



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE ISÓTROPANEMÁTICA EN UN MODELO MOLECULAR BIDIMENSIONAL: LA TEORÍA DE ONSAGER Y EL MÉTODO DE MONTE CARLO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

PRESENTA:

JOSÉ ADRIÁN MARTÍNEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS: DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

COMITÉ TUTORAL: DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA
DR. FRANCOIS LEYVRAZ WALTZ



posgrado en ciencias físicas
unam

MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por todo el apoyo, los buenos consejos y el tiempo empleado para mi formación.

A mis sinodales los doctores Denis Boyer, Iván Santamaría, Adrián Reyes y Patricia Goldstein, quienes revisaron, corrigieron y mejoraron mi trabajo de tesis.

A mis compañeros Julio Armas y Fidelmar Lechuga, del departamento de fisicoquímica del Instituto de Química de la UNAM, por sus comentarios y sugerencias.

A CONACYT por la ayuda financiera, y al proyecto FENOMECC por el tiempo de cómputo.

También quiero agradecer a mis padres José Luis Martínez y Martha Rocío González por su apoyo incondicional.

A mi querida Jessi y al bebé que está por llegar.

ÍNDICE

Introducción

Objetivos

1 Cristales líquidos

1.1 Los cristales líquidos

1.2 Mesofases

1.2.1 Mesofase nemática

1.2.2 Mesofase esméctica

1.2.3 Otros tipos de mesofases

1.3 Parámetro de orden

1.3.1 Parámetro de orden nemático

1.3.2 Parámetro de orden esméctico

1.4 Moléculas banana

1.4.1 Mesofases polares

1.5 Algunas aplicaciones

2 El modelo de L's

2.1 Modelos moleculares bidimensionales

2.2 El modelo de "Agujas Dobladas"

2.2.1 Diagrama de mesofases

2.3 El modelo de L's

2.3.1 Resultados previos

3 Transición de fase isotrópica-nemática

3.1 Método de Monte Carlo-Metropolis

3.1.1 El algoritmo de Metropolis

3.1.2 Algoritmo de Monte Carlo-Metropolis en el ensamble NPT

3.1.3 Algunos aspectos sobre simulaciones

3.1.4 Criterios de equilibrio

3.2 Teoría de Onsager

3.2.1 El método de Onsager

3.2.2 Algunas observaciones acerca del método empleado

4 Resultados

4.1 Método de Monte Carlo-Metropolis

4.1.1 Diagrama de mesofases

4.1.2 L 's vs Agujas Dobradas

4.2 Método de Onsager

4.2.1 El área excluida y la agrupación más favorable

4.2.1 La transición IN en moléculas tipo banana

4.3 Discusión

Apéndice

Conclusiones

Bibliografía

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo es el resultado de un análisis acerca de la transición de fase isotropa-nemática de un modelo de molécula bidimensional desde el punto de vista de dos métodos: el método de Monte Carlo-Metropolis y la teoría de Onsager.

El modelo molecular estudiado consiste de moléculas infinitamente delgadas, bisegmentadas en forma de L's y que interactúan entre sí mediante un potencial infinitamente duro. Este modelo, además de ser anisótropo, es geoméricamente polar y capaz de formar mesofases de cristal líquido, como lo refleja un primer estudio que realicé durante mi tesis de licenciatura [1]. Además, al variar adecuadamente los parámetros moleculares, obtenemos un caso particular de moléculas banana, las cuáles han sido estudiadas ampliamente debido a sus características quirales, ferroeléctricas y a que forman mesofases polares [2], [3]. El ensamble elegido es el isobárico y para las simulaciones Monte Carlo-Metropolis se emplearon mil moléculas.

La teoría de Onsager se aplicó sólo al caso particular de moléculas banana, sin embargo, se esboza en términos generales. Los resultados reflejan que con ambos métodos se obtienen prácticamente los mismos parámetros bajo los cuáles ocurre la transición isotropa-nemática en el modelo molecular propuesto. Además, la teoría de Onsager predice, en términos del área excluida, cómo se van a ensamblar las moléculas a fin de obtener la configuración más favorable, y las simulaciones lo confirman, tal y como puede apreciarse en las imágenes de las configuraciones finales que se muestran en el último capítulo.

A lo largo de este trabajo se hace referencia al modelo de “Agujas Dobladas” (moléculas en forma de zig-zag), debido a que las L's se ensamblan de tal modo que asemejan esta

estructura molecular. En este trabajo se comparan los diagramas de mesofases de ambos modelos (agujas dobladas y L's) que, a pesar de tener diferencias sustanciales, forman las mismas mesofases.

OBJETIVOS

En este trabajo de tesis se investiga el efecto de las características estructurales de un modelo molecular polar en la formación de mesofases de cristal líquido. De manera que los objetivos principales son determinar mediante simulaciones Monte Carlo parámetros bajo las cuales el sistema de estas moléculas se encuentra en una mesofase específica (ya sea polar o no polar), y estudiar la transición de fase isotrópica-nemática.

El modelo molecular propuesto es no quiral salvo el caso en que el brazo y el cuerpo molecular tienen la misma dimensión. Este caso proporciona un modelo de molécula banana y la transición isotrópica-nemática de un sistema de estas moléculas se estudia tanto con el método mencionado como con la teoría de Onsager. Así, otro objetivo es justificar las aproximaciones hechas en la teoría de Onsager mediante una comparación con los resultados obtenidos vía el método de Monte Carlo.

CAPÍTULO 1

Cristales líquidos

Este capítulo marca el inicio del presente trabajo y trata de fases de la materia que son formadas por sustancias conocidas como “cristales líquidos”. Lo anterior se debe a que los conceptos básicos, definiciones y nomenclaturas que se emplean a lo largo del texto están ligados a este fenómeno.

De modo que se comienza con una explicación acerca de qué son los cristales líquidos y cómo son las moléculas que forman las fases ligadas a estas sustancias. Posteriormente, se hace una distinción entre diferentes tipos de fases líquido-cristalinas y se aborda la manera como las transiciones de fase pueden ser identificadas mediante cantidades conocidas como “parámetros de orden”. Se enfatiza el caso bidimensional y se dedica un apartado a las moléculas “banana”.

Por otro lado, los cristales-líquidos tienen propiedades físicas que han sido de gran interés para la industria y la tecnología, como puede apreciarse en la variedad de aplicaciones que tienen [17], algunas de las cuales se mencionan al final del capítulo.

1.1 Los cristales líquidos

En la naturaleza existen sustancias capaces de formar fases con propiedades líquidas y cristalinas, estas sustancias son comúnmente llamadas “cristales líquidos”.

Las moléculas que constituyen las sustancias mencionadas tienen la característica de ser muy anisótropas y suficientemente rígidas para conservar su geometría. Algunos ejemplos de estas moléculas son los ácidos nucleicos, los carbohidratos y los polipéptidos. Moléculas cuya geometría asemeje a una esfera o a un elipsoide de baja excentricidad, por poner algunos ejemplos, no son capaces de formar fases de cristales líquidos.

Debido a que estas fases están entre la isotrópica y la cristalina, se llaman mesofases y se distinguen en la manera como se agrupan las moléculas. Las mesofases que una sustancia puede presentar dependen de la anisotropía de las moléculas que la constituyen, de la dimensión del sistema y del potencial intermolecular.

Las moléculas de cristal líquido pueden clasificarse de acuerdo a su geometría en calamíticas, discóticas y banana [17].

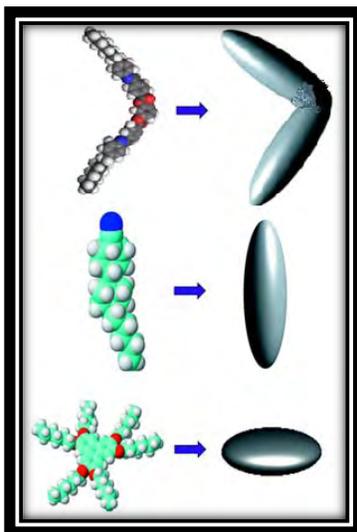


Ilustración 1.1 Moléculas de cristal líquido. De abajo hacia arriba: discóticas, calamíticas y banana.

A su vez, de acuerdo a las propiedades físicas y químicas de estas moléculas, los cristales líquidos pueden clasificarse como cristales líquidos liotrópicos y termotrópicos.

Los cristales líquidos termotrópicos son sustancias en las cuales la manera más fácil de inducir una transición de fase es variar la temperatura. Un ejemplo de este comportamiento lo presenta la 4-4 axoxyanisole.

Los cristales líquidos liotrópicos son mezclas en las que la manera más fácil de inducir una transición de fase es variar la concentración de una de las especies, como ejemplo se tiene la mezcla de alkali n-alkanoates y agua.

Existen cristales líquidos con características liotrópicas y termotrópicas. Estos consisten de moléculas que se componen de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica y se conocen como cristales líquidos amfifílicos. Los fosfolípidos son cristales líquidos de este tipo [19].

1.2 Mesofases

Una característica común a todos los cristales líquidos es que las moléculas que los conforman exhiben algún tipo de orden: orientacional o bien orientacional y posicional.

Las mesofases están caracterizadas por el tipo de orden presente en las moléculas. Entre las mesofases más estudiadas se encuentran la némática y la esméctica, que son las que se describen a continuación.

1.2.1 Mesofase némática

En la mesofase némática las moléculas del sistema presentan, en conjunto, un orden orientacional preferencial denotado por un vector unitario \hat{n} que se conoce como director némático. Por otro lado, las moléculas pueden desplazarse con relativa facilidad en cualquier dirección, por lo que no existe orden posicional.

Es importante resaltar que aunque los ejes moleculares tienden a orientarse en la dirección dada por el director (ilustración 1.2), las moléculas pueden desplazarse en cualquier dirección.

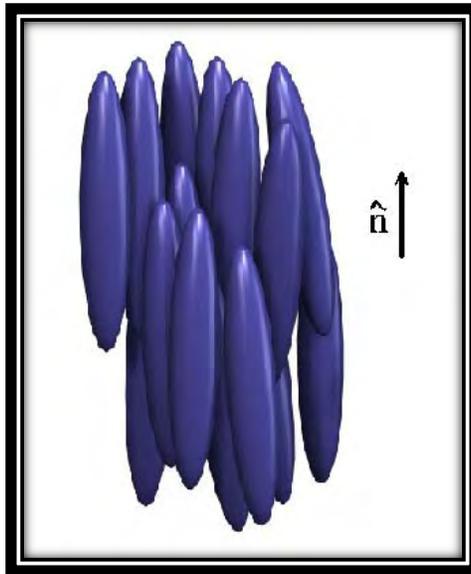


Ilustración 1.2 Mesofase nemática.

En la fase isotrópica las moléculas no tienen una dirección preferencial y pueden moverse por todo el recipiente que las contiene, por lo tanto, la densidad de moléculas no es función ni de la posición ni de la orientación molecular $\hat{\omega}$, es decir,

$$\rho(\vec{r}, \hat{\omega}) = \rho \quad 1.1$$

Por otro lado, en la mesofase nemática las moléculas tienen un orden orientacional, pero no posicional, y en ese sentido podemos escribir,

$$\rho(\vec{r}, \hat{\omega}) = \rho(\hat{\omega}) \quad 1.2$$

Que a su vez puede reescribirse como

$$\rho(\hat{\omega}) = \rho f(\hat{\omega}) \quad 1.3$$

Donde $f(\hat{\omega})$ se conoce como Función de Distribución Orientacional, (FDO), y por tratarse de una densidad de probabilidad, es tal que:

$$\int d\hat{\omega} d\phi f(\hat{\omega}) = 1 \quad 1.4$$

Además, dado que la dirección preferencial está dada por el vector director \hat{n} , la FDO es simétrica respecto a éste y, por lo tanto, es función únicamente de $\hat{\omega} \cdot \hat{n}$. En la fase isotrópica, donde no existen orientaciones preferenciales, $f(\hat{\omega})$ es constante y la ecuación anterior implica que:

$$f_{iso} = \frac{1}{4\pi} \quad 1.5$$

1.2.2 Mesofase esméctica

La mesofase esméctica es aquella en la que las moléculas exhiben orden orientacional y posicional en una dirección, esto puede darse de modos distintos, lo que da lugar a diferentes variantes de la misma. De éstas, las más conocidas son la esméctica A y C, que se ilustran en la siguiente figura.

