



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE NEMÁTICA-ISÓTROPA
PARA UN MODELO BIDIMENSIONAL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A :

JOSÉ ADRIÁN MARTÍNEZ GONZÁLEZ

TUTORA:

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA



MÉXICO, D. F.

MARZO DE 2007



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Martínez
González
José Adrián
56590811
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
098165753

2. Datos del tutor

Dr
Jacqueline
Quintana
Hinojosa

3. Datos del sinodal 1

Dr
Francois
Leyvraz
Waltz

4. Datos del sinodal 2

Dr
Rosalio Fernando
Rodríguez
Zepeda

5. Datos del sinodal 3

Dr
Ignacio Luis
Garzón
Sosa

6. Datos del sinodal 4

Dr
Iván
Santamaría
Holek

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de la transición de fase nemática-isótropa para un modelo bidimensional
54 p
2007

A mis hermanos Alejandro, Yoliztli, César y Nayeli

a quienes adoro.

*Y a mis padres Martha Rocío y José Luis
quienes inspiraron mi gusto por la ciencia.*

**El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química de la
Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección
de la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa.**

Agradecimientos

Muy especialmente a mi asesora la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por todo el apoyo que me brindó, por lo mucho que me enseñó y por todos esos detalles que hicieron increíble la experiencia de trabajar a su lado.

Al Instituto de Química por el tiempo de cómputo y el apoyo prestado para la realización de éste trabajo.

A la Facultad de Ciencias y a la UNAM por haberme dado la oportunidad de vivir esta maravillosa experiencia de estudiar Física.

A los doctores Francois Leyvraz Waltz, Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda, Ignacio Luis Garzón Sosa e Iván Santamaría Holek por sus críticas, comentarios y sugerencias que ayudaron a mejorar y darle forma a este trabajo.

A mis profesores: Héctor Hdez. Toledo, Beatriz Fuentes, René Ortega, Eugenio Ley Koo, Víctor Romero, Darío Moreno y Gabriela del Valle por todo lo que me enseñaron y a quienes admiro profundamente.

A mis compañeros y amigos que me acompañaron a lo largo de la carrera y con quienes viví experiencias inolvidables: Antonio Nava (smeagol), Andrés Nava (pach), Jesús Valle (espermán) y su amiga Carolina Rendón (didi), Congo (pablo miranda), Nicolás Palma (mutante), Jesús Zendejas (frosh), Cecilia Carmona (mema), Paula Vera (pau), Janet Barroso (yanteta), Martha Méndez (marteta), Ricardo Méndez (chupón) y Menelao (favio ezequiel).

Finalmente, a mis compañeros del departamento de fisicoquímica. En especial, a Martha Buschbeck por su gran amistad, y a Julio Armas por todo el apoyo que me brindó.

Índice

Introducción

Capítulo 1. Objetivo

Capítulo 2. Fenomenología de cristales líquidos

2.1 ¿Qué es un cristal líquido?

2.2 Tipos de cristales líquidos

2.3 Mesofases de cristales líquidos

2.3.1 Fase nemática

2.3.2 Fase esméctica

2.3.3 Fase columnar

2.4 Algunas propiedades de los cristales líquidos

Capítulo 3. Transición de fase nemática-isótropa

3.1 Parámetro de orden

3.1.1 Parámetro de orden nemático

3.1.2 Parámetro de orden esméctico

3.2 Teoría de Onsager: Modelo de moléculas duras

3.3 Teoría de Landau para la transición nemática-isótropa

Capítulo 4. Modelo de las L's

4.1 Generalidades del modelo

4.2 Método de Monte Carlo

4.2.1 Algoritmo de Metropolis

4.2.3 Ensamble NPT

4.3 Condiciones periódicas

4.4 Criterios de equilibrio

Capítulo 5. Resultados

Capítulo 6. Conclusiones

Apéndice A. Cálculo del parámetro de orden nemático y esméctico en sistemas 3D

Apéndice B. Ensamble de Gibbs

Bibliografía

Introducción

Sólido, líquido y gas son los estados de agregación ó fases más conocidos en que encontramos la materia. Sin embargos, existen materiales capaces de presentar fases intermedias, entre la fase sólida y la fase líquida, a estos materiales se les conoce como *cristales líquidos*. Algunas de las fases intermedias o mesofases más estudiadas son la nemática, en donde los ejes de las moléculas se orientas hacia una dirección preferencial, y la esméctica, donde las moléculas exhiben un orden posicional y orientacional.

Existen fenómenos de interés en la física y en la química que se desarrollan en dominios bi-dimensionales. Uno de los ejemplos más conocidos que se relacionan con los cristales líquidos son las películas delgadas, de suma importancia en la tecnología. Otra aplicación de suma importancia son los dispositivos LCD¹ (liquid crystal display) que se emplean en una gran variedad de aparatos como son: calculadoras, computadoras, televisores, etc.

Una característica común de los cristales líquidos es la anisotropía de las moléculas que los constituyen. Así, por ejemplo, no existen cristales líquidos cuyas moléculas puedan ser representadas, digamos, por esferas. El modelo molecular aquí estudiado es bidimensional y consiste de moléculas infinitamente duras e infinitamente delgadas, bisegmentadas, esto es, dobladas en forma de L's. Este modelo molecular se deriva del modelo llamado "Agujas dobladas" desarrollado por Perusquía y colaboradores [1], empleado para estudiar segregación quiral², y que posteriormente fue estudiado desde el punto de vista de sus posibles fases de cristal líquido [2]. La diferencia entre el modelo molecular estudiado por Perusquía y el estudiado en este trabajo, es que el primero es invariante ante rotaciones de π radianes en el plano de la molécula, mientras que el aquí estudiado no presenta esta invarianza. Uno de los objetivos de esta tesis es determinar el efecto de ésta característica en la formación de la fase nemática.

El objetivo principal de esta tesis es el de encontrar las características necesarias y suficientes para que se de la transición de fase nemática-isótropa en el modelo molecular propuesto; sin embargo, el objetivo a mediano plazo es investigar todo el diagrama de meso-fases de este modelo. En particular, es la región encontrada para el modelo previo, de agujas dobladas, en donde se encuentra una región con características de la fase esméctica pero en donde las capas de las moléculas son curvas, y no rectas como en la esméctica estándar, a esta región se le ha llamado esméctica plegada. En el modelo que dio origen al de nuestro estudio, la región esméctica plegada ocurre para conformaciones moleculares en donde la anisotropía de las moléculas no es muy pronunciada. Un aspecto importante para este proyecto es investigar la existencia de dicha región, así como las características para las que se obtiene esta. Algo que resulta de suma importancia es obtener evidencia relevante acerca de si es una verdadera fase

¹ El cristal líquido que se emplea para el desarrollo de dispositivos LCD no se encuentra en un dominio bidimensional. Sin embargo, debido a que una gran variedad de aparatos usan este tipo de dispositivos para su funcionamiento, consideramos importante mencionarlos.

² Las moléculas quirales son aquellas que no pueden ser superpuestas a su imagen especular.

en el sentido termodinámico. Es importante señalar que este estudio es de carácter fundamental y que se encuentra en una etapa preliminar.

El modelo se ha construido con las interacciones más simples posibles que son de tipo "infinitamente repulsivas". Las moléculas no tienen volumen propio, pero sí se cruzan con probabilidad finita, por lo que la interacción dura causa correlaciones entre posiciones y orientaciones de moléculas vecinas. La ausencia de volumen, por otro lado, excluye la posibilidad de fases cristalinas, aun a densidades altas, por lo que los efectos producidos son causados por el volumen excluido.

El estudio se ha llevado a cabo mediante las simulaciones numéricas, ya que esta técnica permite proporcionar como dato inicial la información microscópica contenida en los modelos intermoleculares. Esto permite explorar las consecuencias "microscópicas" que resulten al definir diferencias a nivel microscópico, que aunque parecen pequeñas, pueden producir grandes diferencias.

El método elegido es el de Monte Carlo-Metropolis. El ensamble estadístico que se ha usado es uno derivado del ensamble presión-temperatura constantes, llamado NpT . En nuestro caso por tratarse de un potencial intermolecular infinitamente repulsivo la temperatura del sistema no juega un papel explícito³. Por lo que el ensamble se considera de presión constante.

Para el estudio aquí propuesto se hace uso de los llamados parámetros de orden, en particular el nemático. Sin embargo, también se sugieren conclusiones preliminares basadas en la inspección visual de las configuraciones finales de las simulaciones. Como se mencionó anteriormente este trabajo está sirviendo como base para un estudio más completo, mismo que está en curso.

³ Al emplear un potencial intermolecular infinitamente repulsivo la temperatura no juega un papel explícito, de ahí que a este tipo de potenciales se les considere como *atermales*. Este punto se aclarará en la sección 4.2.2.

Capítulo 1

Objetivo

El tipo de transición de fase depende tanto de la dimensionalidad del sistema como de la forma de la molécula. El modelo que se propone estudiar es bidimensional, consiste de moléculas infinitamente duras e infinitamente delgadas, bisegmentadas, esto es, dobladas en forma de L's. Dada la anisotropía de las moléculas a estudiar y en base a estudios previos, se espera que el modelo propuesto sea capaz de formar mesofases propias de los cristales líquidos, en particular, la mesofase conocida como nemática. El objetivo de la tesis es encontrar, mediante simulaciones tipo Monte Carlo, las condiciones necesarias y suficientes para que se de la transición de fase isotropa-nemática para el modelo bi-dimensionbal propuesto.

Capítulo 2

Fenomenología de cristales líquidos

2.1 ¿Qué es un cristal líquido?

La mayoría de los materiales que conocemos pasan de sólidos a líquidos, y de líquidos a gases, a determinadas temperaturas. Sólidos, líquidos y gases son las fases más comunes de la materia. Sin embargo, existen sustancias que tienen otras fases entre la sólida y la líquida. Estas sustancias se conocen como cristales líquidos.

Las moléculas en un sólido cristalino están obligadas a ocupar determinadas posiciones y además, dichas moléculas se orientan una con respecto a la otra. Decimos que la fase sólida cristalina presenta un orden posicional y orientacional. En la fase líquida ambos tipos de orden se pierden completamente, es decir, las moléculas se orientan y mueven azarosamente.

Una de las principales características de los cristales líquidos es la anisotropía en la forma de sus moléculas ya que en función de ésta el sistema puede pasar por una o más fases intermedias, entre el cristal y el líquido, llamadas mesofases. Cuando un sólido pasa a una mesofase líquido-cristalina, se mantiene un orden intermedio entre las fases líquida y cristalina. En cada mesofase las moléculas tienen cierta libertad de movimiento, por ejemplo, en la mesofase nemática (ver sección 2.3) las moléculas se mueven libremente como en un líquido, pero en promedio manteniendo una tendencia u orientación preferencial la cual se representa por un vector unitario \hat{n} denominado director nemático. Este orden orientacional no es tan riguroso como en el caso de los sólidos, más bien lo que queremos decir es que los ejes de simetría de las moléculas se orientan preferencialmente paralelos al director nemático \hat{n} . El criterio cuantitativo de este orden se encuentra dado por la ecuación 2.1. En la figura 2.1 se ilustra el orden presente en un cristal, en una mesofase de cristal líquido y un líquido, las moléculas están representadas por agujas.

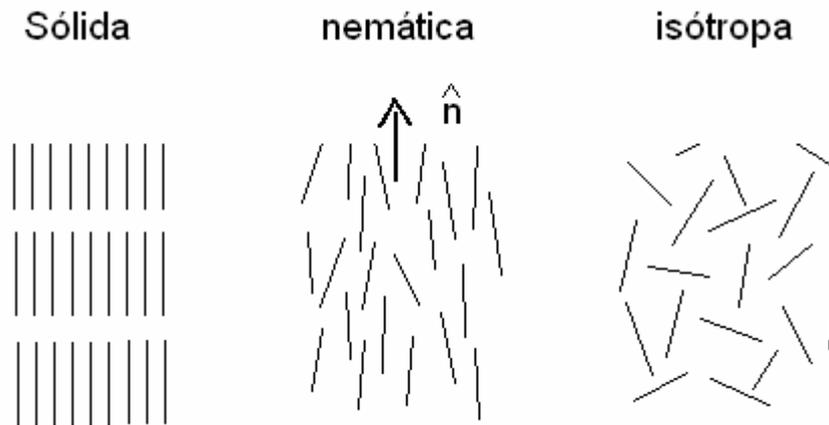


Figura 2.1 La figura muestra la fase sólida cristalina, la mesofase nemática de un cristal líquido y la fase líquida o isotrópica. Como puede apreciarse en la mesofase nemática las moléculas en promedio apuntan hacia una dirección preferencial caracterizada por el vector director (\hat{n}).

El hecho de que los cristales líquidos puedan encontrarse en distintas mesofases (que se distinguen por el tipo de orden tanto posicional como orientacional que presentan y, como se verá más adelante, les confieren diferentes propiedades), lleva a la necesidad de una clasificación.

2.2 Tipos de cristales líquidos

Como ya se ha dicho, los cristales líquidos tienen la capacidad de formar mesofases en las cuales las moléculas presentan un alto grado de orden en comparación a las moléculas de una fase líquida o isotrópica. Por otro lado, en comparación a los arreglos moleculares propios de los sólidos cristalinos, las moléculas en estas mesofases presentan un mayor grado de movilidad.

Hay tres tipos generales de cristales líquidos: *termotrópicos*, *liotrópicos* y *amfotrópicos* o *amfifílicos*.

Los cristales líquidos *termotrópicos* son aquellos en los cuales la manera más simple de inducir una transición de fase es variando la temperatura. Un ejemplo de compuesto que presenta este tipo de comportamiento es la 4, 4'-axoxyanisole.

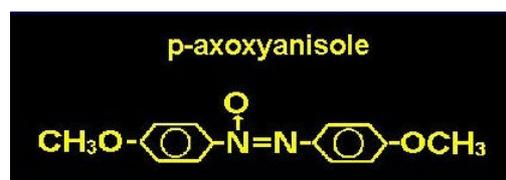


Figura 2.2 Fórmula química de la p-axoxyanisole.

Los cristales líquidos *liotrópicos* son mezclas en las cuales la manera más fácil de inducir una transición es cambiando la concentración y no la temperatura. Como ejemplo tenemos las mezclas de alkali n-alkanoates y agua.

Existen también compuestos capaces de formar ambos tipos de cristales líquidos, y estos son los llamados *anfotrópicos* o *amfifílicos*. Los alkali alcanoates muestran un comportamiento anfotrópico.

Por otra parte, dependiendo de la forma de las moléculas constituyentes, podemos diferenciar entre cristales líquidos calamáticos, cuyas moléculas tienen forma de barras; discóticos, derivado de moléculas con forma de disco; y sanídicos, en los cuales las moléculas tienen forma de tiras delgadas.

2.3 Mesofases de cristales líquidos

Hemos hablado de la fase líquido cristalina como un término genérico. Sin embargo, podemos distinguir entre diferentes tipos de fases de cristales líquidos, llamadas mesofases. Estas se diferencian entre sí por el tipo de orden posicional y orientacional que presentan y en las cuales la estructura molecular (forma de las moléculas) tiene una gran influencia [10]. Las mesofases líquido cristalinas más estudiadas son: nemática, esméctica y columnar.

2.3.1 Fase nemática

En la fase nemática los ejes de las moléculas pasan la mayor parte del tiempo apuntando hacia una dirección preferencial, caracterizada por un vector unitario \hat{n} que representa la dirección promedio de los ejes moleculares. Decimos que hay un cierto orden orientacional. Sin embargo, los centros de masa de las moléculas se mueven libremente y por ello decimos que no hay un orden posicional. Podemos saber cuándo pasamos de la fase líquida a la nemática, con ayuda de lo que se conoce como parámetro de orden nemático (ver sección 3.1.1), una cantidad que es cero en la fase isotrópica y uno en la fase nemática perfecta, y que está dada por la siguiente expresión

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad 2.1$$

donde θ es el ángulo formado por el director \hat{n} y el eje de la molécula como se muestra en la figura. P_2 polinomio de Legendre de segundo orden. Los “brackets” $\langle \rangle$, indican un promedio estadístico y, en este caso, es sobre todos los valores posibles de θ .

