



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

TRANSICIÓN DE FASES DE
CRISTALES LÍQUIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

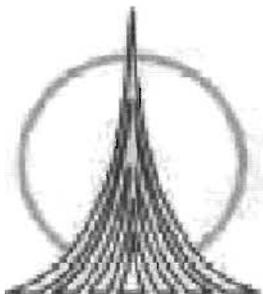
RAÚL BAUTISTA ROSAS

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

ASESOR DE TESIS:

DR. JORGE PEÓN PERALTA



MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE 2005

m 342800



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/053/04

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: BAUTISTA ROSAS RAÚL
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I.Q. Miguel J. Flores Galaz
VOCAL	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
SECRETARIO	I.Q. Rosario Tapia Aguilar
SUPLENTE	Mtro. Genaro Altamirano García
SUPLENTE	I.I.Q. Alejandro Rubio Martínez

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 08 de Noviembre del 2004.

EL JEFE DE LA CARRERA

M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

Agradecimientos

Agradezco al Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. A la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por la dirección de esta tesis, al Dr. Jorge Peón Peralta por la asesoría en este trabajo. También agradezco a la DGAPA a través del proyecto IN118503 por la beca otorgada que me permitió realizar este trabajo, así como el apoyo financiero para la adquisición del equipo de cómputo indispensable para la obtención de los resultados de la tesis.

**Ruego de todo corazón que lo he
hecho pueda ser leído con indulgencia; y
que mis trabajos ... puedan ser
examinados , no tanto con el propósito de
censurarlos, como de corregir sus
Defectos.**

**ISAAC NEWTON
(Principia)**

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	2
2. MECÁNICA ESTADÍSTICA	5
2.1. Métodos de Simulación Molecular	6
2.2. Método Monte Carlo	7
3. CRISTALES LÍQUIDOS	10
3.1. Clasificación de los Cristales Líquidos	11
3.2. El Modelo	14
4. DETALLES DE LAS SIMULACIONES	15
4.1. Condiciones Periódicas	15
4.2. Movimientos de las Partículas y Criterio de Aceptación de Metropolis	16
4.3. Parámetro de Orden Nemático	17
4.4. Función de Distribución Radial	18
4.5. Función de Distribución Orientacional en dos Dimensiones $g_2(r)$	19
5. RESULTADOS	21
6. APÉNDICE	31
7. CONCLUSIONES	37

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El estudio de los cristales líquidos es de suma importancia en parte debido a sus aplicaciones en la fabricación de películas delgadas usadas en las pantallas de dispositivos electrónicos. Actualmente la tendencia de la tecnología es la extensa utilización de los cristales líquidos en las carátulas de los relojes digitales y en los monitores de computadora y de televisión. Asimismo, para la ciencia básica los cristales líquidos son de gran interés ya que existen muchas situaciones físicas que los involucran que a la fecha no han sido investigadas.

Los cristales líquidos son sustancias que presentan fases intermedias y termodinámicamente estables entre la fase líquida y la cristalina, a estas fases se les llama *mesofases*. Las fases cristalinas comunes se caracterizan por poseer orden en los centros de masa de sus moléculas en las tres dimensiones (x,y,z) así como orden en sus orientaciones. A diferencia del cristal, los líquidos no presentan orden en ninguno de los aspectos anteriores. El carácter intermedio entre el líquido y el cristal produce efectos singulares en las mesofases de los cristales líquidos como por ejemplo que posean tanto la fluidez de los líquidos como el orden de sus moléculas de los cristales.

Los cristales líquidos se componen de moléculas cuya forma es especial desde el punto de vista geométrico con respecto a los líquidos ordinarios. En muchos casos se observa que sus moléculas son alargadas con un eje de simetría. Para este tipo de moléculas, hay básicamente tres clases de mesofases de cristales líquidos nemática, colestérica y esméctica, cada una de las cuales presenta un tipo diferente de configuración molecular.

Se les llama cristales líquidos *termotrópicos* a aquellos para los cuales la transición entre sus mesofases se produce al cambiar la temperatura. En

general, al disminuir la temperatura de un líquido el orden de sus moléculas aumenta. Es decir, durante este proceso, la primera fase posible es aquella en donde las moléculas del líquido enfriado, tienen una orientación preferencial pero sus posiciones se mantienen desordenadas como en el líquido. A esta fase se le llama *nemática*. Un tipo de fase nemática es la *colestérica* en donde la dirección preferencial de las moléculas cambia a lo largo de distintos planos en una espiral. Al continuar en el proceso de disminución de la temperatura, es posible que el sistema pase a una fase más ordenada en donde los centros de las moléculas se encuentren ordenados en una de las direcciones espaciales, mientras que en las otras direcciones se mantienen desordenadas, a esta fase se le llama *esmética*. Finalmente el último paso en llegar al orden total se alcanza en la fase *cristalina*.

Como se mencionó antes, los cristales líquidos han recibido considerable atención en los últimos años debido en parte a sus aplicaciones tecnológicas, siendo de especial interés sus transiciones de fases. En particular, la transición nemática-isotrópica en sistemas bidimensionales que ocurren en películas delgadas ya que este fenómeno está íntimamente relacionado con la tecnología de pantallas de dispositivos electrónicos. Como una técnica diseñada para la preparación de los sustratos que delimitan a estas películas delgadas están los tratamientos químicos y los mecánicos. En particular los mecánicos consisten en alterar por frotamiento la superficie de los sustratos lo cual induce la alineación de las moléculas de cristal líquido. Esto es, favorece una orientación específica en las moléculas de la película delgada[1]. Como se verá más adelante, esto es lo que motivó el objetivo de este trabajo.

Por otro lado desde el punto de vista fundamental, existe gran interés en estudiar entre otras cosas las diferentes condiciones en las que se presentan las transiciones de fases líquido cristalinas. Como ejemplo la forma de las moléculas, la dimensionalidad del sistema en cuestión así como las condiciones externas del sistema como pueden ser las superficies mediante las cuales se confinan las películas de cristal líquido. La clase de investigación básica desarrollada en Mecánica Estadística ha propiciado el desarrollo de distintos modelos que permiten estudiar situaciones específicas. En este aspecto las simulaciones numéricas son de suma importancia ya que aportan soluciones básicamente exactas para el modelo, lo cual permite la comparación de diferentes enfoques teóricos. Complementariamente, pueden responder preguntas en casos en donde las teorías no son accesibles. Se entiende por *modelo* un sistema idealizado que por un lado tenga los rasgos esenciales que causan el fenómeno en estudio y por el otro que sea lo suficientemente simple para

que su solución numérica sea factible. En general, definir un modelo implica definir la regla de interacción entre sus moléculas, esto se hace a través del llamado potencial intermolecular, es decir, es la energía de interacción entre moléculas como función de la distancia de separación entre sus centros. En el caso más general, el potencial intermolecular tiene una parte repulsiva y otra atractiva. Esto tiene su explicación cualitativa considerando que cuando las capas electrónicas de las moléculas se encuentran suficientemente cercanas se produce una repulsión entre ellas, mientras que a distancias mayores el carácter eléctrico de la materia produce atracción entre las moléculas, que finalmente es la causa de la existencia de ésta.

Entre los modelos de cristal líquido que aparecen en la literatura, uno de los más sencillos pero a la vez muy importante consiste en idealizar las moléculas como agujas infinitesimalmente delgadas e infinitamente duras, es decir, el potencial intermolecular que define su interacción solo consta de una parte repulsiva la cual es totalmente dura. Este modelo, estudiado en tres dimensiones desde el punto de vista teórico por Onsager [2], es una contribución de la mayor importancia ya que demostró que es suficiente una interacción puramente repulsiva para la existencia de la fase nemática en tres dimensiones. Posteriormente Frenkel *et al.* [3], demostró que cuando el mismo modelo se localiza en dos dimensiones, la fase nemática no es estable ya que carece de orden de largo alcance. Cualitativamente esto es que para sistemas de tamaño pequeño se encuentra orden orientacional de sus moléculas mientras que cuando el sistema aumenta de tamaño esto se pierde gradualmente.

El objetivo de este trabajo es elaborar un modelo para estudiar el efecto que tiene modificar los sustratos que delimitan las películas delgadas de cristal líquido para inducir cierta orientación sólo en algunas de las moléculas que las componen. Más específicamente, estudiar la modificación que sufre la transición nemático-isotrópico de un modelo bidimensional de cristal líquido al insertar una fracción de moléculas cuya posición y orientación son fijas. El propósito es determinar el mínimo porcentaje que induce la formación de la fase nemática.