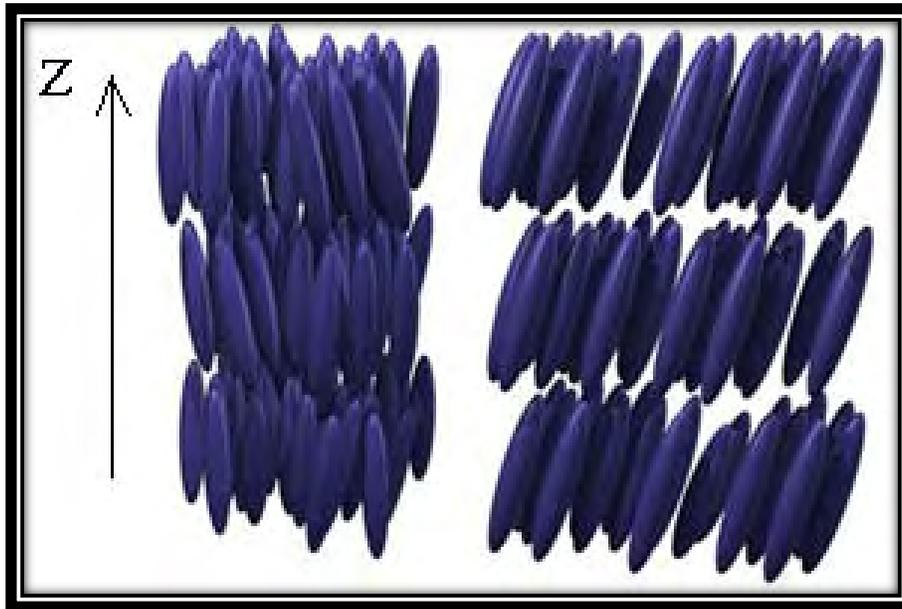


Ilustración 1.3 Mesofases esméctica A y C (izquierda).

Como puede apreciarse, en esta mesofase las moléculas, aparte de mostrar un orden orientacional, se agrupan en regiones bien definidas (en la ilustración 1.3, periódicas en la dirección z), y forman lajas. Por lo tanto, para esta mesofase, la densidad es función de z y $\hat{\omega}$ ¹.

$$\rho(\vec{r}, \hat{\omega}) = \rho(z, \hat{\omega}) \tag{1.6}$$

¹ En un cristal las moléculas ocupan posiciones y orientaciones bien definidas, $\hat{\omega}$ deja de ser una variable y la densidad pasa a ser función únicamente de las coordenadas.

1.2.3 Otros tipos de mesofases

En este apartado se muestran dos tipos de mesofases que se forman en sistemas tridimensionales, una por moléculas quirales², y la otra por moléculas discóticas.

1. Mesofase colestérica. También conocida como nemática quiral, este tipo de mesofase debe su nombre a que fue observada por vez primera en el colesterol. Formada por moléculas quirales, esta mesofase no muestra un orden posicional sin embargo, el director nemático va cambiando de orientación, siempre del mismo modo, a lo largo de un eje dado, lo que se ve reflejado un torcimiento de la estructura global del sistema y que asemeja una hélice.
2. Mesofase columnar. Este tipo de mesofase es formada por moléculas discóticas, las cuales se van apilando una sobre otra hasta lograr estructuras que asemejan columnas.

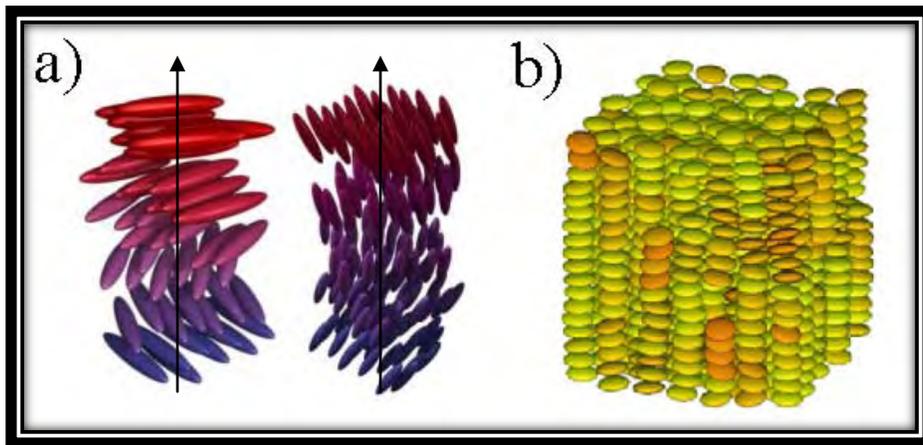
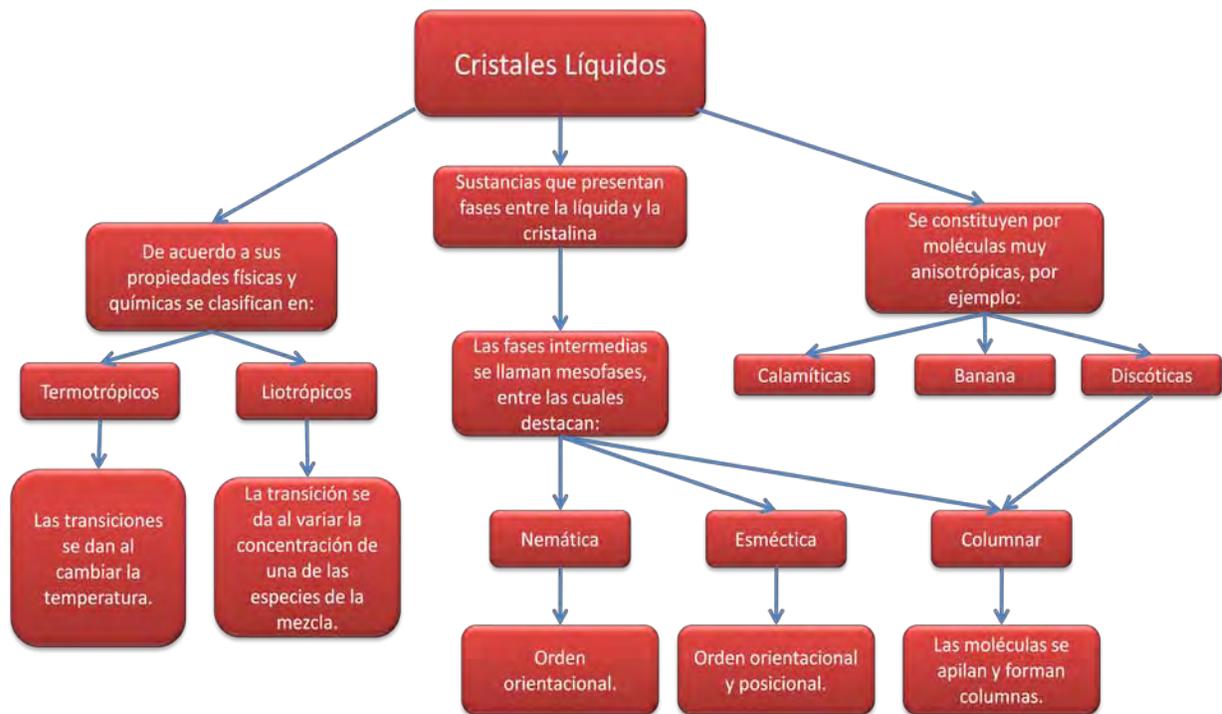


Ilustración 1.4 Mesofases a) colestérica y b) columnar.

A continuación se muestra un mapa conceptual en donde se resume los aspectos que hasta el momento se han tratado.

² Las moléculas quirales son aquellas que no pueden superponerse con su imagen especular.



1.3 Parámetro de orden

Dado un sistema pueden encontrarse o, en su caso, construirse cantidades que cambien súbitamente cuando se presente algún tipo de transición de fase. Dichas cantidades se conocen como parámetros de orden.

Mientras que en la transición líquido-vapor puede considerarse a la diferencia de densidad como el parámetro de orden, en la transición ferromagnética-paramagnética es la magnetización el parámetro a elegir.

Por lo tanto, el parámetro de orden no es una cantidad relacionada con el tipo de orden presente en el sistema sino con el tipo de transición de fase que se presente.

Para estudiar cuantitativamente las transiciones de fase en cristales-líquidos, se recurre a los parámetros de orden. Éstos se construyen con base al tipo de orden que cada mesofase exhibe, de manera que contamos con un parámetro de orden nemático y con un parámetro de orden esméctico, los cuales se exponen a continuación para el caso bidimensional.

1.3.1 Parámetro de orden nemático

Para cuantificar el grado de orden orientacional en un nemático conviene construir un parámetro de orden, S , tal que:

$$S = \begin{cases} 1 & \text{fase nemática perfecta} \\ 0 & \text{fase isótropa} \end{cases} \quad 1.7$$

Donde nemática perfecta se refiere a una mesofase en la que todas las moléculas apuntan en la misma dirección pero cuyos centros de masa pueden moverse libremente.

Una manera de construir S es a través de la FDO. En un nemático $f = f(\hat{n} \cdot \hat{\omega})$, de manera que puede desarrollarse en términos de polinomios ortogonales de $\cos \theta$, donde θ es el ángulo entre el eje molecular y el director, lo que conduce a³

$$f(\cos \theta) = \sum_{l=0,2,4,6,\dots} \frac{2l+1}{4\pi} S_l P_l(\cos \theta) \quad 1.8$$

donde,

$$S_l = \int d\theta d\phi f(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \langle P_l(\cos \theta) \rangle \quad 1.9$$

En la fase isótropa todos los coeficientes S_l , con $l > 0$ son cero y obtenemos la f_{iso} (eq. 1.5), mientras que en la fase nemática los coeficientes con $l = 2, 4, 6, \dots$ son distintos de cero. La cantidad $S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$ es el coeficiente más representativo y se toma como el parámetro de orden nemático en tres dimensiones.

Calcular el parámetro de orden mediante el promedio estadístico de $P_2(\cos \theta)$ presupone el conocimiento del vector director, pues $\cos \theta = \hat{\omega} \cdot \hat{n}$. Una manera alternativa de determinar el parámetro de orden nemático, sin un conocimiento previo acerca de cuál es la dirección preferencial, es considerar un vector unitario \hat{e} arbitrario y escribir $\langle P_2(\hat{\omega} \cdot \hat{e}) \rangle$ como:

$$\langle P_2(\hat{\omega} \cdot \hat{e}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \hat{e} \cdot \left(\frac{3u^i u^i - \delta_{ij}}{2} \right) \cdot \hat{e} = \hat{e} \cdot Q \cdot \hat{e} \quad 1.10$$

La ecuación anterior define al tensor de parámetro de orden Q , de traza cero y cuyos eigenvalores corresponden a los promedios de $S_\alpha \equiv \langle P_2(\hat{\omega} \cdot \hat{e}_\alpha) \rangle$. Ahora bien, el director \hat{n} corresponde a la dirección preferencial, de manera que podemos definirlo como el eigenvector con el eigenvalor más grande, S (los otros dos eigenvalores son iguales a $-\frac{S}{2}$).