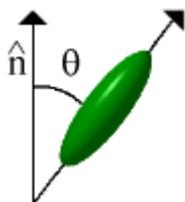


Figura 2.3 Representación del ángulo formado por el director y el eje de la molécula. Es importante señalar que \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalentes.

En la siguiente figura se ilustra la fase nemática para moléculas en forma de barra (calamáticas).

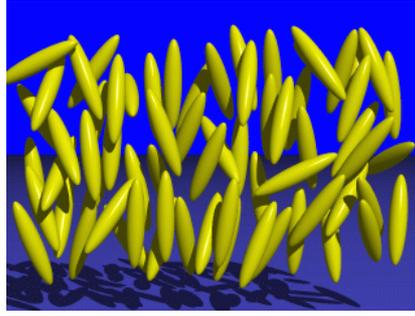


Figura 2.4 Representación gráfica de la fase nemática en 3D¹.

Tenemos una variante de la fase nemática conocida como fase colestérica o nemática quiral, la cual sólo ocurre para compuestos con moléculas quirales². El nombre colestérica se derivó del hecho de que esta fase fue observada primeramente en derivados del colesterol. En esta fase el director va rotando en cada capa un ángulo constante, dando como resultado una estructura torcida (figura 2.5).



Figura 2.5 La fase nemática quiral forma una estructura helicoidal³.

Algo que resulta muy interesante, y que es de gran utilidad en el uso de dispositivos LCD, es la posibilidad de imponer, a las moléculas en fase nemática, una torcedura mediante interacciones mecánicas. Lo que da lugar a una estructura que asemeja la mesofase colestérica, y donde es posible manipular los pasos⁴ [3].

2.3.2 Fase esméctica

En esta fase además del orden orientacional presente en la nemática, tenemos un cierto orden posicional pues los centros de masas de las moléculas se encuentran distribuidos en capas.

¹ Figura tomada de la página <http://frsl06.physik.uni-freiburg.de/privat/stille/index.html>

² Las moléculas quirales son aquellas que no pueden ser superpuestas a su imagen especular.

³ Figura tomada de la página http://www.barrett-group.mcgill.ca/teaching/liquid_crystal/LC03.htm

⁴ Como ya se ha mencionado, en la mesofase colestérica el director va girando un ángulo constante de una capa a otra. Un paso es la distancia mínima que hay entre placas que tienen directores paralelos entre si; es decir, la distancia para la cual, el director ha girado, de placa en placa, un ángulo de $\pi/2$ radianes.

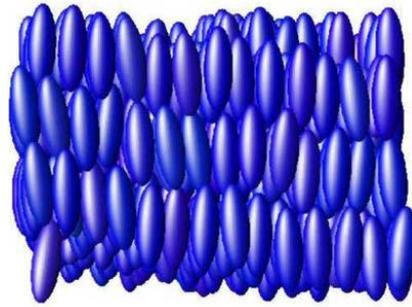


Figura 2.6 Fase esméctica A⁵.

El director puede ser paralelo al vector normal a las capas, lo cual da origen a la fase conocida como esméctica A. En la mesofase esméctica C, los ejes de las moléculas se orienta en una dirección que no es paralela al vector normal a las capas. En ambas fases, en las regiones que forman las placas, los centros de masa de las moléculas se mueven con relativa libertad, es decir, ambas fases no presentan orden posicional en el interior de las placas. En la Fig. 2.7 se aparece una representación de las mesofases esméctica A y esméctica C.

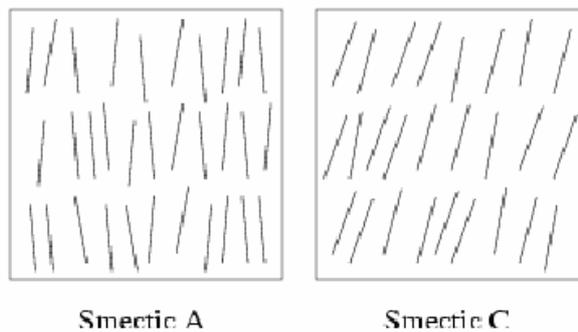


Figura 2.7 A la derecha la fase esméctica A y a la izquierda la fase esméctica C. Como puede verse en la fase esméctica A el director es paralelo al vector normal a las placas mientras que en la esméctica C no es así.

Existen otros tipos de fases esmécticas, las cuales, a diferencia de la esméctica A y la esméctica C, presentan orden posicional en el interior de las placas. Estas se conocen como esmécticas B, F, G, ... M. Cada cual se distingue por el tipo de orden posicional que presentan en el interior de las placas. Podemos encontrar una explicación detallada de las mesofases esmécticas en la referencia [3].

2.3.3 Fase columnar

Por último tenemos la mesofase columnar. Esta fase la forman las moléculas discóticas que, al igual que las calamáticas, forman una fase nemática, pero en este caso el director es normal al plano que contiene a la molécula (en forma de disco). En el caso de moléculas quirales la fase discótica nemática exhibe un estructura torcida.

⁵ Figura tomada de la página <http://www.shu.ac.uk/research/meri/mmg/research/Bulk-LC.2.html>

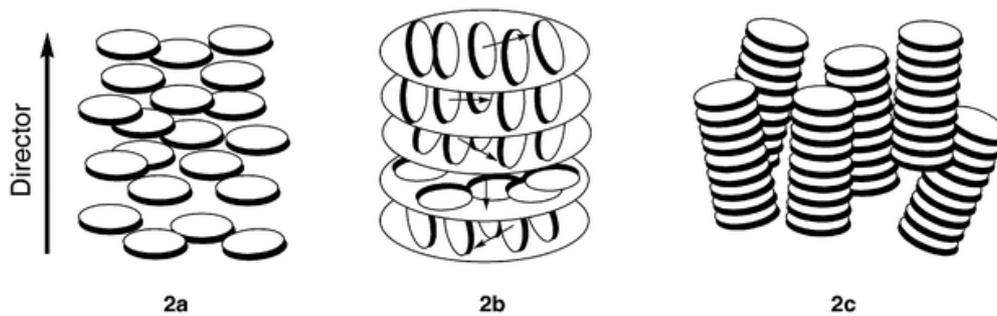


Figura 2.8 Representación de la fase (a) discótica-nemática, (b) nemática-quiral y (c) nemática columnar. Estas mesofases sólo las presentan moléculas discóticas.

2.4 Algunas propiedades de los cristales líquidos

La anisotropía y la relativa libertad de movimiento hacen que los cristales líquidos tengan propiedades ópticas especiales. Por ejemplo, las moléculas que forman mesofases nemática ó esméctica A son uniaxiales, así bajo campos magnéticos ésta anisotropía permite distinguir, digamos, entre una componente de la susceptibilidad magnética paralela al director, y otra perpendicular a éste. La figura 2.9 muestra una gráfica de la susceptibilidad magnética contra la temperatura para el caso de la p-azoxyanisole, de donde puede verse que la transición nemática-isótropa es de primer orden.

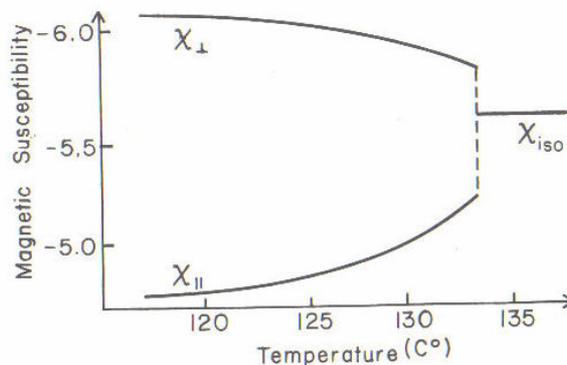


Figura 2.9 Susceptibilidad magnética paralela y perpendicular al director para el cristal líquido p-azoxyanisole. La línea punteada indica la transición nemática-isótropa.

Stephen J. Cowling y colaboradores encontraron cómo la variación del grupo funcional terminal afecta las propiedades ferroeléctricas de algunos cristales líquidos [4]. Las moléculas nemáticas y colestéricas, principalmente, son extremadamente sensibles a pequeñas perturbaciones externas [5]. Los efectos de campos eléctricos resultan de gran interés para la industria, en particular en dispositivos “liquid crystal displays” (LCD).

La longitud de onda de Bragg de una molécula colestérica depende de la temperatura T . Así el color del material puede cambiar drásticamente en un intervalo de temperatura de unos cuantos grados. Esto lleva a una gran variedad de aplicaciones que van desde la electrónica hasta la medicina. [5]. Para una mayor información acerca de las aplicaciones y propiedades de los cristales líquidos las referencias [5], [6] y [3] pueden ser de gran ayuda.

Capítulo 3

Transición de fase nemática-isótropa

3.1 Parámetro de orden

Las transiciones de fase se pueden describir a través de lo se conoce como parámetro de orden, una propiedad cuyo comportamiento nos dice en qué fase se encuentra nuestro sistema. Por ejemplo, en la transición líquido-vapor la densidad del agua difiere considerablemente según la fase en que se encuentre, esto nos permite tomar a la diferencia de densidad como un parámetro de referencia que nos permita decir cuándo ocurre la transición. En este caso el parámetro de orden sería la diferencia de densidad entre la fase líquida y la gaseosa ($\rho_L - \rho_V$), que es un escalar. Si nuestro sistema es un ferroléctrico la polarización puede tomarse como parámetro de orden y, en este caso, es un vector. Dependiendo del sistema y del tipo de transición se puede elegir o construir una propiedad del sistema, Q , cuyo valor nos permita decir en que fase nos encontramos y cuándo se da la transición. A esta propiedad le llamaremos parámetro de orden.

3.1.1 Parámetro de orden nemático

Estamos interesados en estudiar transiciones de fase en cristales líquidos. La mesofase más sencilla en cristales líquidos es la nemática. Como hemos visto, esta fase tiene menos simetría que un líquido el cual es totalmente isótropo, entonces resulta natural introducir un parámetro de orden Q tal que

- 1) $Q = 0$ en la fase isótropa
- 2) $Q = 1$ en la fase nemática perfecta

Para un sistema bidimensional el parámetro de orden nemático se define a partir del tensor Q , cuyas componentes están dadas por

$$Q_{\alpha\beta} = \langle n_\alpha n_\beta \rangle - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \quad 3.1$$

En un sistema de coordenadas en el cual uno de los ejes es paralelo al director tenemos:

$$Q = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\left[\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right] \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad 3.2$$

por lo que el parámetro de orden nemático, en sistemas bidimensionales, está dado por

$$S = \langle 2 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle \cos 2\theta \rangle \quad 3.3$$

donde θ es el ángulo formado por el eje de la molécula y el director [7]. Los “< >” indican que se toma el promedio estadístico sobre todos los valores posibles de θ . El parámetro de orden así definido satisface las condiciones 1) y 2).

Para sistemas tridimensionales resulta conveniente definir el parámetro de orden macroscópico Q, como el tensor cuyas componentes están dadas por¹

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} x \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{2} y \left[m_\alpha m_\beta - (\hat{n} \times \hat{m})_\alpha (\hat{n} \times \hat{m})_\beta \right] \quad 3.4$$

Donde n , m y $n \times m$ son los eigenvectores ortogonales de Q y los subíndices α y β van de 1 a 3. Dado que Q es simétrica, es posible encontrar un marco de referencia donde sea diagonal con los eigenvalores como los elementos de la diagonal.

$$Q = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{pmatrix} \quad 3.5$$

en la ecuación 3.4 los eigenvectores ortogonales de Q corresponden a los eigenvalores x , $-\frac{1}{2}(x+y)$ y $-\frac{1}{2}(x-y)$, respectivamente. La ecuación anterior representa una parametrización en que la condición de traza cero es satisfecha, lo que nos permite la posibilidad de que los tres eigenvalores sean diferentes y que correspondería a la fase nemática-biaxial. La fase nemática uniaxial corresponde a $x \neq 0$, $y = 0$, y la fase isotrópica a $x = y = 0$.

Si consideramos las moléculas como rígidas y axialmente simétricas, podemos considerar como un parámetro de orden Q^M al tensor de segundo rango con elementos

$$Q_{\alpha\beta}^M = \langle v_\alpha v_\beta \rangle - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}, \quad 3.6$$

donde los v_α son las componentes de v (el vector unitario que nos da la orientación molecular y que está a lo largo del eje de la molécula) en un marco fijo de referencia (laboratorio). Además este parámetro nos describe microscópicamente el orden nemático. Q^M es simétrico y, debido a la delta de Kroneker introducida para hacer cero a los elementos en la fase isotrópica, es también de traza cero.

Al igual que Q, el parámetro de orden microscópico Q^M es un tensor de segundo rango simétrico y de traza cero. Como antes, identificamos las mismas tres fases de la siguiente forma:

¹ Esta definición se tomó de la referencia [8].

(1) Isótopa (**I**): todos los eigenvalores son cero.

(2) Uniaxial nemática (**N_U**): dos eigenvalores son iguales. Tomando al eje **z** de un marco de referencia fijo (laboratorio) como el eje de orientación, el parámetro de orden tiene la forma

$$Q^M = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}, \text{ con } S = \frac{3}{2} \langle v_z^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad 3.7$$

En un marco de referencia arbitrario:

$$Q_{\alpha\beta}^M = S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right),$$

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad 3.8$$

donde n_α son las componentes del director, θ es el ángulo entre \hat{n} y el eje molecular, y $P_2(\cos \theta)$ es el segundo polinomio de Legendre.

(3) Biaxial nemática (**N_B**): los tres eigenvalores son diferentes.

3.1.2 Parámetro de orden esméctico

A diferencia de la fase nemática, la fase esméctica presenta una modulación en la densidad de las moléculas. Si pensamos a las capas, que caracterizan la fase esméctica A, como los frentes de una onda plana entonces es conveniente tomar como parámetro de orden esméctico la definición dada por J. M. Polson y D. Frenkel [9], como la magnitud de la componente de Fourier de la onda de densidad normalizada a lo largo del director,

$$\Lambda_{sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{ik_z z_j} \right|, \quad 3.9$$

donde N es el número de moléculas del sistema, $k_z = 2\pi/\lambda_{sm}$, donde λ_{sm} es la periodicidad de las capas esmécticas, z_j es la proyección de la coordenada del centro de masa de la j-ésima molécula a lo largo del director esméctico y, por lo tanto, perpendicular a las capas.

3.2 Teoría de Onsager: Modelo de moléculas duras

La teoría de Onsager está basada en el formalismo del funcional de densidad clásico, aplicado a cuerpos que interactúan a través de potenciales duros. En estos casos la temperatura no es una variable relevante por lo que a estos sistemas se les llama “atermales”. Onsager se planteó el problema de estudiar estadísticamente un sistema de esferocilindros duros de largo L y diámetro D en el límite de alta longitud y baja densidad con un potencial de interacción infinitamente repulsivo [10].



Figura 3.1 Esferocilindro duro. La partícula consiste en un cilindro de largo L , con dos semiesferas de radio D en cada extremo.

La teoría de Onsager explica el orden nemático en términos de volumen excluido (empaquetamiento). Es asintóticamente exacta para relaciones de aspecto $L/D \rightarrow \infty$. No incorpora interacciones atractivas (van der Waals, polares, ...), aunque podría ser mejorada a base de incluir correlaciones en densidad y también el efecto de las interacciones atractivas vía teoría de perturbaciones [11]. Además, nos dice que la transición isotropa-nemática es primer orden en 3D.

