

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Aspectos líquido cristalinos del modelo de agujas dobladas

TESIS

Que para obtener el título de

QUÍMICA

Presenta

Jimena Saucedo Zugazagoitia

México, D. F.

2006



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.

Índice

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 1 |
| Capítulo 1. Objetivo | 3 |
| Capítulo 2. Antecedentes | 4 |
| 2.1 Clasificación de cristales líquidos | 5 |
| 2.2 Propiedades de los cristales líquidos | 16 |
| 2.3 Mecánica estadística y modelos teóricos | 20 |
| Capítulo 3. Modelo | 25 |
| 3.1 Generalidades del modelo | 26 |
| 3.2 Simulaciones numéricas | 28 |
| 3.3 Método de Monte Carlo Metropolis | 30 |
| 3.4 Condiciones periódicas | 33 |
| 3.5 Parámetros de orden | 36 |
| 3.6 Funciones de distribución | 40 |
| 3.7 Criterios de equilibrio | 43 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 4. Resultados y discusión | 47 |
| 4.1 Comparación de resultados a distintas ρ para sistemas con $A = 0.0625$ | 49 |
| 4.1.1 Sistema con $\rho = 5$ ($A = 0.0625$) | 50 |
| 4.1.2 Sistema con $\rho = 11$ ($A = 0.0625$) | 53 |
| 4.1.3 Sistema con $\rho = 40$ ($A = 0.0625$) | 54 |
| 4.2 Comparación de resultados a distintas ρ para sistemas con $A = 0.25$ | 57 |
| 4.2.1 Sistema con $\rho = 5$ ($A = 0.25$) | 58 |
| 4.2.2 Sistema con $\rho = 13$ ($A = 0.25$) | 60 |
| 4.2.3 Sistema con $\rho = 25$ ($A = 0.25$) | 62 |
| 4.3 Mapa de fases | 64 |
| 4.4 Dependencia del tamaño | 66 |
| | |
| Capítulo 5. Conclusiones | 70 |
| | |
| Bibliografía | 74 |

Resumen

En este trabajo se presentan los estudios mecánico estadísticos sobre el comportamiento líquido cristalino del modelo teórico llamado ‘agujas dobladas’. El estudio se realizó mediante simulaciones numéricas con el método de Monte Carlo Metropolis, a volumen (área) y número de partículas constantes. El modelo de agujas dobladas consiste de moléculas simplificadas a dos dimensiones, que sólo tienen entre ellas una interacción infinitamente repulsiva; el sistema por ende es atermal. El estudio de sistemas restringidos a dos dimensiones es de gran importancia, ya que son adecuados para modelar los fenómenos de superficies e interfases. Por otra parte, el estudiar sistemas muy simplificados permite determinar cuáles son las características esenciales que permiten al sistema comportarse de una cierta manera. Refiriéndose al caso particular de las agujas dobladas, se buscan las características básicas necesarias para que se presente un comportamiento líquido cristalino y la formación de otras mesofases distintas a la isotrópica y la nemática, que ya han sido reportadas previamente en sistemas más sencillos [11]. Para caracterizar el modelo se escogieron distintas formas de agujas dobladas, variando la longitud de sus parámetros moleculares. Para cada tipo de aguja se analizaron diferentes densidades. A pesar de la falta de fuerzas de atracción en el sistema, fue posible trazar un mapa de fases bastante complejo, en donde se encontró, además de la fase esméctica, una región en donde se presenta un tipo de fase ‘esmética con defectos’. Esta fase está caracterizada por un autoensamblaje de las moléculas en cúmulos con forma de hileras curvadas. Todas las fases fueron caracterizadas a través del análisis de los parámetros de orden nemático y esméctico, así como de las funciones de distribución. Adicionalmente se empleó una nueva función (ϕ_{fr}) ideada para medir el número de vecinos cercanos de cada aguja

dentro del sistema. La importancia de las fases esméctica y esméctica con defectos reside en dos puntos sustanciales. El primero es que enriquecen el mapa de fases a comparación de otros encontrados para sistemas igualmente sencillos, lo que hace que el estudio sea de gran interés. En segunda instancia, la existencia de estas fases conlleva a la conclusión de que las diferentes mesofases de un sistema líquido cristalino dependen de la forma molecular.

Los estudios realizados acerca de la dependencia del tamaño del sistema que se considera en la simulación, indican que la fase esméctica solamente se puede definir localmente en un sistema con número de moléculas relativamente pequeño. De los resultados obtenidos se infiere que en el límite termodinámico el número de defectos en los sistemas que podrían considerarse como esmécticos es muy grande, aún en aquellos sistemas con densidades muy altas. La presencia de las diferentes fases depende, además de la forma de las moléculas, del tamaño del sistema.

Capítulo 1

Objetivo

El objetivo de este trabajo es determinar cuáles son las características básicas necesarias de un sistema para presentar un comportamiento líquido cristalino y presentar otro tipo de fases además de la isotrópica y la nemática –ya reportadas previamente [11] para modelos más sencillos. Para ello se propuso el estudio del modelo de ‘agujas dobladas’ -originalmente diseñado para estudiar la segregación quiral [13]-, que está restringido a dos dimensiones y donde las moléculas tienen sólo interacciones infinitamente repulsivas entre ellas. En particular, se pretende estudiar la importancia de la forma molecular y el tamaño del sistema como características esenciales para definir el tipo de mapa de fases que pueda ser trazado.

Como hipótesis de trabajo se plantea que el modelo de agujas dobladas presentará una fase esméctica, como consecuencia de la forma molecular.

Capítulo 2

Antecedentes

La diferencia elemental entre cristales y fluidos reside en el orden que guardan entre sí las moléculas del sistema. En los cristales, el orden molecular resulta ser tanto posicional como orientacional; es decir, que los ejes moleculares tienden a orientarse hacia una dirección preferencial (orden orientacional), y que los centros de masa de las moléculas tienden a ocupar un lugar específico dentro del sistema, dando así origen a una periodicidad (orden posicional). Además de esto, las moléculas se encuentran empaquetadas muy compactamente, con lo que la posibilidad del movimiento de una molécula en el sistema queda restringida a casi únicamente la de tipo vibracional. Por otra parte, las moléculas que forman una fase líquida (conocida también como una fase isotrópica) no muestran una orientación preferencial de sus ejes moleculares ni una posición preferencial dentro del sistema, sino que se encuentran de manera aleatoria y en un movimiento constante de translación, rotación y vibración. Sin embargo, en la naturaleza existen una gran diversidad de sustancias capaces de formar varios tipos de fases estables que muestran un orden intermedio entre las fases líquida y cristalina, tal como es el caso del *p*-azoxianisol (PAA), el ácido 4-*n*-dodeciloxibenzóico y el miristato colestérico, entre otros. Dichas fases reciben, en conjunto, el nombre de fases líquido cristalinas o mesofases, y tales sustancias son agrupadas bajo el nombre genérico de cristales líquidos, el nombre debido a que sus propiedades están asociadas tanto con líquidos como con cristales.

2.1 Clasificación de cristales líquidos

Las moléculas de un sistema en fase líquido cristalina muestran -al igual que las moléculas de una isotrópica- fluidez dentro del sistema, lo que le confiere a este último una alta capacidad de deformación y maleabilidad (se consideran materia blanda); sin embargo, también mantienen cierto grado de orden orientacional e inclusive posicional entre ellas, aunque nunca en forma total y siempre con un orden tipo isotrópico en al menos una dirección. Es decir, que exhiben correlaciones de corto alcance en ciertas direcciones y correlaciones de largo alcance en otras. El grado y tipo de orden que tenga una fase líquido cristalina da origen a propiedades muy particulares y diferentes en su comportamiento, siendo parte muy importante de esto sus propiedades optoelectrónicas, que resultan las más explotadas de los cristales líquidos; dicho esto, y sabiendo que las mesofases tienen diversos grados de orden, resalta la necesidad de catalogar las diversas fases líquido cristalinas según su simetría y el orden parcial del sistema.

Sin embargo, antes de hablar de las distintas fases líquido cristalinas, vale la pena mencionar que los cristales líquidos también pueden clasificarse bajo otros criterios concernientes a sus características moleculares, mismas que permitirán la formación con menor o mayor facilidad de diferentes fases y definirán el tipo de transiciones que tengan lugar. Por último, es importante señalar que la dimensionalidad del sistema -es decir, el hecho de que los sistemas sean bi o tridimensionales- también juega un papel importante en la restricción de formación de ciertas mesofases [1,2].

Refiriéndose a la forma de las moléculas que los componen, los cristales líquidos se pueden clasificar en calamíticos (formados por moléculas en forma cilíndrica) y discóticos (formados por moléculas con forma, según su nombre lo sugiere, semejantes a un disco). Otra forma de clasificarlos es según el tipo de variable que conlleve a las transiciones de fase: los cristales líquidos que presentan transiciones de fase cuando la temperatura del sistema varía reciben el nombre de ‘termotrópicos’, mientras que los llamados ‘liotrópicos’ (como es el caso de los fosfolípidos), son sistemas no puros o disoluciones de moléculas no esféricas, en los que las transiciones de fase se alcanzan, además de variando la temperatura, cambiando la concentración de uno de los componentes del sistema o bien cambiando las propiedades del disolvente.

La clasificación de cristales líquidos en distintos tipos de fases se basa en el grado de orden que tienen las moléculas dentro del sistema. Las consideradas más importantes, por ser las más frecuentes, son la nemática, la colestérica, la esméctica y la columnar. La fase colestérica requiere de moléculas quirales y sólo se presenta en sistemas tridimensionales.

Además de presentar fases estables intermedias entre las fases cristalina y líquida, las sustancias que forman cristales líquidos también pueden llegar a tener configuraciones moleculares isotrópica y cristalina.

Los cristales líquidos calamíticos pueden formar fases isotrópicas, nemáticas, colestéricas y esmécticas. Por otro lado, el tipo de fase más simple que presentan los cristales líquidos discóticos es la nemática, en donde el eje perpendicular al plano de la molécula tiende a orientarse en una dirección específica. Correlacionado con las fases colestéricas y las esmécticas de los cristales líquidos calamíticos están las fases

nemáticas quirales y columnares (o esmécticas discóticas), correspondientemente, para cristales líquidos discóticos. En la tabla 2.1 se presenta un resumen de los diferentes tipos de mesofases y las características más importantes.

| Mesofase | Tipo de cristal líquido y dimensiones necesarias | Características |
|-------------------------------|--|---|
| Nemática | Calamíticos y discóticos, en dos y tres dimensiones. | Orden orientacional. $\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho f(\Omega)$ |
| Colestérica o Nemática Quiral | Calamíticos (colestérica) y discóticos (nemática quiral), en tres dimensiones. Sólo para moléculas quirales. | Orden orientacional. Sólo se puede formar si el sistema es en 3D. El director rota a lo largo de una dirección. $f(\Omega) = f(\Omega(z))$ |
| Esméctica | Calamíticos, en dos y tres dimensiones. | Orden orientacional y posicional en al menos una dirección espacial. $\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho(z, \Omega)$ |
| Columnar | Discóticos, en tres dimensiones. | Orden orientacional y posicional en al menos dos direcciones espaciales. $\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho(x, y, \Omega)$ |

Tabla 2.1 Distintos tipos de mesofases y sus características más importantes.

En la segunda columna se muestran los tipos de cristales líquidos (calamíticos o discóticos) que pueden formar dichas mesofases, así como las dimensiones espaciales necesarias para observarlas. Cabe resaltar que la fase colestérica es la misma que la nemática quiral; sin embargo, el nombre cambia dependiendo si el cristal líquido es calamítico o discótico. ρ_1 es la función de distribución de una sola molécula (densidad), (x, y, z) son las coordenadas cartesianas del centro de masa de la molécula y Ω es del vector orientacional que describe la orientación molecular (ver texto)

Para la descripción detallada de cada fase líquido cristalina, conviene tomar en cuenta la función de distribución de una sola molécula, que es la densidad (ρ_1) [3] y que resulta función, para una fase sólida cristalina, de las coordenadas cartesianas del centro de masa de la molécula (x, y, z) y del vector orientacional (Ω) que describe la orientación molecular. Es decir:

$$\rho_1 = \rho_1(x, y, z, \Omega) \quad (2.1)$$

En una fase tipo isotrópica, ρ_1 no es función ni de la posición ni de la orientación de las moléculas. Como el sistema se encuentra desordenado, ρ_1 es sólo función de la densidad ρ . En las figuras **2.1a** y **2.2a** se muestran esquemas de una fase isotrópica.

En las fases líquido cristalinas, por otra parte, ρ_1 resulta función de algunas coordenadas. La fase nemática^a –la más simple de las mesofases– se caracteriza por tener un orden orientacional y por carecer de un orden posicional a largo alcance. Por lo tanto ρ_1 es sólo función de Ω :

$$\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho f(\Omega) \quad (2.2)$$

Donde $f(\Omega)$ denota la función de distribución orientacional, normalizada. Además, en los cristales líquidos tipo nemáticos (figura **2.1b**), la función de distribución orientacional es en promedio axialmente simétrica a una dirección preferencial, misma hacia la cual las moléculas tienden a apuntar uno de sus ejes –generalmente el

^a El nombre ‘nemático’ proviene del griego ‘nema’ (hilo), debido a que al ser observadas bajo el microscopio de luz polarizada, se observan regiones negras, semejantes a hilos o cuerdas.

más largo, en caso de los calamíticos- conocida como director nemático (\hat{n} ; un vector unitario); con ello, el segundo término de la ecuación (2.2) puede transcribirse como:

$$\rho f(\Omega \cdot \hat{n}) = \rho f(\cos \theta) \equiv \rho f(-\cos \theta) \quad (2.3)$$

Donde θ es el ángulo entre los vectores Ω y \hat{n} , y el signo de su coseno no importa debido a que es igual de probable que las moléculas apunten paralela o antiparalelamente al director. En un sistema de moléculas calamíticas los ejes moleculares más largos serán en promedio paralelos al vector unitario \hat{n} , mientras que sus centros de masa estarán dispuestos aleatoriamente –como en un líquido isotrópico-; de esta forma, las permutaciones alrededor de un eje paralelo al director no conllevan a un cambio del sistema, contrariamente a lo que sucede cuando se llevan a cabo en un eje perpendicular al director. Ejemplos de compuestos líquido cristalinos que son estables en fase nemática son el ácido 4-*n*-dodeciloibenzóico a 133°C y el 5-*n*-Hexil-2-[4-*n*-decil-fenil]-pirimidina a 20°C [23].

Para describir cuantitativamente las transiciones entre mesofases, se necesita diferenciar entre los distintos tipos de órdenes (orientacional, posicional) que estén presentes en cada una de las fases. La manera en que se hace esto es definiendo parámetros de orden que puedan describir las diferentes transiciones de fases. Cabe mencionar que el concepto de ‘parámetro de orden’ tiene diferentes definiciones y dimensiones físicas para las diferentes transiciones de fases que quieran describirse. El parámetro de orden apropiado para describir la transición isotrópica-nemática de

crisales líquidos uniaxiales^b (I-N) para moléculas simétricas y cilíndricas es el parámetro de orden nemático S , definido por la ecuación (2.4) [4].

$$S = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (3 \cos^2 \theta_j - 1) \quad (2.4)$$

En donde N se refiere al número total de moléculas en el sistema y θ_j es el ángulo de la j ésima aguja con respecto al director nemático \hat{n} . Debido a que en una fase isotrópica $\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\cos^2 \theta_j) = \frac{1}{3}$ y $S = 0$ (no hay orden orientacional) entonces $\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\cos^2 \theta_j - \frac{1}{3})$ resulta ser una buena medida de la anisotropía del sistema. El parámetro de orden S puede tomar valores en el intervalo $-0.5 \leq S \leq 1$: si, en promedio, el eje molecular más largo resulta paralelo a \hat{n} , el valor de S será positivo, entre 0 y 1; si, por otra parte, resulta perpendicular a \hat{n} entonces el valor de S oscilará entre -0.5 y 1. Así pues, S será indicativo del orden orientacional presente en un sistema.

S también puede ser definido, además de cómo se muestra en (2.4), según el valor del segundo polinomio de Legendre P_2 [4,6] obtenido al desarrollar el término $\cos \theta$ de (2.3) y tomando el promedio de ese valor para todas las moléculas del sistema, según:

$$S_2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (P_2(\cos \theta_j)) \quad (2.5)$$

^b Una mesofase nemática resulta uniaxial si todas las direcciones perpendiculares a \hat{n} resultan equivalentes. Si, por otra parte, existe una segunda dirección espacial sobre la cual los ejes cortos de las moléculas se alineen, entonces se le da el nombre de nemático biaxial (BNLC, por sus siglas en inglés)[5]. Los BNLC necesitan de tres dimensiones espaciales.

El parámetro de orden S resulta ser función de la temperatura en los cristales líquidos termotrópicos, y de la concentración de uno de los componentes del sistema en los liotrópicos.

Muy relacionada con la fase nemática está la fase colestérica, formada por moléculas ópticamente activas, en la que la función de distribución espacial $f(\Omega)$, también depende de la posición en una dirección (lo que incluye en la función una de las variables x , y ó z): $f(\Omega) = f(\Omega(z))$ y, además, el director no es constante, sino que va girando a lo largo de una dirección específica del sistema, como una hélice, debido a la quiralidad de las moléculas. Otra diferencia elemental entre la fase colestérica y la nemática es que esta última puede ser formada en sistemas tanto bi como tridimensionales, mientras que la colestérica requiere necesariamente de tres dimensiones espaciales y de sistemas quirales. En la figura **2.2c** se muestra una fase típica colestérica, en donde se puede apreciar el cambio en el director nemático. Cerca de la transición I-N, los cristales líquidos colestéricos pasan por una fase llamada ‘fase azul’, distinguida por presentar patrones de color azul de tipo fractálicos cuando son observados con el microscopio de luz polarizada, y que se caracteriza porque la función de distribución orientacional es periódica para las tres coordenadas cartesianas. Como ejemplos para este tipo de mesofase, están el 3-Metil-2,6-bis-[4-benzoiloxi-benzilideno]-ciclohexanona a 170°C, y el miristato colestérico a 84°C.