Por lo tanto, podemos reescribir a Q como [5]:

$$Q = S \frac{3\hat{n}\hat{n} - I}{2} \quad 1.11$$

³ La justificación de este paso puede encontrarse en el capítulo 12 de la referencia [4].

En el caso bidimensional se procede de manera semejante, se expresa la FDO en términos de su serie de Fourier y se obtiene:

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} S_n \cos n\theta \quad 1.12$$

donde,

$$S_n = \int_0^{2\pi} f(\theta) \cos(n\theta) d\theta \equiv \langle \cos(n\theta) \rangle \quad 1.13$$

Y la medida del orden orientacional está asociada al término más significativo que, al suponer la equivalencia entre \hat{n} y $-\hat{n}$, corresponde a el parámetro de orden nemático en 2D:

$$S_{polar} = \sqrt{\langle \cos 2\theta \rangle^2 + \langle \sin 2\theta \rangle^2} \quad 1.14$$

Si desconocemos la orientación preferencial, entonces recurrimos al tensor de parámetro de orden, que en este caso viene dado por:

$$Q = S(2\hat{n}\hat{n} - I) \quad 1.15$$

Donde I es el tensor unitario. Por último, si lo que se desea es determinar si la mesofase nemática es polar en el sentido geométrico (ver sección 1.4.1), entonces \hat{n} y $-\hat{n}$ dejan de ser equivalentes. Por lo que, una vez determinada la fase nemática, se procede a cuantificar la polaridad de la misma mediante el cálculo del siguiente parámetro:

$$S_{polar} = \langle \cos \theta \rangle \quad 1.16$$

1.3.2 Parámetro de orden esméctico

Si se considera una mesofase esméctica en la cual las moléculas están localizadas en regiones bien definidas y periódicas en z , la densidad está dada por $\rho(\vec{r}, \hat{\omega}) = \rho(z, \hat{\omega})$. Para simplificar los cálculos puede suponerse un esméctico perfectamente alineado, de manera que:

$$\rho(z, \hat{\omega}) = \rho(z) \quad 1.17$$

que en términos de su serie de Fourier está dada por:

$$\rho(z) \approx \langle \rho \rangle + \sum_{i=1}^{\infty} \rho_n \cos(2\pi n(z/\lambda) + \phi_n) \quad 1.18$$

donde λ es el espaciado entre las capas y ϕ_n es una fase arbitraria que, en lo que sigue, se tomará como cero. Los componentes ρ_n pueden ser determinados mediante difracción de rayos X, y la mayoría de los experimentos indican que el término más significativo es ρ_1 [5]. Por lo tanto,

$$\rho(z) - \langle \rho \rangle = \rho_1 \cos(2\pi n (z/\lambda)) \quad 1.19$$

El parámetro de orden esméctico Λ_{sm} , se define como: el promedio de la magnitud de la componente de la serie de Fourier de la onda de densidad a lo largo del director. Esto es:

$$\Lambda_{sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{-ikz_i} \right| \quad 1.20$$

donde N es el número de moléculas, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ con λ la periodicidad de las capas y z_i es la proyección de la coordenada del centro de masa de la i-ésima partícula a lo largo del director esméctico. Por lo tanto, puede pensarse que la mesofase esméctica está caracterizada por los frentes de onda de una “onda plana de densidad” que se propaga en la dirección dada por el director.

1.4 Moléculas banana

Las moléculas banana son moléculas cuya estructura asemeja un plátano, como se ilustra en la figura de abajo. El carácter polar está asociado a la simetría molecular, en este caso a la no invariancia ante rotaciones de π radianes alrededor de un eje perpendicular al plano que las contiene.

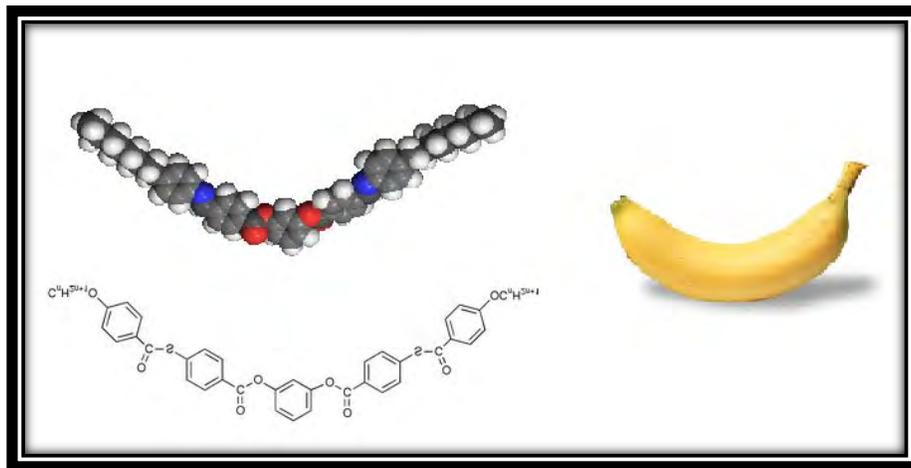


Ilustración 1.5 Molécula banana.

1.4.1 Mesofases polares

La polaridad de las moléculas, tal y como se aborda en el presente trabajo, es en el sentido geométrico y no en cuanto a la presencia de algún momento dipolar. Con base en lo anterior las mesofases polares, que este tipo de moléculas puede formar, se ilustran a continuación.

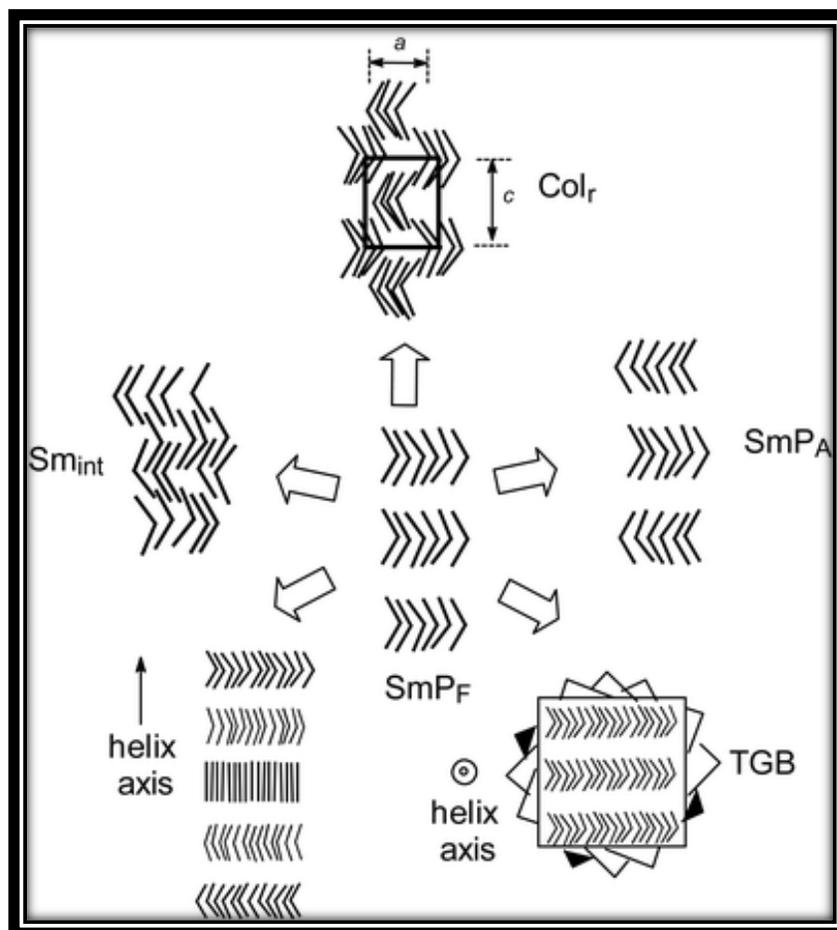


Ilustración 1.6 Mesofases posibles: Sm_{int} = fase esméctica intercalada; Sm_{P_A} = fase esméctica con correlación antiferroeléctrica entre capas adyacentes; Sm_{P_F} = fase esméctica con correlación ferroeléctrica entre capas adyacentes; TGB = mesofase con estructura torcida (posible en 3D)⁴.

Como puede apreciarse de la ilustración 1.6, la polaridad de una mesofase se refiere a que las moléculas están orientadas del mismo modo, ya sea de modo global (Sm_{P_F}); por capas separadas (Sm_{P_A}) o intercaladas (Sm_{int}) donde cada una de ellas tiene polaridad opuesta; o bien, por cúmulos (Col_r).

⁴ Imagen tomada de <http://www.rsc.org/ej/jm/2001/b102914m/>.

1.5 Algunas aplicaciones

Sin duda la aplicación más conocida de los cristales líquidos es aquella asociada a las pantallas LCD (Liquid Crystal Display), donde el principio básico es el siguiente [19]:

En el interior de una estructura tipo sándwich se coloca un cristal líquido, el paso de luz está determinado por las orientaciones moleculares y éstas, a su vez, pueden controlarse localmente mediante un circuito, lo que permite asociar a cada pixel un tono o color⁵. Como resultado, hay regiones claras, oscuras y de colores diferentes que pueden formar patrones bien definidos.

Otro tipo de aplicación se encuentra en ventanas que cambian de claras a opacas. Lo que se hace es colocar un cristal líquido en el interior de la ventana, al encender el interruptor las moléculas de cristal líquido reaccionan ante el campo eléctrico aplicado y se alinean, lo que permite el paso de luz.

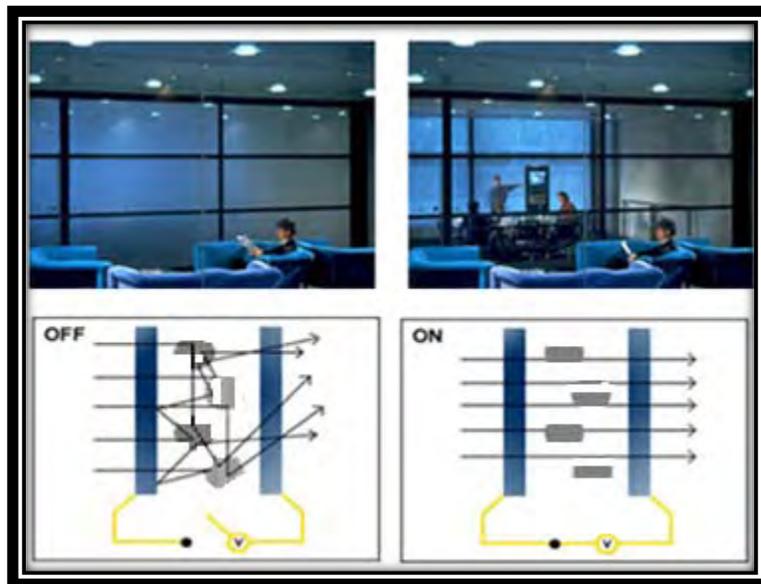


Ilustración 1.7 Al aplicar el campo eléctrico las moléculas se alinean y permiten el paso de luz.

⁵ Cada pixel responde a variaciones en el voltaje aplicado, mediante una matriz de despliegue puede sintonizarse el color. Ver referencia [19].

Una aplicación reciente se encuentra en la ropa. Se diseñan prendas que contienen un cristal líquido termotrópico que cambia de fase ante pequeñas variaciones en la temperatura, lo que se ve reflejado en un cambio en la tonalidad del color de la ropa en función de la temperatura ambiente.

Por otro lado, de acuerdo a la información proporcionada por la página de Internet del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, España, hay cristales líquidos capaces de almacenar información y pueden usarse para construir “memorias ópticas”⁶.

⁶ <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/cristalesliq.html>.