3.3 Teoría de Landau para la transición nemática-isótropa (NI)

La manera más simple para estudiar transiciones de fase es mediante la teoría de Landau. La idea fundamental es considerar que, cerca de la temperatura de transición, el potencial termodinámico del sistema se puede escribir como un desarrollo en serie de potencias del parámetro de orden. Sea F la energía libre de Helmholtz del sistema y $Q_{\alpha\beta}$ el parámetro de orden nemático, según la teoría de Landau [8] se tiene que

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A(T) Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3} B(T) Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + O(Q^4) \quad 3.10$$

La suma sobre índices repetidos está implícita. En primer lugar notamos que no hay término lineal en Q , lo que permite la posibilidad de una fase isotropa, aunque la presencia de campos externos da lugar a un término lineal que hace imposible dicha fase. También es importante notar que hay un término de orden cúbico pues éste se incluye con el propósito de modelar que la transición NI es de primer orden. Cuando decimos que la transición NI es “débilmente” primer orden, significa que el coeficiente B es relativamente pequeño en relación a los demás coeficientes.

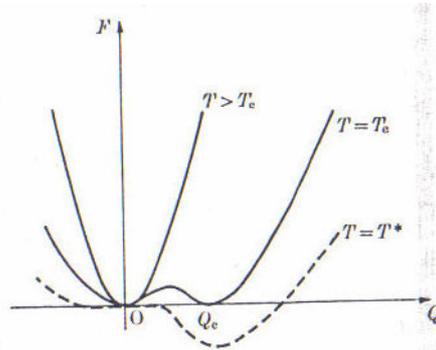


Figura 3.2 Energía libre como función del parámetro de orden para varias temperaturas. Para $T > T_c$ el mínimo absoluto de F corresponde a $Q = 0$ (fase isótropa). Para $T < T_c$ el mínimo corresponde a $Q \neq 0$ (fase nemática). Para $T = T_c$ podemos tener coexistencia en una fase isótropa y una fase nemática con una cantidad finita de orden ($Q = Q_c$): la transición a T_c es primer orden. La temperatura más baja T^* corresponde cuando no tenemos término cuadrático Q^2 en F . Por debajo de T^* la fase isótropa es completamente inestable con respecto al orden nemático.

La figura 3.2 muestra la gráfica de la energía libre F , como función del parámetro de orden. Para el caso $T > T_c$, el mínimo absoluto corresponde a la fase isótropa y, debido a que la ecuación 3.10 no presenta un término lineal, al valor $Q = 0$. Para el caso $T = T_c$ nos encontramos en una coexistencia de fases, lo que corresponde a dos mínimos, del mismo valor, en la energía libre. Para $T^* < T < T_c$ tenemos dos mínimos en la energía libre, sin embargo, el mínimo que corresponde a la fase isótropa es poco “profundo” en relación al que corresponde a la fase nemática; decimos que la fase isótropa es metaestable. En $T \leq T^*$ el mínimo de la fase isótropa desaparece y decimos que la fase isótropa es inestable. Para modelar este caso, el coeficiente del término cuadrático, en la ecuación 3.10, se hace igual a cero.

Capítulo 4

Modelo de las L's

El estudio de modelos bidimensionales resulta de gran utilidad debido a que una gran variedad de procesos ocurren prácticamente en dos dimensiones. Ejemplo de ellos, son sistemas en los cuales el espesor es del orden de las longitudes moleculares.

Por otra parte estamos interesados en modelar una molécula capaz de formar mesofases de cristales líquidos. El modelo de agujas dobladas propuesto por Raúl Perusquía y colaboradores [1] ha servido de guía para nuestro estudio. El modelo de agujas dobladas presenta fases liquido-cristalinas, sin embargo es invariante ante rotaciones de π radianes alrededor del eje de simetría de la molécula. Como se verá, el modelo propuesto, que llamaremos modelo de las L's, no posee esta simetría.

4.1 Generalidades del modelo

Las moléculas a estudiar son infinitamente delgadas y bisegmentadas, dobladas en forma de L's. Como variables tenemos la longitud del cuerpo B y la longitud del brazo A, que forman entre sí un ángulo θ . Para este estudio se consideró un ángulo $\theta = \pi/2$. Además se cumple con la restricción:

$$A + B = 1$$

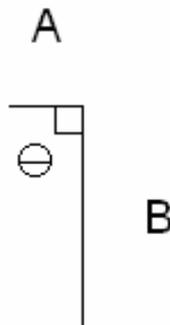


Figura 4.1 Nuestro modelo consiste de moléculas infinitamente delgadas y bisegmentadas.

El potencial intermolecular U_{ij} entre dos moléculas cualesquiera, está dado por

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si hay traslape entre las agujas } i \text{ y } j \\ 0 & \text{si no hay traslape entre las agujas } i \text{ y } j \end{cases} \quad 4.1$$

Por lo tanto, nuestro potencial sólo considera interacciones infinitamente repulsivas, de acuerdo a la teoría de Onsager [10]. Además, debido a que las moléculas no son simétricamente esféricas, el potencial depende tanto de las posiciones de las moléculas como de su orientación relativa. Es decir

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

4.2

donde r_i es la coordenada del centro de masa de la i -ésima molécula y η es la orientación relativa entre las moléculas.

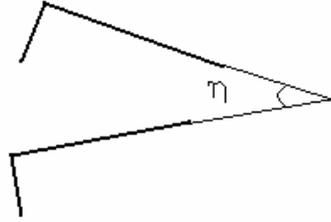


Figura 4.2 La orientación relativa de las moléculas está dada por el ángulo entre los ejes de las moléculas.

Debido a que el sistema es atermal, la única variable termodinámica que se utiliza es la densidad (ρ) de moléculas por unidad de área. El estudio se hizo utilizando el ensamble NP, es decir, a presión (P) y número de moléculas constante. El sistema fue restringido a una caja rectangular cuya área dependía de la densidad asignada de acuerdo a la relación $\rho = \text{Número de moléculas/unidad de área}$.

4.2 Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método que permite calcular integrales en forma numérica mediante el uso de variables aleatorias. Para darnos una idea acerca del método veamos el siguiente ejemplo. Supongamos que queremos estimar el valor del área de una figura plana S. Una manera de hacerlo es inscribiendo la figura en un rectángulo y tomando un número N de puntos aleatorios uniformemente distribuidos en él. Sea N' el número de puntos que cae en la figura S; entonces, el área de S es aproximadamente igual a la razón AN'/N , donde A es el área del rectángulo, y tiende al valor exacto conforme N tiende a infinito. Aunque existen otros métodos que ofrecen una mayor exactitud que el que hemos empleado, este método muestra su verdadero potencial cuando queremos estimar áreas de hipersuperficies de una gran dimensión, donde los otros métodos se complican demasiado. El método anterior ejemplifica de manera sencilla en qué consiste el método de Monte Carlo. Ahora bien, el cálculo de integrales se reduce al cálculo de áreas, de manera que podemos proceder de manera análoga a nuestro ejemplo si queremos determinar el valor de dichas integrales.

En la mecánica estadística comúnmente queremos evaluar promedios termodinámicos de la forma

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_i y_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{4.3}$$

donde y es una variable termodinámica, E_i es la energía del sistema en el estado i y $\beta = 1/kT$. Supongamos que el sistema está inicialmente en un estado μ y lo cambiamos a

otro estado ν . La condición del balance detallado nos impone que, en el equilibrio, el flujo de μ a ν debe ser balanceado por el flujo de ν a μ . Esto puede ser expresado como

$$p_{\mu}T_{\mu \rightarrow \nu} = p_{\nu}T_{\nu \rightarrow \mu} \quad 4.4$$

donde $T_{\mu \rightarrow \nu}$ es la probabilidad de que el sistema en un estado μ hará una transición al estado ν ; p_{μ} es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado μ . Si se considera el conjunto estadístico llamado *canónico*, la distribución de probabilidad está dada por

$$p_{\mu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mu}}, \quad Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad 4.5$$

Donde E_{μ} es la energía configuracional del sistema en el estado μ . Por lo tanto, en el ensamble canónico, podemos reescribir la ecuación 4.4 como

$$\frac{T_{\mu \rightarrow \nu}}{T_{\nu \rightarrow \mu}} = \frac{p_{\mu}}{p_{\nu}} = e^{-\beta(E_{\nu} - E_{\mu})} \quad 4.6$$

Ahora bien, la probabilidad de transición $T_{\mu \rightarrow \nu}$ puede escribirse como el producto de una probabilidad de selección $g(\mu \rightarrow \nu)$, que es la probabilidad de que, dado un estado inicial μ , el algoritmo genere un nuevo estado objetivo ν , y una probabilidad de aceptación de dicho estado, dada por $A(\mu \rightarrow \nu)$. De lo anterior, podemos reescribir la ecuación anterior como

$$\frac{T_{\mu \rightarrow \nu}}{T_{\nu \rightarrow \mu}} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_{\nu} - E_{\mu})} \quad 4.7$$

Generalmente conocemos el lado derecho de esta ecuación, y queremos generar una serie de estados o configuraciones del sistema que obedecen la distribución p_{μ} . Esto puede ser logrado mediante el algoritmo de Metropolis.

4.2.1 Algoritmo de Metropolis

El algoritmo de Metropolis fue introducido por Nicholas Constantine Metropolis y colaboradores en 1953. Cuando pasamos de un estado del sistema a otro, el algoritmo de Metropolis nos proporciona un criterio para la aceptación o el rechazo de la nueva configuración. Además, cabe señalar que dicho algoritmo es tal que satisface la condición de balance detallado, es decir, que es la distribución de Boltzmann la que generamos cuando nuestro sistema llega al equilibrio. En el algoritmo de Metropolis, la probabilidad de selección $g(\mu \rightarrow \nu)$ es la misma para cada estado ν posible. Entonces, si tenemos N estados posibles, la probabilidad de selección estará dada por

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N} \quad 4.8$$

Por lo que, la ecuación 4.7 se reduce a

$$\frac{T_{\mu \rightarrow \nu}}{T_{\nu \rightarrow \mu}} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad 4.9$$

Finalmente, el criterio dado por el algoritmo de Metrópolis, para aceptar la nueva configuración, esta dado por:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{si } E_\nu - E_\mu < 0 \end{cases} \quad 4.10$$

Por otro lado, resulta importante señalar que aún cuando en el espacio fase cada curva nos representa una trayectoria dinámica del sistema, en el sentido de su evolución temporal, en Monte Carlo no es así. Cuando pasamos de un estado del sistema a otro lo hacemos mediante el criterio estocástico arriba mencionado, así el nuevo estado no es necesariamente la evolución temporal del estado que le precede (en el sentido determinista), sino tan solo una configuración aceptable.

4.2.2 Ensamble NPT Monte Carlo

Consideremos ahora un sistema bajo condiciones NPT, es decir, número de moléculas y presión constantes y en un baño térmico a temperatura T. La probabilidad de distribución está dada por

$$p_\mu = \frac{1}{\Delta} e^{-\beta(E_\mu + PV_\mu)}, \quad \Delta = \sum_\mu e^{-\beta(E_\mu + PV_\mu)} \quad 4.11$$

Bajo este ensamble el método de Monte Carlo consiste de 2 pasos. El primer paso es elegir una molécula del sistema al azar y desplazarla a otra posición. Luego se calcula la diferencia de energía configuracional

$$\Delta E = E' - E \quad 4.12$$

La nueva configuración se acepta siempre y cuando no haya traslapes de moléculas. El siguiente paso consiste en hacer un cambio de volumen

$$V \rightarrow V' = V + \Delta V \quad 4.14$$

lo que dará un cambio en la energía configuracional y aceptamos la nueva configuración si no hay traslape entre las moléculas. En nuestro caso el sistema es bidimensional y, en vez de tener cambios en el volumen, tenemos cambios en el área. Es fácil modificar el algoritmo de Metropolis para el caso de nuestro modelo. Dado el potencial propuesto, el algoritmo se reduce a

$$U = \begin{cases} 0, & \text{se acepta} \\ \infty, & \text{se rechaza} \end{cases} \quad 4.15$$

Esto debido a que la probabilidad de transición, de un estado a otro, es cero cuando la energía es infinita y uno cuando la energía es igual a cero, independientemente del valor de β y, por lo tanto, de la temperatura. De ahí que a los potenciales de la forma 4.1 se les conozcan como “atermales”.

4.3 Condiciones periódicas

Hasta el momento hemos expuesto el algoritmo de Metropolis-Monte Carlo y cómo se modifica dicho algoritmo cuando usamos el ensamble NpT ¹. Aún no hemos hecho referencia al tamaño de nuestro sistema.

Las simulaciones numéricas tienen ciertas limitaciones, en nuestro caso el número N de moléculas estudiadas está restringido por la cantidad de memoria de la computadora y el tiempo de cómputo es proporcional N^2 . Un sistema se considera macroscópico cuando la cantidad de moléculas que lo constituyen es del orden del número de Avogadro N_{Av} ($N_{Av} = 6.022 \times 10^{23}$ moléculas / mol). Pero resulta impráctico o imposible hacer simulaciones con un número tan grande de moléculas (en este trabajo se simularon tan solo 1000 moléculas), de ahí la necesidad de establecer *condiciones periódicas a la frontera*. Un sistema en el que $N \ll N_{Av}$ puede considerarse como una pequeña región de un sistema macroscópico, al establecer condiciones periódicas a la frontera lo que buscamos es eliminar los efectos de borde. Esto se consigue utilizando una caja de simulación y haciendo réplicas periódicas en la frontera de dicha caja., no obstante el número total de moléculas no cambia durante la simulación.

4.4 Criterios de equilibrio

Diremos que el sistema ha llegado al equilibrio cuando las propiedades que lo describen no muestren una tendencia creciente o decreciente, esto en función de los pasos de simulación o pasos Monte Carlo (PMC), aunque siempre fluctúan. El *periodo de equilibración* es el número de PMC necesarios para que el sistema llegue al equilibrio. En nuestro estudio usamos el ensamble NPT, cuyos resultados se compararán con los obtenidos a partir del ensamble de Gibbs (que actualmente se están procesando y que por ello no se reportan en este trabajo), y esperamos que en el equilibrio ambos ensambles arrojen los mismos resultados. Debido a que nuestro modelo es atermal y el número de moléculas constante, para el ensamble NP la variable a considerar es la densidad. Así, cuando encontremos que la densidad fluctúa sin mostrar una tendencia creciente o decreciente, podremos decir que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Como una medida adicional para asegurar que habíamos llegado al equilibrio, además de que las gráficas de densidad y de parámetro de orden nemático no mostraran una tendencia creciente o decreciente, en algunos casos se partió tanto de una configuración inicialmente desordenada como de una configuración inicialmente en fase nemática perfecta. Los valores de las propiedades de nuestro sistema en el equilibrio deben ser invariantes ante cambios de condiciones. La figura 4.3 muestra la gráfica de a) la densidad y b) parámetro de orden, para una presión de 10 en moléculas² con brazo A de longitud 0.4.

¹ En el apéndice B se muestra el algoritmo de Metropolis-Monte Carlo en el ensamble de Gibbs.