Una fase líquido cristalina con mayor orden que la nemática es la esméctica^c, en la que la función de distribución de una molécula y la densidad de masa son periódicas en al menos una dimensión espacial, que se puede expresar según la ecuación (2.6):

$$\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho(z, \Omega) \quad (2.6)$$

Como en la fase nemática, las moléculas de una fase esméctica presentan un orden orientacional, pero además tienen un arreglo por capas, caracterizadas porque la distancia entre centros de masa de las moléculas de capas consecutivas están separadas entre sí por una distancia promedio (λ); es decir, que hay una tendencia a que los centros de masa tengan una periodicidad dentro del sistema.

Dependiendo de la dirección de las moléculas en las capas, se puede distinguir entre diferentes mesofases esmécticas: la más simple es la esméctica A (Sm A), en la que la distribución orientacional de las moléculas es axialmente simétrica y el director nemático es perpendicular a los planos esmécticos. La fase esméctica C (Sm C), otra de las fases esmécticas más comunes, difiere de la tipo A en que el director \hat{n} se encuentra inclinado con respecto a la normal a del plano de las capas. En ambas fases (Sm A y C) existe un orden posicional en sólo una dimensión -sobre una misma capa. Sin embargo, existen otros tipos de fases esmécticas, en donde las moléculas tienen también un cierto orden posicional tridimensional. Ejemplos de estas mesofases son la Sm B y Sm E, entre otras. Algunos ejemplos de cristales líquidos que son estables en la fase esméctica son el 2-(4-*n*-pentilfenil)-5-(4-*n*-pentiloxifenil)pirimidina a 190° C, para la fase Sm A, y el ácido 4-*n*-octiloxibenzóico, a 105° C.

^c El término 'esméctico' proviene del griego 'smektis', (jabón), debido a la sensación resbalosa de los sistemas esmécticos y a su color blanco turbio.

Para las fases esmécticas, también es posible definir un parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} , distinto del nemático, que implique una medición cuantitativa de un orden posicional. Así pues, también es conveniente definir un director esméctico \hat{s} , que será un vector unitario siempre perpendicular a las capas esmécticas como se aprecia en la figuras **2.1c** y **2.1d**.

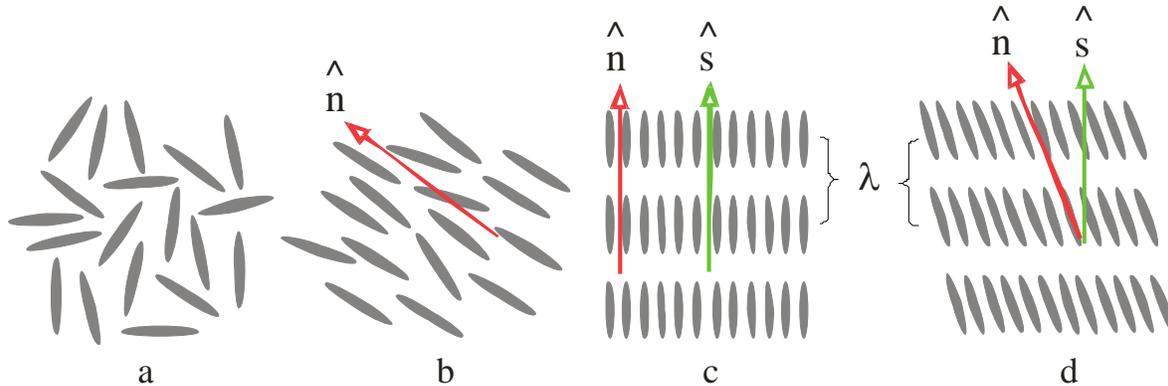


Figura 2.1 Diversas fases que pueden adoptar los cristales líquidos calamáticos cuando el sistema es bidimensional, donde cada molécula está representada por una elipse: **a)** fase isotrópica caracterizada por la ausencia de orden; **b)** mesofase nemática en la que se puede observar la presencia de un orden orientacional, marcado por el vector \hat{n} , el director nemático (en rojo); **c)** mesofase esméctica A (Sm A): las moléculas tienen un orden orientacional y posicional (simetría traslacional) y se encuentran ordenadas en planos o capas, donde los centros de masa de moléculas de capas subsecuentes están separados entre sí por una distancia promedio λ ; **d)** Fase Sm C. En c) y d) se ha dibujado el director esméctico \hat{s} (en verde) y el nemático \hat{n} (en rojo)

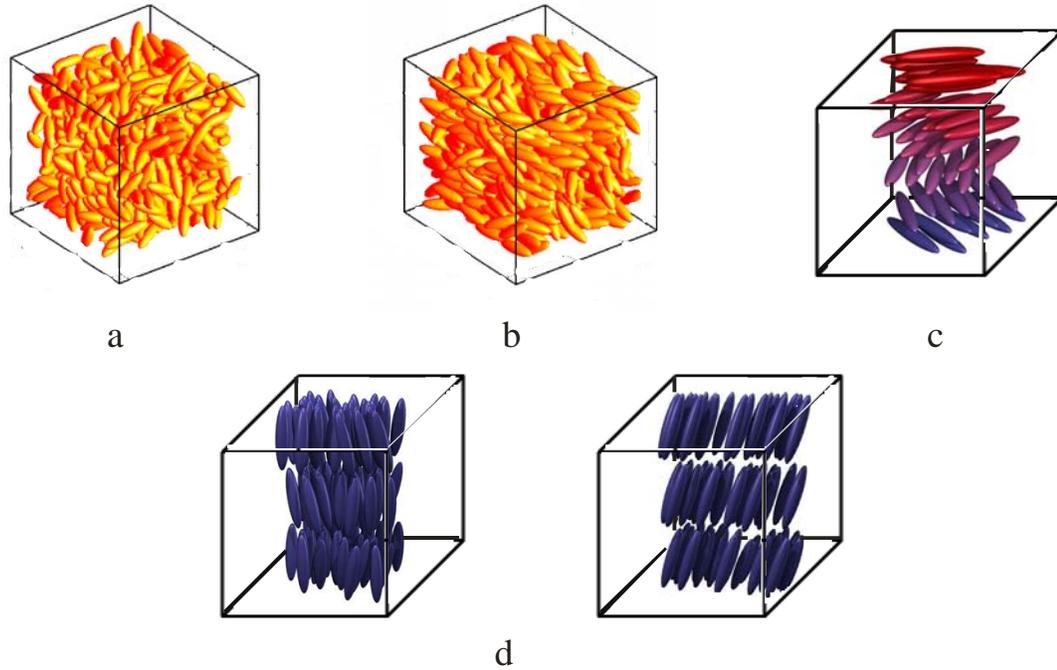


Figura 2.2 Ilustraciones en tres dimensiones de las mesofases típicas para cristales líquidos calamíticos: **a)** isotrópica, **b)** fase nemática **c)** colestérica, formada por moléculas quirales representadas por cilindros, donde el director nemático va cambiando de orientación haciendo una espiral a lo largo de una de las tres necesarias dimensiones espaciales **d)** Sm A y Sm C.

En el caso particular de las fase Sm A y Sm C para moléculas con forma cilíndrica, en donde la periodicidad es sólo en una dimensión, el parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} se puede definir en términos generales -según la fórmula propuesta por Polson y Frenkel [2,6]- como la magnitud del componente de Fourier de la densidad normalizada a lo largo de un vector \hat{s} (director esméctico):

$$\Lambda_{Sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{i \frac{2\pi}{\lambda} z_j} \right| \quad (2.7)$$

Donde N es el número total de moléculas del sistema, λ es la periodicidad de las capas, y z_j es la componente de las coordenadas del centro de masa a lo largo del director esméctico \hat{s} , según se aprecia en la figura **2.3**.

De **(2.7)** es notorio que Λ_{sm} tiende a cero cuando la fase sea nemática o isotrópica, y a uno cuando la fase sea esméctica (pues z_i corresponde a un múltiplo entero de λ).

Por último, las fases columnares son fases constituidas por moléculas con forma de disco que forman un arreglo periódico bidimensional, dejando una tercera dirección en la que el sistema carece de orden posicional a largo alcance; en fases de este tipo, que requieren de sistemas tridimensionales, ρ_1 está definida según:

$$\rho_1(x, y, z, \Omega) = \rho(x, y, \Omega) \quad (2.8)$$

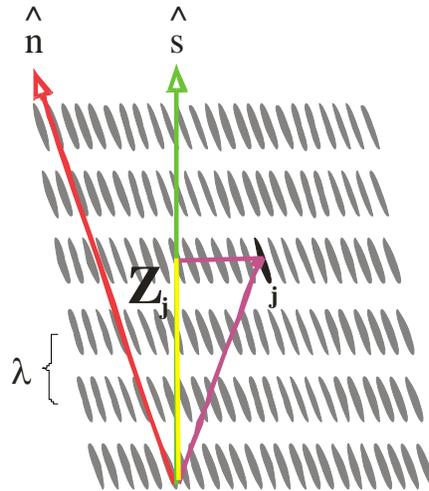


Figura 2.3 Una fase esméctica de moléculas elípticas en dos dimensiones; \hat{n} es el director nemático (en rojo) y \hat{s} el director esméctico (en verde) que, como se observa, no necesariamente coinciden. La distancia entre los centros de masa de moléculas en capas subsecuentes es λ , y z_j (en amarillo) es la proyección del centro de masa z de la j ésima molécula del sistema (en negro), sobre el director esméctico.

2.2 Propiedades de los cristales líquidos

En una fase líquida (o gaseosa) las moléculas se encuentran desordenadas tanto orientacional como posicionalmente. Como no hay posiciones preferenciales dentro del sistema, toda la fase resulta equivalente en todas las direcciones espaciales. Por lo tanto, cualquier propiedad medida en cualquier dirección es invariante. La cualidad de obtener siempre una cantidad invariante para cualquier propiedad medida sin importar la dirección de medición se conoce como isotropía, y toda fase que cumpla con esta condición recibe el nombre de fase isotrópica. Contrariamente a lo que pasa en una fase isotrópica, las moléculas de una fase líquido cristalina pasan un

mayor tiempo orientadas en una dirección preferencial. Así pues, cuando alguna propiedad física es evaluada en una dirección específica, el valor que se obtiene será diferente al que se obtenga en otra dirección. La diferencia más notoria para una propiedad se verá al comparar su valor evaluado en una dirección paralela al director con su valor evaluado en una dirección perpendicular al mismo. A esta cualidad se le conoce bajo el nombre de anisotropía y concordantemente, las fases que resultan ser heterogéneas en la medición de propiedades físicas dependiendo de la dirección en la que sean evaluadas reciben el nombre de anisotrópicas. Cabe resaltar en este punto que la anisotropía es una de las cualidades más importantes que comparten los sólidos –aunque algunos de ellos son isotrópicos-, cristales y cristales líquidos, mas no los líquidos ni los gases.

Uno de los ejemplos más notorios de la anisotropía corresponde al caso de la luz, que es una onda electromagnética y que, por lo tanto, su propagación a través de una mesofase depende de la dirección relativa al director. Los patrones o texturas que muestran los cristales líquidos al ser observados bajo el microscopio de luz polarizada (es decir, entre dos polarizadores cruzados entre sí) no son más que una consecuencia de sus propiedades anisotrópicas: debido a que existe un cierto orden molecular, la luz se despolariza al interactuar con las moléculas del cristal líquido (que no esté en fase isotrópica), haciendo así que después del segundo polarizador se observe luz de diferentes colores. Cada fase líquido cristalina muestra texturas muy características, lo que ayuda a que incluso se puedan diferenciar los diferentes tipos de mesofases utilizando este método experimental. En la figura **2.4a** se puede ver una imagen de la

textura de Schlieren de un cristal líquido nemático observado con el microscopio de luz polarizada.

Cuando las condiciones no resultan favorables para que en una fase líquido cristalina de un material situado entre dos placas haya una orientación homogénea del director, se crean zonas problemáticas –puntos, líneas o planos- en donde el orden cambia de tal manera que el parámetro de orden es anulado en el centro de dicha zona. La existencia de los cambios tan radicales en la dirección del parámetro de orden se traduce en defectos topológicos observables con un microscopio de luz polarizada. La mesofase nemática muestra defectos lineales llamados disclinaciones, ilustrados en la figuras **2.4b** y **c**, caracterizados por prolongarse en longitudes que corresponden a múltiplos de 2π vueltas que da el director alrededor del centro del defecto. En un microscopio de transmisión polarizada, estas texturas tan características (texturas de Schlieren), muestran colores negros tanto en el centro de la zona de defecto, a partir de los cuales se pueden visualizar dos o cuatro regiones – también oscuras- que asemejan remolinos. El centro de la zona defectuosa es negro debido a que el cristal líquido es esencialmente isotrópico en esta zona, asemejándose a un líquido simple; los remolinos se observan oscuros, debido a que el director es ya sea perpendicular o paralelo al polarizador (o analizador). Las otras regiones en las que el director tiene componentes a lo largo de ambos polarizadores, aparecen brillantes y coloridas.

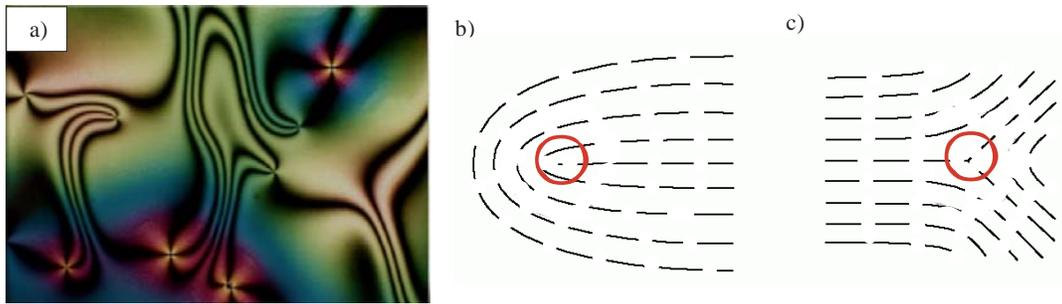


Figura 2.4 a) fotografía de un material líquido cristalino (4-*n*-octiloxifenil-4-*n*-butilciclohexanocarboxilato) en fase nemática al ser observada bajo el microscopio de luz polarizada [23]; b) y c) dos distintos tipos de disclinaciones o defectos característicos de la fase nemática, señalados por los círculos rojos, debido a los cuales se observan zonas oscuras en a).

Un segundo ejemplo concierne a las propiedades mecánicas de los cristales líquidos: suponiendo que se tuviera una muestra de una sustancia líquido cristalina situada entre dos placas planas –como ocurre en algunas televisiones modernas y pantallas de computadoras, todas ellas conocidas bajo el popular nombre genérico de LCD, por sus siglas en inglés, que narran “Liquid Crystal Displays”- y se quisiera medir la fuerza que se necesita para deslizar una de las placas sobre la otra, se encontraría que la posición de las moléculas es un factor decisivo en la magnitud de la fuerza: siendo el director paralelo al plano de observación y a la dirección de deslizamiento y estos dos planos a su vez, ortogonales entre sí, la fuerza que se necesitaría sería bastante baja comparada con la que se necesitaría en el caso de que el director se encontrase en el plano de observación y muy parecida a un caso en el que el director estuviese paralelo a la dirección de deslizamiento.

El orden orientacional y por lo tanto la birrefringencia, pueden ser manipulados fácilmente, por ejemplo, con un campo –débil- magnético, eléctrico u óptico, lo que conlleva a grandes efectos magnéticos, electrónicos y ópticos. Esto, junto con su bajo costo, larga durabilidad y compactibilidad, hace que los cristales líquidos sean ideales para una gran cantidad de aplicaciones, en especial, para pantallas (LCD), mediciones de temperatura, disolventes para RMN, etc.

2.3 Mecánica Estadística y modelos teóricos

La mecánica estadística es un enfoque basado en teorías de campo como la mecánica clásica y cuántica que busca reproducir el conocimiento fenomenológico de la termodinámica. Para cumplir con su objetivo se basa en la proposición de modelos que permitan describir un sistema macroscópico en términos concernientes al conjunto de moléculas que lo componen.

Los sistemas líquido cristalinos están formados por una gran cantidad de moléculas generalmente orgánicas cuyos pesos moleculares oscilan entre 10^2 y 10^3 *g/mol*. Este hecho hace pensar que estudiar numéricamente un sistema de este tipo con mecánica estadística es una tarea imposible.

La solución al problema consiste en simplificar al sistema aproximando a las moléculas a moléculas sencillas y simplificando las interacciones intramoleculares. Las maneras de simplificación varían de modelo a modelo. Los resultados que ofrecen los distintos modelos dan una idea de lo importantes o triviales que son las características tomadas en cuenta en la simplificación del sistema.

Un modelo ideal para el estudio mecánico estadístico de cualquier sistema sería aquél que redefiniere al sistema original en uno más simple y que proporcionase una solución exacta. Contrariamente a lo que sucede con gases y sólidos, para los líquidos no existe un modelo ideal que pueda ser resuelto de manera exacta sino que sólo pueden formularse modelos que ofrezcan soluciones aproximadas. Pese a lo anterior, cabe resaltar que gracias a los métodos computacionales desarrollados la aproximación puede ser muy buena.

Como es de esperarse, tampoco existe un modelo ideal que ofrezca una solución exacta para sistemas líquido cristalinos. Sin embargo, se pueden proponer modelos simplificados que tengan una solución exacta, y que presenten transiciones de fase líquido cristalinas. La tendencia general de todos los modelos es simplificar a las moléculas tratándolas como moléculas cilíndricas para sistemas en tres dimensiones (3D) o en forma de agujas planas, para sistemas en dos dimensiones (2D).