CAPÍTULO 2

El modelo de L's

El modelo de L's representa a una familia de moléculas polares, bidimensionales y cuyas estructuras asemejan una "L". Este modelo molecular tiene como antecesora otra familia de moléculas: las "Agujas Dobladas" [6], [7]. Como se verá, una diferencia fundamental entre ambos modelos radica en la simetría que presentan, mientras que las Aguja Dobladas son invariantes ante rotaciones de π radianes alrededor de un eje perpendicular al plano que las contiene, las L's no. Por ello, estas últimas son polares¹.

Un estudio previo sugiere que a determinadas densidades las L's se agrupan de tal modo que forman Aguja Dobladas, es decir, dos moléculas tipo L dan lugar a una molécula tipo aguja doblada, lo que anula el efecto polar [1]. De ahí la importancia de analizar las semejanzas y diferencias entre las mesofases formadas por ambos modelos y así determinar, en nuestro caso, cuándo podemos tener mesofases polares y cuándo no, además de buscar responder por qué las L's se agrupan de ese modo.

Por lo anterior, este capítulo inicia con un esbozo de diferentes tipos de modelos moleculares en dos dimensiones. Después se expone el modelo de Aguja Doblada y algunos de los resultados reportados sobre las mesofases que éste puede formar, mismos que se obtuvieron mediante el Método de Monte Carlo-Metropolis, el cual se estudiará a detalle en el capítulo 3.

El capítulo finaliza con el modelo de L's y algunos de los resultados que anteceden el presente trabajo.

¹ Es común que en las moléculas de cristal líquido la polaridad se deba a la presencia de dipolos. Sin embargo, en el presente trabajo esta se considera con base en la geometría de las moléculas.

2.1 Modelos moleculares bidimensionales

Cuando el espesor del dominio del sistema es del orden del diámetro de las moléculas que contiene, puede estudiarse como si fuera bidimensional. Como ejemplo tenemos a la membrana celular, la cual está constituida principalmente por fosfolípidos, que son moléculas de cristal líquido.

Sin embargo, las moléculas que constituyen a un cristal líquido pueden ser muy complejas, de ahí la necesidad de construir o diseñar modelos que consideren las características más esenciales de las mismas.

Por otra parte, el potencial de interacción puede complicarse demasiado, lo que lleva a hacer aproximaciones. Sin embargo, una sobre simplificación de la naturaleza del sistema puede conducir a resultados erróneos. Por lo tanto, la modelación busca capturar lo más fundamental y esencial del sistema (moléculas e interacciones), a fin de obtener una representación del fenómeno que sea manejable pero que arroje resultados realistas.

En nuestro caso buscamos estudiar la transición isotropa-nemática para un modelo bidimensional, del cual se hablará en la sección 2.3. Entonces, puede proponerse un potencial de interacción que contenga únicamente lo suficiente para que se dé la transición de fase mencionada, que de acuerdo a Onsager resulta ser la parte repulsiva del potencial [8].

El presente estudio está respaldado por una serie de resultados previos que suponen un potencial de esta naturaleza [9], [7]. En particular, se encuentran los proporcionados por el modelo bidimensional de “Agujas Dobladas” del cual trata la siguiente sección.

2.2 El modelo de “Agujas Dobladas”

El modelo de “Agujas Dobladas” consiste de moléculas trisegmentadas, infinitamente duras y delgadas, como se muestra en la siguiente figura:

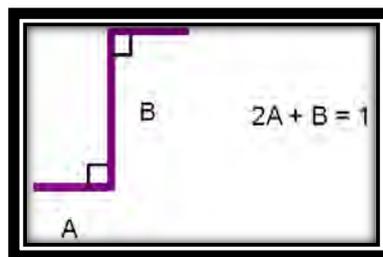


Ilustración 2.1 Modelo de Agujas Dobladas.

Los parámetros A y B denotan el brazo y el cuerpo de la molécula y son tales que $2A + B = 1$, φ es el ángulo entre el brazo y el eje molecular. Como puede apreciarse, la molécula es quiral e invariante ante rotaciones de π radianes.

Este modelo fue inicialmente propuesto por R. Perusquía et. al con el propósito de estudiar segregación quiral [6], y posteriormente se analizó las características líquido-cristalinas del modelo así como la formación de mesofases [7]. Esto último se hizo mediante simulaciones tipo Monte Carlo-Metropolis y considerando un potencial de interacción infinitamente repulsivo, a saber:

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si hay traslape entre las moléculas } i \text{ y } j \\ 0 & \text{si no hay traslape entre las moléculas } i \text{ y } j \end{cases} \quad 2.1$$

A continuación se muestran algunas fotografías de cómo se ven las configuraciones finales a diferentes densidades y parámetros moleculares.

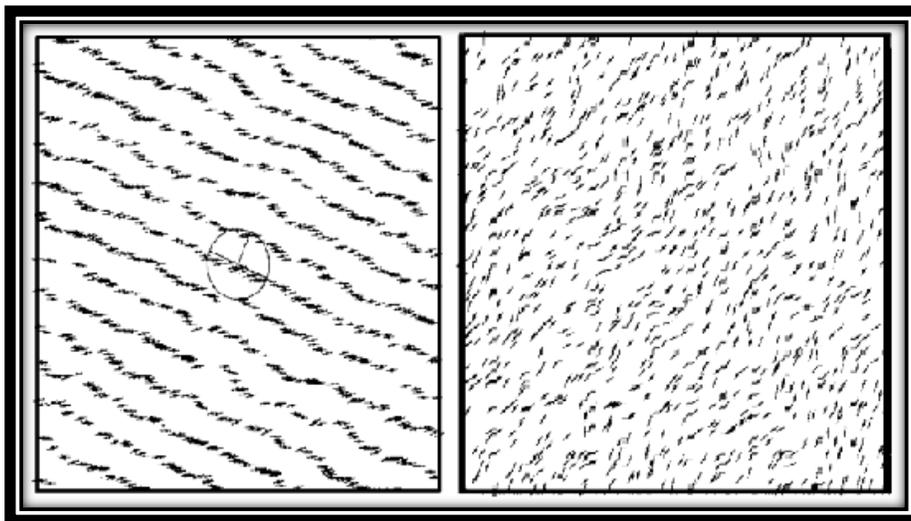


Ilustración 2.2 A la izquierda la mesofase esméctica para $A=0.25$ y $\rho=20$ en unidades reducidas. A la derecha la mesofase nemática para $A=0.46$ y $\rho=11$. En las ilustraciones, por motivos de claridad, sólo una fracción del cuerpo molecular B, es mostrada.

2.2.1 Diagrama de mesofases

Como puede apreciarse en la imágenes anteriores, las Agujas Dobladas forman las mesofases nemática y esméctica. A continuación se muestra el diagrama de mesofases que J. Peón et. al obtuvieron para éste modelo [7].

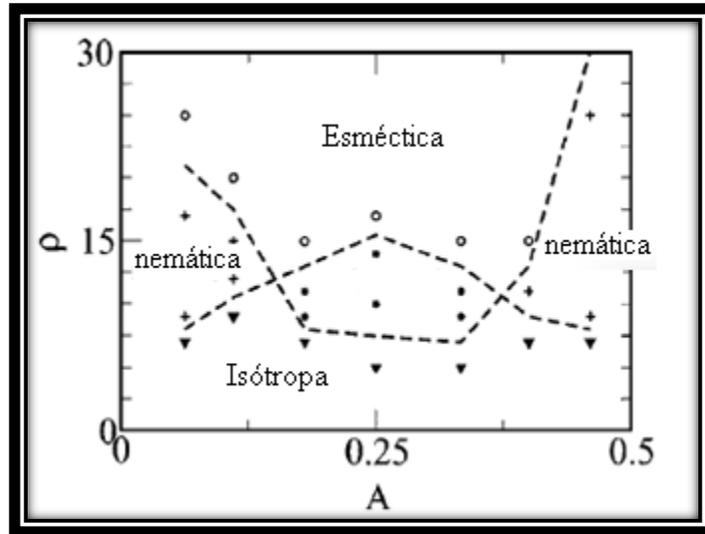


Ilustración 2.3 Diagrama de mesofases para el modelo de Agujas Dobradas.

En el diagrama anterior se muestra una región (al centro del diagrama) que no puede caracterizarse como isótopa, nemática o esméctica, pero en la cual las moléculas se agrupan de un modo muy peculiar que recuerda la mesofase esméctica, en el sentido que se forman “lajas curvadas”, y por ello se la denominó “esméctica plegada”.

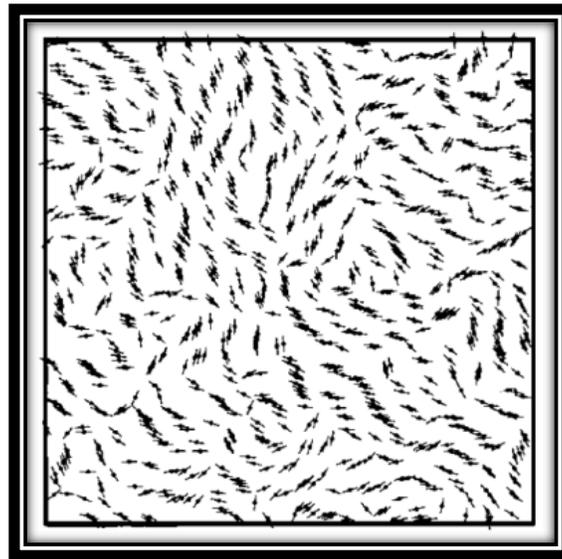


Ilustración 2.4 Mesofase esméctica plegada para $A=0.3334$ y $\rho=11$.

2.3 El modelo de L's

Si eliminamos uno de los brazos al modelo de Agujas Dobladas, obtenemos el modelo de L's. Por lo tanto, éste consiste de moléculas bidimensionales, infinitamente duras y delgadas y bisegmentadas en forma de L's.

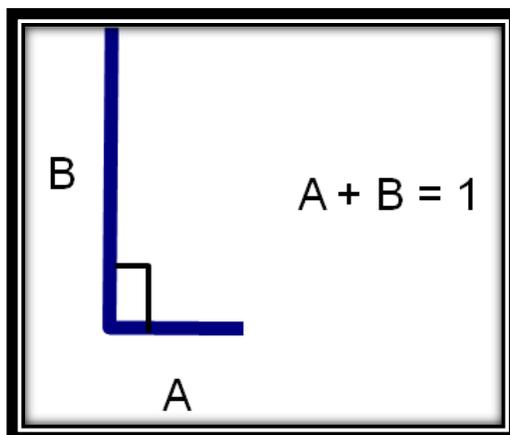


Ilustración 2.5 Modelo de L's.

Ahora la restricción es $A + B = 1$, y φ es el ángulo entre el brazo y el cuerpo de la molécula.

Al eliminar uno de los brazos el modelo adquiere características polares (en el sentido geométrico), pues pierde la invariancia ante rotaciones de π radianes alrededor de un eje perpendicular al plano que la contiene. Además, la molécula continúa siendo quiral, a excepción de que el cuerpo y el brazo tengan las mismas dimensiones y que corresponde al caso de moléculas banana. Lo anterior permite estudiar tanto la posible formación de mesofases líquido cristalinas y polares como la influencia de la quiralidad en la formación de las mismas.

El potencial de interacción por pares es infinitamente repulsivo y está dado por:

$$U_{ij}(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2, \vec{r}_{12}) = \begin{cases} \infty & \text{si } |\vec{r}_{12}| \leq \sigma \\ 0 & \text{si } |\vec{r}_{12}| > \sigma \end{cases} \quad 2.2$$

Donde \vec{r}_{12} es la distancia intermolecular² y $\sigma = \sigma(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$ es la distancia justo antes de que se traslapen las moléculas.