Capítulo 2

MECÁNICA ESTADÍSTICA

La Mecánica Estadística, es una rama de la física que en principio puede predecir las propiedades macroscópicas de la materia a partir de sus características microscópicas. Esta es una tarea compleja debido a que las muestras macroscópicas de la materia contienen un número N muy grande de moléculas, aproximadamente $N \approx 10^{23}$ [4]. La mecánica estadística fue desarrollada en el siglo XIX, fundamentalmente por el físico británico James Clerk Maxwell, el físico austriaco Ludwig Boltzmann y el físico matemático estadounidense J. Willard Gibbs. La materia se compone de muchas partículas (átomos y moléculas) en movimiento constante. Boltzmann postuló que es posible deducir las leyes de la Termodinámica a partir de las leyes de la mecánica clásica. Debido a que cualquier sistema macroscópico consta de un número abrumadoramente grande, es necesaria la inclusión de métodos estadísticos. La contribución del concepto de *ensamble* de Gibbs ha complementado la aportación de Boltzmann. Entre otras razones porque mediante el concepto de ensamble es posible establecer su correspondencia con los potenciales de la Termodinámica como por ejemplo las energías libres de Gibbs ó de Helmholtz lo que permite elegir las variables convenientes para trabajar. Esto es, según la situación física del problema, es posible requerir trabajar a presión p y temperatura T fijas ó bien manteniendo fijas la temperatura T y el volumen V . [5] La contraparte mecánico estadístico de esto son precisamente los ensambles también llamados *conjuntos estadísticos*. La propiedad que distingue a cada uno de los posibles ensambles es su distribución de probabilidad asociada.

A continuación se describe la relación entre los potenciales termodinámicos y los ensambles en mecánica estadística.

<i>Potencial Termodinámico</i>	<i>Ensamble de Gibbs</i>	<i>Variables Termodinámicas</i>
Entropía	Microcanónico	(N, V, E)
Energía libre de Hemholtz	Canónico	(N, V, T)
Energía libre de Gibbs	Isobárico-Isotérmico	(N, p, T)
Potencial Gran Canónico	Gran Canónico	(μ, V, T)

En Mecánica Estadística hay distintos tipos de enfoques para resolver un problema específico, entre los que se encuentran los de tipo teórico, como la teoría de ecuaciones integrales ó funcionales de la densidad así como las llamadas simulaciones numéricas. Estas a pesar de que cuentan con un fundamento teórico se diferencian de los demás métodos debido a que las aproximaciones que involucran son menos fuertes y esto hace que sean consideradas bastante exactas. A la fecha se consideran de gran importancia ya que después del experimento son el recurso más confiable para comprobar distintos esquemas teóricos ó inclusive como una alternativa de experimentos costosos.

2.1. Métodos de Simulación Molecular

En Mecánica Estadística son dos los métodos de simulación molecular que más se utilizan, ellos son el de Dinámica Molecular y el de Monte Carlo. Una de las diferencias más notables entre estos enfoques es que la dinámica molecular es determinístico mientras que Monte Carlo tiene fundamentos estocásticos. En Dinámica Molecular se resuelven las ecuaciones de movimiento para cada átomo ó molécula. Como consecuencia este método es determinístico. En su forma más estándar, se instrumentan las leyes de Newton y los resultados corresponden a trabajar en el ensamble microcanónico (N, V, E) . En una gran cantidad de casos, los resultados provenientes de Dinámica Molecular y de Monte Carlo son equivalentes. Sin embargo en el caso en el que se requieren propiedades dependientes del tiempo, la Dinámica Molecular es necesaria ó bien cuando las trayectorias atómicas y moleculares son de interés. Para nuestro estudio de simulación de transiciones de fases de cristales líquidos se utilizó el método Monte Carlo, es por ello, que se explica más detalladamente.

2.2. Método Monte Carlo

El método fue llamado así por que un ingrediente esencial de este son los números al azar y por que Monte Carlo, ubicado en el principado de Monaco, es considerada la capital del juego al azar. El nombre y el uso sistemático de los métodos de Monte Carlo data aproximadamente de 1944 con el desarrollo de la computadora electrónica. El uso real de los métodos de Monte Carlo como herramienta de investigación, viene del trabajo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial. Este trabajo involucraba la simulación directa de problemas probabilísticos de hidrodinámica concernientes a la difusión de neutrones aleatorios en material de fusión. Aún en la primera etapa de estas investigaciones, John Von Neumann y Stanislaw Ulam refinaron esta curiosa “ruleta rusa” y los métodos de división. Sin embargo, el desarrollo sistemático de estas ideas tuvo que esperar al trabajo de Herman Kahn en 1948. Aproximadamente en ese mismo año, Fermi, Metropolis y Ulam obtuvieron estimadores para los valores característicos de la ecuación de Schrodinger para la captura de neutrones a nivel nuclear.[6]

Actualmente los métodos de Monte Carlo son una parte esencial de los métodos numéricos para el cálculo de integrales. Cuando se trata de evaluar la integral de una función de muchas variables, es poco frecuente que se pueda realizar analíticamente, por lo que es necesario hacer la evaluación por medio de métodos numéricos. En este caso la aplicación de métodos como el trapecio ó Simpson genera un error numérico considerable. El método de Monte Carlo [7] es una manera eficiente de resolver este tipo de integrales.

Un ejemplo en donde el método de Monte Carlo resulta muy adecuado se encuentra en muchos problemas en física que involucran promedios sobre muchas variables. Supóngase que se quiere calcular el promedio en el tiempo de una propiedad física, por ejemplo la energía del sistema la cual depende de variables microscópicas del sistema como son la posición y velocidad de las partículas que componen a dicho sistema. El número aproximado de partículas de un sistema macroscópico es el número de Avogadro $N_0 = 10^{23}$. En tres dimensiones cada partícula tiene tres componentes de velocidad y tres de posición, por lo que la energía en tal caso es una función de al menos 6×10^{23} variables. Solo en ciertos casos particulares el cálculo de una integral multidimensional de muchas variables puede ser resuelto analíticamente. En la mayoría de los casos el cálculo de este promedio debe ser evaluado numéricamente.

Bajo el nombre del método de Monte Carlo se agrupan una serie de algo-

ritmos que mediante la utilización de números aleatorios con una distribución específica permiten la evaluación de integrales multidimensionales. Un método de Monte Carlo especializado para resolver problemas físicos, es el método de Metropolis [8]. Este permite calcular promedios de propiedades físicas por medio de una discretización particular del espacio sobre el que se está trabajando haciendo uso de las llamadas cadenas de Markov.[8], la cadena está formada por una secuencia de puntos ó configuraciones que pertenecen al ensamble canónico. Este proceso tiene como resultado un muestreo especialmente eficiente en donde se toman en cuenta las contribuciones significativas de la integral en estudio. En principio la teoría formal que sustenta este tipo de algoritmos asegura que en condiciones apropiadas el cálculo de la integral es exacta siempre que el número de puntos de la cadena de Markov tienda a infinito. Sin embargo en la práctica el método es ampliamente aceptado ya que aún con un número de puntos limitado se obtienen resultados satisfactorios. La idea básica es construir una cadena de Markov cuya distribución corresponda a la distribución que se desea simular. Esto tiene como consecuencia que la cadena de Markov esté formada por puntos del espacio sobre el que calcula la integral que tienen una probabilidad significativa. En el cálculo del promedio de la función de interés sólo se tomarán en cuenta los valores evaluados en aquellos puntos que forman parte de la cadena de Markov. Esta es la razón por la que este algoritmo es particularmente eficiente.

En Mecánica Estadística el cálculo del promedio de una propiedad $F(\mathbf{X})$ que depende de las coordenadas microscópicas de un sistema en equilibrio se expresa de la siguiente forma

$$\langle F(\mathbf{X}) \rangle = \frac{\int_{\Omega} f(\mathbf{X})p(\mathbf{X})d\mathbf{X}}{\int_{\Omega} p(\mathbf{X})d\mathbf{X}}, \quad (2.1)$$

en donde $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, representa la información microscópica y completa del sistema de N moléculas, es decir \mathbf{x}_i es la posición y orientación de la i -ésima molécula. A \mathbf{X} se le llama *configuración* y Ω es el espacio configuracional que se compone de todos los posibles valores de \mathbf{X} . La probabilidad de ocurrencia del punto \mathbf{X} se denota por $p(\mathbf{X})$.