Empezando la lista de los modelos propuestos con los que plantean un menor número de simplificaciones, se encuentran aquéllos que toman en cuenta sistemas tridimensionales en donde existen interacciones electrostáticas y de van der Waals. Dichos modelos afirman que el potencial repulsivo a corto alcance y el potencial atractivo a largo alcance contribuyen a la transición I-N. El más representativo de este tipo de modelos es el de Gay-Berne [7]. Cabe resaltar que, aunque complejos, estos modelos tienen la ventaja de que resultan muy útiles para la simulación de muchas situaciones.

Otros modelos más sencillos son los que sólo consideran repulsiones infinitas, considerando a las moléculas como elipsoides o esferocilindros duros, como es el

caso de los presentados por Frenkel y colaboradores [6,8,9]. El modelo de Frenkel de esferocilindros presentado en 1988, tiene la particularidad de mostrar una transición de la fase nemática a la esméctica (transición nemática-esméctica), en sistemas en 3D [6]. Esto resulta importante dado a que marca una gran diferencia con modelos anteriores en los que no se había presentado una transición de este tipo, y debido a que demuestra que las interacciones atractivas no son necesarias para estabilizar estas estructuras y por lo tanto pueden ignorarse.

Continuando con modelos más sencillos está el presentado por Onsager [10], que considera cilindros duros infinitamente delgados con un potencial de interacción infinitamente repulsivo. El modelo 3D de Onsager se considera el modelo más simple que explica tanto a la fase nemática como a la transición isotrópica-nemática (I-N) como una consecuencia natural de la repulsión efectiva entre las moléculas atribuyendo el orden orientacional a la forma anisotrópica de las mismas, que afecta a su vez a la entropía del sistema si se considera el volumen excluido^d. Con los resultados obtenidos por Onsager en 1949 [10], se puede concluir que la existencia de una fase nemática con orden a largo alcance es inducida sólo por efectos de volumen excluido.

En general, los estudios mecánico estadísticos de cristales líquidos en tres dimensiones, coinciden sobre la importancia de la parte repulsiva del potencial intermolecular en la generación del orden presente en las fases nemáticas. Por otra parte, esta conclusión no puede ser generalizada a sistemas en dos dimensiones. En particular, el modelo bidimensional de Onsager (modelo de agujas), después retomado por Frenkel y colaboradores [11], no conlleva a predicciones precisas para

^d El volumen excluido de un objeto dado es aquél volumen que rodea e incluye a dicho objeto y que queda excluido de ser ocupado por otro objeto [10, 24]. Para sistemas en dos dimensiones, aplica una definición similar, pero en términos de área.

la transición I-N; inclusive, el trabajo de Frenkel proporciona argumentos importantes que indican la ausencia de un verdadero orden a largo alcance para agujas duras en dos dimensiones.

Vanakaras y colaboradores [12] (alrededor de 1998) propusieron un modelo 2D de moléculas quirales compuestas por tres diferentes segmentos, que también presentó una fase esméctica. La particularidad de este modelo es la de presentar una cierta flexibilidad, que permite que el ángulo entre los segmentos pueda cambiar durante las simulaciones. El estudio de este modelo reitera que cierto tipo de repulsiones entre cuerpos duros pueden llegar a ser suficientes para generar fases esmécticas tipo A y C y que otro tipo de interacciones atractivas no resultan indispensables.

El estudio presentado en esta tesis tiene la finalidad de continuar con la búsqueda de las características indispensables para que un sistema muestre un comportamiento líquido cristalino y, en particular, presente una fase esméctica. Con este objetivo se ha estudiado un sistema en dos dimensiones, originalmente propuesto para estudiar la segregación quiral [13]. Las particularidades que comparte el modelo presentado por este trabajo y el modelo de Vanakaras son el que las moléculas tienen tres segmentos y que son tratadas como cuerpos duros. Sin embargo, en el modelo aquí propuesto las moléculas son quirales –aunque sólo se trabaja con uno de los enantiómeros- e infinitamente delgadas (se consideran efectos de volumen excluido) Estas últimas características son comunes con los modelos de Onsager y a las agujas de Frenkel mencionados previamente. Debido a sus características, el modelo aquí presentado ha sido llamado “modelo de agujas dobladas” [13,14,15]. Cabe resaltar

que en este modelo las agujas están dobladas en forma de ‘zig-zag’ y sólo se considera la presencia de un enantiómero. En las figuras **2.5a** y **2.5b** se muestran las moléculas de Vanakararas y las consideradas por el modelo del presente trabajo (**2.5c**)

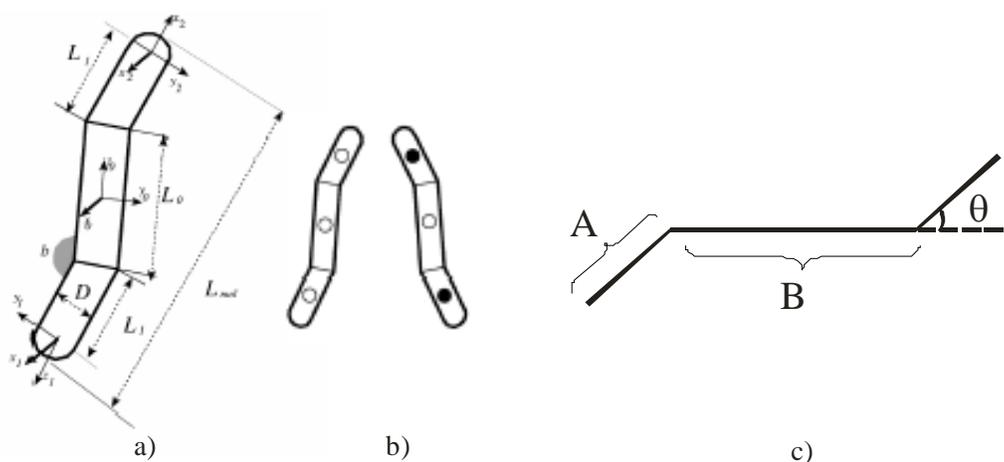


Figura 2.5 a) modelo de moléculas trisegmentadas en 2D propuesto por Vanakararas y colaboradores [12] (imagen tomada de [12]): L_t es el largo de los segmentos terminales, L_0 el largo del segmento central, L_{mol} la longitud total de la molécula, b es el ángulo entre L_t y L_0 y D el ancho de las moléculas **b)** la flexibilidad impartida a las moléculas hace que los ángulos b puedan cambiar durante la simulación; el modelo es aquiral (imagen tomada de [12]) **c)** modelo de agujas dobladas, consideradas en el presente trabajo para un sistema en 2D; las moléculas son infinitamente delgadas y sólo hay interacciones repulsivas entre ellas. Los tres segmentos de las moléculas son un cuerpo (segmento central) B y dos brazos (segmentos terminales o segmentos doblados) idénticos A , que se encuentran a un ángulo θ de una proyección en línea recta del cuerpo.

Capítulo 3

Modelo de agujas dobladas

Es bien sabido que la dimensionalidad de un sistema afecta el tipo de diagrama de fases que se pueda obtener [2]. En los cristales líquidos esto resulta importante, pues el orden molecular difiere en las distintas direcciones espaciales. El estudio de modelos en 2D es valioso debido a que una gran cantidad de procesos ocurren en dos dimensiones. Ejemplo de ello son la química de superficies y la química de membranas.

Aunque a primera vista el uso de potenciales duros para el estudio de mesofases puede parecer una aproximación demasiado idealizada, vale la pena mencionar que hay sistemas líquido cristalinos reales que pueden ser descritos de manera muy precisa por sistemas de este tipo, como es el caso del virus del tabaco [14] (figura 3.1) Además de esto, cabe resaltar que la geometría molecular resulta ser el factor de mayor importancia para definir el tipo de empaquetamiento del sistema a densidades altas. Dichos efectos pueden ser descritos de manera precisa utilizando potenciales duros.

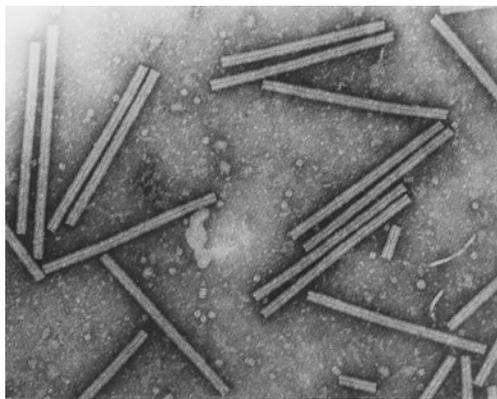


Figura 3.1 Microscopía electrónica del virus del tabaco. Imagen tomada de la página de Internet del Comité Internacional de Taxonomía de Virus.

El presente trabajo está basado en el estudio de sistemas en dos dimensiones formados por moléculas duras trisegmentadas, infinitamente delgadas y sólo con interacciones infinitamente repulsivas entre ellas. Para describir las fases de este tipo de sistemas se utilizaron simulaciones numéricas tipo Monte Carlo Metropolis [16], a volumen constante.

3.1 Generalidades del modelo

Las moléculas que considera el modelo de agujas dobladas son trisegmentadas, dobladas en forma de ‘zig-zag’ y sin volumen propio. Las variables moleculares son la longitud del cuerpo o segmento central B , la longitud de los brazos idénticos entre sí A , y el ángulo θ definido en la figura 3.2. En el presente estudio, las agujas se modelaron con $\theta = 90^\circ$, haciendo que la longitud total de las moléculas cumpla con la siguiente restricción:

$$2A + B = 1 \quad (3.1)$$

Debido a esta relación, el valor del brazo A queda dentro del intervalo $0 \leq A \leq 0.5$. El centro de masa de las moléculas se encuentra centrado sobre la longitud de B (figura 3.2) En particular, las agujas de Frenkel [11] se obtienen al fijar el ángulo entre brazo y cuerpo en 180° (ó 0°), o bien cuando A o B sean igual a cero.

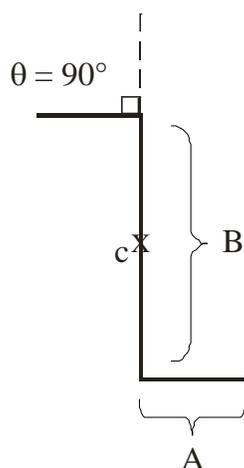


Figura 3.2 Las moléculas están dobladas en forma de ‘zig-zag’ en donde $\theta = 90^\circ$, que es el ángulo entre una extensión del cuerpo B y el brazo A ; el sistema sólo considera a un enantiómero. El centro de masa c de la molécula se encuentra centrado sobre B .

Las agujas dobladas son cuerpos infinitamente delgados, pues no tienen volumen. Como además son infinitamente duras, el potencial intermolecular U_{ij} entre dos moléculas cualesquiera, está dado por:

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{cuando hay algún traslape entre las agujas } i \text{ y } j \\ 0 & \text{cuando no hay traslape entre las agujas } i \text{ y } j \end{cases} \quad (3.2)$$

El potencial definido en (3.2) indica que no existen interacciones atractivas entre moléculas, sino sólo una interacción infinitamente repulsiva cuando las moléculas se sobreponen. Como las moléculas no son esféricas, este potencial no depende solamente de las posiciones de las moléculas, sino también de la orientación relativa entre ellas. Es decir:

$$U_{ij} = U_{ij}(r_i, r_j, \eta) \quad (3.3)$$

Donde r es el vector que indica la posición de una molécula con respecto al centro de masa de la misma ($r = (x, y)$; (x, y) son las coordenadas del centro de masa) y η es la orientación relativa entre las moléculas, ilustrada en la figura 3.3.

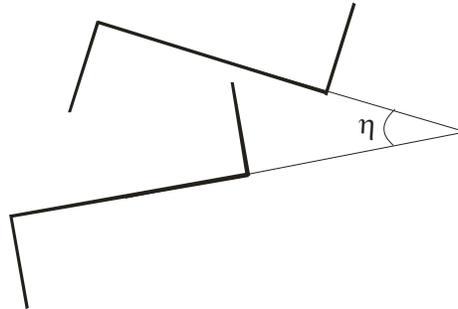


Figura 3.3 Orientación relativa η entre dos moléculas.

El estudio del sistema fue hecho a volumen (área) constante. Dado a que el sistema es atermal y puro, la variable termodinámica que se utiliza es la densidad (ρ) de moléculas por unidad de área. Las simulaciones fueron llevadas a cabo a número de moléculas (N) y área constantes, restringiendo el sistema a una caja cuadrada de tamaño L variable según la densidad asignada ($\rho = N / L^2$)

3.2 Simulaciones numéricas

El estudio teórico de un sistema implica proponer un modelo matemático que pueda describirlo. Los modelos teóricos son reduccionistas: buscan simplificar al sistema real en varios aspectos de forma que el conjunto de ecuaciones matemáticas que lo describen sean plausibles de resolver y el sistema sea fácil de estudiar. Una vez propuesto un modelo teórico, se necesita evaluarlo según su capacidad de describir el comportamiento del sistema en casos selectos que resulten simples.

Con el desarrollo de la computación –sobre todo a partir de los años cincuenta- se ha hecho posible la formulación y resolución de modelos más complicados y más grandes que no resultarían viables de estudiar en forma analítica. Además de esto, cabe resaltar que el cálculo computacional puede hacerse en un tiempo relativamente corto con respecto a otros métodos no computacionales. Una ventaja más de las simulaciones numéricas como herramientas de la mecánica estadística es que permiten determinar el comportamiento microscópico de ciertos sistemas, y resultan muy útiles para entender e interpretar experimentos a nivel microscópico así como para estudiar sistemas en condiciones que son difíciles o incluso imposibles de alcanzar experimentalmente.

En un experimento computacional se provee a la computadora con un método teórico que describa un modelo específico, implementado en algún lenguaje de programación, y se construye un algoritmo que indique al procesador los pasos a seguir para resolver el modelo numéricamente, haciendo los cálculos necesarios dictados por las ecuaciones matemáticas del método.

Los resultados obtenidos con simulaciones dan otra perspectiva del problema estudiado y, en muchas ocasiones, generan las bases teóricas que permiten entender resultados experimentales. Además, las simulaciones numéricas de sistemas clásicos de muchos cuerpos dan una buena estimación del valor de las propiedades calculadas, así que pueden ser usadas para probar resultados obtenidos de teorías aproximadas.

Es fácil ver, pues, por qué las simulaciones computacionales han cobrado una gran importancia en la ciencia y se han convertido en una herramienta de trabajo indispensable que permiten mejorar la comprensión y el aprendizaje de temas y sistemas complejos, como polímeros y coloides entre otros.

En el caso del sistema de las agujas dobladas, el modelo resulta de gran importancia debido a que es un modelo muy idealizado que permite estudiar de manera fácil y discernir a los factores responsables de las transiciones de fases.

3.3 Método de Monte Carlo Metropolis

Las dos metodologías de simulación más utilizadas para casos de materia condensada son la dinámica molecular y los métodos Monte Carlo. El método de dinámica molecular consiste en una técnica donde la evolución con respecto al tiempo de un sistema de átomos que interactúan entre sí es monitoreada mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento (leyes de Newton).

Por otra parte, un método tipo Monte Carlo no necesita de la resolución de las ecuaciones diferenciales que describen la dinámica del sistema. El método Monte Carlo Metropolis toma en cuenta el hecho de que los sistemas físicos pueden describirse con funciones de densidad de probabilidad. En el espacio configuracional de un sistema (conjunto de posibles coordenadas de las moléculas que forman el sistema), existen subconjuntos de configuraciones con una densidad de probabilidad asociada significativa, mientras que a otros subconjuntos les corresponde una densidad de probabilidad muy pequeña o prácticamente nula. El algoritmo de Metropolis y colaboradores [17] consiste en el establecimiento de un método basado en la construcción de la llamada cadena de Markov^e, con la cual se asegura que las configuraciones del sistema consideradas en la secuencia de simulaciones caigan preferentemente en los subconjuntos en los que la función de probabilidad tiene un

^e La cadena de Markov [18] define secuencias de configuraciones del sistema que corresponden a un valor de densidad de probabilidad grande.

valor significativo. La cadena de Markov se construye empezando de un punto inicial (configuración inicial) del dominio, que es elegido arbitrariamente. La probabilidad con la que se escoja la siguiente configuración o punto en la cadena de Markov, depende solamente de la probabilidad de la configuración inmediatamente anterior.

La función de probabilidad la determina el tipo de ensamble estadístico asociado al sistema. Un ensamble es una colección de posibles configuraciones microscópicas de un sistema en equilibrio, que depende de las variables termodinámicas que se mantengan constantes en el sistema. En el sistema aquí presentado las variables fijas son el número de moléculas y el volumen, lo que corresponde al ensamble Canónico. La función de probabilidad adecuada para describir a sistemas de este tipo es la función de distribución de Boltzmann, definida como:

$$P(\bar{X}) = e^{-\beta E(\bar{X})} \quad (3.4)$$

Donde $P(\bar{X})$ es la probabilidad de una configuración \bar{X} , $\beta = 1/kT$ (k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura), y $E(\bar{X})$ es la energía de configuración.

Como este sistema en particular es atermal, el único término efectivo en la ecuación (3.4) es $E(\bar{X})$. El potencial intermolecular está dado por la ecuación (2.2), así que $E(\bar{X})$ sólo puede valer 0 ó ∞ .

En este trabajo, el método Monte Carlo se inicia a partir de una configuración inicial que es propuesta de forma que el sistema de inicio sea isotrópico o nemático (ver sección 3.7) y donde no existan superposiciones entre moléculas. Una configuración de

prueba se genera al elegir una molécula i al azar y aleatoriamente^f rotarla o trasladarla. En el caso de una traslación las coordenadas iniciales del centro de masa (x_i^1, y_i^1) de la molécula cambian aleatoriamente según:

$$(x_i^2, y_i^2) = (x_i^1, y_i^1) + (\xi, \xi') \quad (3.5)$$

Donde ξ y ξ' son números aleatorios con distribución uniforme en el intervalo marcado por $-\Delta \leq \xi, \xi' \leq \Delta$; Δ es el máximo cambio permitido.