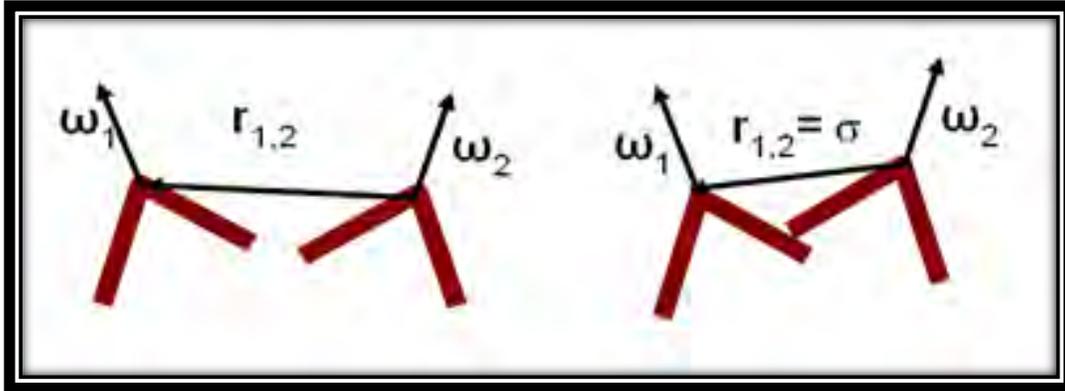


Ilustración 2.6 El efecto de las interacciones es debido al área excluida.

Para una orientación intermolecular fija, σ depende de cómo se acerquen las moléculas. Al considerar todas las maneras posibles en que éstas pueden hacerlo, se determina una región prohibida, en el sentido de que ahí las moléculas se traslapan. Esta región se llama “área excluida” y es función de la orientación intermolecular, es decir, del ángulo formado por los ejes de las dos moléculas que interactúan y de r_{12} .

2.3.1 Resultados previos

A continuación se muestran algunas de las mesofases que pueden obtenerse con este modelo, mediante el método de Monte Carlo-Metropolis. En este trabajo se estudiaron dos brazos moleculares: 0.2 y 0.4; y $\varphi = \pi/2$. Sin embargo, refleja que es posible obtener tanto la mesofase nemática como la esméctica.

² En este trabajo la distancia intermolecular está definida como la distancia entre los vértices de las partículas.



Ilustración 2.7 Cuando el brazo es de 0.2 las L's pueden formar la mesofase nemática.

Una inspección visual de las configuraciones obtenidas indica que, al aumentar la densidad, las L's se ensamblan de modo tal que forman Agujas Dobladas (ver ilustración 2.8). Lo anterior sugiere que este tipo de configuración es la que resulta entrópicamente más favorable para el sistema. En el último capítulo se proporciona la justificación de este hecho en términos del área excluida.

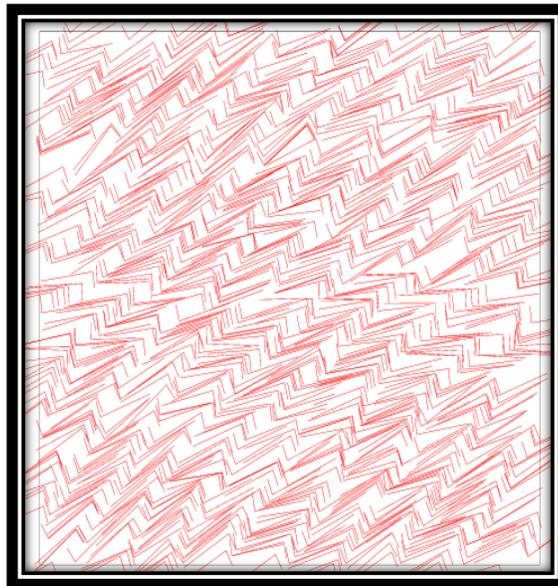


Ilustración 2.8 Las L's se agrupan de modo tal que forman Agujas Dobladas. En la figura se muestra una mesofase esméctica.

Es de esperarse que el diagrama de mesofases sea simétrico respecto al valor $A = 0.5$, en virtud de la restricción $A + B = 1$, pues un valor de, digamos, $A = 0.1$ proporciona la misma molécula que $A = 0.9$.



Ilustración 2.9 Es de esperarse que el diagrama de mesofases sea simétrico respecto a $A=0.5$.

El estudio que llevamos a cabo se hizo a diferentes brazos moleculares, a fin de muestrear todo el diagrama de mesofases, y se tomó $\varphi = \pi/2$.

CAPÍTULO 3

Transición de fase isotrópica-nemática

Como ya se mencionó, el modelo de L's presenta la transición de fase isotrópica-nemática. El principal objetivo de este trabajo es caracterizar a detalle cómo se da esta transición, para ello se emplearon dos métodos que trabajan de manera muy diferente: el método de Monte Carlo-Metropolis, que hace uso de las simulaciones numéricas con elementos estocásticos; y la teoría de Onsager, enfocada en obtener una buena aproximación de la energía libre de un sistema cuyas moléculas son infinitamente delgadas e interactúan mediante un potencial infinitamente repulsivo.

La importancia de haber empleado ambos métodos radica en que son complementarios. Es decir, las simulaciones arrojan resultados que no pueden explicarse con el método de Monte Carlo pero sí mediante la teoría de Onsager; y por otro lado, esta teoría no muestra, visualmente, cómo se va dando la transición y se complica demasiado cuando queremos estudiar la mesofase esméctica, por no decir “esméctica plegada” en el caso de Agujas Dobladas.

Por último, es importante hacer dos aclaraciones respecto al tratamiento de los métodos mencionados:

- El campo de aplicación del método de Monte Carlo es enorme¹, sin embargo, en este capítulo está enfocado al modelo de L's. De manera que después de una pequeña introducción se procederá a aplicarlo directamente al modelo propuesto.
- En este trabajo, la teoría de Onsager sólo fue empleada para analizar el caso de moléculas bananas, que en el modelo propuesto corresponde a un brazo $A=0.5$, aunque se esboza de tal modo que puede aplicarse a cualquier modelo molecular bidimensional que interactúe mediante un potencial infinitamente duro.

En cada caso se darán las referencias sobre un tratamiento más extenso, o sobre el aspecto histórico que puede resultar de interés.

¹ En las referencias [10] y [11] pueden encontrarse algunas de las aplicaciones de este método.

3.1 Método de Monte Carlo-Metropolis

El método de Monte Carlo es uno de los métodos numéricos más utilizados para resolver problemas de mecánica estadística, y debido a la gran variedad de maneras de implementarlo, comúnmente se le conoce como “Métodos de Monte Carlo”. Además, dado que hace uso de variables aleatorias, este método fue bautizado por Nicolás Metropolis en 1949 como “Monte Carlo”, en honor a los casinos de esa ciudad [10].

En un principio, este método no era empleado para resolver problemas de física estadística, sino como una manera de estimar el valor de integrales que son difíciles de evaluar mediante otros métodos. Posteriormente, con el desarrollo de las computadoras, empezó a implementarse para estudiar problemas de difusión e hidrodinámica, o para calcular los promedios estadísticos de sistemas físicos como el Modelo de Ising y los fluidos complejos, entre otros [11].

Al implementar una simulación Monte Carlo se inicia un mecanismo que genera al azar estados del sistema. Es decir, dado un estado μ se genera un estado ν con una probabilidad de transición dada por $P(\mu \rightarrow \nu)$. Este mecanismo se conoce como *proceso de Markov*, y la sucesión de estados generados en el espacio de configuraciones se llama *cadena de Markov*. Este proceso estocástico debe ser tal que: 1) pueda alcanzarse cualquier estado del sistema, **condición de ergodicidad**; y 2) se satisfaga la **condición de balance detallado**:

$$p_{\mu}P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu}P(\nu \rightarrow \mu) \quad 3.1$$

Lo que significa que en el equilibrio el flujo de probabilidad es cero, es decir, la probabilidad de estar en μ y luego hacer una transición al estado ν , es igual a la probabilidad de estar en ν y posteriormente hacer una transición a μ .

La probabilidad de transición entre estados puede verse, a su vez, como el producto de dos probabilidades,

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad 3.2$$

Donde $g(\mu \rightarrow \nu)$ es la probabilidad de que una vez en el estado μ el algoritmo seleccione un estado objetivo ν , y $A(\mu \rightarrow \nu)$ es la probabilidad de aceptar la transición. Con lo anterior, se tiene que:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} \quad 3.3$$

3.1.1 El algoritmo de Metropolis

En 1953, Nicolás Metropolis implementó el primer algoritmo basado en el método de Monte Carlo que satisface las condiciones de ergodicidad y balance detallado [12]. En el algoritmo de Metropolis las probabilidades de selección son equiprobables, de manera que si existen N estados posibles entonces, dado un estado inicial μ , la probabilidad de seleccionar cualquier otro estado ν es:

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N} \quad 3.4$$

Y la condición de balance detallado implica que:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} \quad 3.5$$

Como puede verse, el criterio para aceptar las transiciones entre estados está en términos de p_ν y p_μ . A continuación se esboza el algoritmo de Metrópolis cuando se trabaja con el ensamble NPT².

3.1.2 Algoritmo de Monte Carlo-Metropolis en el ensamble NPT

Si se considera un sistema en condiciones NPT (número de moléculas, presión y temperatura constantes). La probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado μ es [14]:

$$p_\mu \propto e^{-\beta[E_\mu + PV_\mu - N\beta^{-1} \ln(V_\mu)]} \quad 3.6$$

E_μ y V_μ son la energía y el volumen del sistema en el estado μ , β es la constante de Boltzmann. En este ensamble, el método de Monte Carlo-Metropolis consiste de dos pasos que se repiten sistemáticamente:

1. Elegir al azar una molécula del sistema, cambiar su orientación y desplazarla a otra posición.
2. Hacer un cambio de volumen³ $V_\mu \rightarrow V_\nu$ ($\Delta V = V_\nu - V_\mu$), y reescalar las posiciones de todas las partículas de acuerdo al nuevo volumen.

En cada paso se calcula el cambio en la energía configuracional $\Delta E = E_\nu - E_\mu$. La nueva configuración se acepta o rechaza con el criterio siguiente:

² Número de moléculas (N), presión (P) y temperatura (T) constantes.

³ En sistemas bidimensionales se hace un cambio de área.

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(\Delta E + P\Delta V - N\beta^{-1} \ln(\frac{V_\mu}{V_\nu}))} \geq \xi, & \text{se acepta} \\ e^{-\beta(\Delta E + P\Delta V - N\beta^{-1} \ln(\frac{V_\mu}{V_\nu}))} < \xi, & \text{se rechaza} \end{cases} \quad 3.7$$

Donde ξ es un número al azar uniformemente distribuido entre cero y uno. Dado el criterio anterior, al considerar un potencial de interacción infinitamente duro, es claro que todas las configuraciones en las que hay traslape de moléculas son rechazadas.

La manera como se implementan los códigos para llevar a cabo los pasos 1 y 2 se muestran a continuación⁴ [14]:

Cambio de posiciones

ro=int(ranf* <i>npart</i>)+1	Selecciona una partícula al azar
call ener(ro, eno)	Se calcula la energía configuracional
rn=ro+(ranf-0.5)*delr	Se implementa un desplazamiento al azar
call ener(rn, enn)	Se calcula la nueva energía configuracional
if (ranf .lt. exp(-beta*(enn-eno)) ro=rn	Criterio de aceptación (ecuación 3.7)
return	
end	

Donde *ro* es la posición inicial de la molécula, *rn* la nueva posición, *npart* es el número total de moléculas, *ener* denota la subrutina en la cual se calcula la energía configuracional, *ranf* proporciona números aleatorios entre cero y uno, *beta* es la constante de Boltzmann y *en* y *eno* son la energía configuracional del estado inicial y del nuevo respectivamente.