En particular, al tratarse de un sistema cuya temperatura, volumen y número de partículas son respectivamente T, V, N , el ensamble adecuado es el conjunto canónico en donde la distribución de probabilidad $p(\mathbf{X})$ está dada por [9]

$$p(\mathbf{X}) \propto \exp(-\beta E(\mathbf{X})), \quad (2.2)$$

en donde E es la energía configuracional del sistema, que en este caso queda definida por

$$E(\mathbf{X}) = \sum_{i < j} E_{ij} \quad (2.3)$$

E_{ij} es la energía de interacción entre moléculas i y j y $\beta = 1/kT$ es la constante de Boltzmann [9].

En términos de las definiciones anteriores el algoritmo de Metropolis genera una sucesión aleatoria de M de puntos ó configuraciones $\{\mathbf{X}(t) | t = 0, M\}$ del espacio configuracional Ω siendo t es una parámetro discreto. A esta sucesión de configuraciones se le llama la cadena de Markov. Metropolis aproxima el promedio de $F(\mathbf{X})$, como

$$\langle F(\mathbf{X}) \rangle \approx (1/M) \sum_0^M F[\mathbf{X}(t)] \quad (2.4)$$

en donde M representa el número de puntos en la cadena y $\mathbf{X}(t)$ la configuración del sistema en el paso t de la cadena. Aquí el promedio de F es evaluado considerando M puntos de la cadena. En general, a medida que la cadena de Markov es más larga, es decir, mientras más puntos forman parte de ella, las cantidades que se calculan se aproximan más al valor exacto del promedio en cuestión.

En Física Estadística el algoritmo más usual es el de Metropolis, que se describe a continuación. La primera configuración ó punto de la cadena de Markov se elige arbitrariamente. Para construir el sucesor de un punto \mathbf{X}_t , se propone uno de prueba \mathbf{X}_p , en general, en la vecindad de \mathbf{X}_t . Este punto será el sucesor en la cadena si la razón $r = p(\mathbf{X}_p)/p(\mathbf{X}_t)$ definida en términos de las probabilidades de \mathbf{X}_t y de \mathbf{X}_p cumple con la condición:

$$r \geq \eta \quad (2.5)$$

donde η es un número uniformemente distribuido entre $(0, 1)$.

La razón de elegir el primer punto de la cadena en forma arbitraria es por que su influencia es menor cuanto más larga es la secuencia.

Capítulo 3

CRISTALES LÍQUIDOS

La materia en el caso más común se presenta en tres distintos estados de agregación ó fases: gas, líquido, y cristal. La principal característica de los cristales es el orden en las posiciones y orientaciones de sus moléculas. El tipo de estructura cristalina depende de la clase de átomos ó moléculas de que están compuestos así como de la disposición de sus moléculas en el espacio. Una celda unitaria es la parte más pequeña de esta clase de estructuras que se repite en la construcción del cristal entero. El tamaño y configuración de la celda unitaria se define generalmente por las longitudes de los lados y sus ángulos de intercepción de las moléculas, ver figura 3.1. En este estado físico de la materia, el movimiento de las moléculas es muy limitado, restringiéndose casi en su totalidad a movimiento vibracional [10]. En el estado líquido las fuerzas de atracción entre las moléculas son en promedio menores a las actúan en el sólido cristalino y a diferencia de los cristales las moléculas en un líquido tienen movimiento traslacional. El resultado es que en la fase líquida, no existe orden posicional ni orientacional de sus moléculas, ver figura 3.2. En el gas ó vapor prevalece el desorden en las posiciones y orientaciones de las moléculas y en general una de las diferencias entre el gas y el líquido es que la densidad del gas es menor.

En la mayoría de los casos al elevar la temperatura de un sistema, la transición de fase sólido-líquido, se lleva a cabo en una sola etapa, es decir, se pierde el orden, tanto en las posiciones como en las orientaciones de las moléculas de manera simultanea a una temperatura determinada [11]. Para cierta clase de sistemas existen más de las tres fases típicas mencionadas hasta ahora. Estas fases se ubican entre el cristal y el líquido a estos compuestos se les llama cristales líquidos y a esos estados de agregación de la materia se

les denomina mesofases.

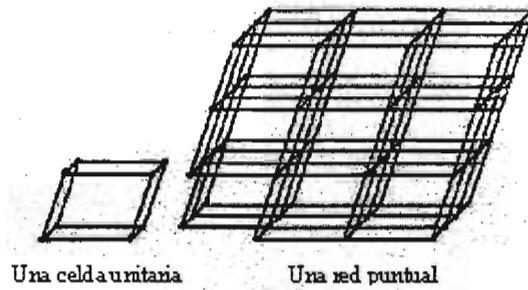


Figura 3.1: Estructura de un cristal

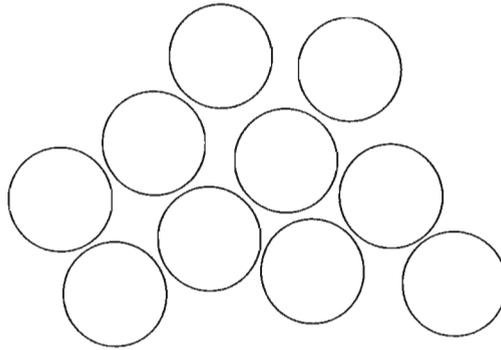


Figura 3.2: Moléculas de un líquido.

3.1. Clasificación de los Cristales Líquidos

Los cristales líquidos fueron observados por primera vez por el botánico austriaco F. Reinitzer y el Cristalógrafo Alemán O. Lehmann en 1888, más tarde Reinitzer investigó las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales [12].

A nivel molecular, una característica importante para la presencia de las mesofases es que las moléculas deben tener un eje de simetría. Si las moléculas son suficientemente elongadas (delgadas y largas) se les llama cristales

líquidos *calamíticos*. Si al contrario la longitud de la molécula a lo largo del eje de simetría es menor que la distancia perpendicular, (en forma de discos), se les llama *discóticos*. Cuando la transición de fases se debe al cambio de temperatura los cristales líquidos son llamados *termotrópicos*. Si el cambio en la concentración es la responsable del cambio de fases se les llama *liotrópicos*. A continuación se presenta una descripción de algunas de las posibles mesofases del cristal líquido.

Fase Isotrópica. En esta fase no existe orden en las posiciones ni en las orientaciones de las moléculas. La fase líquida es un ejemplo de la fase isotrópica.

Fase Nemática. No existe orden en las posiciones de los centros de masa de las moléculas sin embargo si existe una orientación preferencial del eje de simetría de estas. Esta orientación se define a través del llamado *vector director*. En esta fase es posible que las moléculas se deslicen una sobre otra, esto genera un efecto fluido a pesar de poseer más orden que en la fase líquida.

Fase Esméctica. Se mantiene el orden en la orientación de las moléculas con respecto a la fase nemática y además existe orden en los centros de masa en una de las direcciones espaciales. Esto se manifiesta en la formación de capas ó láminas de moléculas.



Figura 3.3: fase isotrópica



Figura 3.4: fase nemática



Figura 3.5: fase esméctica

3.2. El Modelo

El modelo estudiado en este trabajo es conocido como agujas duras, publicado primeramente por Onsager [2] en tres dimensiones fue diseñado para estudiar la transición nemática-isotrópica. Varias décadas después Frenkel *et al.* [3] lo estudio en dos dimensiones. La geometría de sus moléculas es la de agujas rectas infinitesimalmente delgadas e infinitamente repulsivas. El potencial intermolecular que las define cumple con la siguiente condición:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si existe traslape} \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

es decir, siempre que exista un traslape entre algún par de moléculas en el sistema el potencial intermolecular es infinito.

En esta tesis se consideró a un número N de agujas rectas de donde se eligió un subgrupo n de agujas que permanecieron fijas y con posiciones periódicas durante la simulación. Es decir, los centros de masa de las n moléculas se mantuvieron en una posición fija y con una orientación determinada dentro de la caja de simulación. El resto de las agujas rectas estuvieron sujetas a los movimientos dictados por el algoritmo de Monte Carlo Metropolis, esto es, con movimientos aleatorios de rotación ó de translación.

Nuestros resultados se compararon con los estudios de simulación realizados por Frenkel *et al.* [3]. Los estudios de simulación Monte Carlo realizados por Frenkel consideran sistemas compuestos por un número de agujas duras rectas igual a 800; aclarando que en estos sistemas absolutamente todas las agujas rectas tienen movimientos aleatorios de rotación ó desplazamiento, los resultados obtenidos por Frenkel reportan que cuando se llevan a cabo transiciones de fase isotrópica-nemática de cristales líquidos para estos sistemas, la fase nemática resultante se alcanza a altas densidades y es local, con esto se quiere decir, que ha medida que la distancia aumenta entre la posición de una aguja dura recta respecto a la posición de las demás agujas duras rectas del sistema el orden que caracteriza a la fase nemática se pierde.