De manera similar, para una rotación, el ángulo θ_i de la molécula con respecto a un eje de referencia, cambia aleatoriamente en:

$$\theta_i^2 = \theta_i^1 + \xi_\theta \quad (3.6)$$

Donde ξ_θ es un número al azar uniformemente distribuido en el intervalo marcado por $-\Delta_\theta \leq \xi_\theta \leq \Delta_\theta$; Δ_θ es el máximo cambio permitido.

Los valores de Δ y Δ_θ son modificados durante la simulación de forma tal que la razón de movimientos de prueba aceptados sea aproximadamente igual al 30%.

Un *paso de Monte Carlo* (PMC) será un movimiento cualquiera (rotación, traslación) de cualquier molécula. Para cada PMC realizado se acepta una configuración, dependiendo de la probabilidad de cambio del sistema de una configuración \bar{X}_n a la configuración de prueba \bar{X}_p ($P(\bar{X}_n \rightarrow \bar{X}_p)$), dada por (3.4):

^f Generar una cadena de números aleatorios es prácticamente imposible, así que se trabaja con números pseudo aleatorios; es decir, una secuencia numérica en la que los números estén uniformemente distribuidos o bien que sigan un tipo de distribución deseada.

$$P(\bar{X}_n \rightarrow \bar{X}_p) = \frac{P(\bar{X}_p)}{P(\bar{X}_n)} = e^{-\beta \Delta E} \quad (3.7)$$

Donde $\Delta E = E(\bar{X}_n) - E(\bar{X}_p)$.

En este caso, por ser un sistema infinitamente duro, el algoritmo Monte Carlo Metropolis se reduce al hecho de que una configuración de prueba sólo se aceptará si $E(\bar{X}_p) = 0$. Si sucede que $E(\bar{X}_p) \neq 0$, entonces se acepta la configuración inmediata anterior, con $E(\bar{X}_n)$.

3.4 Condiciones periódicas

La mecánica estadística difiere de la termodinámica clásica en que, mientras que la termodinámica estudia relaciones entre funciones macroscópicas asociadas a sistemas, la mecánica estadística busca expresar las propiedades macroscópicas de un sistema en función de su comportamiento microscópico. Cabe resaltar que la termodinámica estudia a sistemas conformados por una gran cantidad de moléculas y que un estudio de un sistema similar por medio de simulaciones numéricas con mecánica estadística resultaría imposible, pues implicaría describir con términos precisos el movimiento y el comportamiento de cada una de las moléculas del sistema.

Además de la limitación ya citada, las simulaciones numéricas de sistemas estudiados con mecánica estadística cuentan con otras restricciones: el número de moléculas estudiadas está limitado por la cantidad de memoria de la computadora, y el tiempo de cómputo suele aumentar proporcionalmente a N^2 (N es el número de moléculas) [14]. Dado a estas restricciones, el número de moléculas que se utilizan para

simulaciones cae por lo general entre $N \in (50, 10\,000)$, y siempre sucede que $N \ll N_{Av}$, donde N_{Av} es el Número de Avogadro ($N_{Av} = 6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol).

Un sistema en donde $N \ll N_{Av}$ puede considerarse como una pequeña gota de un sistema macroscópico. Debido al tamaño tan reducido, los efectos de borde o frontera son considerables: las moléculas se verán expuestas a diferentes condiciones según su posición y la mayoría de ellas no pueden tratarse como si perteneciesen al seno del sistema. Para eliminar estos efectos y hacer que la gota se parezca lo más posible a un sistema macroscópico se establecen *condiciones periódicas a la frontera*, que consisten en utilizar una caja de simulación original y hacer réplicas periódicas en las fronteras de dicha caja.

La figura 3.4 ilustra la implementación de las condiciones periódicas en un sistema similar que se presenta en este trabajo. Como se puede ver en la figura 3.4a, la caja original O (en verde), es rodeada en los dos ejes coordinados por otras cajas idénticas. Así, las moléculas que se encuentren hacia las fronteras de la caja original, tendrán otras vecinas con las cuales interactuar de forma que se eliminen los efectos que las limitarían de ser consideradas como moléculas típicas del seno del sistema. La forma de tomar en cuenta a todas las moléculas del sistema con respecto a una sola, es dibujar una caja de simulación centrada en la molécula de interés. En la figura 3.4 se ejemplifica el caso de la molécula 3 de la caja original O (3,O) -en rojo- que resulta vecina de las moléculas (9,X), (7, Y) y (1,Z) -todas ellas en azul-. Al ser vecinas o estar lo suficientemente cerca, las moléculas se afectarán entre sí; sin embargo, los cálculos de la molécula (3,O) deben tomar en cuenta $N - 1$, así que habrá que descartar aquellas moléculas equivalentes; la forma de hacerlo es dibujando una caja de simulación (en amarillo) centrada sobre la molécula de interés. Siguiendo el ejemplo, en la figura 3.4a, si se

toman en cuenta las moléculas (9,X), (7,Y) y (1,Z), habrá que descartar las moléculas (9,O), (7,O) y (1,O), que se evitan al redefinir una caja centrada en (3,O).

El número de moléculas totales no debe cambiar en la simulación, así que las interacciones entre moléculas pueden verse dentro de la misma caja original. Por ejemplo, en la figura 3.4b se relaciona a las moléculas 1, 3, 7 y 9 como vecinas, a pesar de que a primera instancia no lo parecen.

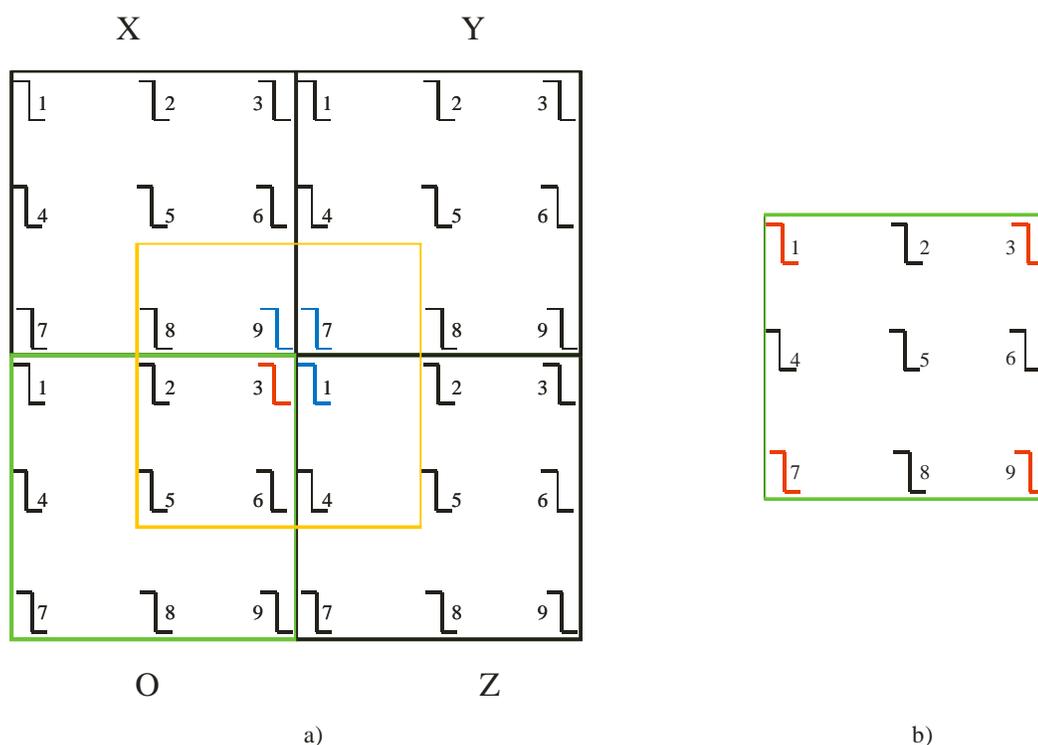


Figura 3.4 a) Las condiciones periódicas a la frontera consisten en rodear a la caja original de simulación (O, en verde) con cajas idénticas en los dos ejes coordinados (x, y); sólo se muestran tres cajas más (X, Y y Z). Se ejemplifica la interacción de la molécula 3 de la caja original (3,O) (en rojo) con las moléculas vecinas (9,X), (7,Y) y (1,Z), (en azul). Para tomar en cuenta a todas las moléculas con respecto a (3,O), se redefine una caja de simulación (en amarillo) centrada en ella. **b)** Las relaciones entre moléculas se pueden ver también en dentro de la misma caja original: las moléculas 1, 3, 7 y 9 se consideran vecinas.

3.5 Parámetros de orden

Para describir la transición de fase isotrópica-nemática, se utilizó el parámetro de orden nemático S calculado según [11]:

$$S = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos(2\theta_i) \right\rangle \quad (3.8)$$

Donde N es el número total de moléculas del sistema, θ_i es el ángulo que hace el cuerpo B de la aguja de la i ésima molécula con el director nemático \hat{n} , y $\langle \rangle$ (corchetes angulares) indican el promedio de la cantidad que encierra para varias configuraciones distintas[§]. Cabe mencionar nuevamente que al estar normalizado, el valor del director nemático está dentro del intervalo $[0,1]$, siendo 0 para una fase carente de orden orientacional (la isotrópica, por ejemplo), y 1 en una fase con orden posicional (como la nemática y la esméctica)

Para describir la transición a una fase esméctica, se calculó el parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} con la ecuación (2.7), que puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\Lambda_{Sm} = \frac{1}{N} \left\langle \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} z_j\right) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N \text{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda} z_j\right) \right)^2} \right\rangle \quad (3.9)$$

Donde λ es la periodicidad de las capas, y z_j es la componente de las coordenadas del centro de masa a lo largo del director esméctico \hat{s} . Los corchetes angulares indican que el valor aceptado de Λ_{Sm} es el promedio entre muchas configuraciones.

[§] Ver sección 3.8

Tal como sucede con S , Λ_{sm} también tienen un valor entre 0 y 1. Será igual a 0 cuando en una mesofase no exista orden posicional (como en el caso de la isotrópica y la nemática), y 1 en una mesofase en la que sí exista (en la esméctica)

Como un auxiliar para la distinción entre mesofases, se definió una función auxiliar Φ_{fr} que calcula la probabilidad de que una aguja tenga al menos un *vecino cercano*. Una molécula i se considera como un *vecino cercano* de j si su centro de masa se encuentra dentro de un área definida por un círculo de radio R centrado en el centro de masa de j (figura 3.5a). El radio R es definido en función de los parámetros moleculares A y B , como el valor del semieje más pequeño. Los ejes moleculares están definidos por los valores de $2A$ y B , según se puede apreciar en la figura 3.5b. Cabe resaltar que una molécula cualquiera está exenta de ser su propia vecina.

La definición formal de Φ_{fr} está dada por:

$$\Phi_{fr} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N k_i \right\rangle \quad (3.10)$$

Donde N es el número total de moléculas, $R = \min(A, B/2)$; A es el valor del brazo y B es el valor de la longitud del cuerpo; k_i está definida como:

$$k_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ tiene al menos un } \textit{vecino cercano} \\ 0 & \text{si } i \text{ no tiene ningún } \textit{vecino cercano} \end{cases} \quad (3.11)$$

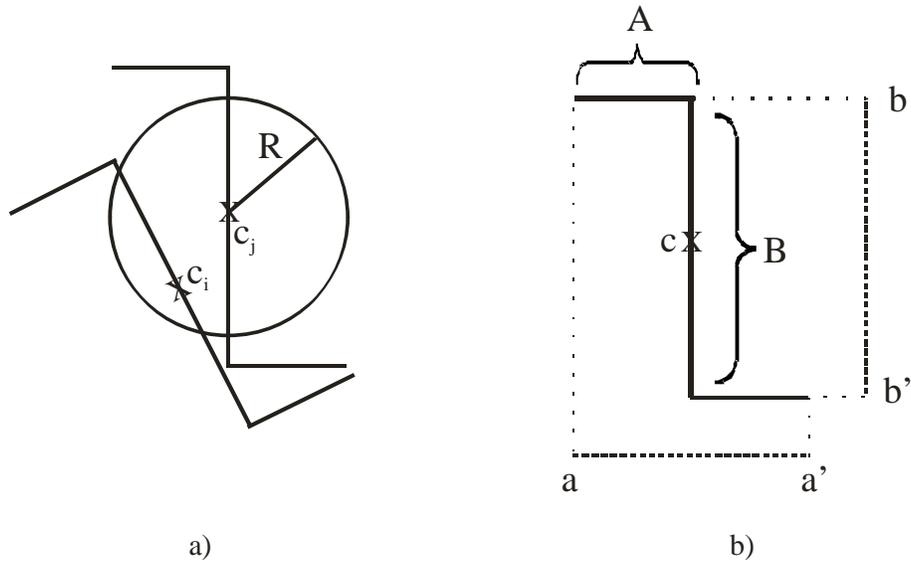


Figura 3.5 a) la molécula i es un *vecino cercano* de j pues su centro de masa C_i está dentro del círculo de radio R centrado en el centro de masa de j ($R \equiv \min(A, B/2)$); b) los ejes moleculares de una aguja doblada son el eje donde se proyectan los dos brazos $\overline{aa'} = 2A$, y el eje que coincide con el cuerpo $\overline{bb'} = B$.

La función Φ_{fr} no toma en cuenta la orientación relativa entre moléculas (η), con la finalidad de contabilizar por completo el número de vecinos y de eliminar un grado de libertad de la función. Una gráfica del valor de Φ_{fr} con respecto a la densidad, a diferentes valores del ángulo máximo permitido de orientación relativa entre moléculas (figura 3.6) muestra que el valor de Φ_{fr} se maximiza cuando $\eta = \pi/2$ radianes, que equivale a no tener restricciones.

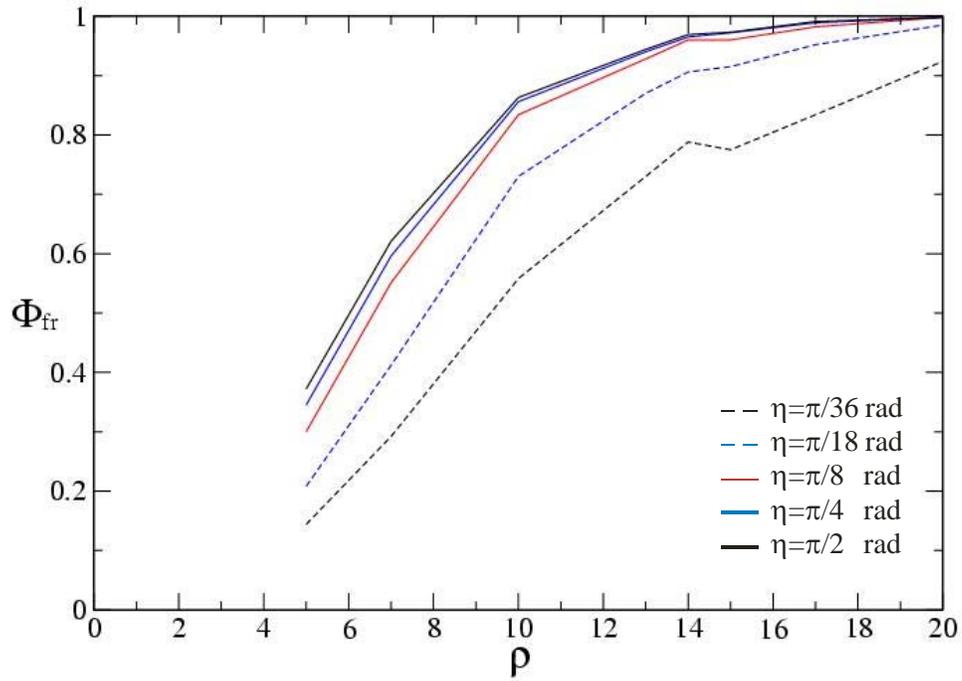


Figura 3.6. Gráfica de Φ_{fr} contra densidad, a diferentes valores de η para un sistema de agujas con $A = 0.0625$ ($B = 0.875$) y $N = 1000$. El valor de Φ_{fr} se maximiza para $\eta = \pi/2$ radianes (línea sólida negra).

Debido a que su definición cambia con respecto a las longitudes del cuerpo y del brazo de las moléculas, Φ_{fr} no puede ser considerado como un parámetro de orden. El valor de Φ_{fr} indica la formación de cúmulos de moléculas cuyos centros de masa estén lo suficientemente cerca. En una fase muy densa en donde haya capas de moléculas, se espera que $\Phi_{fr} \rightarrow 1$, pues todas las moléculas tendrán por lo menos un vecino cercano. Por otra parte, en una fase muy diluida (como la isotrópica) se espera que $\Phi_{fr} \rightarrow 0$.

Los valores de S , Λ_{Sm} y Φ_{fr} se calculan después de que la simulación ha recorrido cierto número de configuraciones (ver sección 3.8)

3.6 Funciones de distribución

Para analizar con mayor detalle las características estructurales de las fases, se calcularon dos tipos de funciones de distribución: la paralela (g_{\parallel}) y la perpendicular (g_{\perp}). Ambas funciones de distribución se calculan para cada molécula, alrededor de la cual se dibuja una nueva caja que tenga una orientación igual a la del director esméctico. La molécula de interés quedará centrada dentro de esta nueva caja, que deberá tener las dimensiones necesarias como para poder estar inscrita en la caja de simulación original (ver figura 3.7) La longitud D de los lados de la nueva caja debe cumplir con:

$$D = \frac{L}{\sqrt{2}} \quad (3.12)$$

Donde L es la longitud de los lados de la caja original, según se puede ver en la figura 3.7.

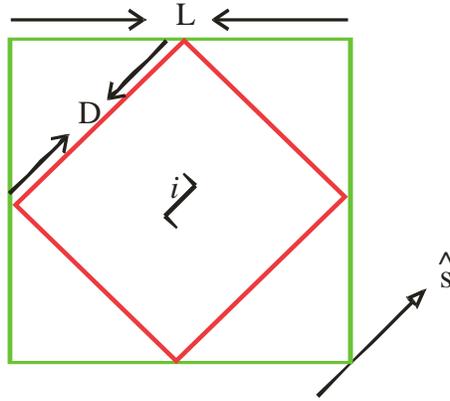


Figura 3.7 Caja de simulación original (en verde) y caja para calcular las funciones de distribución (en rojo). La orientación de la caja coincide con la del director esméctico y su magnitud está dada por la ecuación (3.12), misma que se puede deducir del dibujo. En el ejemplo se muestra una molécula centrada dentro de la caja original y cuyo cuerpo coincide en orientación con el director esméctico \hat{s} .