⁴ En realidad el paso 1 consta de dos subrutinas, una en la que se llevan a cabo los desplazamientos y otra donde se hacen los cambios de orientación, sin embargo, la estructura es prácticamente la misma.

Cambio de área

```
ao=lx*lx
```

Se determina el área

```
call ener(ao, eno)
```

Se calcula la energía configuracional

```
lnan=logao+(ranf-0.5)*amax
```

Se implementa un cambio en el logaritmo de ao

```
an=exp(lnan)
```

Nueva área

```
lxn=an**(1/2)
```

Nueva longitud de la caja de simulación

```
do i=1, npart
```

```
r(i)=r(i)*lxn/lx
```

Se reescalan las posiciones de las partículas

```
enddo
```

```
call ener(lxn, enn)
```

Se calcula la nueva energía configuracional

```
arg=-beta*((enn-eno)+p*(an-ao-(npart+1)
```

```
+ *log(an/ao)/beta)
```

```
if (ranf .gt. exp(arg) then
```

Criterio de aceptación (ecuación 3.7)

```
do i=1, npart
```

Si se rechaza el cambio de área

```
r(i)=r(i)*lx/lxn
```

Se regresa a las posiciones iniciales

```
enddo
```

```
endif
```

```
return
```

```
end
```

Donde en cada caso o y n denotan inicial y nueva respectivamente como en la subrutina anterior; lx es la longitud de la caja de simulación, p es la presión del sistema, r la posición de la partícula y a es el área de la caja de simulación. En la primera subrutina aparece el término $delr$ mientras que en la segunda aparece $amax$, estos son valores que se colocan de modo tal que la razón de aceptación de nuevas configuraciones sea del orden 20% lo cual proporciona el algoritmo más óptimo cuando se modelan moléculas rígidas⁵.

3.1.3 Algunos aspectos sobre simulaciones

Para evitar los efectos producidos por los bordes o fronteras de la caja de simulación, se establecen *condiciones periódicas a la frontera*. Éstas consisten de réplicas periódicas alrededor de la caja de simulación que se colocan alrededor de la misma, pero se mantiene el número de moléculas constante en cada una de ellas. Es decir, si una molécula escapa de la caja de simulación durante la formación de una nueva configuración, entra por la pared opuesta a donde salió [19].

En principio, cada molécula interactúa con el resto (incluida su molécula imagen) y si suponemos que la interacción entre moléculas es por pares, la energía potencial total corresponde a la suma entre todos los pares de interacción posibles. Por lo anterior es necesario truncar la suma de manera que sólo se consideren las interacciones entre las N partículas iniciales. Una manera de hacerlo es la siguiente: sea j' la partícula imagen de j , para una partícula i se tiene la interacción de i con j e i con j' , la interacción que ha de tomarse en cuenta es aquella para la cual la distancia entre i y j e i y j' sea mínima (ilustración 3.1).

⁵ La justificación de este hecho puede encontrarse en la sección 3.3.2 de la referencia [14].

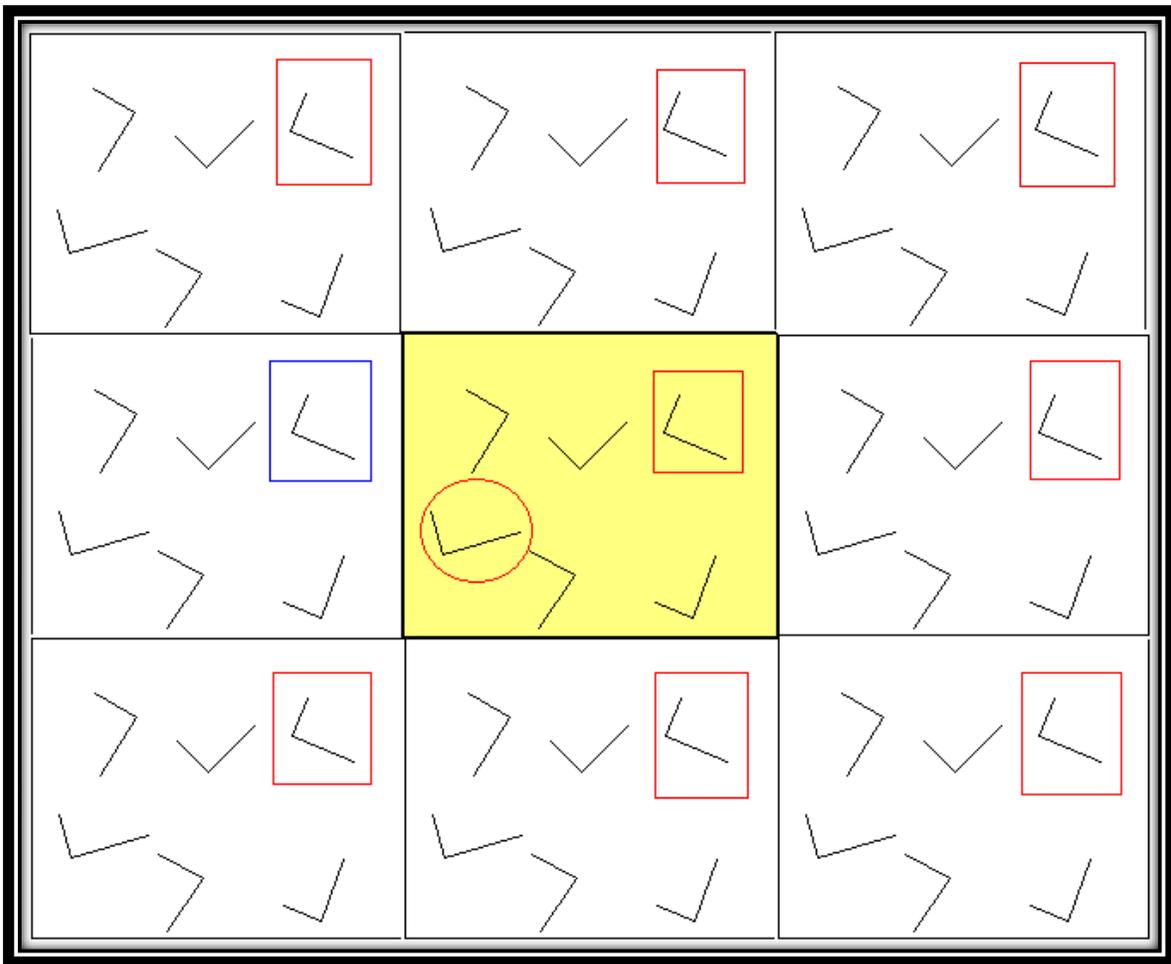


Ilustración 3.1 Condiciones periódica a la frontera. La molécula encerrada por el círculo sólo interacciona con la imagen más cercana de la molécula del extremo superior derecho, en este caso, la que se encuentra en la caja de simulación de la izquierda. Este mismo criterio se aplica para las demás moléculas. En este caso sólo se representan 8 réplicas y $N=6$.

Por otro lado, la cantidad de moléculas en los sistemas macroscópicos es del orden del número de Avogadro ($N_{AV} \approx 10^{23}$), las simulaciones realizadas que se reportan en este trabajo fueron hechas con 1000 moléculas. Cuando se emplean simulaciones numéricas, el número de moléculas está limitado por la cantidad de memoria y tiempo de cómputo disponible (este último es proporcional N^2). Pese a esta limitante los resultados obtenidos mediante métodos numéricos proporcionan, en muchos casos, información suficiente sobre el comportamiento cuantitativo del sistema en cuestión [14]. Sin embargo, en muchas ocasiones el cálculo de parámetros y funciones necesarias para caracterizar el sistema requieren necesariamente de tiempo suficiente. Es por eso que en el presente trabajo aunque se encontró evidencia de la formación de mesofases esmécticas éstas no se caracterizaron debido al costo computacional.

3.1.4 Criterios de equilibrio

En este método iterativo, se considera que el sistema alcanza el equilibrio cuando las propiedades que lo describen no muestran una tendencia creciente o decreciente en función de los pasos Monte Carlo, es decir, los promedios configuracionales de dichas propiedades son prácticamente constantes salvo fluctuaciones. La condición anterior es necesaria pero no suficiente por lo que, como una medida adicional, se partió de dos configuraciones de naturaleza distinta: isotropa y nemática perfecta. En el equilibrio, los promedios de las propiedades del sistema deben resultar semejantes, es decir, incluidos en las barras de error sin importar cuál haya sido la configuración inicial, como lo ilustran las gráficas de la ilustración 3.2.

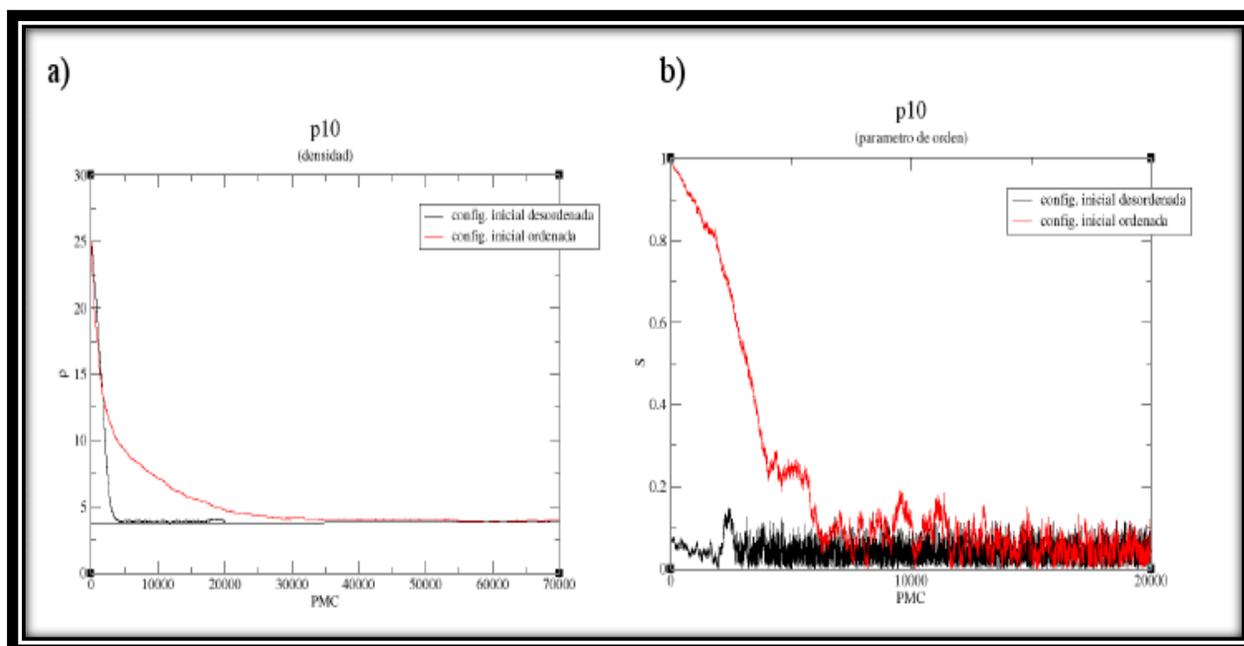


Ilustración 3.2 Las gráficas corresponden a la densidad y al parámetro de orden nemático en función de los Pasos Monte Carlo (PMC). Las gráficas en rojo corresponden cuando el sistema parte de una configuración ordenada, y en negro cuando parte de una desordenada.

Ya que el sistema es atermal (la temperatura no juega un papel explícito) debido a que el potencial es infinitamente duro, la única variable termodinámica relevante es la densidad. De manera que cuando la densidad y el parámetro de orden nemático fluctúen sin mostrar una tendencia creciente o decreciente, el sistema puede considerarse en equilibrio.