Capítulo 4

DETALLES DE LAS SIMULACIONES

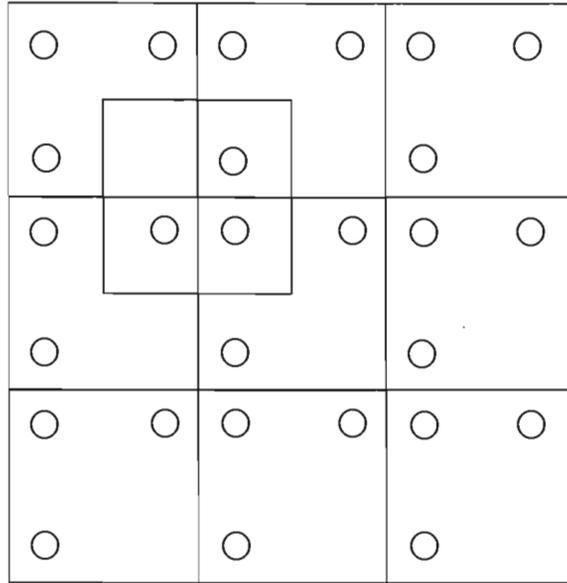
En este capítulo se describen algunos aspectos de la simulación como son las condiciones periódicas, el criterio de traslape, parámetro de orden y la función de distribución orientacional en dos dimensiones $g_2(r)$.

4.1. Condiciones Periódicas

El número de moléculas N que se pueden simular en una computadora, $N \in (50, 10000)$ es muy pequeño con respecto al número que contiene un sistema macroscópico $N_{Avogadro} \approx 10^{23}$. El tamaño de este sistema equivale a una micro gota dentro de un sistema macroscópico. En este caso los efectos de frontera resultan muy importantes. La solución para este problema es el uso de las llamadas condiciones periódicas a la frontera, mediante las cuales se puede simular un sistema de talla infinita pero con la periodicidad N .

En la simulación de un sistema en tres dimensiones con condiciones periódicas a la frontera, se considera que la caja de simulación de lados L_x , L_y , L_z y N partículas se replica hasta llenar todo el espacio con ésta. Las cajas réplica tienen la misma configuración de la caja de simulación original. De esta manera, se lleva a cabo la simulación de una micro-gota con N moléculas situada en el seno del bulto del sistema macroscópico que se quiere estudiar.

Nuestro estudio es un sistema bi-dimensional y por lo tanto se utilizó una caja con condiciones a la frontera en los ejes x y y , la caja es cuadrada y las dimensiones de sus lados son $L_x = L_y = \sqrt{N/\rho}$.



4.2. Movimientos de las Partículas y Criterio de Aceptación de Metropolis

La simulación numérica que se realizó en esta tesis corresponde al algoritmo de Monte Carlo Metropolis [8]. Los pasos de este algoritmo son los siguientes:

- *La configuración inicial $X^{(0)}$ es arbitraria.*

En las simulaciones realizadas en este trabajo, la configuración inicial se eligió de dos maneras radicalmente diferentes: ordenada y desordenada. Esto, con el fin de establecer una prueba severa al criterio de equilibrio ya que este régimen no depende de la historia del sistema, es decir, de su condición inicial.

- *Se genera una configuración de prueba $X^{(P)}$.*

La configuración de prueba $X^{(P)}$ se construye al elegir al azar una de las moléculas del sistema, supóngase la i -ésima, y posteriormente decidir aleatoriamente si se realiza un movimiento de traslación ó de rotación.

En el caso de una traslación, las coordenadas (x_i, y_i) del centro de masa

de la molécula se cambian aleatoriamente de la siguiente manera $x_i = x_i + \xi$ donde ξ es un número aleatorio con distribución uniforme que cumple con $0 < \xi < 1$. Análogamente para la coordenada y . Cuando se efectúa una rotación, el ángulo θ_i que determina la orientación de la molécula se modifica de manera aleatoria mediante un número al azar ξ_θ uniformemente distribuido en el intervalo $(0, 1)$.

- *Se aplica el criterio de aceptación de Metropolis*

En el ensamble canónico en donde se realizaron estos estudios, la probabilidad de transición de la última configuración aceptada $X^{(i)}$ a la configuración de prueba $X^{(P)}$ está dada por $\exp^{(\Delta U/kT)}$, donde $\Delta U \equiv U(X^{(P)}) - U(X^{(i)})$.

Si $\exp^{(\Delta U/kT)} \geq \xi$ la configuración de prueba es *aceptada* la configuración sucesora de $X^{(i)}$ es la configuración de prueba

$$X^{(i+1)} \leftarrow X^{(P)}.$$

Si $\exp^{(\Delta U/kT)} < \xi$ la configuración de prueba es *rechazada*, se toma la misma configuración $X^{(i)}$ como la siguiente

$$X^{(i+1)} \leftarrow X^{(i)}.$$

4.3. Parámetro de Orden Nemático

El parámetro de orden nemático S , proporciona una forma para medir el grado en que las agujas están alineadas respecto a una dirección preferencial definida por el vector director. Su definición está dada en términos del segundo polinomio de Legendre como $\langle P_2(\cos(\theta)) \rangle$, donde los paréntesis triangulares representan el promedio de las configuraciones. Por lo que S es el promedio configuracional de la alineación de las moléculas con respecto al vector director [13]. El parámetro de orden nemático en dos dimensional para un sistema de N moléculas está dado como:

$$S = \left\langle \sum_i^N \cos(2\theta_i) / N \right\rangle \quad (4.1)$$

donde θ_i es el ángulo entre el director y el eje de simetría de la i -ésima molécula.

4.4. Función de Distribución Radial

En una simulación con un número de moléculas N , donde las moléculas están indizadas con $i = 1$ a $i = N$, para una molécula i definimos:

$$g_i(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_o} \quad (4.2)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad local de moléculas en un segmento de círculo de radio r centrado en la molécula i . Esto es, la densidad local a una distancia r de la molécula i , ρ_o es la densidad de toda la muestra:

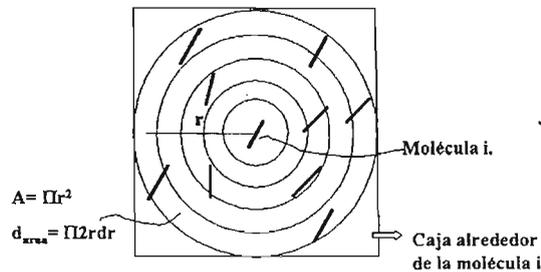
$$\rho_o = \frac{N}{\text{Área}} \quad (4.3)$$

donde:

N es el número total de moléculas en el sistema, y
 Área es el área de la caja de simulación.

Para una configuración, definimos la función de distribución radial como el promedio de las $g_i(r)$ de todas las moléculas:

$$g(r) = \frac{\sum_{i=1}^N g_i(r)}{N} \quad (4.4)$$



FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

4.5. Función de Distribución Orientacional en dos Dimensiones $g_2(r)$.

Recordando que en una caja de simulación con condiciones periódicas a la frontera, consideramos que cada aguja i existe en el centro de una caja de simulación y que podemos dividir esta caja en segmentos de círculo “númerobins” de ancho constante: dr , y con área: $darea(r_{bin}) = 2\pi r dr$.

La función de distribución orientacional para la aguja i , llamada $g_{2(r_{bin})_i}$ se define como el promedio de las cantidades $\cos(2\alpha_{ij})$, donde α_{ij} es el ángulo entre la aguja i (en el centro de su caja de simulación), con cada una de las demás agujas j en el segmento de círculo de radio r_{bin} , es decir:

$$g_2(r_{bin}) = \frac{\sum_j^{nbin} \cos(2\alpha_{ij})}{np_{bin}} \quad (4.5)$$

$$g_2(r_{bin}) = \cos(2\alpha_{ij}) \quad (4.6)$$

donde np_{bin} es el número de agujas en el segmento de círculo r_{bin} .

La función de distribución orientacional es el promedio de esta cantidad para todas las agujas de la simulación:

$$g_2(r_{bin}) = \frac{\sum_i^N g_{2(r_{bin})_i}}{N} \quad (4.7)$$

La función $g_2(r)$ es útil para medir el grado de alineamiento es decir la correlación orientacional de las agujas *en función de la distancia entre ellas*.