La nueva caja de simulación se divide en un número par de rectángulos paralelos y perpendiculares al director esméctico, según se puede ver en la figura 3.8a y 3.8b correspondientemente. Las funciones de correlación para una molécula se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$g_{\otimes,i} = \frac{\rho_{\otimes}(r)}{\rho_0} \quad (3.13)$$

Donde $\otimes = \{\parallel, \perp\}$, ρ_0 es la densidad total, y ρ_{\otimes} es la densidad de agujas en los dos rectángulos equivalentes que se encuentran a una distancia r de la aguja i . La cantidad ρ_{\otimes} se calcula como:

$$\rho_{\otimes} = \frac{n_{\otimes}(rect)}{\text{área}(rect)} \quad (3.14)$$

Donde $n_{\otimes}(rect)$ se refiere al número de moléculas dentro de los dos rectángulos equidistantes de i en una distancia r medida en el sentido que \otimes indique con respecto al director y desde el centro de masa de la molécula, y $\acute{a}rea(rect)$ es dos veces el área de un rectángulo ($\acute{a}rea(rect) = 2 \cdot D \cdot dr$; dr es el ancho de un rectángulo)

Para calcular g_{\parallel} se toman en cuenta únicamente los rectángulos perpendiculares al director esmético, pues en una fase esmética estos rectángulos resultan paralelos a las capas o lajas de moléculas. Por otro lado, para calcular g_{\perp} sólo se toman en cuenta los rectángulos paralelos al director esmético.

Para una configuración dada, las funciones de distribución se calculan como:

$$g_{\otimes} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_{\otimes,i} \quad (3.15)$$

Donde N es el número total de moléculas en la simulación.

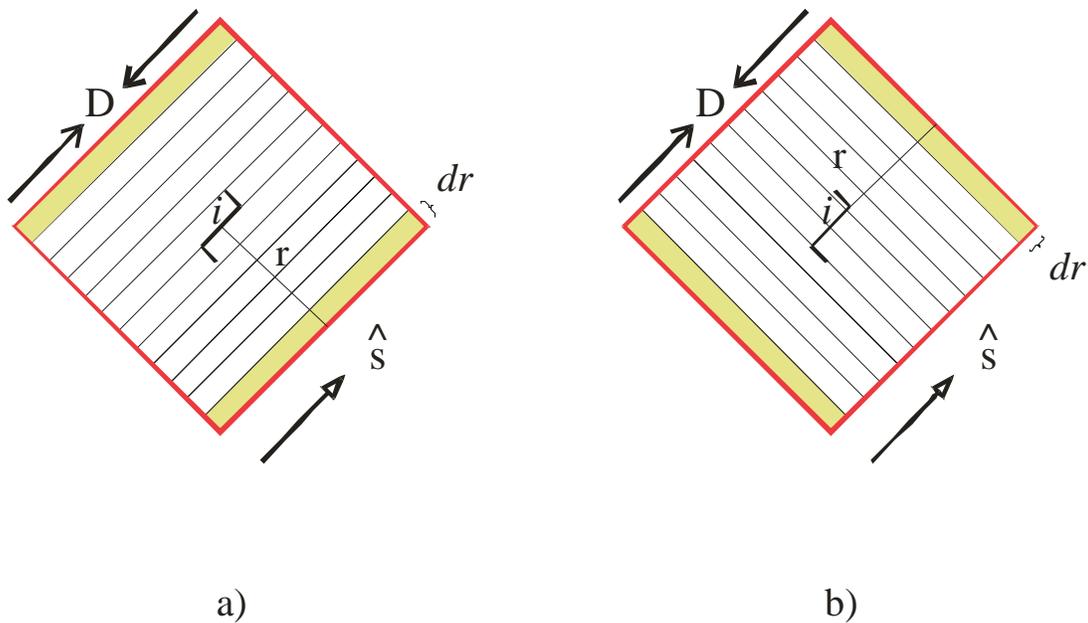


Figura 3.8 La nueva caja de tamaño D se divide en un número par de rectángulos de ancho dr **a)** paralelos a \hat{s} , para calcular g_{\perp} y **b)** perpendiculares a \hat{s} , para calcular g_{\parallel} . Para cada distancia r (medida desde el centro de masa) hay dos rectángulos equidistantes, sombreados en amarillo para cada una de las figuras.

3.7 Criterios de equilibrio

El cálculo de promedios en un sistema mecánico estadístico tipo Monte Carlo requiere de generar un gran número de configuraciones -o puntos en la cadena de Markov- y calcular la propiedad deseada para cada configuración. El valor aceptado de dicha propiedad será la media muestral de todas las configuraciones generadas que hayan sido aceptadas. Al proponer un valor promedio de la propiedad, es necesario establecer el intervalo en el cual se pueden esperar variaciones de este; es decir, un

intervalo que indique la precisión de la medición. Para ello se utiliza la desviación estándar σ , definida como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.16)$$

Donde n es el número total de muestras, x_i representa a cada una de las muestras, y \bar{x}

es la media muestral ($\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$).

Los corchetes angulares de las ecuaciones 3.8 a 3.10 indican que el valor aceptado es la media muestral para los valores calculados de la cantidad referente, para un gran número de configuraciones, e indican la existencia de una desviación estándar.

Los valores de las propiedades de interés deben ser medidos cuando el sistema está en equilibrio. Se dice que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades cambian relativamente poco en función del tiempo o, en el caso de un estudio con un método de Monte Carlo, en función de los *PMC*. Sin embargo, ni experimentalmente ni en estudios teóricos con simulaciones se puede asegurar de manera rigurosa que el criterio de constancia en tiempo o *PMC*, respectivamente, sea exacto. Así pues, en las simulaciones llevadas a cabo, se acepta que se ha alcanzado el equilibrio cuando partiendo de dos condiciones iniciales diferentes se llega al mismo valor promedio de una propiedad de interés. Al número de pasos Monte Carlo (*PMC*) necesarios para que esto ocurra, se le llama *periodo de equilibración*, y éste varía para las distintas propiedades del sistema. El periodo de equilibración del sistema estará dado en función de la propiedad que se equilibre más lentamente.

En el caso del modelo aquí presentado las dos configuraciones iniciales utilizadas para cada sistema^h fueron una tipo isotrópica y otra tipo nemática (figura 3.9) Las propiedades monitoreadas fueron los valores de los parámetros de orden nemático y esméctico, aunque cabe resaltar que este último mostró tener un periodo de equilibración más largo. El sistema se consideró en equilibrio cuando para ambos casos y después del mismo número de pasos Monte Carlo, el valor obtenido de la evolución de la configuración inicialmente nemática coincidió con el de la inicialmente isotrópica, además de que en ninguno de los casos exista una tendencia creciente o decreciente de los parámetros en función de los pasos Monte Carlo. En la figura 3.10 se muestra un ejemplo de una gráfica de S contra PMC , para las dos distintas configuraciones de un mismo sistema.

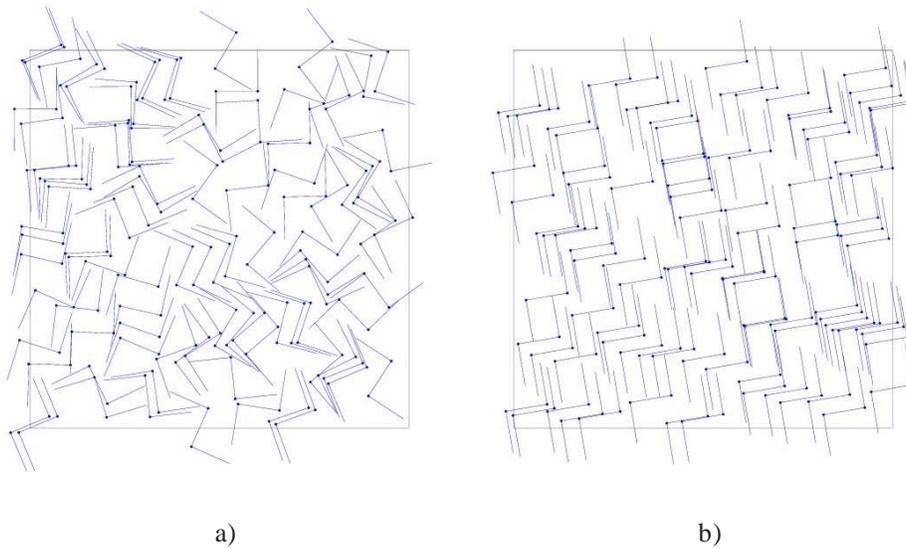


Figura 3.9 Configuraciones iniciales para cada uno de los sistemas. Se muestra un sistema con $A = \frac{1}{3}$, $\theta = 90^\circ$, $\rho = 11$ y $N = 100$. **a)** configuración inicial tipo isotrópica donde las moléculas se encuentran totalmente desordenadas; **b)** configuración inicial tipo nemática, donde las moléculas tiene un orden orientacional.

^h Sistemas diferentes difieren por sus valores de densidad y de longitud de brazo (de las agujas)

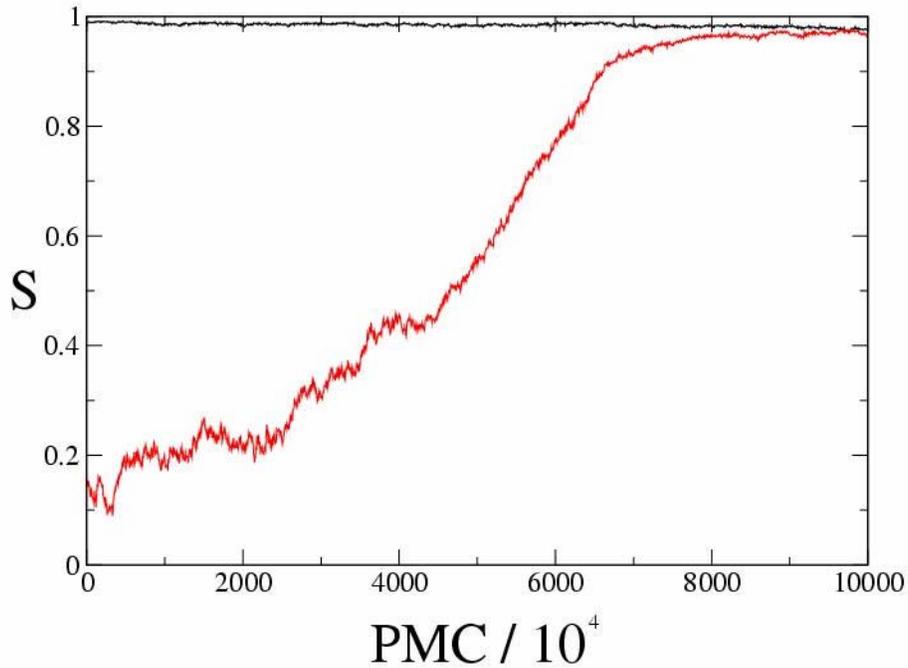


Figura 3.10 Ejemplo de una gráfica de S contra PMC . El sistema aquí mostrado corresponde a $A = 0.0625$, $\rho = 30$, $\theta = 90^\circ$ y $N = 1000$. En negro se muestra el valor de S para una configuración inicialmente ordenada, y en rojo para una inicialmente desordenada. Hacia $PMC/10^4 = 8000$ se puede observar que el valor del parámetro se acerca al equilibrio, pues su promedio para cualquiera de las dos configuraciones iniciales tiende hacia el mismo valor.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Se realizaron simulaciones computacionales para diez valores diferentes de longitud de brazo (A), y distintas densidades. Los valores de brazo escogidos, así como las diferentes densidades seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones, se muestran en la tabla 4.1. Dichos valores fueron escogidos de tal manera que permitieran trazar un mapa en donde se pudieran identificar las regiones de cada fase líquido cristalina. Cabe resaltar que cada uno de los sistemas (con A y ρ específicos) fue estudiado partiendo de dos configuraciones iniciales: isotrópica y nemática (sección 3.7). Se consideró que un sistema está equilibrado cuando los valores de los parámetros de orden nemático y esméctico obtenidos desde las dos configuraciones iniciales distintas coinciden en 1×10^8 PMC ⁱ. Las simulaciones se realizaron a volumen y número de moléculas (N) constantes.

ⁱ Un Paso Monte Carlo (PMC) está definido como un movimiento de rotación o de traslación de una molécula cualquiera del sistema (sección 3.3)

| Longitud del brazo (A) | Densidades (ρ) |
|----------------------------|---|
| 0.0625 | 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20, 25, 30, 35, 40 |
| 0.11 | 9, 10, 11, 12, 15, 20, 25, 30, 40 |
| 0.115 | 9, 10, 11, 12, 15, 20, 25 |
| 0.12 | 9, 10, 11, 12, 15, 20, 35 |
| 0.1253 | 9, 10, 11, 12, 15, 20, 25 |
| 0.18 | 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 25, 30, 35 |
| 0.25 | 1, 2, 5, 7, 10, 13, 14, 15, 17, 20, 25 |
| 0.3334 | 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30 |
| 0.4 | 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 25, 35, 40 |
| 0.46 | 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 25, 35 |

Tabla 4.1 Para cada uno de los diez diferentes valores de brazo escogidos (A), se computaron series de densidades desde $\rho = 5$ (en algunos casos desde $\rho = 1$) hasta $\rho = 50$ (o en la mayoría de los casos, hasta $\rho = 35$). Cada uno de los sistemas (con A y ρ específicos) fue computado desde dos configuraciones iniciales diferentes. Para todos estos sistemas $N = 1000$.

Para hacer un estudio apropiado de los resultados, se necesita analizar los datos recabados para cada uno de los brazos, a distintas densidades. Con el análisis de los datos se podrá proponer un mapa de fases, en donde se muestre el predominio de distintas fases con respecto a la densidad y el valor del brazo A . En las siguientes dos secciones, se muestran dos ejemplos de los análisis de datos realizados, para los sistemas con $A = 0.0625$ y $A = 0.25$.

4.1 Comparación de resultados a distintas ρ para sistemas con $A = 0.0625$

Con los valores obtenidos para los parámetros S y Λ_{Sm} , así como de la función ϕ_{fr} , es posible trazar una gráfica que muestre la dependencia de estas variables con respecto a la densidad, tal como se muestra en la figura 4.1.

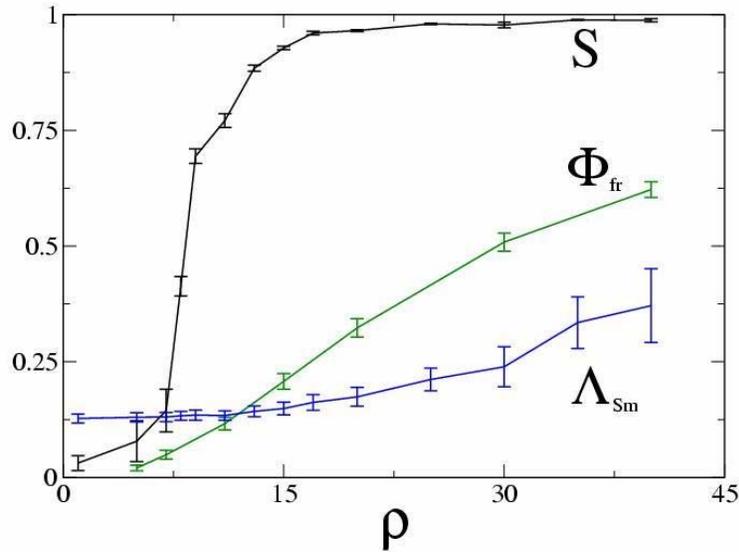


Figura 4.1. Gráfica de los parámetros de orden nemático S (negro) y esméctico Λ_{Sm} (azul), así como de la función ϕ_{fr} (verde), en función de la densidad ρ , para sistemas con $A = 0.0625$ y $N = 1000$.

De la figura 4.1 se puede observar que el parámetro de orden nemático tiene un crecimiento abrupto entre las densidades 9 y 13. Este cambio tan pronunciado marca un cambio de fase del sistema entre las fases isotrópica y nemática. El parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} , por otra parte, se mantiene con un valor relativamente pequeño, incluso

a densidades altas, y no muestra un incremento pronunciado. De manera similar, la función ϕ_{fr} tiene una pendiente suave y un comportamiento prácticamente lineal.

Como los comportamientos de Λ_{Sm} y ϕ_{fr} , no son conclusivos, se deben analizar las funciones de distribución que caracterizan a cada uno de los puntos de la gráfica ilustrada en la figura **1.4**. A continuación se presentan los análisis para tres distintas densidades (secciones 1.4.1 a 1.4.3)

1.4.1. Sistema con $\rho = 5$ ($A = 0.0625$)

Los resultados obtenidos para este sistema han sido esquematizados en la figura **4.2**. Para esta densidad, los valores de los parámetros de orden son muy bajos, así que se espera que el sistema esté en una fase isotrópica donde no exista orden orientacional ni posicional. El valor de ϕ_{fr} también es muy bajo, con lo que se concluye que las moléculas están bastante alejadas entre ellas. En la figura **4.2a** puede verse la gráfica de los valores de S , Λ_{Sm} y ϕ_{fr} contra los pasos Monte Carlo (*PMC*) realizados durante la simulación. Los valores promedio de S , Λ_{Sm} y ϕ_{fr} con su desviación estándar, se muestran en la figura **4.2b**, que resulta un buen resumen de la gráfica mostrada en **4.2a**. El hecho de que las gráficas de las funciones de distribución g_{\parallel} y g_{\perp} (figura **4.2c**) no muestren ninguna estructura, es indicativo de la ausencia de orden entre moléculas. Así pues, tomando como referencia a una molécula cualquiera del sistema, a cualquier distancia de ella existe la misma probabilidad de encontrar otras moléculas. De cada una de las configuraciones aceptadas, se puede trazar un bosquejo de la posición de todas las moléculas dentro de la caja original. En las figuras **4.2d** y **4.2e** se muestran a las

moléculas del sistema dentro de la caja de simulación original, para la última configuración aceptada a lo largo de la simulación. En la figura **4.2d** las moléculas están dibujadas por completo, en forma de ‘zig-zag’, mientras que en la figura **4.2e** sólo se muestran los centros de masa de las moléculas –con puntos- y una fracción del cuerpo B , que muestra la orientación de cada una de las moléculas. Estos diagramas se producen para sólo para tener una idea del aspecto de la fase.