3.2 Teoría de Onsager

En 1949, Lars Onsager publicó un trabajo en el cual mostró que un sistema de esferocilindros de radio D y longitud L muestran la transición de fase isotropa-nemática al emplear un potencial infinitamente duro, y en límite $L/D \rightarrow \infty$ la solución se vuelve exacta, [8].

En su trabajo Onsager propone una manera de expresar la energía libre del sistema mediante el uso de la serie del virial. Al considerar el sistema de baja densidad, pudo estimar las densidades de coexistencia entre las fases isotropa y nemática, atribuyó el orden nemático a los efectos producidos por el volumen excluido y concluyó que la transición de fase es de primer orden en tres dimensiones.

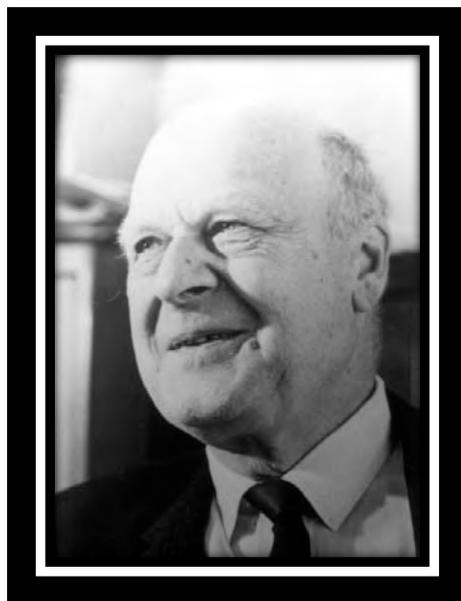


Ilustración 3.3 Lars Onsager (1903-1976).

Al no emplear interacciones atractivas, el trabajo de Onsager sugiere que la parte repulsiva de un potencial es suficiente para que se produzca la transición de fase mencionada. Por supuesto, en modelos que puedan exhibirla. En la siguiente sección se plantea el método de Onsager para el caso de sistemas bidimensionales.

3.2.1 El método de Onsager

Considérese una mezcla multicomponente (de varias especies) y bidimensional bajo condiciones NAT (número de moléculas, área y temperatura constantes), la serie del virial para un sistema como el descrito es la siguiente [13]:

$$\beta(F - F_0) = \sum_j N_j \left\{ \ln \frac{N_j}{A} - 1 + B_2(j) \frac{N_j}{A} + \dots \right\} \quad 3.8$$

Donde N_j es el número de moléculas de la j -ésima especie y $F_0 = \sum_j \left(\frac{2\pi m_j kT}{h^2} \right)^{N_j}$ es una cantidad que, al no depender de la densidad, puede omitirse para los propósitos de este método y B_2 es el segundo coeficiente del virial cuya expresión se define en la ecuación 3.10. Onsager interpretó las moléculas de diferente orientación como las especies de la mezcla [8], [13]. Al emplear la Función de Distribución Orientacional, el número de moléculas cuya orientación está determinada por el ángulo θ_j que hay entre el eje molecular $\hat{\omega}_j$ y el eje z , está dado por:

$$N_j = N f(\theta_j) d\theta_j \Rightarrow \rho(\theta_j) = \rho f(\theta_j) d\theta_j \quad 3.9$$

Donde $\rho(\theta_j)$ es la densidad de moléculas cuya orientación está determinada por θ_j , ρ es la densidad del sistema y $f(\theta_j)$ es la función de distribución orientacional. Es decir, se obtiene la expresión de la densidad para un nemático⁶ (ver eq. 1.3). De manera que, al considerar todas las orientaciones posibles, la energía libre de la mezcla resulta:

$$\begin{aligned} \beta F &= N \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) \{ \ln[\rho f(\theta)] - 1 + B_2 \rho + \dots \} \\ &= N \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) \{ \ln[2\pi f(\theta)] + \ln \rho - 1 + B_2 \rho + \dots \} \end{aligned} \quad 3.10$$

Donde⁷

$$\begin{aligned} B_2 &= \iint_0^{2\pi} d\theta_1 d\theta_2 b_2(\theta_1, \theta_2) f(\theta_1) f(\theta_2) = \langle b_2 \rangle \\ b_2 &= -\frac{1}{2} I = -\frac{1}{2} \int d^2 r_{12} (e^{-\beta u} - 1) = -\frac{1}{2} \int d^2 r_{12} f_M(\vec{r}_{12}, \theta_1, \theta_2). \end{aligned}$$

Para un potencial por pares infinitamente repulsivo la función de Mayer f_M toma los siguientes valores:

⁶ Si el propósito fuera estudiar la transición isotropa-esméctica, entonces tiene que tomarse $\rho(z, \theta_j) = \rho f(z, \theta_j)$, donde se hace uso de una función de distribución orientacional y espacial.

⁷ Ver apéndice 1.

$$f_M = \begin{cases} -1 & \text{si } u = \infty \\ 0 & \text{si } u = 0 \end{cases} \Rightarrow - \int d^2 r_{12} f_M(\vec{r}_{12}, \theta_1, \theta_2) = \int d^2 r_{12} \equiv \mathcal{A}_{exc}(\gamma) \quad 3.11$$

Donde $\mathcal{A}_{exc}(\gamma)$ es el área excluida por pares de moléculas y $\gamma = \theta_1 - \theta_2$. Con lo anterior, la energía libre del sistema puede describirse como:

$$\frac{\beta F}{A} = \rho \ln \rho - \rho + \rho \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) \ln[2\pi f(\theta)] + \frac{1}{2} \rho^2 \iint_0^{2\pi} d\theta_1 d\theta_2 f(\theta_1, \theta_2) \mathcal{A}_{exc}(\gamma). \quad 3.12$$

Por lo tanto, para conocer la energía libre del sistema dada el área excluida, es necesario determinar la FDO. Una manera de hacerlo es la siguiente: se expresan el área excluida y la FDO como series de Fourier, se sustituyen en la ecuación anterior y los coeficientes de Fourier de la FDO son aquellos que minimizan la energía libre del sistema.

Con base en lo señalado, a continuación se procede a determinar la FDO. Como se verá en el capítulo siguiente, el área excluida y la FDO son funciones pares, entonces, sus series de Fourier están dadas por:

$$\mathcal{A}_{exc}(\gamma) = a_0 + \sum_{j=1}^N a_j \cos(j\gamma) \quad \text{donde} \quad a_j = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma \mathcal{A}_{exc}(\gamma) \cos(j\gamma) \quad 3.13 \text{ a}$$

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma \mathcal{A}_{exc}(\gamma)$$

$$f(\theta) = f_0 + \sum_{j=1}^N f_j \cos(j\theta) \quad \text{donde} \quad f_j = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) \cos(j\theta) \quad 3.13 \text{ b}$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) = \frac{1}{2\pi}$$

Si se define el siguiente funcional

$$\sigma[f] \equiv \int_0^{2\pi} d\theta f(\theta) \ln[2\pi f(\theta)] \quad 3.14$$

Entonces, al sustituir estas expresiones en la ecuación de la energía libre se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{A} = & \rho \ln \rho - \rho + \rho \sigma[f_j] + \\ & + \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} d\theta_1 \sum_i \{f_i \cos(i\theta_1)\} \int_0^{2\pi} d\theta_2 \sum_j \{f_j \cos(j\theta_2)\} \sum_k \{a_k \cos[k(\theta_1 - \theta_2)]\} \end{aligned} \quad 3.15$$

Donde el último término representa la energía libre de exceso debida a las interacciones, y puede describirse como:

$$\begin{aligned}
\frac{\beta F_{exc}}{A} &= \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ \sum_i \sum_j \sum_k \int_0^{2\pi} d\theta_1 f_i \cos(i\theta_1) \int_0^{2\pi} d\theta_2 f_j \cos(j\theta_2) a_k \cos[k(\theta_1 - \theta_2)] \right\} = \\
&\frac{1}{2} \rho^2 f_0^2 a_0 \int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 + \\
&\frac{1}{2} \rho^2 \sum_i \sum_j \sum_k \int_0^{2\pi} d\theta_1 f_i \cos(i\theta_1) \int_0^{2\pi} d\theta_2 f_j \cos(j\theta_2) a_k \cos[k(\theta_1 - \theta_2)] \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_i \sum_j \sum_k f_i f_j a_k \int_0^{2\pi} d\theta_1 \cos(i\theta_1) \int_0^{2\pi} d\theta_2 \cos(j\theta_2) \cos[k(\theta_1 - \theta_2)] \right\} \quad 3.16
\end{aligned}$$

Dado que $\cos[k(\theta_1 - \theta_2)] = \cos(k\theta_1) \cos(k\theta_2) - \sin(k\theta_1) \sin(k\theta_2)$, entonces:

$$\begin{aligned}
&\int_0^{2\pi} d\theta_2 \cos(j\theta_2) \cos[k(\theta_1 - \theta_2)] \\
&= \cos(k\theta_1) \int_0^{2\pi} d\theta_2 \cos(j\theta_2) \cos(k\theta_2) - \sin(k\theta_1) \int_0^{2\pi} d\theta_2 \cos(j\theta_2) \sin(k\theta_2) \\
&= \cos(k\theta_1) \pi \delta_{jk} \\
\Rightarrow \frac{\beta F_{exc}}{A} &= \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_i \sum_j \sum_k f_i f_j a_k \pi \delta_{jk} \int_0^{2\pi} d\theta_1 \cos(k\theta_1) \cos(i\theta_1) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_i \sum_j \sum_k f_i f_j a_k \pi \delta_{jk} \delta_{ik} \right\} = \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_i f_i^2 a_i \pi^2 \right\} \quad 3.17
\end{aligned}$$

Por lo tanto, la energía libre en términos de los coeficientes de la FDO es:

$$\frac{\beta F}{A} = \rho \ln \rho - \rho + \rho \sigma [f_1, \dots, f_N] + \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_i f_i^2 a_i \pi^2 \right\} \quad 3.18$$

Una manera de hallar los coeficientes f_i 's es minimizar la energía libre con respecto a estos,

$$\frac{\partial \beta F}{\partial f_1} = \dots = \frac{\partial \beta F}{\partial f_N} = 0 \quad 3.19$$

Al considerar la diferencia entre \hat{n} y $-\hat{n}$ que existe en las mesofases polares, se tiene que en la mesofase nemática polar el término más dominante es f_1 . Como resultado, a primer orden, la función de distribución orientacional para la fase nemática polar es:

$$f_p(\theta) = \frac{1}{2\pi} + f_1 \cos \theta. \quad 3.20$$

Cuando la mesofase es nemática no polar, entonces $f_1=0$ y el término más dominante pasa a ser f_2 ⁸, de manera que a primer orden la FDO para la mesofase nemática apolar es:

$$f_a(\theta) = \frac{1}{2\pi} + f_2 \cos 2\theta. \quad 3.21$$

⁸ De hecho, en la mesofase nemática no polar (o nemática normal) los coeficientes impares de la FDO son cero, mientras que en la nemática polar todos los coeficientes de la FDO son distintos de cero. Estos resultados se tomaron con base en la referencia [18].