La función $g_2(r)$ es el promedio de una serie de cosenos, para cierto valor de r , la función tenderá a uno cuando las agujas se encuentran muy alineadas entre sí ($\cos(0)=1$); y cuando las agujas se encuentran muy poco alineadas, la función tiende a cero debido a que los diferentes valores de los cosenos para orientaciones aleatorias se cancelan.

La tendencia de $g_2(r)$ en función de r indica cuál es grado de correlación orientacional en las diferentes escalas de distancia del sistema (digamos por

ejemplo, escala corta y larga). Para el sistema de agujas rectas, $g_2(r)$ siempre tiende a uno para valores pequeños de r , ya que la única manera en que se pueden acomodar las agujas cercanamente entre sí, es decir en distancias pequeñas en comparación del largo de la aguja, es de manera paralela.

Capítulo 5

RESULTADOS

En nuestros resultados de la transición nemática-isotrópica se estableció un criterio de equilibración que consiste en estudiar cada punto termodinámico de interés realizando dos simulaciones que se desarrollan en forma paralela. Estas se originan partiendo de dos configuraciones iniciales de naturaleza diferente para observar la evolución de cierta propiedad. Esta idea se basa en que en el régimen de equilibrio los valores promedio de las propiedades del sistema son independientes de las condiciones iniciales. Para este propósito la propiedad que se ha escogido es el parámetro de orden nemático S . Las configuraciones iniciales se eligieron de la siguiente forma: una en donde las moléculas tienen una orientación específica y otra en donde la orientación es aleatoria. La posición de los centros de masa de las moléculas es al azar en ambas configuraciones iniciales. En las figuras 1) y 2) se muestran los dos tipos de configuraciones iniciales que se utilizaron en este estudio. En las figuras 3-5), se puede observar que a pesar de que al inicio de cada simulación la tendencia del parámetro de orden S es cualitativamente diferente para los experimentos correspondientes a las dos configuraciones iniciales elegidas, después de un cierto número de pasos de Monte Carlo los valores de S tienden a coincidir. El número de pasos de Monte Carlo requeridos para la coincidencia de los valores de S es mayor a medida que la densidad del sistema aumenta. A densidades altas, el sistema requiere de más tiempo para alcanzar el régimen de equilibrio. Para densidades bajas como por ejemplo $\rho = 1$, las propiedades del sistema rápidamente tienden a los valores de equilibrio independientemente de la configuración inicial.



Figura 1. Configuración inicial con agujas con orden orientacional correspondiente a una densidad igual a 3. Con $N = 800$ agujas rectas totales en la caja de simulación en color azul y $n = 81$ agujas con centros de masa en una posición y orientación fija en color rojo.

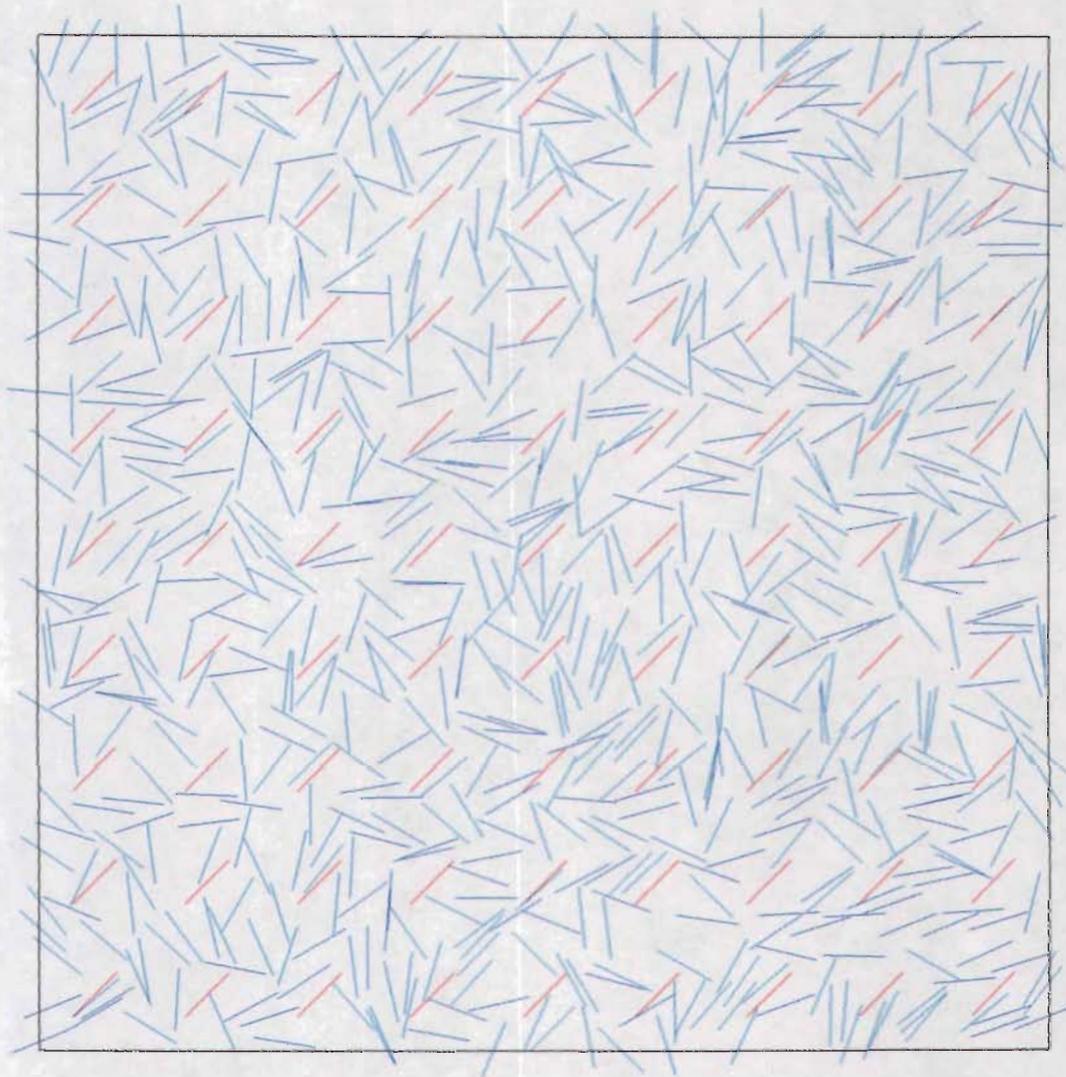
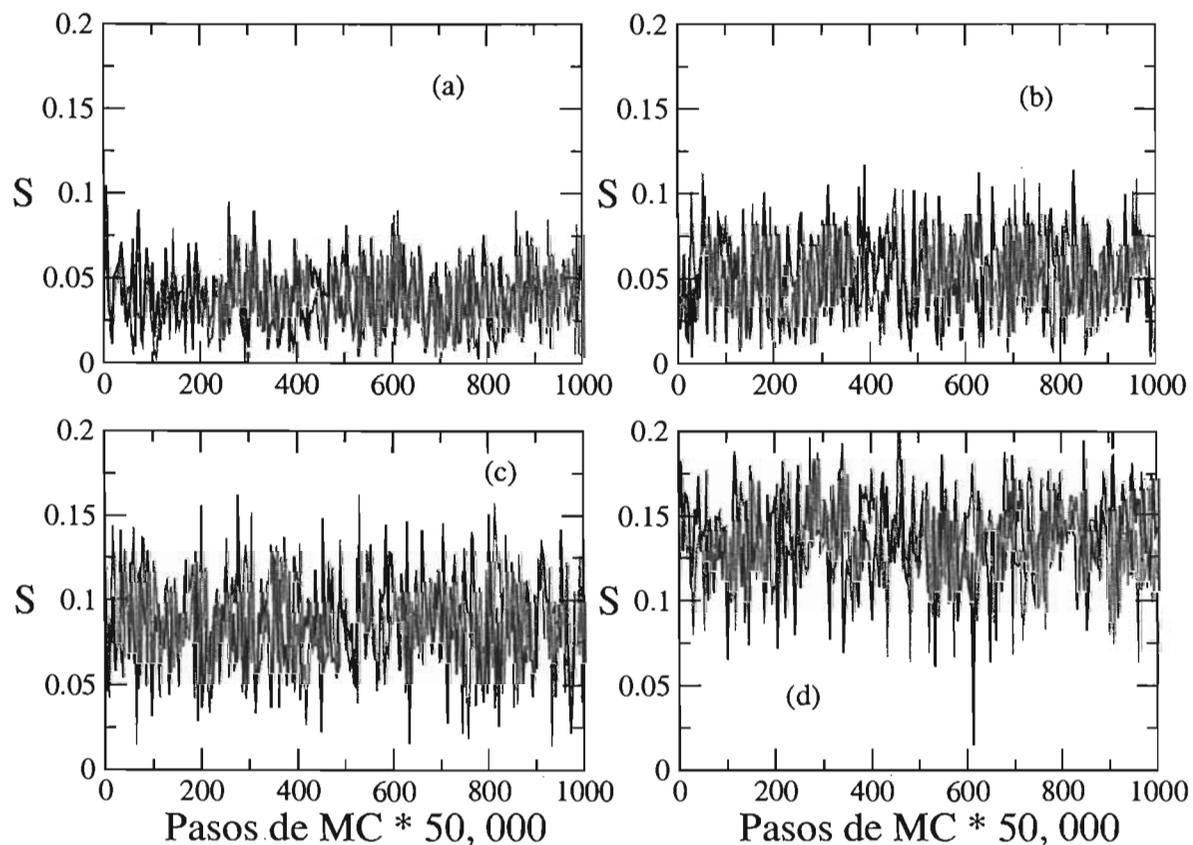
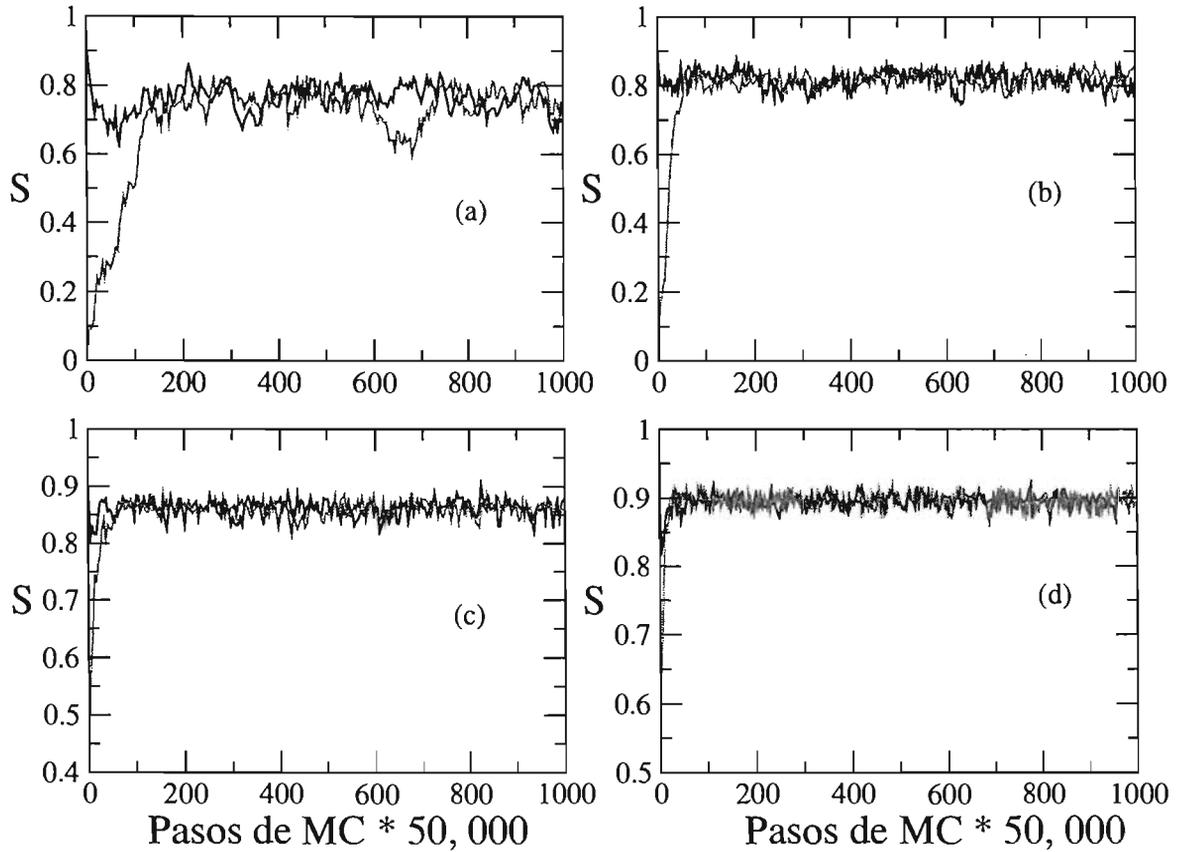