² Las unidades en simulación se conocen como unidades reducidas, entonces si para la presión tenemos que $P = kTL^{-2}$ y para la densidad tenemos $\rho = (\text{moléculas}) (L^{-2})$, las unidades reducidas son $P^* = PL^2\varepsilon^{-1}$ y

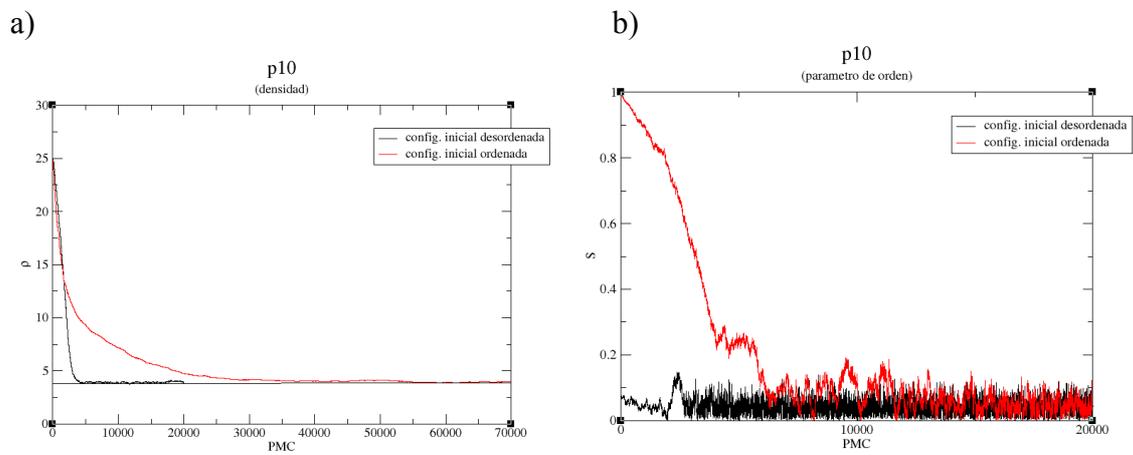


Figura 4.3 Para moléculas de $A = 0.4$ a una presión de 10 se muestra: a) la gráfica de la densidad vs. PMC. Como prácticamente no fluctúa, decimos que el sistema está equilibrado; b) gráfica del parámetro de orden vs. PMC. Como puede observarse, no importa si empezamos en una configuración ordenada o una desordenada, en el equilibrio los valores obtenidos son muy semejantes.

$\rho^* = \rho L^2$. Donde L es unidad de longitud y $\varepsilon = kT$ es unidad de energía. Las unidades reducidas resultan ser adimensionales, en nuestros datos omitimos el superíndice *.

Capítulo 5

Resultados

Como ya se ha mencionado, para el estudio de la transición de fase nemática-isótropa se empleó el ensamble NP cuyos resultados corresponden a un trabajo preliminar que contempla comparar dichos resultados con los que se obtengan a partir del ensamble de Gibbs. Ambos ensambles son equivalentes en el límite termodinámico y, debido a que trabajamos con un número limitado de moléculas, es de esperarse que los resultados obtenidos en ambos ensambles no coincidan a la perfección.

En cuanto al tiempo empleado en las simulaciones, es necesario aclarar que el cálculo del parámetro de orden esméctico requiere mayor tiempo de cómputo que el parámetro de orden nemático, de ahí que nuestro estudio se limitara a la transición de fase nemática-isótropa, aún cuando nuestro modelo parece ser capaz de generar la mesofase esméctica. Esto último basado en evidencia cualitativa al observar las configuraciones de manera gráfica.

En el ensamble NP se fija la presión, para una presión dada el código empleado calcula la densidad, cuyo valor fluctúa conforme avanzamos en los PMC. Según el valor de la presión, la gráfica de la densidad vs. PMC muestra una tendencia creciente o decreciente, con las fluctuaciones correspondientes del sistema. Esto se debe a las condiciones iniciales, por ejemplo si empezamos con una presión alta (y que en NPT se mantiene fija) y una densidad pequeña¹, es de esperarse que la densidad crezca hasta llegar al equilibrio. En el equilibrio la densidad fluctúa, pero su gráfica no muestra una tendencia creciente o decreciente, como lo ilustran las gráficas obtenidas y que más adelante se muestran. En otras palabras, buscamos los valores de presión y densidad necesarios para que nuestro modelo formara la mesofase nemática, partiendo de valores de presión o densidad tales que el sistema estuviera en la fase isótropa.

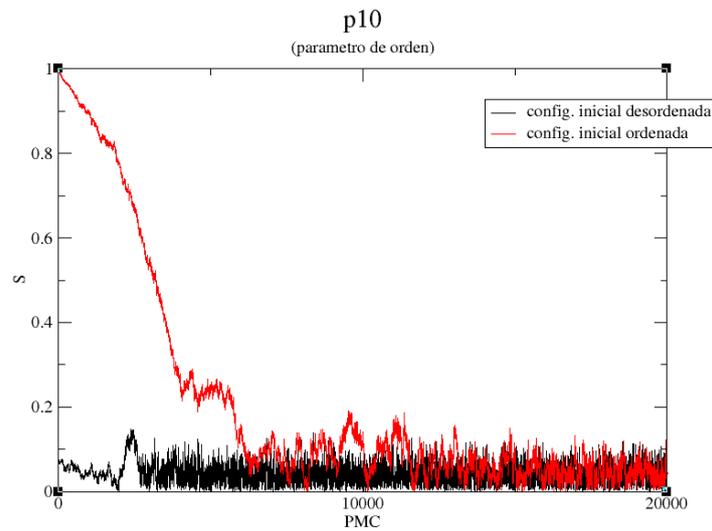
Se trabajó con dos tipos de moléculas, cuyos brazos menores fueron de longitud 0.2 y 0.4, respectivamente, y que a partir de ahora identificaremos como moléculas P2 y P4.

¹ Densidades del orden de 1 a 10 y presiones menores a 60 se consideran pequeñas en este caso.

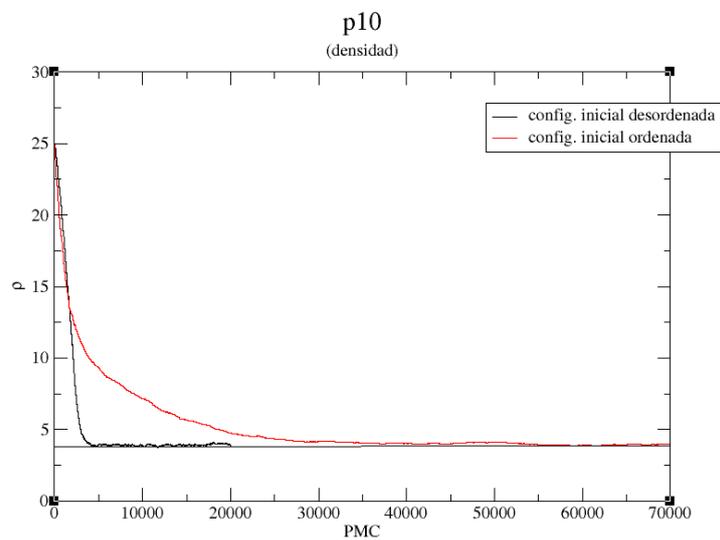
Resultados para moléculas P2 usando el ensamble NPT.

A continuación se presentan las configuraciones finales obtenidas para diferentes presiones (P), las gráficas de densidad vs. PMC y parámetro de orden nemático vs. PMC.

$P = 10$



Gráfica 5.1 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 10$.



Gráfica 5.2 Densidad vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 10$.

A continuación se presentan las configuraciones finales, que se obtuvieron a partir de una configuración inicial ordenada.

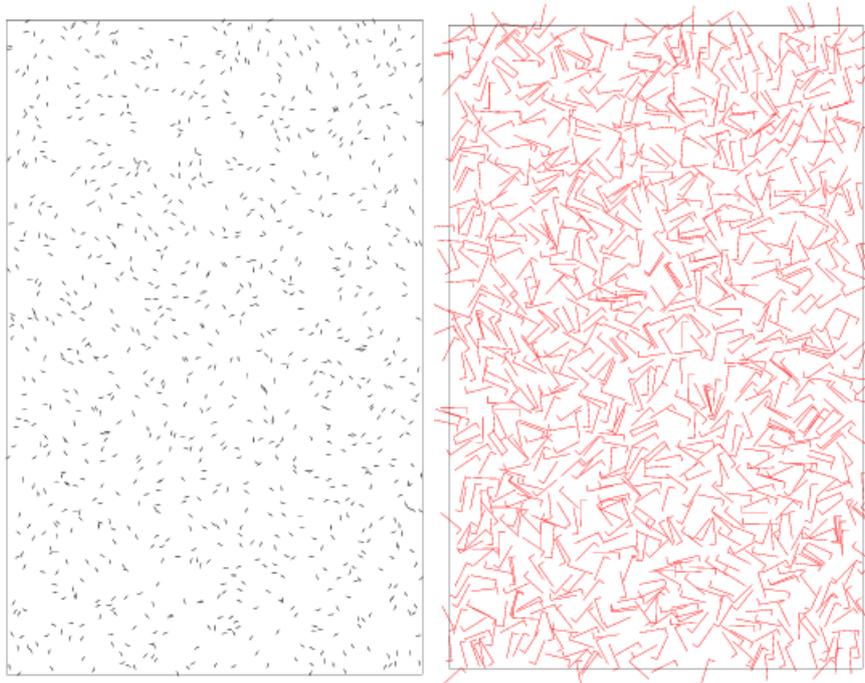
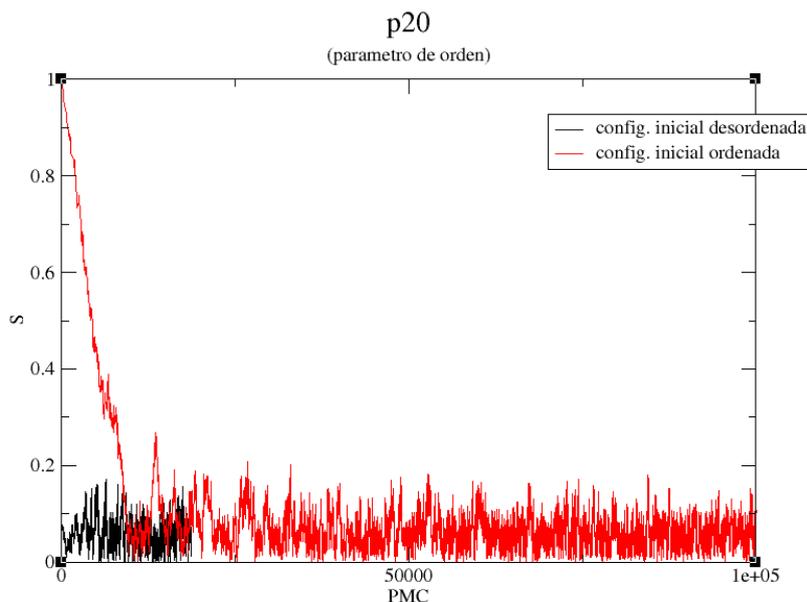


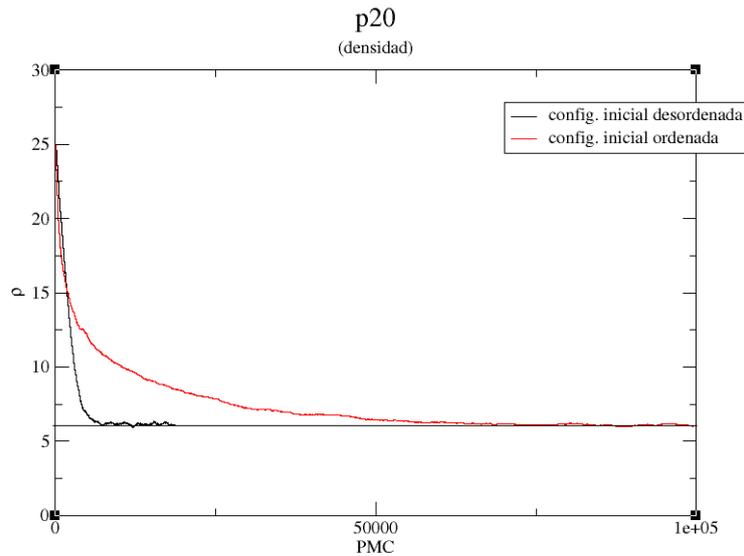
Figura 5.1 Representaciones gráficas de la configuración final para moléculas P2 a una presión $P = 10$. A la izquierda se muestra la configuración final donde aparece sólo una parte del cuerpo de las moléculas. A la derecha se muestra la configuración final.

Para la presión $P = 10$ el sistema se equilibra a una densidad $\rho = 5.27$, el parámetro de orden es de $S = 0.040$ por lo que el sistema puede considerarse en fase isotrópica; como puede observarse en la figura 5.1, que muestra la configuración final, donde las moléculas están orientadas azarosamente.

$P = 20$



Gráfica 5.3 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 20$.



Gráfica 5.4 Densidad vs. PMC. Moléculas P2 a P = 20.

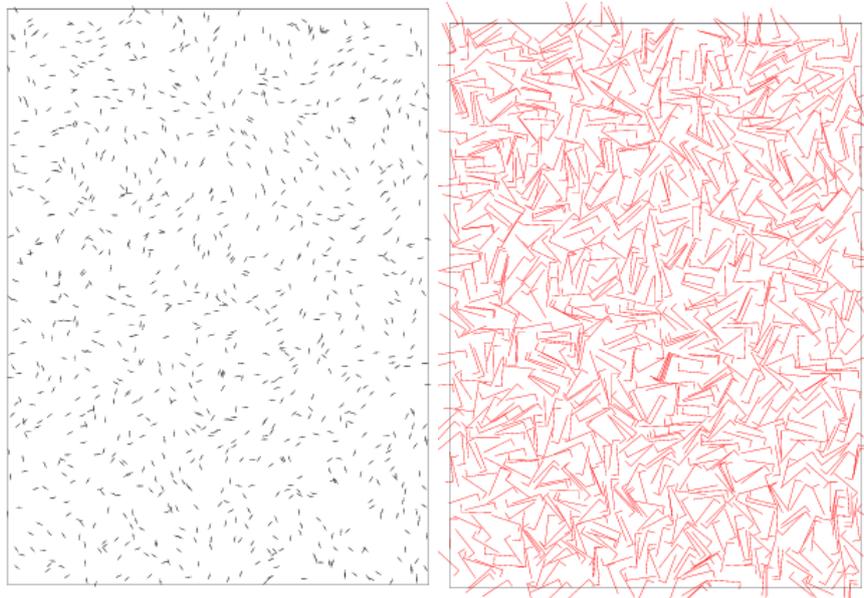
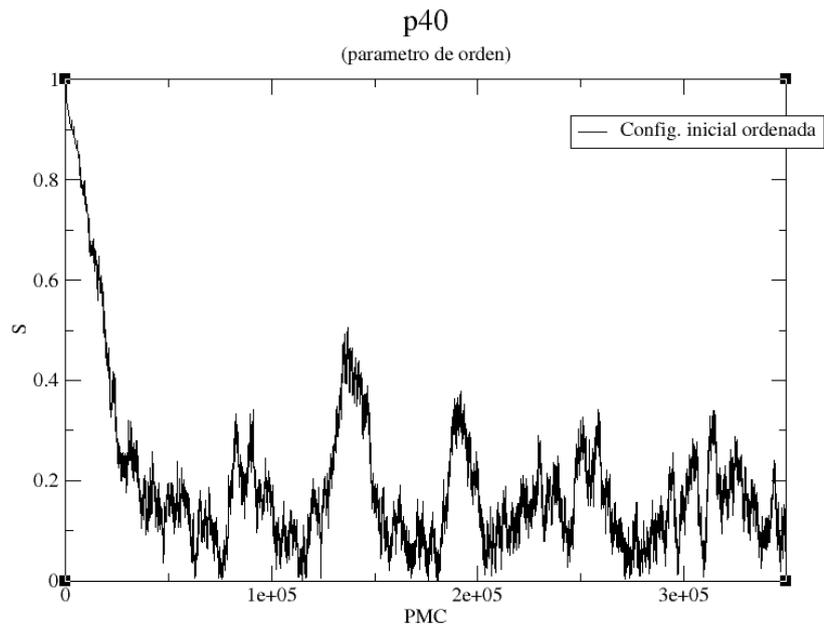


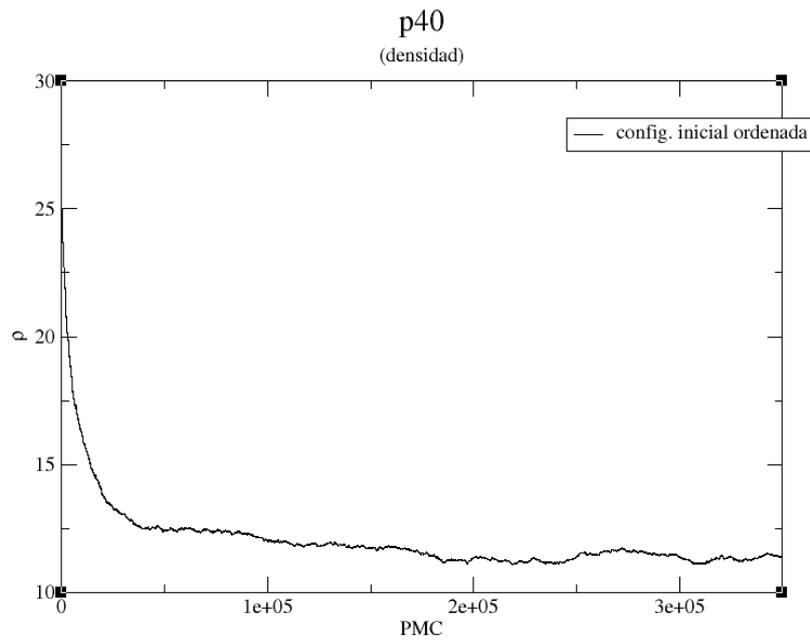
Figura 5.2 Representación gráfica de la configuración final para moléculas P2 a una presión P = 20. A la izquierda se muestra la configuración final donde aparece sólo una parte del cuerpo de las moléculas. A la derecha se muestra la configuración final con la configuración final.

