(p)
/*=====
int p; { int sal,k,l,ti; float dij,nx,ny,vxp,vyp,v1,v2,hi,hd,hdc;
float x1p,x1l,x2p,x2l,y1p,y1l,y2p,y2l; float vxl,vyl,vxpp,vypp;
ver = 1; sal= 1; hi= h/10; x1p= X1[p]; y1p= Y1[p];
x2p= x2[p]; y2p= y2[p]; for(k=1;k<=Nchoq[p];k++) {
l = choque[p][k]; x1l = X1[l]; y1l = Y1[l];
x2l = x2[l]; y2l = y2[l]; ti= 0; do {
ti++; posicion_intermedia(p,hi*hi,x1p,x2p,y1p,y2p);
x1p = x2p; y1p = y2p; x2p = x3[p]; y2p = y3[p];
posicion_intermedia(l,hi*hi,x1l,x2l,y1l,y2l); x1l = x2l;
y1l = y2l; x2l = x3[l]; y2l = y3[l];
dij = sqrt(((x3[p]-x3[l])*(x3[p]-x3[l])
+ (y3[p]-y3[l])*(y3[p]-y3[l]))); if(dij<=radio[p]+radio[l]) {
sal= 0; } } while(ti<=10 && sal);
vxp= (x3[p]-x1p) / 2 / hi; vyp= (y3[p]-y1p) / 2 / hi;
vxl= (x3[l]-x1l) / 2 / hi; vyl= (y3[l]-y1l) / 2 / hi; x2[p]= x2p;

```

```

for(k=1;k<=Nchoq[p];k++) {
l= choque[p][k]; dij = sqrt((x2[p]-x2[l])*(x2[p]-x2[l])
+ (y2[p]-y2[l])*(y2[p]-y2[l]));
nx = (x2[l]-x2[p])/dij;
ny = (y2[l]-y2[p])/dij;
vxp= vx[p]-vx[l]; vyp= vy[p]-vy[l];
v1= (Masa[p]-Masa[l])/(Masa[p]+Masa[l])*
(vxp * nx + vyp * ny); v2= vxp * ny - vyp * nx;
xi[p]= x2[p] + (vx[l] + v1 * nx + v2 * ny) * h;
yi[p]= y2[p] + (vy[l] + v1 * ny - v2 * nx) * h; } Nchoq[p]= 0;
/* if(f==1) {
if(abs(xi[p])+radio[p]>=boxx+20) {
xi[p]= X1[p]; } if(abs(yi[p])+radio[p]>=boxy+20) {
yi[p]= Y1[p]; } } if(f==0) {
if(abs(xi[p])+radio[p]>=boxx+20) {
xi[p]= X1[p]; } if(abs(yi[p])+radio[p]>=boxy+20) {
yi[p]= Y1[p]; } } */
/*=====
/*=====
correcion_fina(p)
/*=====
int p; { int sal,k,l,ti; float dij,nx,ny,vxp,vyp,v1,v2,hi,hd,hdc;
float x1p,x1l,x2p,x2l,y1p,y1l,y2p,y2l; float vxl,vyl,vxpp,vypp;
ver = 1; sal= 1; hi= h/10; x1p= X1[p]; y1p= Y1[p];
x2p= x2[p]; y2p= y2[p]; for(k=1;k<=Nchoq[p];k++) {
l = choque[p][k]; x1l = X1[l]; y1l= Y1[l];
x2l = x2[l]; y2l= y2[l]; ti= 0; do {
ti++; posicion_intermedia(p,hi*hi,x1p,x2p,y1p,y2p);
x1p = x2p; y1p = y2p; x2p = x3[p]; y2p = y3[p];
posicion_intermedia(l,hi*hi,x1l,x2l,y1l,y2l); x1l = x2l;
y1l = y2l; x2l = x3[l]; y2l = y3[l];
dij = sqrt((x3[p]-x3[l])*(x3[p]-x3[l])
+ (y3[p]-y3[l])*(y3[p]-y3[l])); if(dij<=radio[p]+radio[l]) {
sal= 0; } } while(ti<=10 && sal);
vxp= (x3[p]-x1p) / 2 / hi; vyp= (y3[p]-y1p) / 2 / hi;
vxl= (x3[l]-x1l) / 2 / hi; vyl= (y3[l]-y1l) / 2 / hi; x2[p]= x2p;

```

```

y2[p]= y2p;
x2[l]= x2l; y2[l]= y2l;
dij = sqrt((x2[p]-x2[l])*(x2[p]-x2[l])
+ (y2[p]-y2[l])*(y2[p]-y2[l])); nx = (x2[l]-x2[p])/dij; ny =
(y2[l]-y2[p])/dij;
vxpp = vxp-vxl; vypp = vyp-vyl;
v1= (Masa[p]-Masa[l])/(Masa[p]+Masa[l])*
(vxpp * nx + vypp * ny); v2= vxpp * ny - vypp * nx;
vxp= (vxl + v1 * nx + v2 * ny); vyp= (vyl + v1 * ny - v2 * nx);
F(p,x2[p],y2[p]);
hd= h - ti * hi; hdc= hd * hd;
X1[p] = x2[p] - hd * vxp + hdc * Fx / Masa[p] / 2;
Y1[p] = y2[p] - hd * vyp + hdc * Fy / Masa[p] / 2;
x3[p] = 2 * x2[p] - X1[p] + hdc * Fx / Masa[p];
y3[p] = 2 * y2[p] - Y1[p] + hdc * Fy / Masa[p]; } Nchoq[p]= 0; }
/*=====

```