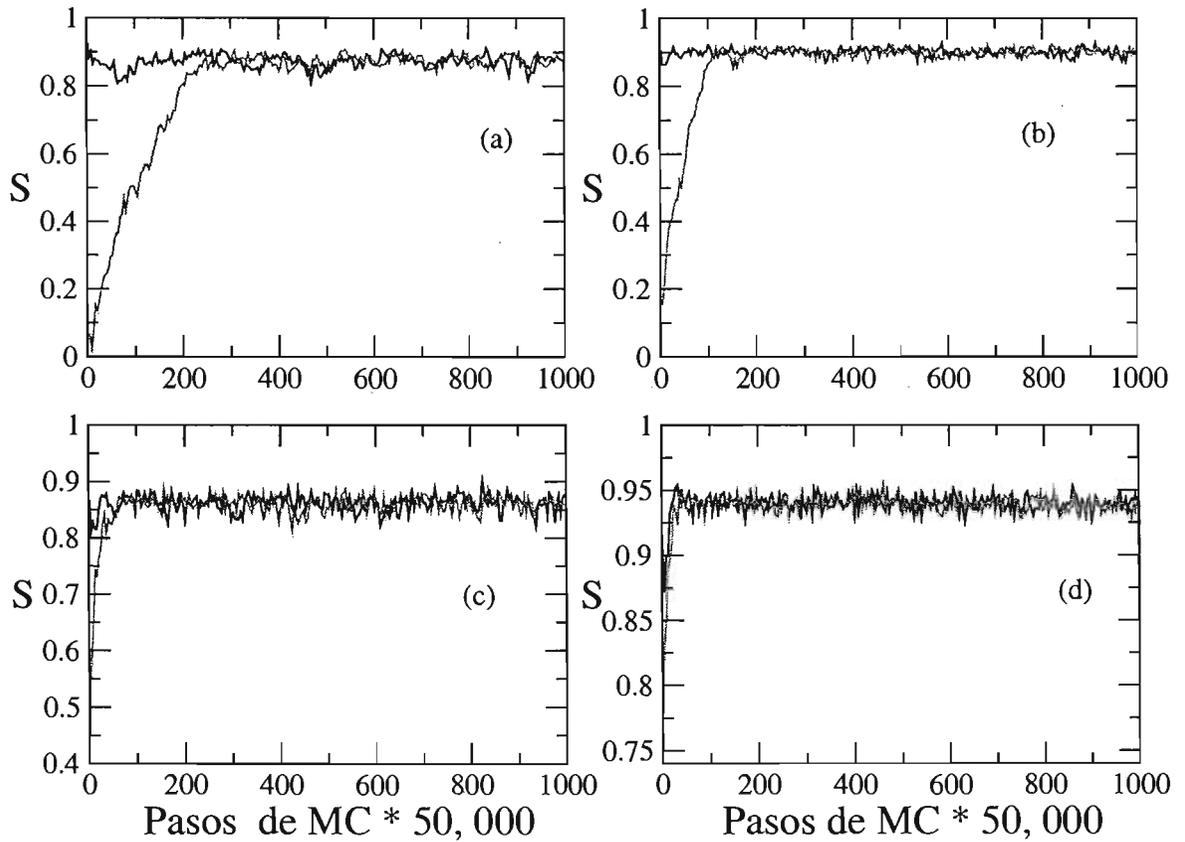
Figura 2. Configuración inicial con agujas cuya orientación es aleatoria correspondiente a una densidad igual a 3. Con $N = 800$ agujas rectas totales en la caja de simulación en color azul y $n = 81$ agujas con centros de masa en una posición y orientación fija en color rojo.



Gráfica 3. Parámetro de orden nemático S vs pasos Monte Carlo MC. Los resultados corresponden a los siguientes parámetros en la simulación, densidad $\rho = 1$, $N = 800$. La secuencia de gráficas corresponde a distinto número n de partículas fijas, respectivamente $n = 9$ (a), $n = 25$ (b), $n = 49$ (c) y $n = 81$ (d).