Para la presión P = 20 la densidad se equilibra a una densidad ligeramente mayor ($\rho = 6.13$) que la obtenida para la presión P = 10, y el parámetro de orden nemático aumenta ligeramente ($S = 0.054$); no obstante, el sistema sigue en la fase isotrópica como puede apreciarse en la figura 5.2 que muestra la configuración final.

$P = 40$



Gráfica 5.5 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 40$.



Gráfica 5.6 Densidad vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 40$.

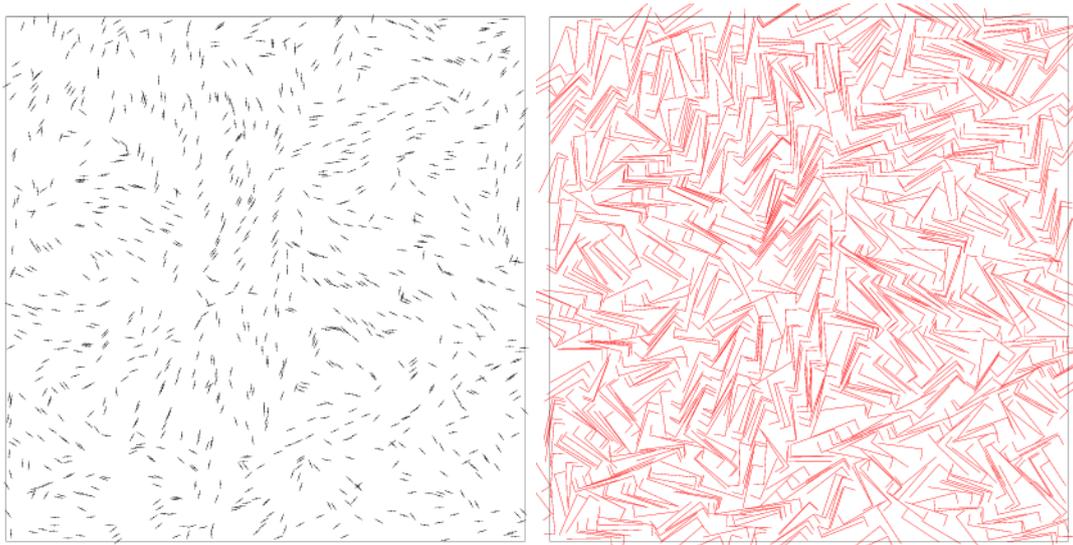
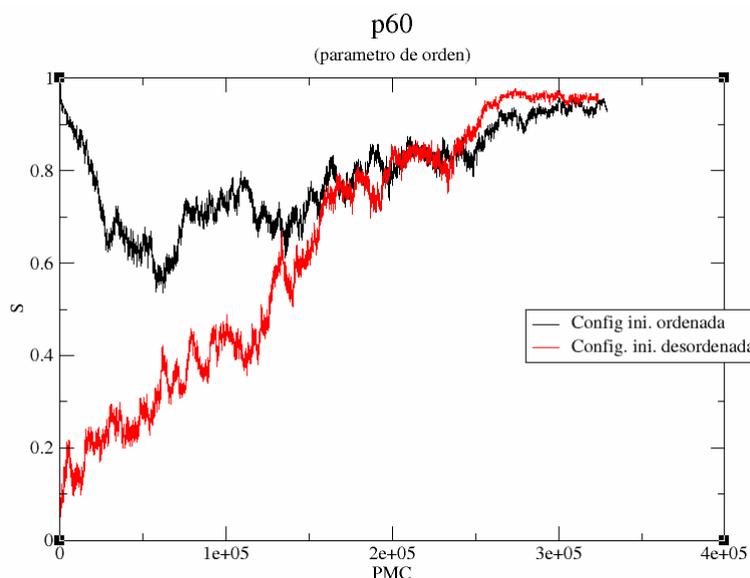


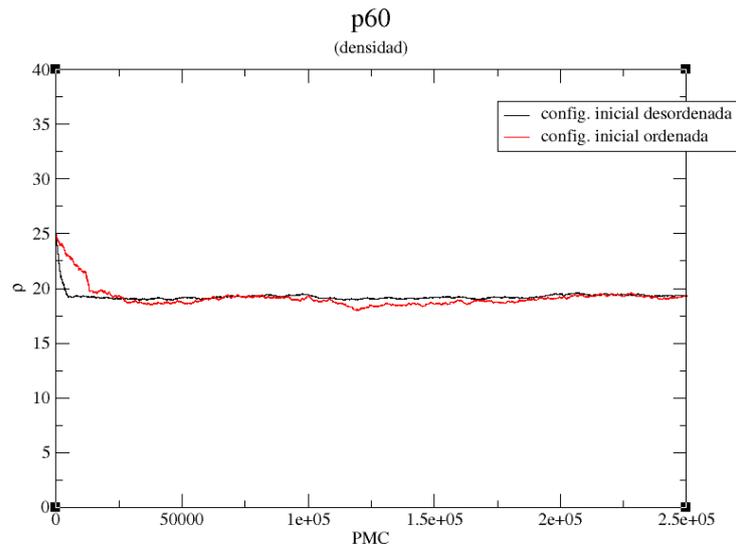
Figura 5.3 Representación gráfica de la configuración final para moléculas P2 a una presión $P = 40$. A la izquierda se muestra la configuración final donde aparece sólo una parte del cuerpo de las moléculas. A la derecha se muestra la con la configuración final.

A la presión $P = 40$, tanto el parámetro de orden nemático como la densidad han aumentado su valor, el sistema aún no puede considerarse en fase nemática como lo refleja el valor del parámetro de orden. Sin embargo, como muestra la configuración final (figura 5.3), existen ciertas correlaciones entre las moléculas. Vemos que las moléculas se empiezan a agrupar en determinadas regiones, el fluido ya no es totalmente isotrópico, más bien es un fluido correlacionado.

$P = 60$



Gráfica 5.7 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 60$.



Gráfica 5.8 Densidad vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 60$.

La siguiente figura muestra la configuración final cuando partimos de una configuración inicial ordenada.

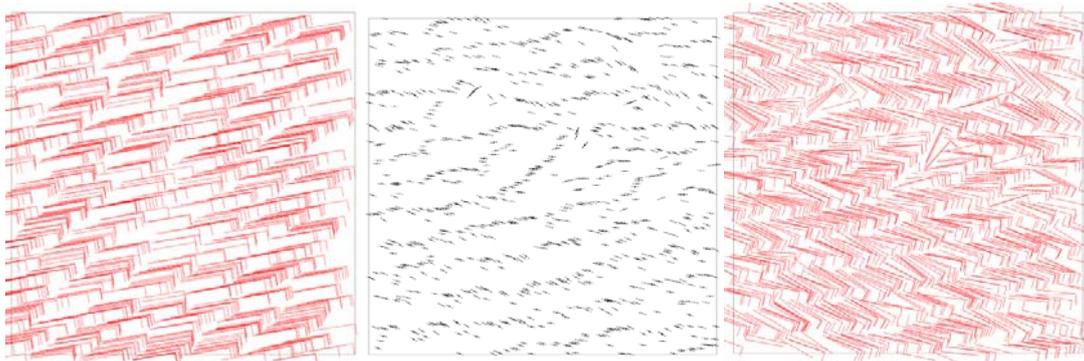


Figura 5.4 Representación gráfica de la configuración inicial (izquierda) y final (centro y derecha) de moléculas P2 a una presión de 60. Como puede apreciarse la configuración inicial parte en fase nemática perfecta.

La siguiente figura muestra la configuración final cuando partimos de una configuración inicial desordenada.

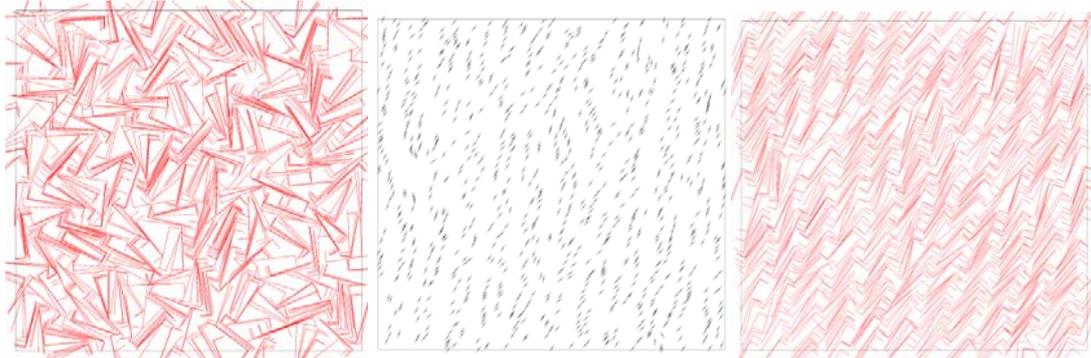


Figura 5.5 Representación gráfica de la configuración inicial y final de moléculas P2 a una presión de 60. Como puede apreciarse la configuración inicial en fase isotrópica.

Cuando llegamos a la presión $P = 60$, pasan cosas interesantes. En primer lugar hay que señalar que el sistema a esta presión fue al que le requirió más PMC para equilibrarse, como puede observarse de las gráficas 5.7 y 5.8. En segundo lugar, el valor del parámetro de orden nemático aumenta considerablemente lo que nos lleva a decir, junto con la primera observación, que la transición de fase ocurre alrededor de esta presión. En tercer lugar, observamos de la configuración final que las moléculas se encuentran agrupadas en líneas bien definidas, al parecer se ha formado la mesofase esméctica. Y por último, al comparar las figura 5.4 y 5.5 notamos que las configuraciones finales son estructuralmente distintas a pesar de que los parámetros usados para determinar el equilibrio son muy semejantes. Lo que queremos decir es lo siguiente: las configuraciones finales muestran que las moléculas se agruparon en regiones específicas y con una modulación espacial de la densidad, tal y como sucede en la mesofase esméctica; sin embargo, la forma de ensamblarse de las moléculas difiere según hayamos partido de una configuración ordenada o de una desordenada. Cuando partimos de una configuración desordenada las moléculas terminan por ensamblarse de tal manera que se asemejan al modelo molecular propuesto por R. Perusquía [1].

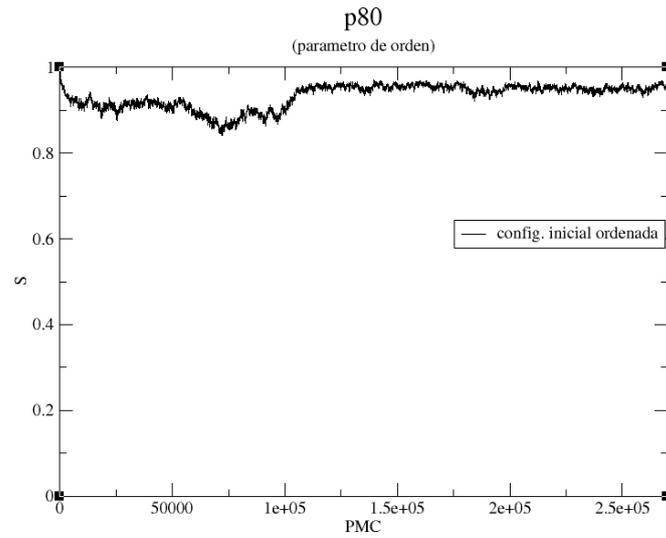
Los primeros dos puntos nos llevan a afirmar que una transición de fase ocurre alrededor de la presión $P = 60$, pues durante la transición de fase es cuando tenemos más fluctuaciones del sistema y es cuando el parámetro de orden crece más rápido.

En cuanto a decir que no tenemos fase nemática sino esméctica, se debe a lo que hemos observado de las figuras 5.4 y 5.5 que nos muestran las configuraciones finales², en donde notamos que hay orden posicional y orientacional de las moléculas. Este resultado nos lleva a plantearnos como objetivo próximo, el cuantificar nuestros resultados en base al cálculo del parámetro de orden esméctico, pues al parecer para las moléculas P2 lo que tenemos es la transición de fase isotrópica-esméctica.

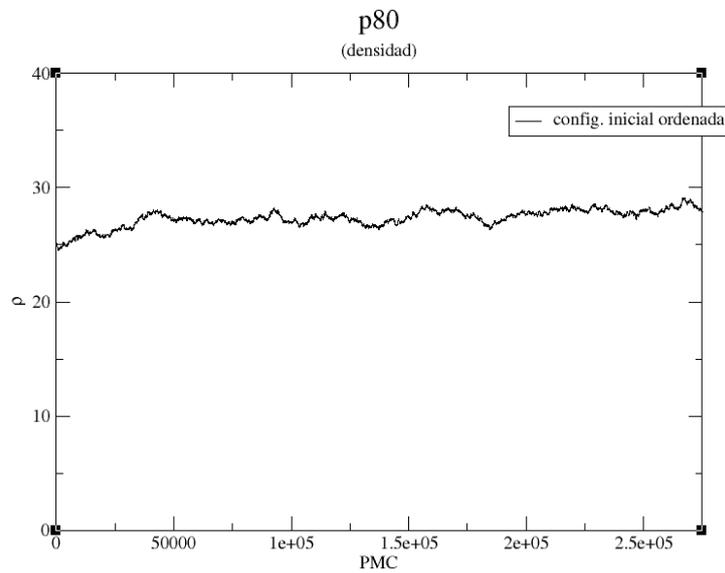
En lo que se refiere a las formas estructurales de las configuraciones finales, puede deberse a que nos encontramos en un punto de coexistencia de fases. Una en la que las moléculas se ensamblan asemejando “agujas dobladas” y otra en la cual las moléculas no se ensamblan.

² Es normal que el parámetro de orden nemático, que cuantifica el orden orientacional, sea alto, es decir, mayor a 0.5, en un sistema en mesofase esméctica en el cual hallamos orden posicional y orientacional.

$P = 80$



Gráfica 5.9 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 80$.



Gráfica 5.10 Densidad vs. PMC. Moléculas P2 a $P = 80$.