Los bajos valores de S , Λ_{sm} y ϕ_{fr} , así como la constancia en el valor de las funciones de distribución, confirman que el sistema se encuentra en una fase isotrópica. Las figuras **4.2d** y **4.2e** auxilian a visualizar la falta de orden orientacional y posicional dentro del sistema.

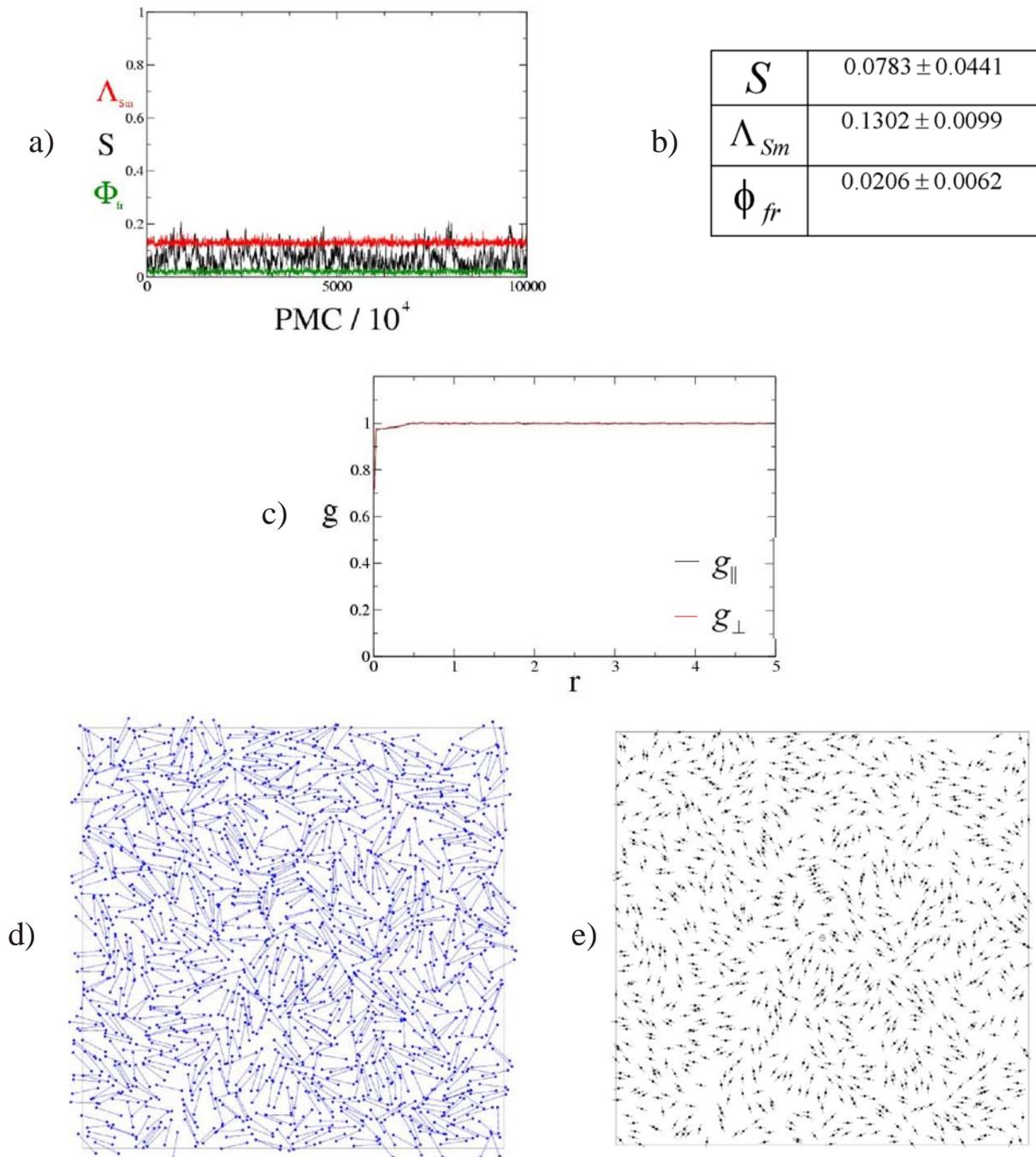


Figura 4.2 Colección de resultados para un sistema con $\rho = 5$, $A = 0.0625$ y $N = 1000$. Los resultados sugieren que el sistema está en una fase isotrópica a) Gráfica típica de los valores S (negro), Λ_{Sm} (rojo) y ϕ_{fr} (verde) contra PMC , para un sistema

equilibrado; **b**) valores promedio de S , Λ_{sm} y ϕ_{fr} (y su desviación estándar), que pueden leerse de la gráfica del inciso anterior; **c**) gráfica de las funciones de distribución paralela (g_{\parallel} , en negro) y perpendicular (g_{\perp} , en rojo), contra distancia (r) (ver sección 3.6); **d**) diagrama de las agujas dobladas en la última configuración aceptada; se pueden observar las agujas dibujadas en su totalidad; **e**) diagrama de las moléculas, correspondiente a la configuración aceptada; se bosqueja el centro de masa de las moléculas como un punto, y una fracción del cuerpo que indica su orientación, como una línea.

1.4.2. Sistema con $\rho = 11$ ($A = 0.0625$)

El hecho de que el valor del parámetro de orden nemático S sea alto, mientras que los valores del parámetro de orden esméctico Λ_{sm} y la función ϕ_{fr} se mantienen bajos (figura 4.3a), es un buen indicativo de la presencia de una fase nemática. De la figura 4.1 se puede observar que justo en esta densidad, el valor de S sufre un cambio abrupto, lo cual señala un cambio de fase, de isotrópica a nemática.

Así como en la fase isotrópica, la falta de estructura en las gráficas de las funciones de distribución (figura 4.3b) es de esperarse, debido a la falta de orden posicional de los centros de masa.

En la figura 4.3d se puede ver la tendencia general de las moléculas a orientarse hacia una dirección específica, señalada por la línea que representa el diámetro del círculo que se observa en el centro de la figura.

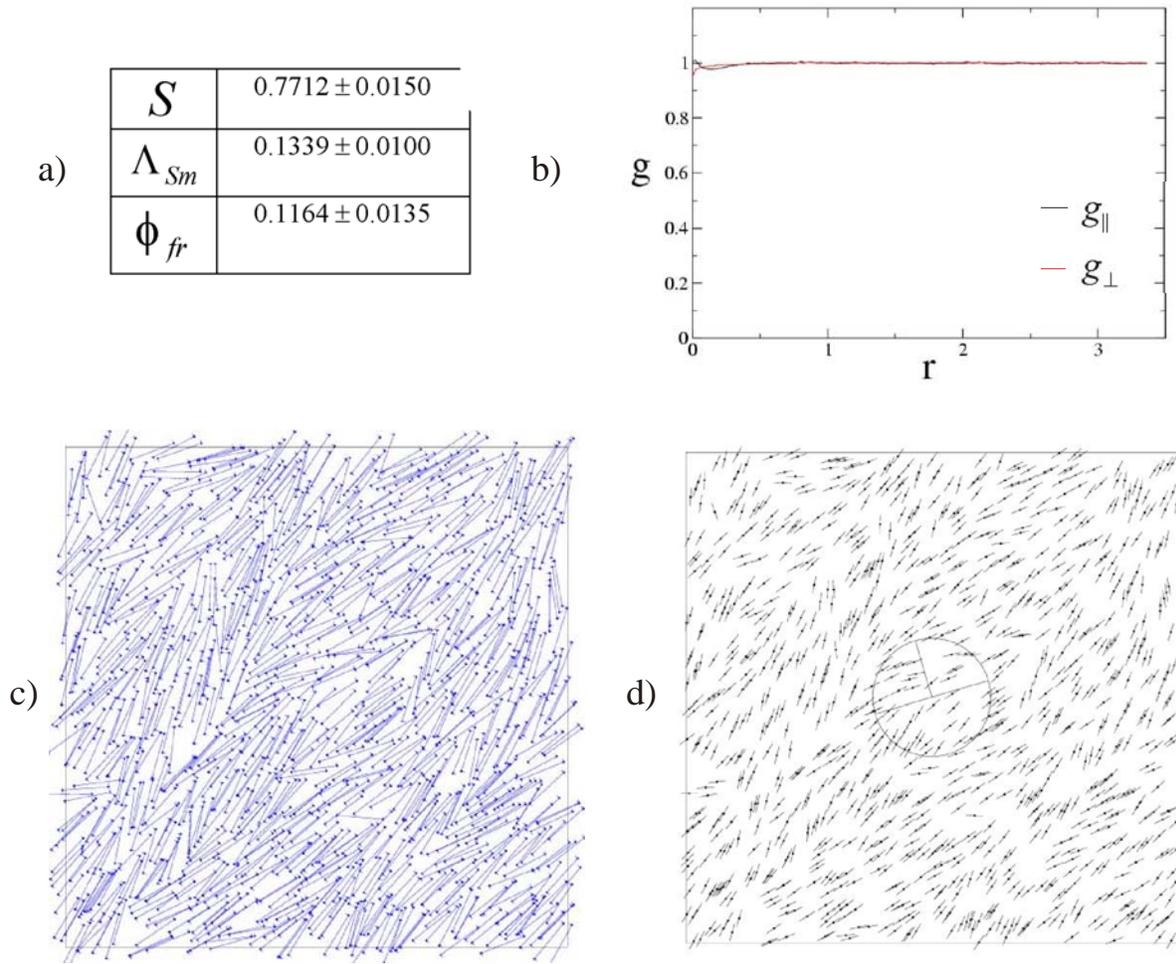


Figura 4.3 Colección de resultados para un sistema con $\rho=11$, $A=0.0625$ y $N=1000$. Los resultados sugieren que el sistema se encuentra en una fase nemática. La descripción detallada del tipo de propiedades mostradas en la figura se encuentra en el pie de figura 4.2.

1.4.3. Sistema con $\rho=40$ ($A=0.0625$)

El alto valor del parámetro S (figura 4.4a), indica la presencia de un orden orientacional. Por otra parte, a pesar de los valores relativamente bajos de Λ_{Sm} y ϕ_{fr} , la

función de distribución paralela g_{\parallel} (figura **4.4b**) muestra una estructura típica de una fase esméctica, en donde existe un orden posicional. Las oscilaciones en el comportamiento de la g_{\parallel} indican la presencia de un orden posicional con una periodicidad λ , en la dirección paralela al director esméctico. La falta de estructura de la función g_{\perp} indica que en una dirección perpendicular al director esméctico (sección 3.6), no existe un orden posicional, sino que las moléculas exhiben un orden tipo isotrópico en esa dirección. En la figura **4.4d** se puede observar, claramente, la formación de capas de moléculas que resultan perpendiculares al director esméctico \hat{s} , que se representa en la misma figura por el radio del círculo que se encuentra en el centro de la figura; la longitud del radio corresponde con el valor de λ , que es la distancia promedio entre capas de moléculas.

Cabe resaltar que el valor g_{\parallel} es alto en distancias muy pequeñas porque el sistema no es perfectamente esméctico. La función de distribución contabiliza el número de agujas que hay a una cierta distancia, de una aguja de referencia. Si las capas no están totalmente rectas, el valor de centros de masa de las agujas en esa distancia aumentará. Se espera que conforme sea más esméctico el sistema, el valor inicial de la g_{\parallel} tienda a cero.

Debido a la presencia de una fase esméctica, se sugiere que existe una transición de fase entre las fases nemática y esméctica. El hecho de que los valores de Λ_{Sm} y ϕ_{fr} sean bajos puede deberse a la existencia de defectos en las capas esmécticas (figura **4.4d**). Aún cuando el comportamiento de g_{\perp} indique la presencia de una fase esméctica, los valores de Λ_{Sm} y ϕ_{fr} indican que el orden posicional se presenta en regiones pequeñas y bien definidas (existe un orden posicional local); sin embargo, al promediar el valor de Λ_{Sm} y ϕ_{fr} , se encuentran cancelaciones, y su valor neto decrece.

a)

| | |
|----------------|---------------------|
| S | 0.9877 ± 0.0036 |
| Λ_{Sm} | 0.3713 ± 0.0798 |
| ϕ_{fr} | 0.6221 ± 0.0171 |

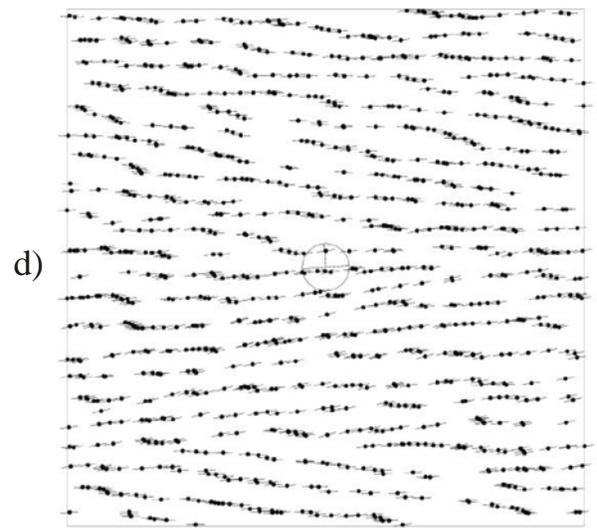
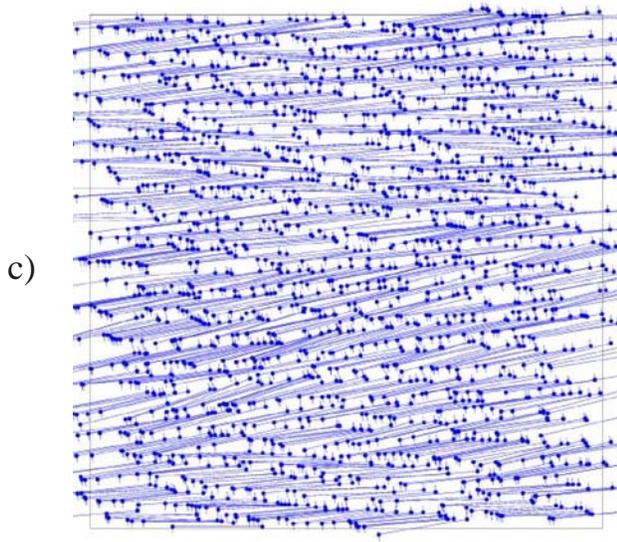
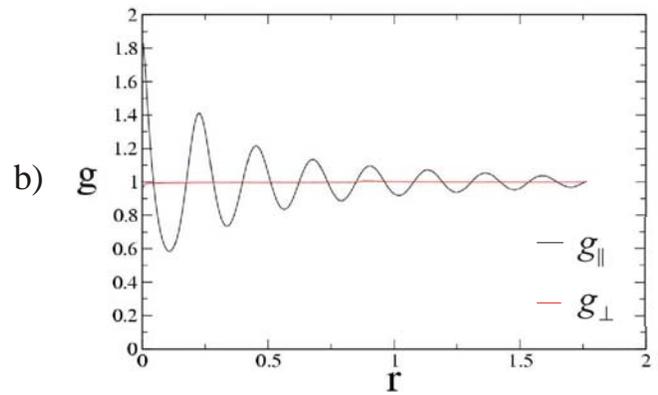


Figura 4.4 Colección de resultados para un sistema con $\rho = 40$, $A = 0.0625$ y $N = 1000$. Los resultados sugieren que el sistema se encuentra en una fase esméctica. La descripción detallada del tipo de propiedades mostradas en la figura se encuentra en el pie de figura **4.2**.

4.2 Comparación de resultados a distintas ρ para sistemas con $A = 0.25$

Al igual que en el caso anterior, con los valores obtenidos para los parámetros S y Λ_{sm} , así como de la función ϕ_{fr} , se ha trazado una gráfica que muestre la dependencia de estas variables con respecto a la densidad, según se puede ver en la figura 4.5. En dicha figura se puede observar que el parámetro de orden nemático (S) sufre un cambio abrupto en densidades entre 13 y 17, lo cual indica la presencia de un orden orientacional que se puede verificar en densidades mayores a 17. La gráfica del parámetro de orden esméctico Λ_{sm} indica la presencia de un orden posicional en densidades altas. Por último, el hecho de que el valor de ϕ_{fr} aumente desde densidades pequeñas, mientras que el valor de Λ_{sm} se mantiene bajo, es un indicativo de que existe algún tipo de orden entre las moléculas, que hace que éstas se encuentren lo suficientemente cerca como para considerarse vecinos cercanos (ecuación (3.10)) pero sin tener orden posicional e incluso orientacional, pues el valor de S también se mantiene bajo a densidades pequeñas.

Para ver en qué tipo de fases el sistema resulta estable, también se necesita hacer un análisis detallado de todos los puntos de la gráfica (figura 4.5). En las secciones 4.2.1 a 4.2.3 se muestran los análisis realizados para tres densidades representativas.