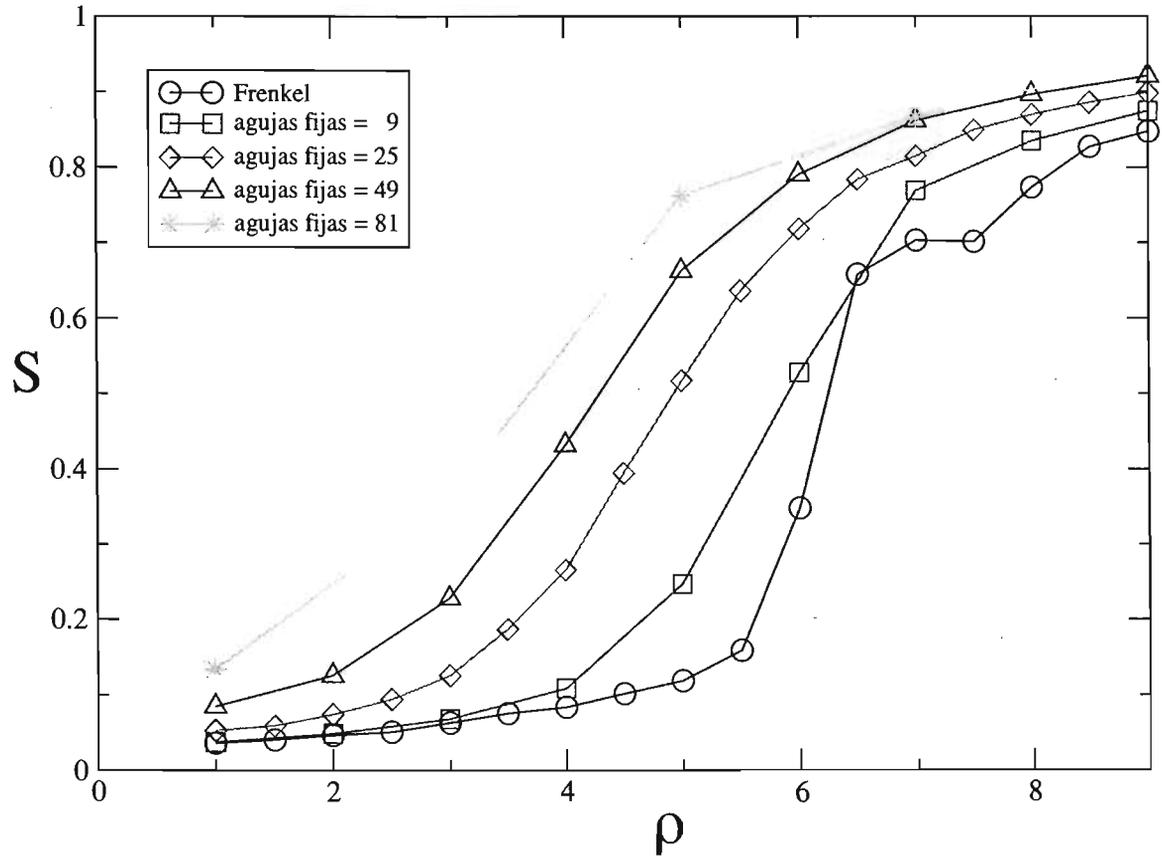
Gráfica 4. Parámetro de orden nemático S vs pasos Monte Carlo MC. Los resultados corresponden a los siguientes parámetros en la simulación, densidad $\rho = 7$, $N = 800$. La secuencia de gráficas corresponde a distinto número n de partículas fijas, respectivamente $n = 9$ (a), $n = 25$ (b), $n = 49$ (c) y $n = 81$ (d).



Gráfica 5. Parámetro de orden nemático S vs pasos Monte Carlo MC. Los resultados corresponden a los siguientes parámetros en la simulación, densidad $\rho = 9$, $N = 800$. La secuencia de gráficas corresponde a distinto número n de partículas fijas, respectivamente $n = 9$ (a), $n = 25$ (b), $n = 49$ (c) y $n = 81$ (d).

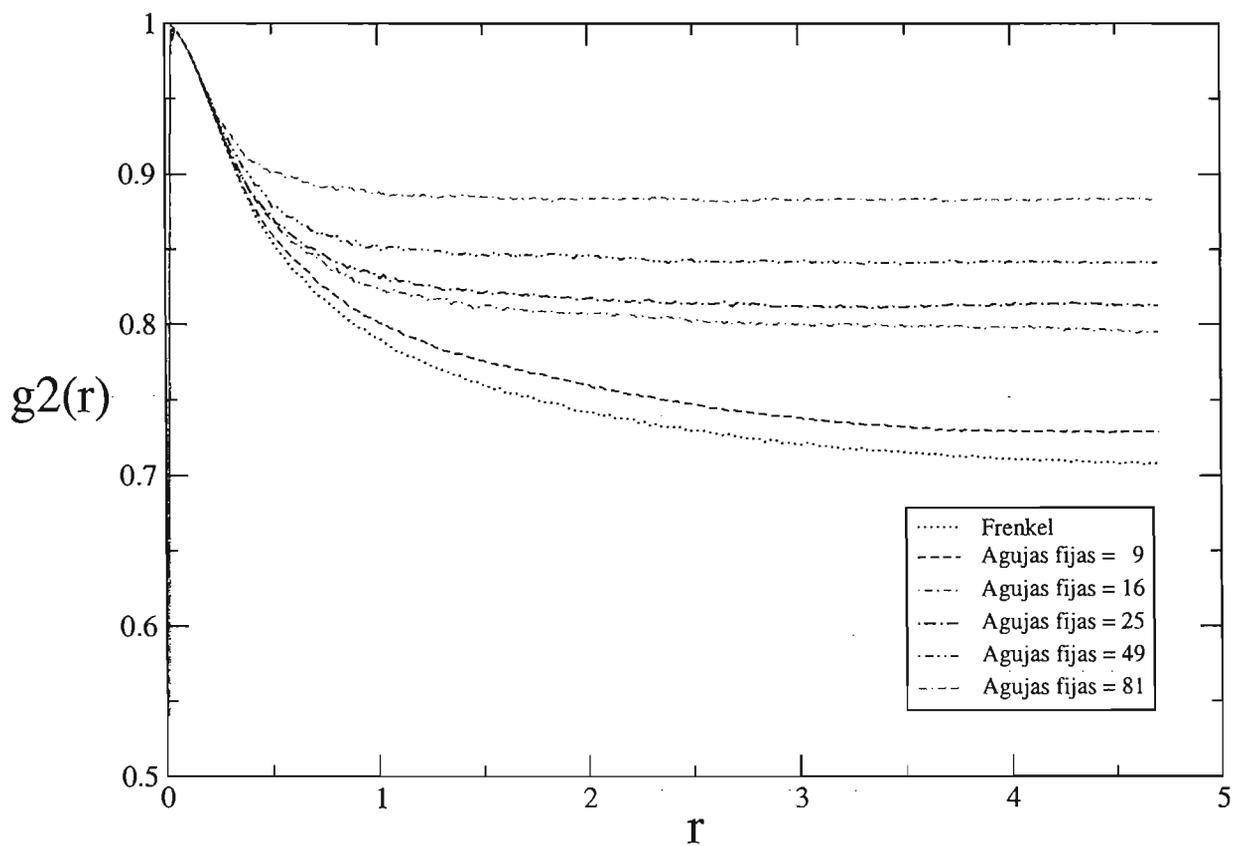
Se realizó una serie de estudios donde el número total de partículas es $N = 800$ de las cuales se mantuvieron fijas y con una orientación de 45° un subconjunto n de ellas. El número de partículas fijas se cambió de la siguiente manera $n = 9, 16, 25, 49, 81$ para cada densidad estudiada. La caja de simulación es cuadrada cuyos lados miden $L = \sqrt{N/\rho}$. Cabe mencionar que el método de Monte Carlo, traslaciones ó rotaciones al azar, se aplicó para las $N - n$ partículas restantes del sistema. En las figuras 3-5) se muestran respectivamente estos resultados para densidades $\rho = 1, 7$ y 9 .