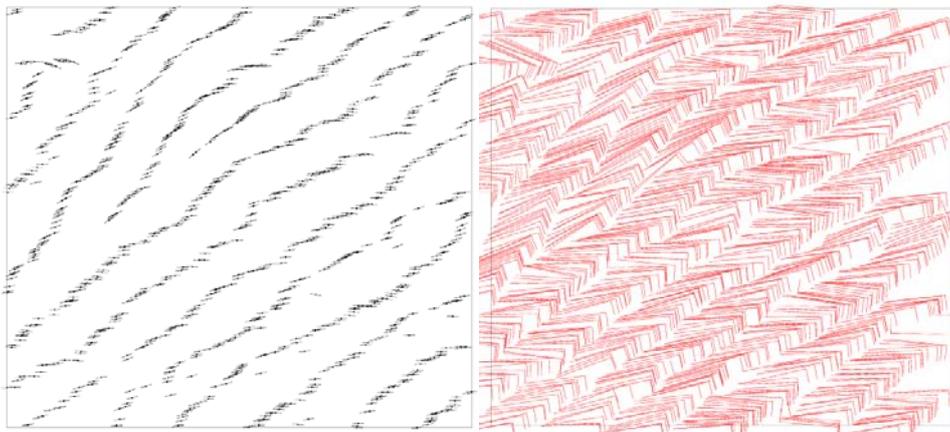


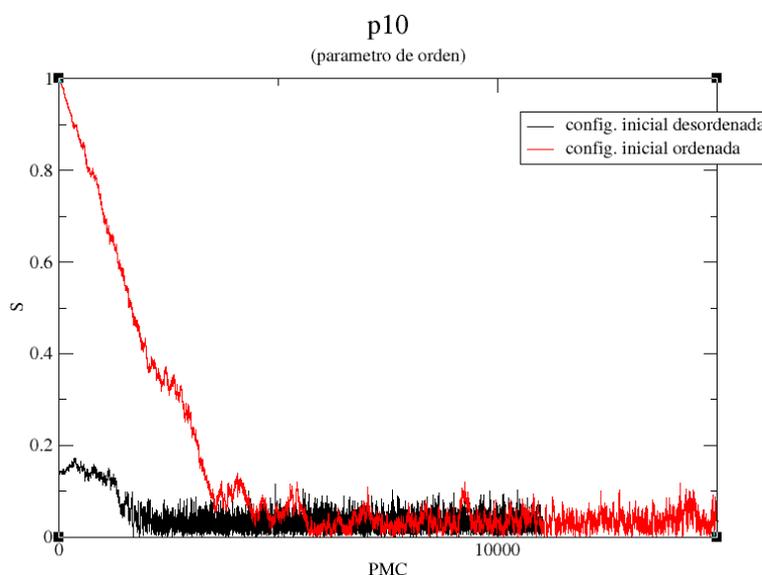
Figura 5.6 Representación gráfica de la configuración final de moléculas P2 a una presión de 80. Como puede apreciarse la mesofase a la que se llega es esméctica.

Por último para las presiones mayores a 60, las densidades siguen aumentando conforme aumenta la presión, el parámetro de orden nemático sigue creciendo (lentamente y sin llegar a 1) y las figura 5.6 de las configuraciones finales, muestran que nuestro sistema se encuentra en la mesofase esméctica.

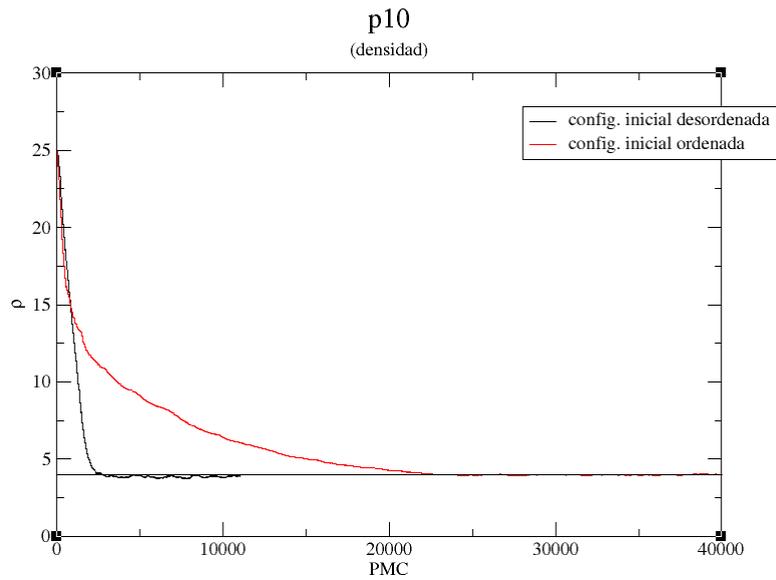
Resultados para moléculas P4 usando el ensamble NPT.

A continuación se presentan las configuraciones finales obtenidas para diferentes presiones (P), las gráficas de densidad vs. PMC y parámetro de orden nemático vs. PMC

$P = 10$



Gráfica 5.11 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 10$.



Gráfica 5.12 Densidad vs. PMC. Moléculas P4 a P = 10.

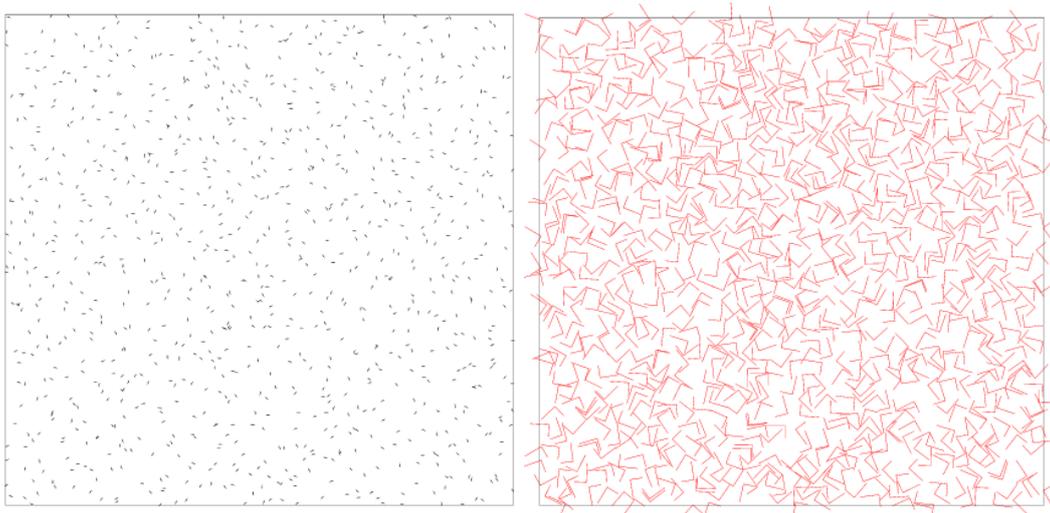
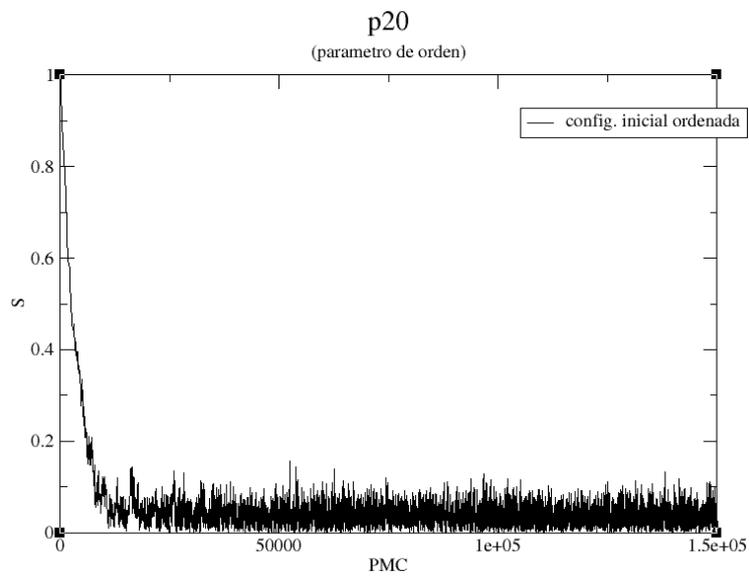


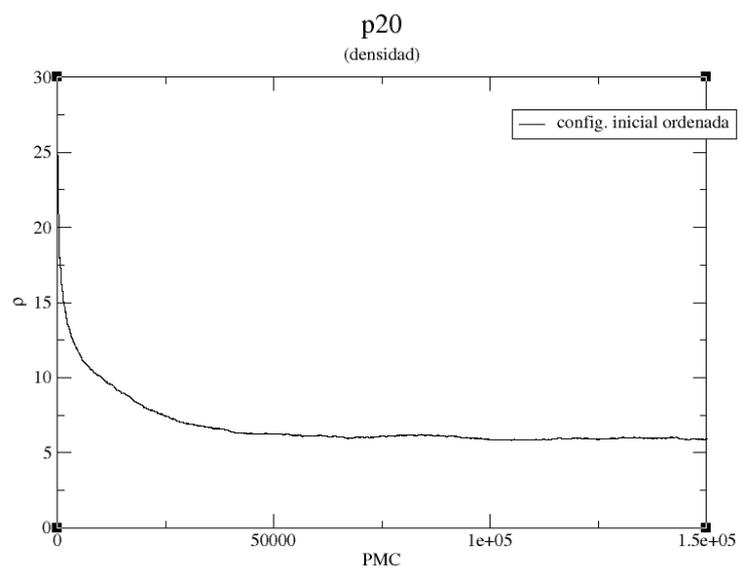
Figura 5.7 Representación gráfica de la configuración final de moléculas P4 a una presión de 10.

Análogamente a lo que se dijo para las moléculas P2, a esta presión ($P = 10$) nos encontramos en la fase isotrópica. La gráfica 5.12 nos dice que para la presión $P = 10$ corresponde una densidad alrededor de 5. Y la gráfica 5.11 nos dice que a esta presión el parámetro de orden es muy pequeño (alrededor de 0.05), lo que indica, junto con la figura 5.7, que nos encontramos en la fase isotrópica..

p20



Gráfica 5.13 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 20$.



Gráfica 5.14 Densidad vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 20$.

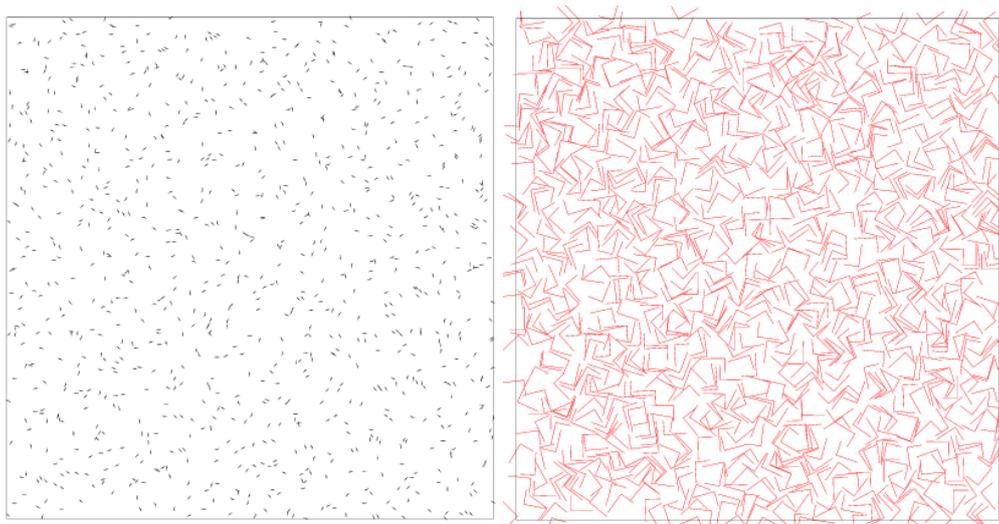
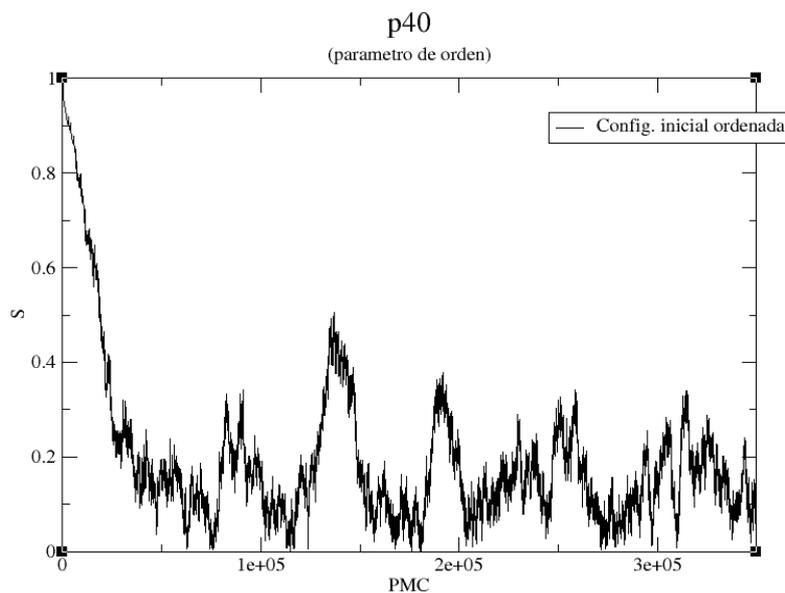


Figura 5.8 Representación gráfica de la configuración final de moléculas P4 a una presión de 20.

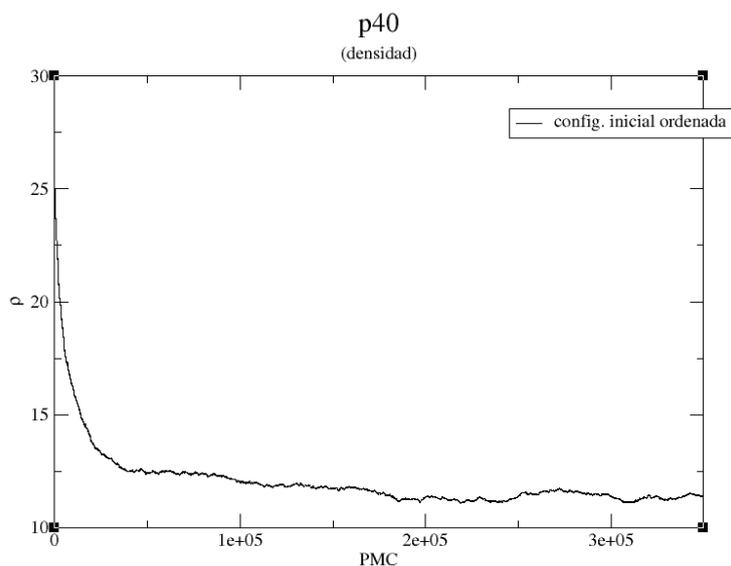
A esta presión ($P = 20$)³ corresponde una densidad de 5.2, el valor del parámetro de orden prácticamente no ha aumentado y, junto con la configuración final (figura 5.8), concluimos que estamos en la fase isotrópica.

p40



Gráfica 5.15 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 40$.

³ No contamos con los resultados que corresponden a una configuración inicial ordenada, debido a que no contábamos con suficiente tiempo de cómputo. Sin embargo, estos resultados se siguen procesando y entran dentro de las perspectivas a mediano plazo.



Gráfica 5.16 Densidad vs. PMC. Moléculas P4 a P = 40.