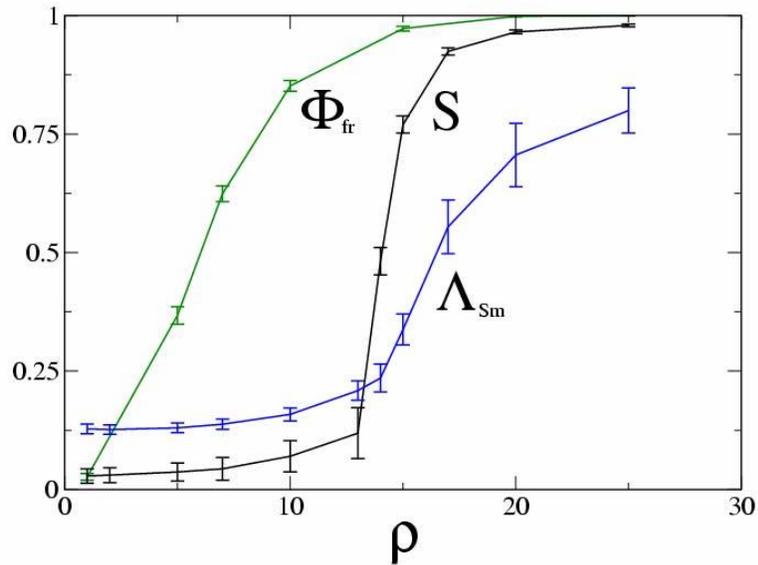


Figura 4.5. Gráfica de los parámetros S (negro) y Λ_{Sm} (azul), así como de la función ϕ_{fr} (verde), en función de la densidad ρ , para sistemas con $A = 0.25$ y $N = 1000$.

4.2.1 Sistema con $\rho = 5$ ($A = 0.25$)

Al igual que en el caso explicado en la sección 4.1.1, este sistema se encuentra en fase isotrópica. En la figura 4.6 se muestra el conjunto de resultados hallados.

a)

| | |
|----------------|---------------------|
| S | 0.0370 ± 0.0158 |
| Λ_{Sm} | 0.1302 ± 0.0101 |
| ϕ_{fr} | 0.3675 ± 0.0183 |

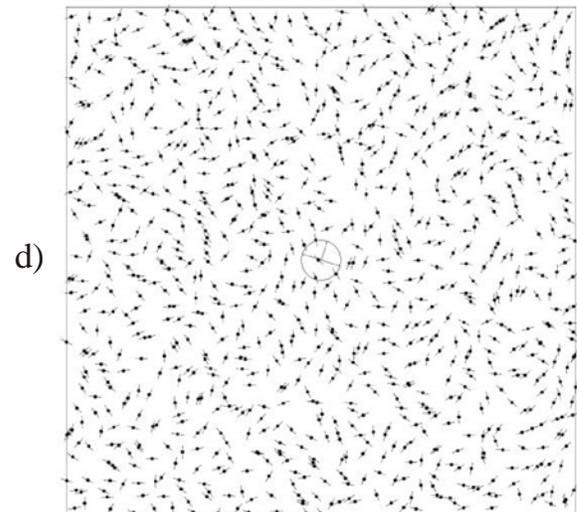
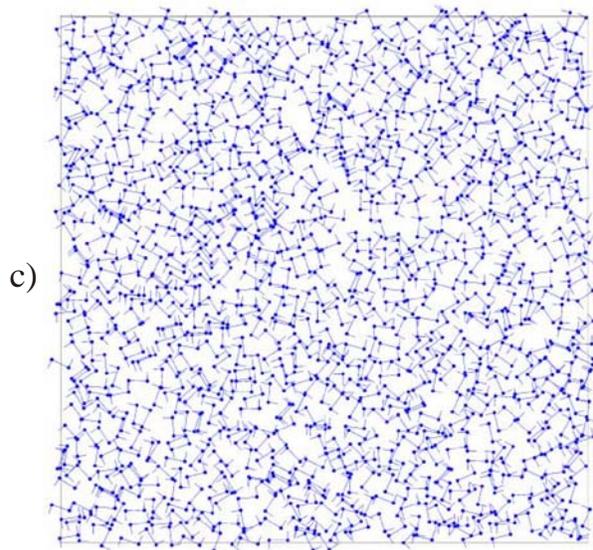
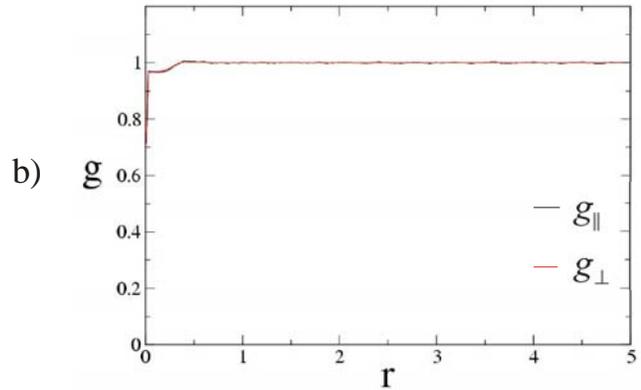


Figura 4.6 Colección de resultados para un sistema con $\rho = 5$, $A = 0.25$ y $N = 1000$.

Los resultados sugieren que el sistema se encuentra en una fase isotrópica. La descripción detallada del tipo de propiedades mostradas en la figura se encuentra en el pie de figura 4.2.

4.2.2 Sistema con $\rho = 13$ ($A = 0.25$)

Según se puede ver en la figura **4.7**, para este sistema los valores de los parámetros de orden son bastante bajos (**4.7a**), mientras que el valor de ϕ_{fr} es bastante alto. Esto implica que las moléculas se acoplan de manera que queden lo suficientemente cerca entre ellas, pero sin tener un orden orientacional bien definido ni un orden de tipo posicional que implique la formación periódica de hileras de agujas. Las gráficas de las funciones de distribución g_{\parallel} y g_{\perp} (figura **4.7b**) muestran, ambas, oscilaciones debidas a interacciones de corto alcance, que se presentan tanto en la dirección perpendicular como paralela al director esméctico. Dichas interacciones se pueden pensar como consecuencia de un tipo de “ensamblado molecular”, en el que las moléculas muy cercanas pueden formar una especie de cúmulos o hileras que se curvan. En la figura **4.7d** se pueden observar a las moléculas ordenadas en hileras que se curvan, efecto al cual se le atribuye el alto valor de ϕ_{fr} . En la figura **4.8** se muestra nuevamente el diagrama de la figura **4.7d** en donde se han pintado de rojo las moléculas que forman parte de un agregado molecular (hileras curvadas). A este tipo de fase se le ha dado el nombre de fase esméctica con defectos.

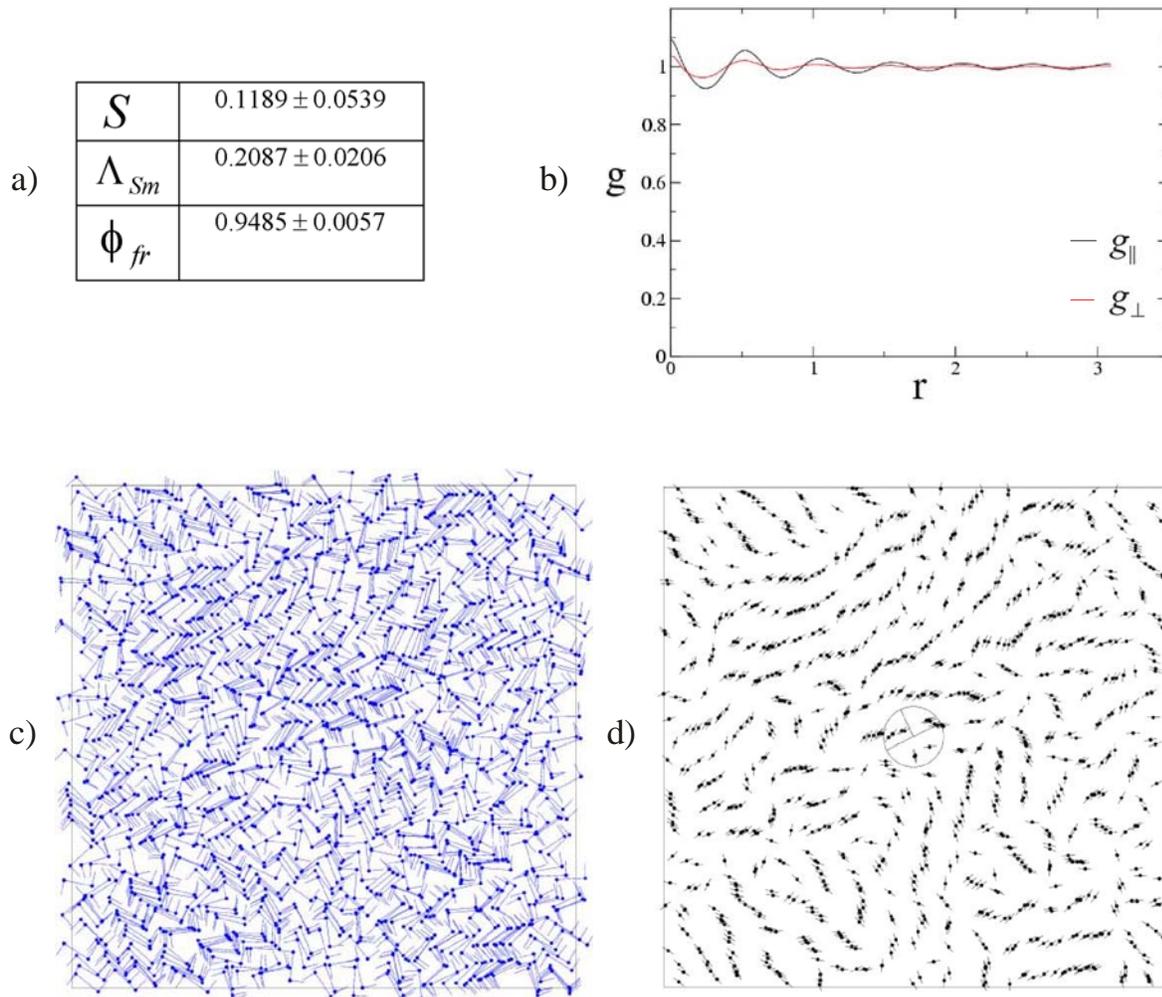


Figura 4.7 Colección de resultados para un sistema con $\rho = 13$, $A = 0.25$ y $N = 1000$. Los resultados sugieren que el sistema se encuentra en un tipo de fase a la cual se le ha llamado ‘esmética con defectos’. La descripción detallada del tipo de propiedades mostradas en la figura se encuentra en el pie de figura **4.2**.

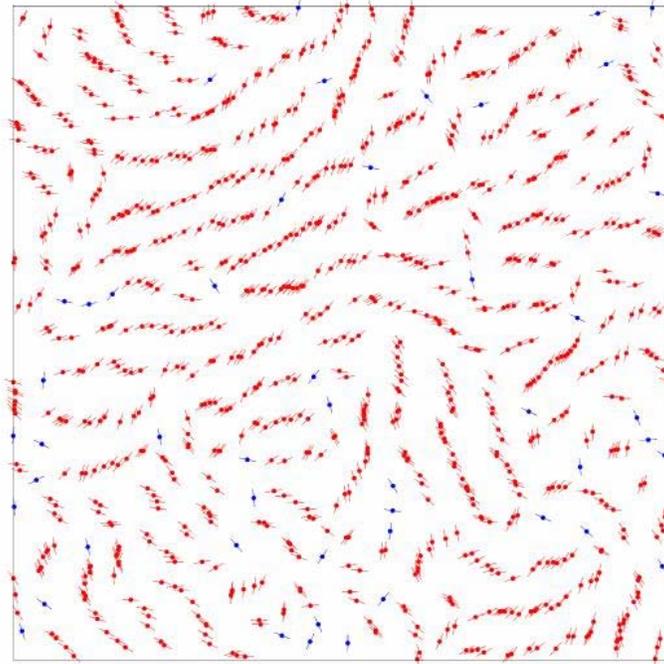


Figura 4.8 Diagrama de las moléculas en la última configuración aceptada, para un sistema con $\rho = 13$, $A = 0.25$ y $N = 1000$. Las moléculas en rojo son moléculas que forman parte de un agregado molecular, con forma de hileras o capas curvadas. Las moléculas en azul no forman parte de ningún agregado molecular y no tienen ningún vecino cercano.

4.2.3 Sistema con $\rho = 25$ ($A = 0.25$)

Al igual que el caso explicado en la sección 4.1.3, este sistema se encuentra en fase esméctica. En la figura 4.9 se muestran el conjunto de resultados hallados.

a)

| | |
|----------------|---------------------|
| S | 0.9791 ± 0.0028 |
| Λ_{Sm} | 0.7996 ± 0.0475 |
| ϕ_{fr} | 0.9996 ± 0.0007 |

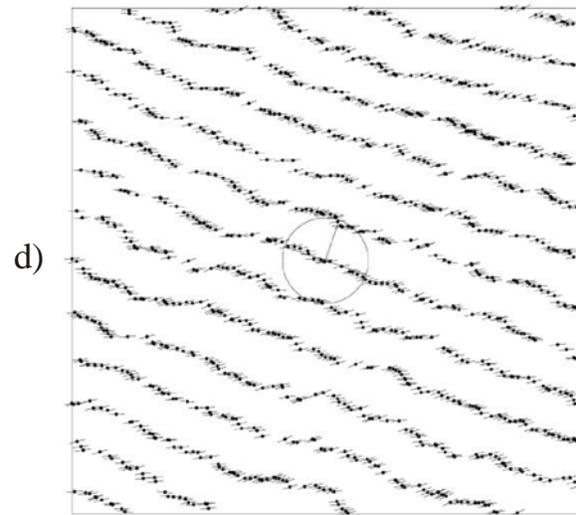
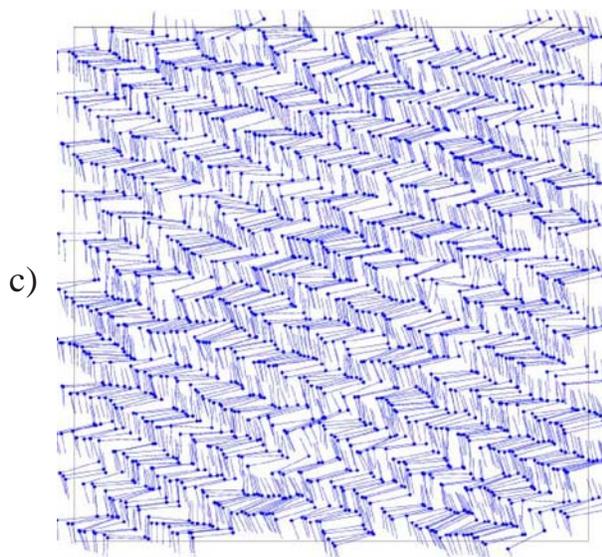
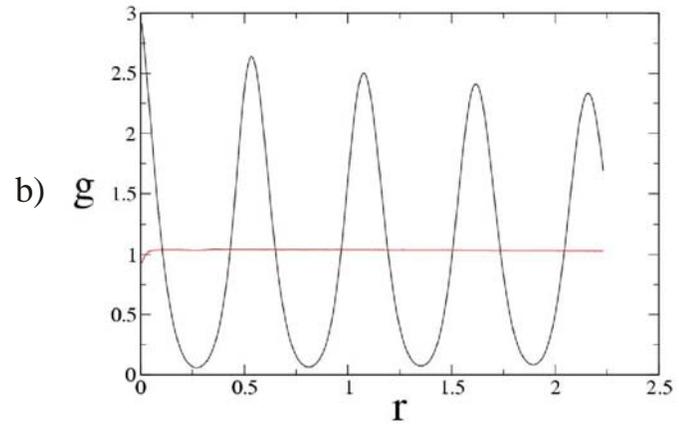


Figura 4.9 Colección de resultados para un sistema con $\rho = 25$, $A = 0.25$ y $N = 1000$. Los resultados sugieren que el sistema se encuentra en una fase esméctica. La descripción detallada del tipo de propiedades mostradas en la figura, se encuentra en el pie de figura 4.2.

4.3 Mapa de fases

Una vez que para todos los valores de longitud de brazo y densidad se ha hecho un análisis similar al presentado en las secciones 4.1 y 4.2, es posible dibujar un mapa de fases en donde se muestren las zonas de predominio de todas las fases encontradas, en función de A y ρ . En la figura **4.10** se muestra el mapa de fases que fue posible trazar; en él ha sido indicada la densidad de los sistemas en el eje vertical, mientras que en el horizontal se encuentra el tamaño del brazo de las moléculas. Para cada valor de ρ se graficaron algunos puntos, de tal manera que cada uno de ellos represente un valor de densidad para el cual la mayoría de los resultados muestran evidencias de que se presenta una cierta fase líquido cristalina. Los círculos vacíos indican aquellas densidades a las cuales existe una fuerte indicación de que los sistemas están en una fase esméctica; las cruces indican lo mismo pero para la fase nemática, mientras que las estrellas lo hacen para la fase esméctica con defectos, y los triángulos para la fase isotrópica. Las líneas discontinuas se han dibujado sólo para marcar una diferencia en las regiones encontradas. Es importante resaltar que estas líneas no están marcando una transición de fase, debido a que el ensamble mecánico estadístico no permite identificar coexistencia entre fases (es un ensamble tipo NVT) y porque fueron calculadas según el valor de densidad que correspondiese entre el punto medio de los valores al cuáles es seguro encontrarse con una cierta fase.