Después de verificar que se ha llegado al régimen equilibrio, se calcularon los valores promedio de las propiedades de interés. En particular en este trabajo se basó en el parámetro de orden nemático S . Los datos correspondientes aparecen en el Apéndice. Este procedimiento se realizó para una serie de densidades para observar el efecto que produce la variación del número n de agujas fijas en la formación de la fase nemática. La comparación de los resultados de este trabajo con respecto a los resultados de Frenkel *et al.* [3] se encuentra en la figura 6) en donde se muestra el parámetro de orden nemático S como función de la densidad ρ para distinto número de partículas fijas n . En esta gráfica se observa que el efecto de insertar partículas fijas es que la fase nemática se presenta a densidades menores que en el sistema original publicado por Frenkel *et al* [3]. Este efecto es continuo, es decir, entre más agujas fijas se inserten, menor es la densidad necesaria para generar la fase nemática. Más explícitamente, para el sistema original la fase nemática identificada para aquella densidad para la cual el parámetro de orden nemático $S \approx 0.6$, se presenta para densidades de aproximadamente $\rho \geq 6$, mientras que para el sistema en donde se han fijado $n = 81$ de un total de agujas de $N = 800$, la fase nemática se presenta para densidades de $\rho \geq 4$. Es decir, al fijar un 10% de las partículas se obtuvo un decremento en la densidad necesaria para la formación del nemático de aproximadamente 30%.



Gráfica 6. Parámetro de orden nemático S vs densidad ρ . Se puede observar que a medida que el porcentaje de agujas fijas aumenta la transición isotrópica - nemática se favorece.

Un estudio que permite corroborar la conclusión anterior es el análisis de la función de correlación orientacional $g_2(r)$. Para esto se realizó una comparación de la $g_2(r)$ del modelo original en donde no existen agujas fijas con respecto a los resultados de esta tesis en donde se han insertado un número n de agujas fijas. Es conveniente mencionar que la función de correlación orientacional $g_2(r) \rightarrow 1$, cuando las moléculas se encuentran muy alineadas. En el caso en donde las moléculas están alineadas en todo el sistema, es decir, en donde el vector director se mantiene constante en todo el sistema, esta función no decae a medida que la distancia r crece. Debido a que en general la fase nemática se presenta a altas densidades, esta comparación se realizó para $\rho = 9$. En la gráfica 7) podemos observar el efecto que produce la inserción de partículas en el comportamiento de la función de correlación orientacional $g_2(r)$. Se puede observar que en los resultados del sistema original en donde no existen moléculas fijas, la función $g_2(r)$ decae rápidamente conforme r aumenta. En el caso en donde se han fijado un número $n = 81$ de agujas el decaimiento es mucho menor. Es decir para distancias $r > 1$ la función llega a un valor asintótico de 0.9 .



Gráfica 7. Función de correlación orientacional $g_2(r)$ vs Distancia (r), en donde podemos comparar el modelo de agujas rectas fijas con el modelo de Frenkel, cuando se consideraron los siguientes parámetros en la simulación. $N = 800$; $\rho = 9$

Capítulo 6

APÉNDICE

Tabla No. 1

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	9	1	0.0376	0.0191
800	9	7	0.7692	0.0376
800	9	9	0.8750	0.0189
800	16	9	0.8848	0.0160
800	25	1	0.0534	0.0243
800	25	7	0.8149	0.0242
800	25	9	0.8991	0.0112
800	49	1	0.0847	0.0271
800	49	7	0.8618	0.0145
800	49	9	0.9213	0.0082
800	81	1	0.1335	0.0270
800	81	7	0.8963	0.0094
800	81	9	0.9403	0.0052

El análisis estadístico completo para cada una de las corridas de simulación generadas para nuestro modelo de agujas rectas fijas es el siguiente:

Tabla No. 2

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	9	1	0.0376	0.0191
800	9	2	0.0493	0.0258
800	9	3	0.0685	0.0352
800	9	4	0.1089	0.0561
800	9	5	0.2468	0.0883
800	9	6	0.5277	0.0756
800	9	7	0.7692	0.0377
800	9	8	0.8350	0.0225
800	9	9	0.8750	0.0189

Tabla No. 3

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	25	1.0	0.0530	0.0240
800	25	1.5	0.0594	0.0269
800	25	2.0	0.0743	0.0312
800	25	2.5	0.0743	0.0367
800	25	3.0	0.1270	0.0440
800	25	3.5	0.1870	0.0511
800	25	4.0	0.2655	0.0630
800	25	4.5	0.3949	0.0509
800	25	5.0	0.5174	0.0555
800	25	5.5	0.6369	0.0435
800	25	6.0	0.7182	0.0033
800	25	6.5	0.7840	0.0302
800	25	7.0	0.8149	0.0242
800	25	7.5	0.8491	0.0177
800	25	8.0	0.8695	0.0157
800	25	8.5	0.8861	0.0131
800	25	9.0	0.8991	0.0112

Tabla No. 4

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	49	1	0.0847	0.0271
800	49	2	0.1260	0.0342
800	49	3	0.2281	0.0426
800	49	4	0.4323	0.0458
800	49	5	0.6630	0.0317
800	49	6	0.7904	0.0205
800	49	7	0.8618	0.0145
800	49	8	0.8966	0.0110
800	49	9	0.9213	0.0082

Tabla No. 5

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	81	1	0.1335	0.0270
800	81	3	0.3591	0.0368
800	81	5	0.7626	0.0216
800	81	7	0.8963	0.0094
800	81	9	0.9403	0.0052

El análisis estadístico para el modelo del Dr. Frenkel, en donde absolutamente todas las agujas duras rectas que forman parte de las configuraciones tienen movimientos aleatorios. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla No. 6

No. total de agujas duras rectas	No. de agujas duras rectas fijas	Densidad	Media Aritmética del parámetro de orden (S)	Desviación Estándar del parámetro de orden (S)
N	afijas	ρ	\bar{X}	$\pm\sigma$
800	0	1.0	0.0363	0.0270
800	0	1.5	0.0407	0.0368
800	0	2.0	0.0469	0.0216
800	0	2.5	0.0516	0.0094
800	0	3.0	0.0636	0.0270
800	0	3.5	0.0758	0.0368
800	0	4.0	0.0840	0.0216
800	0	4.5	0.1020	0.0094
800	0	5.0	0.1190	0.0270
800	0	5.5	0.1590	0.0368
800	0	6.0	0.3480	0.0216
800	0	6.5	0.6580	0.0094
800	0	7.0	0.7030	0.0094
800	0	7.5	0.7013	0.0270
800	0	8.0	0.7733	0.0368
800	0	8.5	0.8275	0.0216
800	0	9.0	0.8477	0.0094

Capítulo 7

CONCLUSIONES

La conclusión más importante de este trabajo es que para el modelo de agujas rectas en dos dimensiones desarrollado por Frenkel *et al.* [3] es posible inducir la fase nemática insertando una fracción de agujas fijas. Los resultados de este estudio indican que la fracción de agujas fijas necesaria es aproximadamente de 10 % para obtener una reducción de 30 % en la densidad necesaria para la formación de la fase nemática.

El análisis de los resultados de la función de correlación $g_2(r)$ corrobora el hecho de que al insertar 10 % de agujas fijas se produce un orden orientacional en el sistema que se puede observar en que la función $g_2(r)$ tiene un valor asintótico de aproximadamente 0.9 para valores de la distancia $r > 1$.

Finalmente es conveniente mencionar que este planteamiento es totalmente original, es decir, el incluir una fracción de moléculas del sistema en una posición fija y orientación determinada (a manera de impurezas en el sistema) para inducir esa orientación particular en todas las moléculas que constituyen el sistema bidimensional ó película. Esto no solo es la modelación de las técnicas utilizadas a nivel industrial sino que genera nuevos problemas de interés a nivel fundamental.

Bibliografía

- [1] Lizette Gonzalez Lee, Tesis de licenciatura (Física). *Respuesta óptica no lineal de cristales líquidos*. Facultad de Ciencias. UNAM. (2002).
- [2] L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949)
- [3] D. Frenkel and R. Epeaga, Phys. Rev A 31 (1984)
- [4] Norman Davidson, Statistical Mechanics. McGraw-Hill. New York (1962).
- [5] Ralph H. Fowler, Statistical Mechanics: The theory of the properties of matter in equilibrium. University press. Cambridge (1936).
- [6] Malvin H. Kalos, Paula Wiltlock, Monte Carlo Methods. Oxford University Press. New York (1999)
- [7] Gennadii A. Mikhailov, Optimization of Weighted Monte Carlo Methods. Springer-Verlag. Berlin (1992).
- [8] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth and A. H. Teller, Chem. Phys. 21 (1953)
- [9] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon (1987)
- [10] Helen D. Megaw, Crystal Structures a Working Approach. W. B. Saunders. Philadelphia (1973)
- [11] Friedrich Kohler, The Liquid State. Verlag Chemie. Weinheim (1972)
- [12] Samuel Glastone, Tratado de Química Física. Aguilar de ediciones. Madrid (1979)

- [13] J. Peter Collings, *Liquid Crystal Nature's Delicate Phase of Matter*.
Adam H. Iger Bristol. New Jersey (1990)