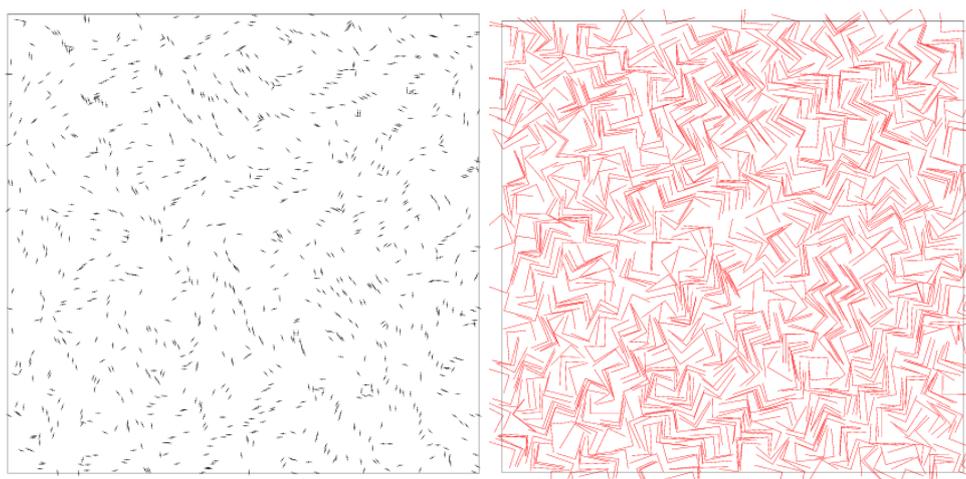
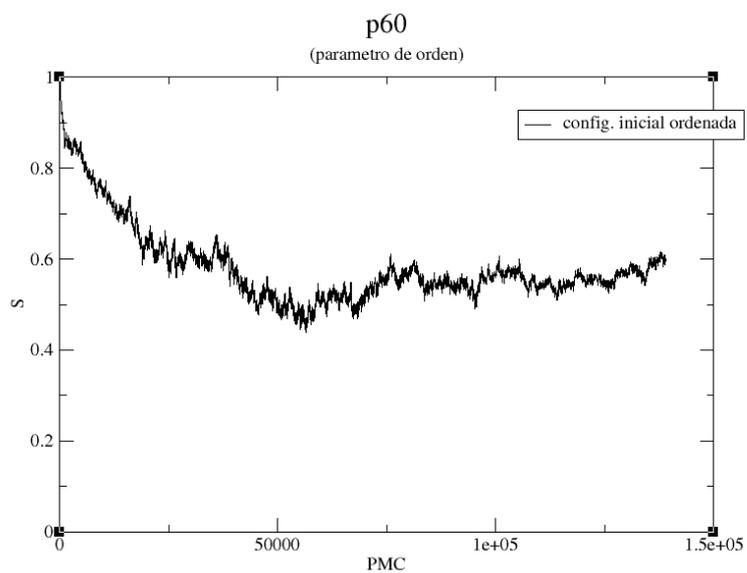


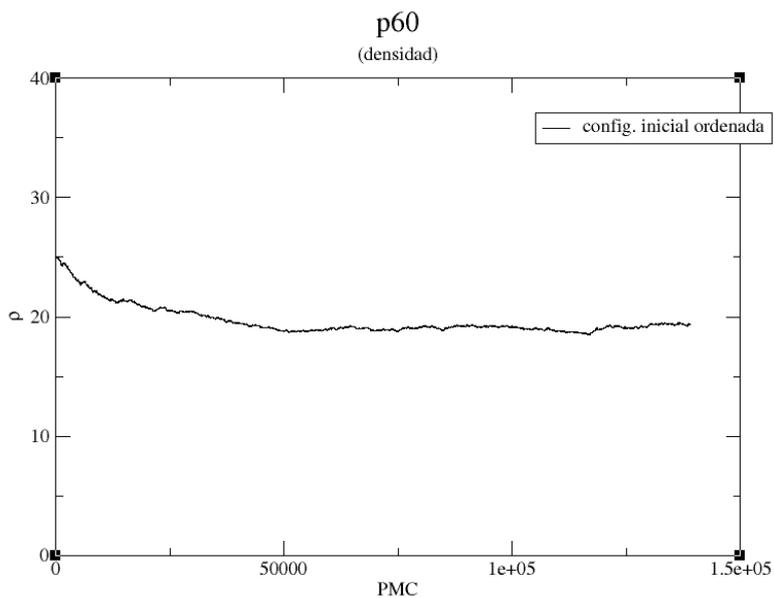
Figura 5.9 Representación gráfica de la configuración final de moléculas P4 a una presión de 40.

A esta presión el parámetro de orden fluctúa alrededor de 0.1 y la densidad ha aumentado alcanzando un valor promedio de 11.5. Aún nos encontramos en la fase isotrópica, el hecho de que tengamos un valor ligeramente mayor del parámetro de orden nemático, respecto a las otras presiones ($P = 10$ y $P = 20$), se debe a que hay ciertas correlaciones entre las moléculas. Al igual que las moléculas P2, las moléculas P4 presentan un fluido correlacionado a la presión $P = 40$.

p60



Gráfica 5.17 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 60$.



Gráfica 5.18 Densidad vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 60$.

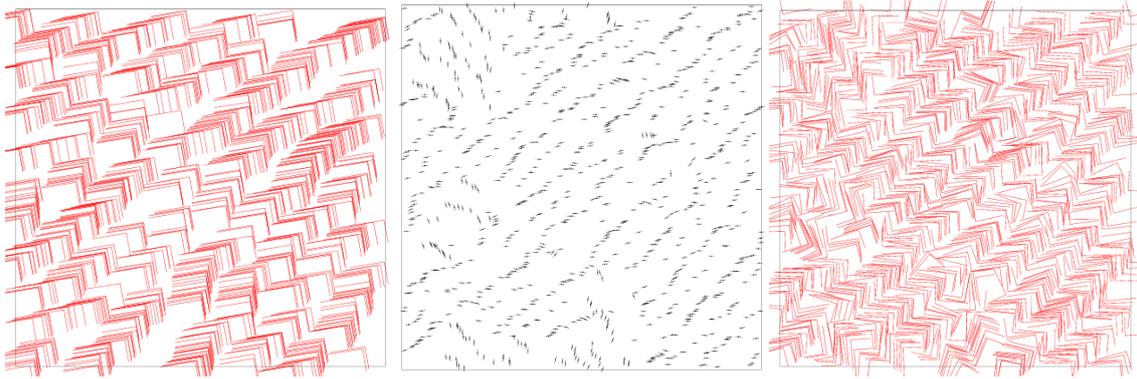
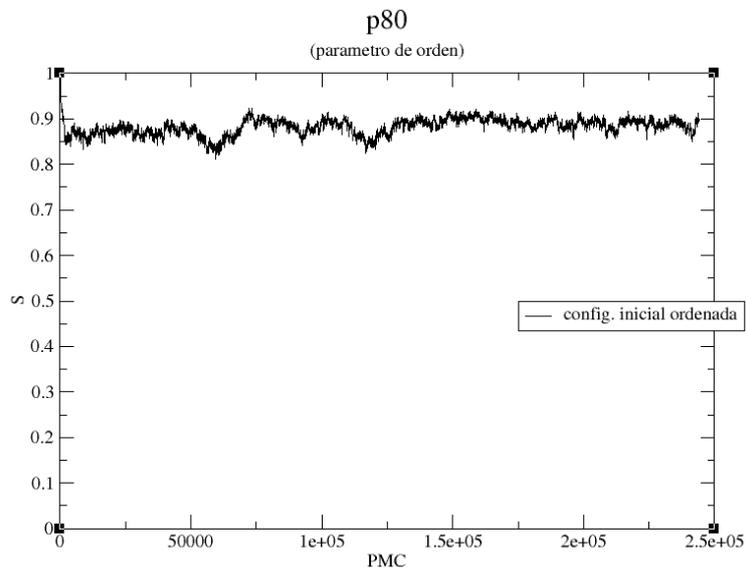


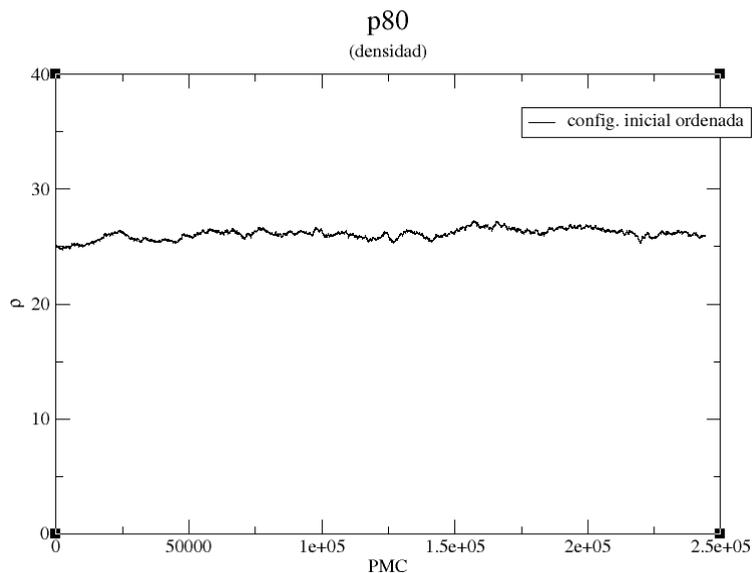
Figura 5.10 Representación gráfica de la configuración inicial y final de moléculas P4 a una presión de 60. Como puede apreciarse la configuración inicial está en fase nemática perfecta.

A la presión $P = 60$, encontramos el mismo comportamiento que el obtenido para las moléculas P2. Es decir, el sistema tardó más en equilibrarse, el parámetro de orden nemático aumento considerablemente en relación al obtenido con la presión anterior y el sistema parece empezar a formar la mesofase esméctica, pues las moléculas se encuentran agrupadas en líneas y regiones bien definidas.

p80



Gráfica 5.19 Parámetro de orden nemático vs. PMC. Moléculas P4 a $P = 80$.



Gráfica 5.20 Densidad vs. PMC. Moléculas P4 a P = 80.

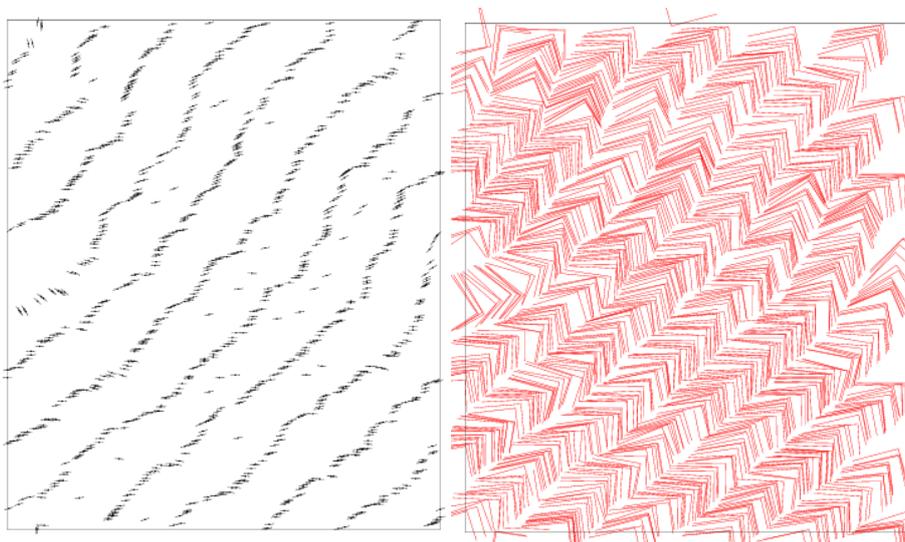


Figura 5.11 Representación gráfica de la configuración final de moléculas P4 a una presión de 80. Como puede apreciarse la mesofase final es esméctica.

A la presión 80, que corresponde a una densidad de 0.910, el parámetro de orden aumenta muy poco pero sin llegar a 1. Su valor indica que existe un gran orden orientacional, no obstante, la figura 5.11 muestra gráficamente que existe también un orden posicional. De lo anterior se infiere que, al igual que las moléculas P2, las moléculas P4 presentan la transición de fase isotropa-esméctica; ésta ocurre a una presión al rededor de 60 y a una densidad alrededor de 0.595.

Frenkel mostró que el modelo bidimensional de moléculas en forma de agujas rectas es capaz de formar la mesofase nemática y no la esméctica [7]. Lo anterior implica que si hacemos que el brazo de nuestro modelo tienda a cero (ó sea muy pequeño en comparación al cuerpo de la molécula), entonces sí podremos obtener la mesofase nemática. El modelo de agujas dobladas de Perusquía es capaz de formar ambas mesofases, además, estudios posteriores [2] encontraron las condiciones en las cuales se presenta la transición isotropa-nemática-esméctica, isotropa-nemática e isotropa-esméctica. Estos resultados muestran que tanto el tamaño de los brazos de sus agujas

como la densidad son factores clave para obtener cualesquiera de los tres transiciones arriba mencionadas. A continuación se muestra el diagrama obtenido por J. Saucedo y colaboradores [2], en donde se grafica densidad vs. Longitud del cuerpo de la aguja.

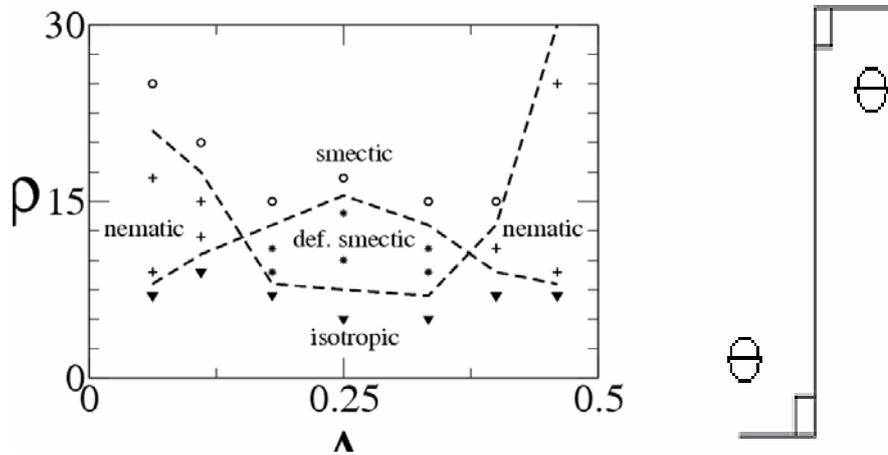


Figura 5.11 A la izquierda el diagrama de fase del modelo de agujas dobladas que muestra bajo qué condiciones estamos en una determinada fase. A la derecha el modelo molecular estudiado por Perusquía et al.

Con el objeto de comparar el comportamiento de los modelos de 'agujas dobladas' y el derivado de este llamado 'L's' con respecto a las mesofases de cristal líquido, se realizó el siguiente análisis. En general las fases líquido cristalinas son causadas por la anisotropía molecular. Para comparar la anisotropía de ambos modelos se consideró la razón, $r = \text{ancho}/\text{largo}$, de un rectángulo en donde una de las moléculas de ambos modelos se encuentra circunscrita. Cuando $r = 0$ la molécula es completamente anisotrópica y $r = 1$ es no anisotrópica. En el caso de las agujas dobladas esta razón $r = 2A / (1 - 2A)$, mientras que en caso de las L's $r = A / (1 - A)$.

En la siguiente tabla se muestra la comparación de la anisotropía de los modelos. Para relacionar esta propiedad con la formación de la fase nemática es necesario hacer referencia al diagrama de fases, Figura 5.11. Como puede verse de dicha figura, la fase nemática se manifiesta para los valores de brazo $A = 0.0625, 0.11, 0.40$ y 0.46 . El valor del brazo A para el cual se encuentra fase nemática y menor anisotropía corresponde a $A = 0.40$ y $r = 0.25$. Por otro lado, para el modelo de las L's se estudiaron $A = 0.2$ y 0.4 . Para el caso más elongado, $A = 0.2$, corresponde a $r = 0.25$; sin embargo, para este caso no se encontró evidencia de la fase nemática, a pesar de tener el mismo valor de r .

brazo A	$r_{\text{aguj}} = 2A/(1-2A)$	$r_{\text{L}} = A/(1-A)$
0.0625	0.1429	0.0667
0.1100	0.2821	0.1236
0.1800	0.5625	0.2195
0.2000	0.6667	0.2500
0.2500	1.0000	0.3333
0.3334	0.4997	0.5002
0.4000	0.2500	0.6667
0.4600	0.0870	0.8519

Esto indica que la anisotropía no es un factor conclusivo para la formación de la fase nemática.

Como ya hemos mencionado, si hacemos que uno el brazo de nuestro modelo sea muy pequeño en comparación al cuerpo, entonces el modelo podría ser capaz de formar la mesofase nemática. Con esto en mente y en base a los resultados que hemos obtenidos, cabría preguntarnos si es posible obtener un diagrama como el presentado arriba. De ser así, esperaríamos que los puntos donde coexisten las tres mesofases estuvieran muy pegados a los extremos (0 y 0.5).