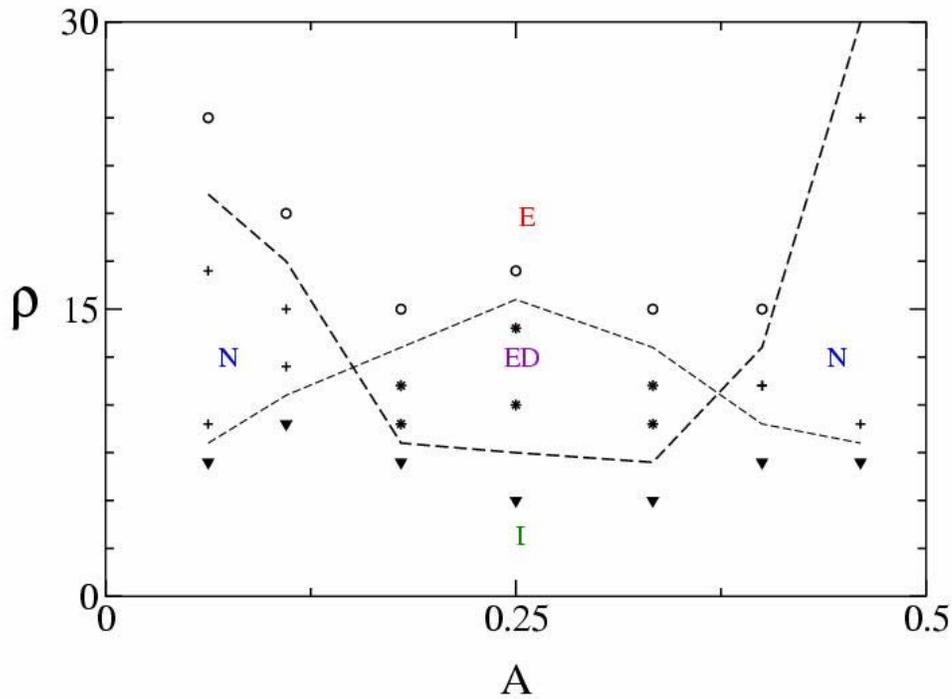


Figura 4.10 Mapa de las distintas regiones que presentan los sistemas del modelo de agujas dobladas. Las diferentes regiones se muestrean en función de los valores de A y ρ : la fase isotrópica (I) está marcada por triángulos, la nemática (N) por cruces, la esméctica (E) por círculos vacíos, y la esméctica con defectos (ED) por estrellas. Las distintas fases fueron identificadas por los valores de S , Λ_{sm} y ϕ_{fr} , así como por la forma de las gráficas de g_{\parallel} y g_{\perp} (sección 4.3)

Del diagrama de la figura 4.10, puede observarse que a densidades suficientemente bajas y para cualquier valor de A , se encuentra una fase isotrópica. Si la densidad de los sistemas aumenta lo suficiente, se puede observar un comportamiento esméctico estándar, también para todos los valores de A . Para densidades intermedias, el tipo de región depende en el valor de A : por ejemplo, para valores de A alrededor de

0.25 no es posible localizar una fase nemática, sino un tipo de fase con dominios pequeños tipo esmécticos, la fase esméctica con defectos, donde las capas moleculares se van curvando. Por otra parte, la fase nemática se encuentra localizada para regiones en donde el tamaño del brazo es o muy pequeño (cercano a 0), o muy grande (cercano a 0.5). Cabe recordar que en los casos en el que $A = 0$ o bien $A = 1/2$, los sistemas de estudio se convierten en aquéllos previamente estudiados por Onsager y Frenkel [11], en los que sólo se notaba una fase isotrópica y otra nemática, lo cual es coincidente con los resultados aquí mostrados.

4.4 Dependencia del tamaño

Para estudiar la dependencia del comportamiento de los sistemas con respecto al tamaño de los mismos, se llevaron a cabo simulaciones numéricas de sistemas con $A = 0.3334$ y $N = 100, 250, 500, 1000$ a distintas densidades. En la figura **4.11a** se muestra una gráfica del valor del parámetro de orden nemático S en función de la densidad ρ para los diferentes tamaños de sistemas, y en la figura **4.11b** se muestra el valor de Λ_{Sm} en las mismas condiciones.

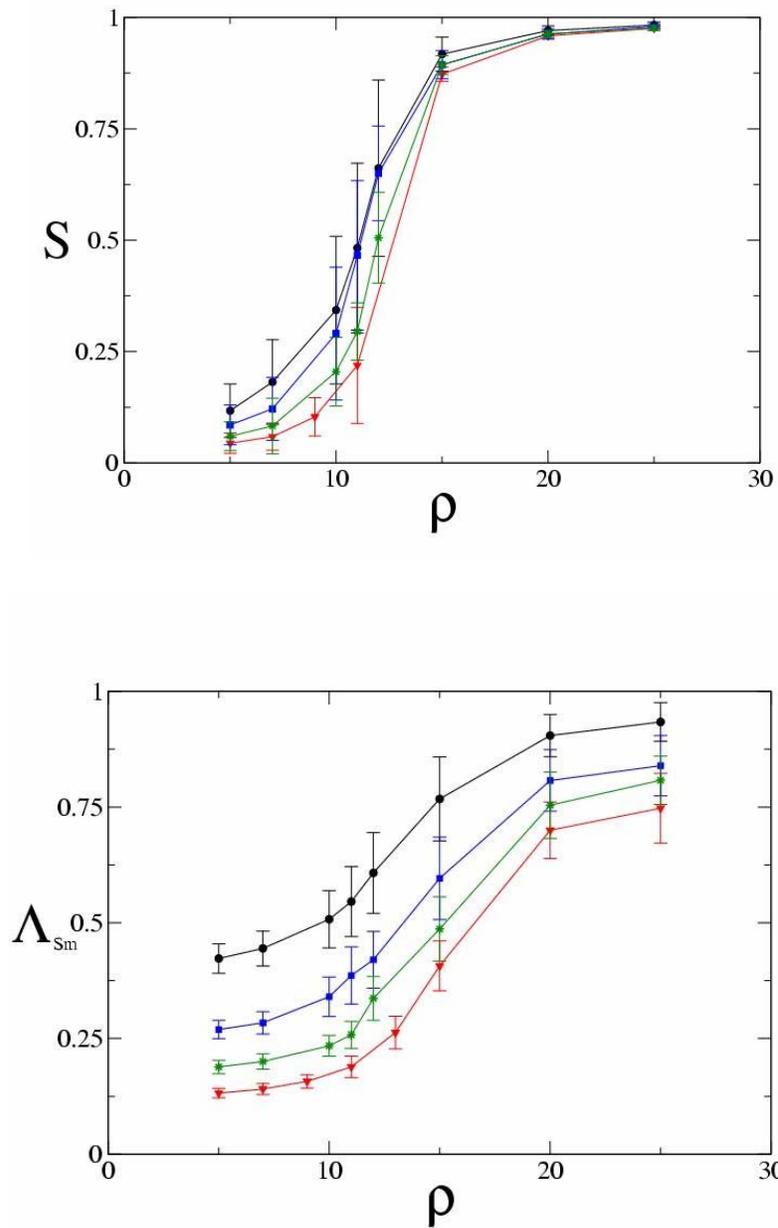


Figura 4.11 a) Gráfica del parámetro de orden nemático y b) esméctico, ambos con respecto a la densidad, para sistemas de diferente tamaño: $N = 100$ (negro), $N = 250$ (azul), $N = 500$ (verde), $N = 1000$ (rojo)

De la gráfica en la figura **4.11a** se puede observar que todas las curvas se aproximan al valor unitario, para $\rho > 20$. Sin embargo, este valor tan alto de S no debe interpretarse como la existencia de una fase nemática, sino sólo como la existencia de un orden orientacional, presente también en la fase esméctica. Lo anterior se puede confirmar al ver la gráfica de los valores de S , Λ_{Sm} y ϕ_{fr} para un sistema con $A = 0.3334$ y $N = 1000$ (figura **4.12**) En el caso del valor de Λ_{Sm} , puede verse de la figura **4.11b**, que su valor sí depende del tamaño del sistema: el valor de Λ_{Sm} aumenta conforme disminuye el tamaño de los sistemas. Esta dependencia puede ser explicada en la aparición de defectos en las capas esmécticas: en vez de que estas sean infinitamente largas y se extiendan a lo largo de todo el sistema, se rompen, curvan y recombinan. Al hacerlo, el resultado neto es la presencia de moléculas en posiciones intersticiales entre las capas esmécticas. Todo esto puede ser interpretado como la falta de orden a largo alcance en el límite termodinámico.

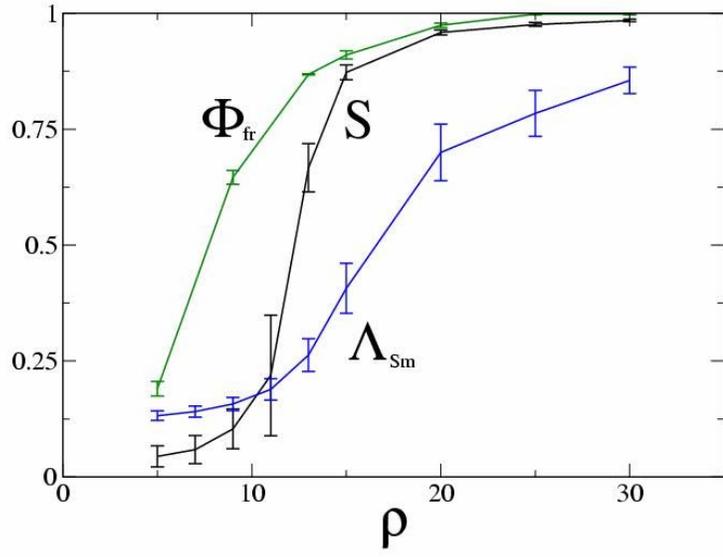


Figura 4.12 Gráfica de S , Λ_{Sm} y ϕ_{fr} en función de la densidad, para sistemas con $A = 0.3334$ y $N = 1000$.

Capítulo 5

Conclusiones

El modelo de agujas dobladas, presentado en más detalle en la sección **3.1**, fue estudiado por medio de simulaciones numéricas y el método de Monte Carlo Metropolis. Las simulaciones fueron efectuadas en un ensamble tipo Canónico, a volumen y número de partículas constantes.

El modelo de agujas dobladas puede verse como un sistema ideal para el estudio de mesofases con transiciones isotrópico a nemático y nemático a esméctico, para moléculas calamíticas en 2D, pues ofrece la mayor cantidad simplificaciones de un sistema molecular, sin evitar que este tenga un comportamiento líquido cristalino y, más importante aún, sin extraer la capacidad del sistema de formar una fase esméctica. Esto resulta importante debido a que la presencia de una fase esméctica, que confirma la hipótesis de este trabajo, no se había reportado antes en otros estudios de sistemas similares. Además de ello, el modelo de agujas dobladas resulta un muy buen acercamiento al comportamiento de sistemas líquido cristalinos reales que en monocapa presentan transiciones de fase, aunque con la clara diferencia de tamaño entre los sistemas. Los resultados conllevan a pensar que la fase esméctica puede ser vista como una consecuencia de la forma molecular y el volumen excluido.

El mapa de fases (figura **4.10**) trazado a partir del análisis de los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas (tabla **4.1**) permite analizar los tipos de fases que se pueden presentar, en función de los parámetros A (longitud del brazo de las agujas dobladas) y ρ (densidad). Del mapa de fases –que presenta una cierta simetría alrededor de $A = 0.25$ - es posible ver que para densidades suficientemente bajas todos

los sistemas presentan un comportamiento isotrópico, mientras que a densidades suficientemente altas, el comportamiento es esméctico. Las fases encontradas en densidades intermedias difieren dependiendo del valor de A . Para valores muy pequeños o muy grandes de A (menores a 0.18 y mayores a 0.3334) se presenta una fase nemática, en donde sólo hay orden orientacional. Los sistemas en esta fase se caracterizan porque el valor del parámetro de orden nemático S es cercano a la unidad, mientras que los valores del parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} y la función ϕ_{fr} son bajos, pues no existen orden orientacional ni ningún tipo de autoensamble entre las agujas (ver figuras **4.1** y **4.3**). Las funciones de distribución paralela g_{\parallel} y perpendicular g_{\perp} no muestran ninguna estructura, lo que refleja la falta de orden posicional en las direcciones perpendicular y paralela al director. Por otra parte, para el caso de los sistemas que presentan un valor de A en el intervalo $0.18 \leq A \leq 0.3334$, el tipo de fase que se presenta es la llamada ‘esméctica con defectos’. Esta fase está caracterizada por la presencia de un tipo de correlación local entre moléculas, que conforman cúmulos curvados (figuras **4.7d** y **4.8**). La formación de cúmulos requiere que las moléculas estén suficientemente cerca entre ellas y que autoensamblen en hileras curvadas. Al hacerlo, el sistema adquiere un tipo de correlación local, aún cuando no exista una dirección preferencial. La cercanía entre moléculas y el autoensamblaje de éstas están reflejadas en el alto valor de la función ϕ_{fr} (figura **4.7a**), mientras que la carencia de un orden orientacional y posicional se ve reflejado en los valores bajos de los parámetros de orden S y Λ_{Sm} correspondientemente. Además de ello, las funciones de distribución paralela g_{\parallel} y perpendicular g_{\perp} muestran, ambas, un comportamiento oscilatorio (figura **4.7b**), lo cual indica la presencia de correlaciones a corto alcance en al menos dos direcciones diferentes.

La función ϕ_{fr} resulta una buena medida del orden local que pueda existir entre las moléculas y es de gran ayuda para la caracterización de la nueva fase propuesta (esmética con defectos)

Debido a que para una misma densidad, las fases encontradas dependen del valor de A diferentes, se concluye que la presencia de distintos tipos de fase está regulada en gran manera por la geometría del sistema, además de por la densidad.

En cuanto a la dependencia del tamaño, se puede concluir que éste es un factor importante, pues los valores de los parámetros de orden, especialmente el del esmético, dependen directamente del número de agujas del sistema. El mapa de fases aquí presentado tiene validez únicamente cuando $N = 1000$. Para otros tamaños de sistemas, las zonas de predominio de fases cambiarán.

Los resultados obtenidos en la sección 4.4 para sistemas con $A = 0.3334$ y diferentes valores de N , pueden ser considerados como un fuerte indicativo para descartar la presencia de un orden posicional a largo alcance, pues el valor del parámetro de orden esmético Λ_{Sm} tiende a disminuir conforme aumenta el tamaño del sistema. En un mapa de fases de un sistema mucho más grande se esperaría que las regiones de predominio de la fase esmética disminuyesen en área hasta reducirse a su mínimo o incluso desaparecer, en el límite termodinámico.

Esta hoja intencionalmente en blanco.

Bibliografía

- [1] D. Frenkel y B. Smit “Understandig molecular simulation” Ed. Academic Press. EE. UU., 1996
- [2] J. Peon, J. Saucedo-Zugazagoitia, F. Pucheta-Mendez y colaboradores “Two dimensional chiral model for liquid crystals, *hard bent needles*: a Monte Carlo simulation” Artículo bajo aprobación del *J. Chem. Phys.*
- [3] D. Frenkel “Statistical Mechanics of Liquid Crystals (course 9)” en ‘Proceedings of the Les Houches Summerschool session LI on Liquids, Freezing and the Glass Transition’. Holanda, Elsevier Science Publishers, B.V., 693-760 (1991)
- [4] S. Mohanty “Liquid Crystals: the ‘fourth’ phase of matter. Resonance, November 2003, pp. 52-70
- [5] E.F. Gramsbergen, L. Longa y W.H. de Jeu. “Landau Theory of the nematic-isotropic phase transition” *Physics Reports* **135(4)**, 195-257 (1986)
- [6] J.D. Polson y D. Frenkel “First-order nematic-smectic phase transition for hard spherocylinders in the limit of infinite aspect ratio” *J. Phys. Rev. E* **56**, R6260 (1997)
- [7] E. de Miguel, L. F. Rull y K.E . Gubbins “Dynamics of the Gay-Berne fluid” *J. Phys. Rev. A*, **45** 3813 (1992)
- [8] D. Frenkel y B. M. Mulder *Mol. Phys.* **55**, 1171 (1985)
- [9] D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker y A. Stroobants “Thermodynamic stability of a smectic phase in a system of hard rods” *Nature* **332**, 822 (1988); y “Numerical models of mesophases” *Nature* **332**, 781 (1988), de los mismos autores.
- [10] A. L. Onsager. “The effects of shape on the interaction of colloidal particles” *Ann. New York Academic Science* **51**, 627 (1949)

- [11] D. Frenkel y R. Epeaga “Evidence for algebraic orientational order in a two-dimensional hard-core nematic” *Phys. Rev. A* **31**, 1776 (1984)
- [12] A. G. Vanakaras y D. Photinos “Tilt, polarity, and spontaneous symmetry breaking in liquid crystals” *Phys. Rev. E* **57**, R4875 (1998)
- [13] R. A. Perusquía, J. Peon y J. Quintana “Two-dimensional model for mixtures of enantiomers, bent hard needles: a Monte Carlo simulation” *Physica A* **345**, 130 (2005)
- [14] R. A. Perusquía “Modelo Bidimensional de enantiómeros: una simulación Monte Carlo” **Tesis de maestría** en el programa de Ciencias Químicas, UNAM (tutor: J. Quintana) (2003)
- [15] F. Pucheta Méndez “Transición de fase isotrópico-esméctico de cristales líquidos del modelo de agujas dobladas” **Tesis de licenciatura** en Ingeniería Química, FES Zaragoza, UNAM (tutor: J. Quintana) (2005)
- [16] N. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines” *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1952)
- [17] N. Metropolis y S. Ulam “The Monte Carlo method” *J. Amer. Stat. Association.* **247**, 335 (1949)
- [18] A. A. Markov “Extension of the limit theorems of probability theory to a sum of variables connected in a chain”, reimpresso en el apéndice B de: R. Howard “Dynamic Probabilistic Systems: Markov Chains” Ed. John Wiley and Sons, EE.UU. (1971)
- [19] M. R. Fisch, S. Kumar y colaboradores “Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions” Ed. Cambridge University Press. Inglaterra (2001)

- [20] J. P. Collings “Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter”. Ed. Adam Hilger. EE.UU. (1990)
- [21] D. C. McQuarrie “Statistical Mechanics” Ed. University Science Books, EE.UU. (2000)
- [22] D. Chandler “Introduction to Modern Statistical Mechanics” Ed. Oxford University Press, EE.UU. (1987)
- [23] D. Demus y L. Richter “Textures of Liquid Crystals” Ed. Verlag Chemie, EE.UU. (1978)
- [24] L. A. Santalo “Integral Geometry and Geometric Probabilities, Encyclopedia of Mathematics”. Ed. Addison Wesley. **Vol. 1**, 282 (1976)