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

El objetivo principal de esta tesis ha sido investigar acerca de las características líquido-cristalinas del modelo en cuestión, al que se le ha llamado modelo de las L's. Asimismo encontrar el efecto de la carencia de simetría molecular ante rotaciones de π radianes, alrededor de un eje perpendicular al plano de la molécula a través del centro de masa. En este sentido, se encontró que cuando se incremento la presión, las fases pasan de la isotrópica a una esméctica plegada, sin pasar aparentemente por una nemática. Es decir, la evidencia existente sugiere que las correlaciones orientacionales aparecen simultáneamente con las traslacionales. Dicho en otras palabras, no se encontró evidencia de regiones en donde exclusivamente solo existiera orden orientacional. Esto da lugar a que las moléculas se ensamblen formando capas en donde hay una determinada orientación y que además las capas sean curvas. Esto provee una corroboración del hecho que para la existencia de la fase nemática es necesaria la simetría para la cual $\hat{n} = -\hat{n}$, de Gennes [5]. Por otro lado, se sabe que en el caso en que el parámetro molecular $A=0$ existe la fase nemática, Frenkel et al. [7]. Respecto a esto, los resultados aquí encontrados plantean dos situaciones que requieren de mayor investigación. Una posibilidad sería que la fase nemática apareciera sólo en regiones lineales, i.e. de dimensión igual a uno, localizadas en $A=0$ y $A=1$. O bien que simplemente la extensión de la fase nemática sea muy pequeña, es decir, para $A \sim 0$ y $A \sim 1$.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el criterio usado para definir el equilibrio de nuestros resultados es que el promedio de las propiedades no presentara tendencias creciente o decreciente en función de la evolución de la simulación. En particular, se utilizaron el parámetro de orden nemático y la densidad. Una vez alcanzado este régimen, se verificó que los valores promedio de estas cantidades fueran independientes de las condiciones iniciales. Es decir, al iniciar la simulación de una configuración de tipo isotrópico y nemático, lo cual se hizo para la mayoría de los casos.

Las conclusiones se basan en la evidencia obtenida a partir del parámetro de orden nemático S , la densidad y la inspección visual de las configuraciones finales de las simulaciones. Se observó que para presiones $p < 60$, el promedio del parámetro de orden S , tanto en las moléculas P2 como P4, alcanza valores característicos de la fase isotrópica, i.e. no mayores a 0.2. Por otro lado, para presión $p = 60$ el parámetro S en las moléculas P2 alcanza valores cercanos a 0.9, mostrando un marcado orden orientacional, mientras que para las moléculas P4 se tiene un valor de S de alrededor de 0.6. Sin embargo, esto no es suficiente para asegurar que se trata de una fase nemática, debido a que se presentan además correlaciones espaciales. Esto es, las moléculas se ensamblan en capas mostrando un orden posicional. Lo importante para este valor de la presión es que, en el caso de las moléculas P4, estas capas no son rectas como ocurre en la fase esméctica estándar. Como puede verse en las figuras correspondientes las capas de moléculas P4 presentan defectos, que hacen que se asemeje a una esméctica plegada. A esta misma presión en las moléculas P2 tenemos que las configuraciones equilibradas

resultan ser estructuralmente diferentes según hallamos partido de una configuración ordenada o una desordenada. Cuando partimos de una configuración desordenada, en el equilibrio terminamos en una configuración en la cual se pierde parte de la simetría de nuestro modelo, las configuraciones finales tienen una gran similitud con aquellas correspondientes a las agujas dobladas, ver fig. 5.5. Es decir, parece que las moléculas se ensamblan dando lugar a agujas dobladas. Contrariamente, cuando partimos de una configuración ordenada, no se pierde dicha asimetría al llegar al equilibrio, en las configuraciones finales se puede observar que los cúmulos de moléculas mantienen el aspecto molecular de L. ver fig. 5.4. Este hecho puede tener varias explicaciones, por ejemplo, que no se haya alcanzado el equilibrio y que una de las estructuras evolucione para convertirse en la otra. Es decir, que una de estas sea metaestable. Otra posibilidad es que ambas estructuras sean igualmente plausibles es decir, coexistan. Este hecho está siendo investigado realizando una simulación a presión constante pero sumamente lenta, así como otras simulaciones en el ensamble de Gibbs, por lo que esto queda como perspectiva a mediano plazo. Las moléculas P4 parecen presentar un mismo comportamiento a esta presión ($P = 60$), sin embargo aún no se cuenta con las configuraciones finales para el caso en que se partió de una configuración desordenada

Para presiones $p > 60$, digamos $p = 80$, se observa que las capas tienden a ser rectas como en una fase esméctica estándar. Esto no se encuentra demostrado en esta tesis debido a que el cálculo del parámetro de orden esméctico resulta muy costoso y tardado.

Como se mencionó antes este trabajo es un estudio preliminar que está en proceso y por lo tanto ha planteado nuevas preguntas. Una de las más importantes es caracterizar la región llamada esméctica plegada. Lo encontrado en este modelo, es que la región en donde esta aparece es de una extensión mayor que en el caso del modelo de agujas dobladas ya que la anisotropía no es un factor exclusivo en la formación de mesofases. Este 'crecimiento' es a costa de la existencia de la fase nemática.

Apéndice A.

Cálculo del parámetro de orden nemático y esméctico en sistemas 3D

Para sistemas tridimensionales, el parámetro de orden nemático s , de una configuración del sistema, está dado por el promedio del segundo polinomio de Legendre, a saber:

$$s = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \quad \text{A.1}$$

donde θ es el ángulo formado por el director nemático y el eje de la molécula. Así, el parámetro de orden del sistema, S , está dado por el promedio estadístico de los parámetros de orden de cada configuración del sistema, a saber:

$$S = \langle s_i \rangle \quad \text{A.2}$$

El valor de S depende del tipo de distribución de probabilidad. Por ejemplo, en el ensamble canónico, tenemos que para un número, M , de configuraciones posibles del sistema

$$S = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M s_i \quad \text{A.3}$$

A continuación veremos que el parámetro de orden s , así definido, se reduce a cero cuando estamos en la fase isótropa y es uno en la fase cristalina.

Por simplicidad, consideraremos un sistema con una infinidad de moléculas; supondremos, además, que la dirección del eje de la molécula es indistinguible ante rotaciones de 180° .

En estas condiciones podemos describir a s como

$$s = \frac{3}{2} \int \cos^2 \theta r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi - \frac{1}{2} \int r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \text{A.4}$$

En primer lugar, obtendremos el parámetro de orden s para la fase isótropa. En esta fase las moléculas están orientadas azarosamente y, además, dado que tenemos una infinidad de ellas, podemos inferir que tenemos moléculas orientadas en todas las direcciones posibles. Por lo tanto la ecuación anterior queda como

$$s = \frac{3}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi - \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad \text{A.5}$$

Como era de esperarse, el parámetro s es cero en la fase totalmente isótropa. Ahora pasemos a la fase cristalina, en ésta fase las moléculas están perfectamente ordenadas y orientadas hacia una dirección específica que coincide con el director, lo que implica que $\theta = 0$, y por lo tanto $S = 1$.

Por último, $\cos^2\theta$ es una función acotada entre 0 y 1, claramente s también está acotada entre 0 y 1. Como hemos visto el valor 0 corresponde a la fase isotrópica y 1 a la fase cristalina. Pasemos ahora a calcular el parámetro de orden esméctico Λ_{sm} para una configuración del sistema considerado. El parámetro de orden esméctico está dado por

$$\Lambda_{sm} = \frac{1}{N} \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N \cos \frac{2\pi}{\lambda_{sm}} \cdot z_j\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N \text{sen} \frac{2\pi}{\lambda_{sm}} \cdot z_j\right)^2}, \quad \text{A.6}$$

donde N es el número de moléculas del sistema, λ_{sm} es la periodicidad de las capas esmécticas, z_j es la coordenada del centro de masa de la j -ésima molécula, y z es paralela al director y, por lo tanto, perpendicular a las capas. Nuevamente tomando el caso límite con $N \rightarrow \infty$, las sumatorias pasan a ser integrales. Así para el caso isotrópico tenemos las integrales de senos y cosenos en intervalos cerrados, esto arroja una suma de ceros y, por lo tanto, en esta fase el parámetro esméctico es cero. En la fase cristalina tenemos una periodicidad de las capas en múltiplos de λ_{sm} , lo que implica que el término que la función seno es siempre cero. Por el contrario, la función coseno es siempre 1 y la sumatoria da como resultado N^2 y, por lo tanto. El parámetro Λ_{sm} es igual a 1.

Apéndice B.

Ensamble de Gibbs

Anthassios Z. Panagiotopoulos propuso en 1987 una metodología en la que, mediante simulaciones tipo Monte Carlo, se pueden determinar las propiedades de fases en coexistencia de compuestos puros y mezclas sin necesidad de determinar el potencial químico [12]. A este método le llamó “Ensamble de Gibbs”.

Consideremos un sistema bajo condiciones NVT (el volumen y el número total de moléculas del sistema son constantes y el sistema se encuentra en un baño térmico) y compuesto por dos regiones, generalmente de densidades y composiciones diferentes, llamémoslas región I y II, y que se encuentran en equilibrio termodinámico. La figura B.1 representa el sistema, la superficie que separa las regiones I y II no tiene significado físico, por lo que no es una interfase.

El método considera tres tipos de perturbaciones. En primer lugar se tienen desplazamientos azarosos de las moléculas tanto en la región I como en la II, sin cambiar el volumen o el número de las moléculas en cada región. El criterio para la aceptación o el rechazo de la nueva configuración es el siguiente:

a) Se calcula la diferencia en la energía configuracional

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} \quad \text{B.1}$$

b) La nueva configuración es aceptada con la probabilidad dada por:

$$\wp = \min(1, \exp[-\Delta E_{\min} / kT]) \quad \text{B.2}$$

El segundo tipo de perturbación a considerar son cambios en el volumen de las regiones, estos cambios se hacen de tal forma que el volumen total del sistema se mantenga constante. Si ΔE^I y ΔE^{II} son los cambios en la energía configuracional resultantes en ambas regiones debido a esta perturbación, el trabajo reversible total requerido para llevar a cabo este cambio es

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I kT \ln\left(\frac{V^I + \Delta V}{V^I}\right) - N^{II} kT \ln\left(\frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}}\right) \quad \text{B.3}$$

Los últimos dos términos de la ecuación B.3 resultan de la contribución del gas ideal al cambio de la entropía del sistema. Debido a que ambas regiones se mantienen a temperatura constante, el baño térmico suministra al sistema una cantidad de calor igual a $-T\Delta S^{IG}$ (donde IG denota la contribución del gas ideal). Ya que el sistema está bajo condiciones NVT, entonces la probabilidad de aceptar la nueva configuración, con esta nueva perturbación sigue siendo la ecuación B.2.

La última perturbación consiste en mover una molécula de la región II a la región I (o viceversa). Se toma una molécula elegida al azar de la región II y es colocada en un lugar elegido al azar de la región I. Ahora el cambio de la energía está dado por

$$\Delta E_{\min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I kT \ln\left(\frac{N^I + 1}{N^I}\right) - N^{II} kT \ln\left(\frac{N^{II} - 1}{N^{II}}\right) + kT \ln\left(\frac{V^{II}}{N^{II} - 1}\right) - kT \ln\left(\frac{V^I}{N^I + 1}\right) \quad \text{B.4}$$

El criterio de aceptación sigue siendo la ecuación B.2. En esencia el método propuesto hace que ambas regiones estén en equilibrio termodinámico y obedezcan las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} P^I &= P^{II}, \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II}, \quad \text{para todas las especies}, \\ T^I &= T^{II} \end{aligned} \quad \text{B.5}$$

donde P es la presión, T la temperatura y μ_i es el potencial químico de las especies i .

La ecuación B.5 representa las condiciones necesarias y suficientes para el equilibrio entre las regiones I y II, tal y como las dedujo Gibbs y de ahí el nombre del método. La siguiente figura ilustra al sistema y los tipos de perturbaciones a los cuales fue sometido.

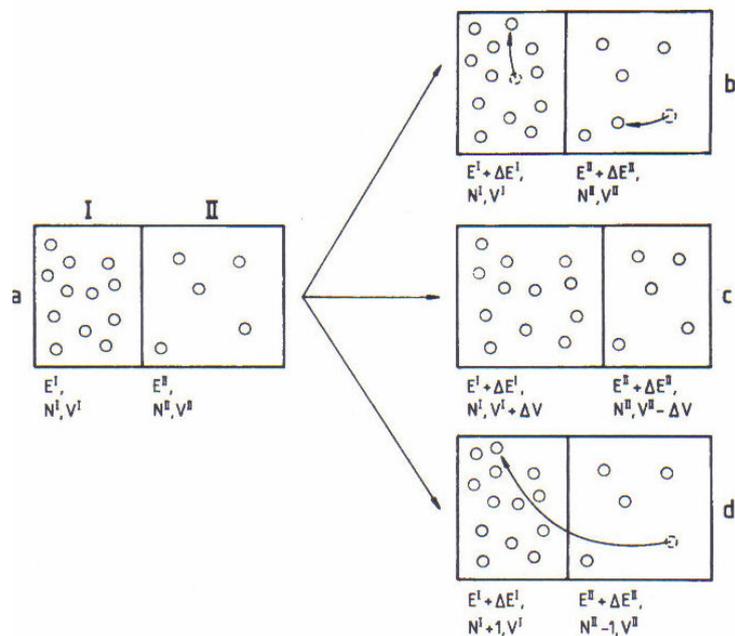


Figura B.1 Ilustración de los pasos seguidos en este método.

Bibliografía

- [1] Perusquía R., Peón J. y Quintana J. *Physica A*, 345, 130-142 (2005).
- [2] Saucedo Z. Jimena. “Aspectos líquido-cristalinos del modelo de agujas dobladas”. Tesis de licenciatura en química. UNAM. México, 2005.
- [3] Stegemeyer H. “Liquid crystals”. (Steinkopff, Darmstadt, 1994).
- [4] Cowling S. J., Hall A. W. y Goodby J. W. Effect of terminal functional group size on ferroelectric and antiferroelectric properties of liquid crystals. *Liquid Crystals* 32, 483-1498 (2005).
- [5] De Gennes P. G. “The physics of liquid crystals”. (Oxford University Press, Oxford, (1974).
- [6] Luckhurst G. R. y Gray G. W. “The molecular physics of liquid crystals”. (Academic Press, London, 1979).
- [7] Frenkel D. y Eppenga R. Evidence for algebraic orientational in a two-dimensional hard-core nematic. *Phys. Rev. A*, 31, 1776-1786 (1985).
- [8] Gramsbergen E. F., Longa L. y De Jeu W. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition. *Phys. Rep.* 135 (4), 195-257 (1986)
- [9] Polson J. M. y Frenkel D. First-order nematic-smectic phase transition for hard spherocylinders in the limit of infinite ratio. *Phys. Rev. E* 56 (6), R6260 (1997)
- [10] Onsager A. L. The effect of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. New York Academic Science* 51, 627 (1949)
- [11] Cuesta R. J. Antonio. “Transición Orientacional en Modelos de Cristales Líquidos”. Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 1992.
- [12] Panagiotopoulos A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61, 813-826 (1987).
- [13] Collings P. J. “Liquid crystals” (Adam Hilger, 1990)
- [14] Gould H. y Tobochnik J. “An introduction to computer Simulation Methods” (Addison-Wesley, 1996).
- [15] García-Colín L. “Introducción a la Física Estadística” (El Colegio Nacional. México, 2005)

- [16] Callen H. "Thermodynamics and an introduction to thermostat" (John Wiley & Sons. EE. UU, 1960)
- [17] Henderson P. y Imrie C. T. Liquid crystal tetramers: influence of molecular shape on liquid crystal behavior. *Liquid Crystals* 32, 1531–1541 (2005).
- [18] Mills S. J. y Cleaver D. J. Gibbs ensemble simulation of nematic-isotropic coexistence in a liquid crystal mixture. *Mol. Phys.* 98, 18 (2000).