Al sustituir estas expresiones en la energía libre se obtiene (con f_l si la mesofase es polar o f_2 , si es apolar):

$$\frac{\beta F}{A} \approx \rho \ln \rho - \rho + \rho \sigma [f_{1,2}] + \frac{1}{2} \rho^2 (a_0 + f_{1,2}^2 a_{1,2} \pi^2). \quad 3.22$$

Donde el término correspondiente a la entropía orientacional está dado por:

$$\begin{aligned} \sigma[f_i] &= \int_0^{2\pi} d\theta f_{a,p}(\theta) \ln[2\pi f_{a,p}(\theta)] = \int_0^{2\pi} d\theta \left\{ \left(\frac{1}{2\pi} + f_{1,2} \cos \theta \right) \ln[1 + 2\pi f_{1,2} \cos \theta] \right\} \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \left\{ \left(\frac{1}{2\pi} + f_{1,2} \cos \theta \right) (2\pi f_{1,2} \cos \theta - 2\pi^2 f_{1,2}^2 \cos^2 \theta + \dots) \right\} \\ &\approx \int_0^{2\pi} d\theta f_{1,2} \cos \theta + \int_0^{2\pi} d\theta \pi f_{1,2}^2 \cos^2 \theta - \int_0^{2\pi} d\theta 2\pi f_{1,2}^2 \cos^3 \theta = \pi^2 f_{1,2}^2 \end{aligned}$$

De manera que:

$$\frac{\beta F}{A} \approx \rho \ln \rho - \rho + \frac{1}{2} \rho^2 a_0 + \rho \pi^2 f_{1,2}^2 + \frac{1}{2} \rho^2 f_{1,2}^2 a_{1,2} \pi^2 = \frac{\beta F_{iso}}{A} + \rho \pi^2 f_{1,2}^2 + \frac{1}{2} \rho^2 f_{1,2}^2 a_{1,2} \pi^2 \quad 3.23$$

La densidad de bifurcación se obtiene al igualar la energía libre de la fase nemática con la de la fase isotrópica, es decir,

$$\frac{\beta F}{A} = \frac{\beta F_{iso}}{A} \implies \rho \pi^2 f_{1,2}^2 + \frac{1}{2} \rho^2 f_{1,2}^2 a_{1,2} \pi^2 = 0 \therefore \rho_{bif} = \min \left\{ -\frac{2}{a_1}, -\frac{2}{a_2} \right\} \quad 3.24$$

De manera que para encontrar una aproximación aceptable de la densidad de coexistencia de la fase isotrópica y nemática (polar o no polar), es necesario conocer únicamente el primer y el segundo coeficiente del área excluida, y así determinar si la transición es I-N polar o simplemente I-N. Cabe señalar que para llegar a esta aproximación se utilizó el límite termodinámico y se supuso un sistema suficientemente diluido, es decir, a baja densidad. Si se desea hacer un análisis a densidades altas, es necesario considerar más términos de la serie del virial y de la FDO⁹.

⁹ El resultado de este método es exacto en esferocilindros infinitamente delgados ($L/D \rightarrow \infty$, 3D), sin embargo, cuando se trata de sistemas bidimensionales (como el modelo propuesto en este trabajo), las soluciones son aproximadas y, como pudo apreciarse, para obtener resultados más precisos es indispensable considerar más términos de la serie del virial.

3.2.2 Algunas observaciones acerca del método empleado

Una consecuencia que se deriva de las series de aproximaciones que se hicieron para llegar a la ecuación 3.23 radica, entre otras cosas, en la dificultad para predecir el orden de la transición IN. Lo anterior puede explicarse del modo siguiente¹⁰:

La ecuación 3.21 puede considerarse como función de prueba de la FDO para la mesofase nemática apolar, lo que conduce a la ecuación 3.22, a saber,

$$\frac{\beta F}{A} \approx \rho \ln \rho - \rho + \rho \sigma [f_2] + \frac{1}{2} \rho^2 (a_0 + f_2^2 a_2 \pi^2) \quad 3.22$$

Que a su vez, puede interpretarse como una serie de potencias de f_2 :

$$\frac{\beta F}{A} \approx C_0 + C_1 f_2 + C_2 f_2^2 + C_3 f_2^3 + \dots \quad 3.25$$

Visto de este modo, el valor de f_2 se obtiene al minimizar la ecuación anterior respecto de este parámetro. Por otro lado, para llegar a la ecuación 3.23 se despreciaron los términos de orden mayor a dos en f_2 y la serie anterior queda truncada, lo que da:

$$\frac{\beta F}{A} \approx C_0 + C_1 f_2 + C_2 f_2^2 \quad 3.26$$

Que al compararla con la ecuación 3.23 se obtiene que $C_1 = 0$ y $C_2 = \rho \pi^2 (1 + \frac{1}{2} \rho a_2)$. De manera que la energía libre es una función cuadrática de f_2 . Debido a que C_0 es una cantidad que no depende de f_2 , se tomará como cero para los propósitos de las gráficas.

¹⁰ El siguiente tratamiento es idéntico cuando se considera f_1 en vez de f_2 .

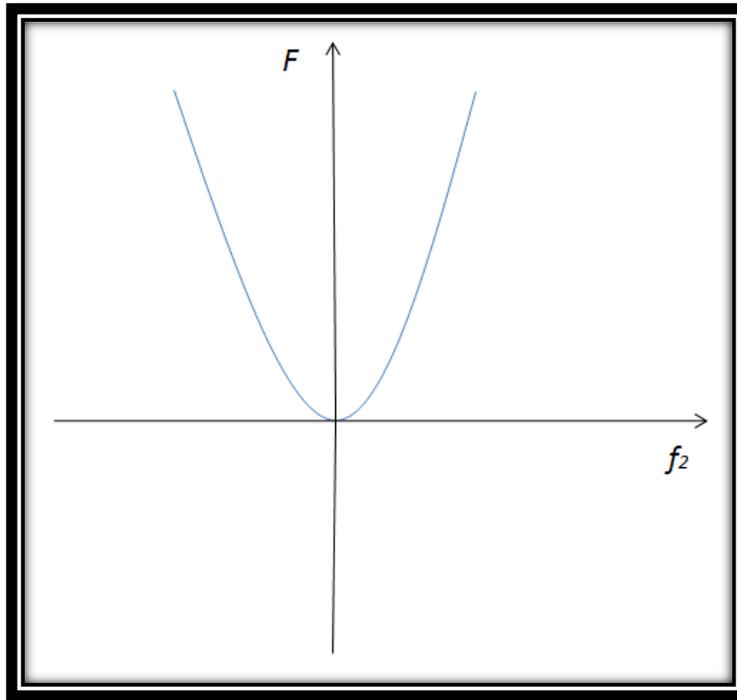


Ilustración 3.4 Gráfica de la energía libre, ecuación 3.26. El mínimo corresponde a la mesofase isotrópica.

De la ilustración 3.4 se observa inmediatamente que el valor donde la energía libre es mínima es $f_2=0$, pero tomar $f_2=0$ en la función de prueba (ecuación 3.21) equivale a recuperar la f_{iso} , de manera que no se pueden despreciar rigurosamente los términos $O(f_2^3)$. Por lo que la energía libre pasa a ser¹¹:

$$\frac{\beta F}{A} \approx C_0 + C_2 f_2^2 + C_3 f_2^3 \quad 3.27$$

Si se considera que la energía libre tiene esta forma, suponer que la densidad para la cual se obtiene la mesofase nemática apolar está dada por la ecuación 3.24 implica que $C_2=0$, es decir,

$$\frac{\beta F}{A} \approx C_0 + C_3 f_2^3 \quad 3.28$$

Y la mesofase isotrópica se vuelve inestable, desaparece. Por lo que más que tener una densidad de coexistencia, como sugiere el método esbozado en un principio, se tiene una densidad para la cual la mesofase isotrópica es completamente inestable (ver ilustración 3.5).

¹¹ Es por ello que en la ecuación 3.1 se tiene $f_1 \ll 1$ y sólo es aplicable para modelar nemáticos débilmente ordenados., de lo contrario debe considerarse otra función de prueba que incluyan más términos de la serie de Fourier de f .

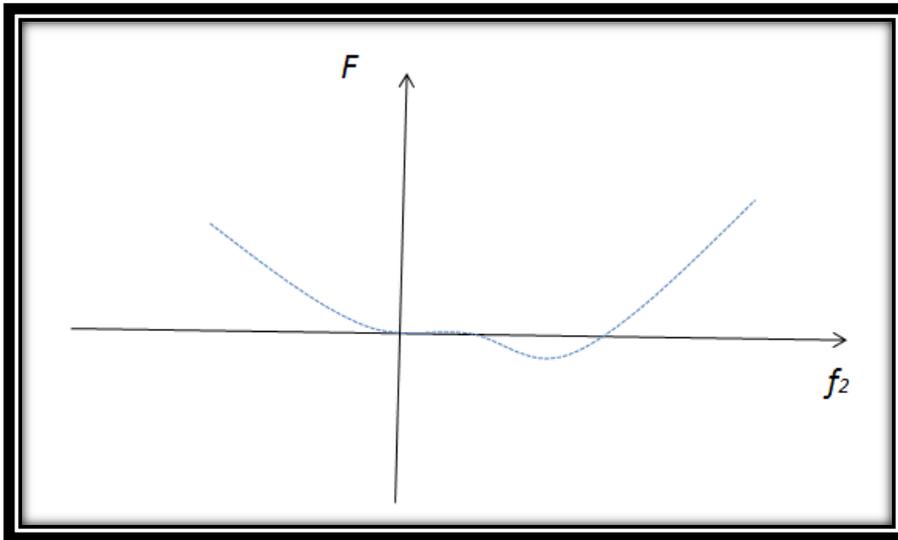


Ilustración 3.5 Gráfica de la energía libre, ecuación 3.28. La mesofase isotrópica es inestable y el mínimo corresponde a la mesofase nemática.

Si lo que se quiere es determinar la coexistencia de entre las mesofases es necesario no despreciar los términos cúbicos y cuadráticos en la ecuación 3.25, y verificar que los coeficientes son tales que $C_2 > 0$, $C_3 < 0$ y $C_4 > 0$ para poder obtener una gráfica en donde se refleje la coexistencia de mesofases (ilustración 3.6).

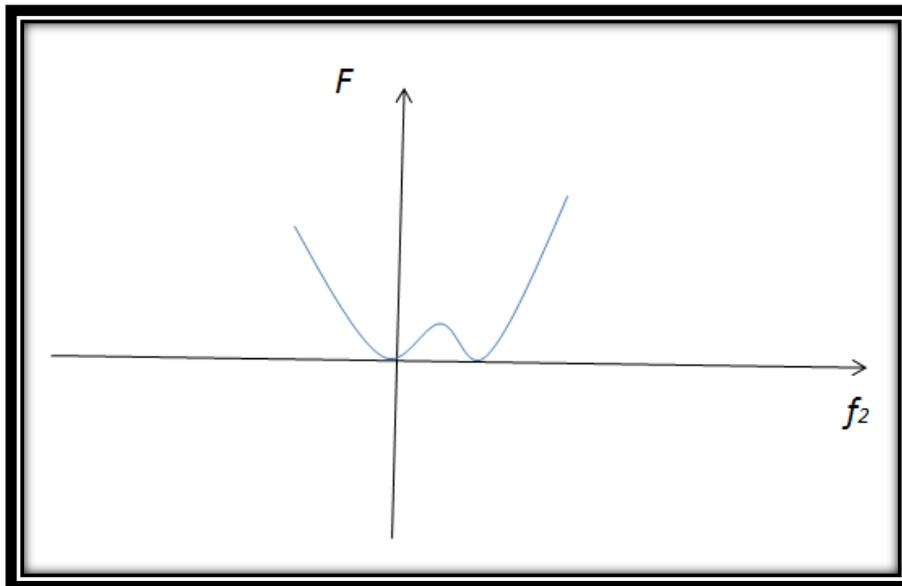


Ilustración 3.6 Gráfica de la energía libre, ecuación 3.25, con $C_2 > 0$, $C_3 < 0$ y $C_4 > 0$. Las mesofases isotrópica y nemática están en coexistencia.

Finalmente, pese a todas estas limitantes y como se verá en el siguiente capítulo. Los resultados obtenidos con el método de Monte Carlo, concuerdan en gran medida con lo predicho mediante ésta aproximación derivada de la teoría de Onsager. Esto se debe, en parte a que la función de prueba la FDO corresponde a un nemático débilmente ordenado, es decir, $|f_2| \ll 1$ y en parte a que el tratamiento está hecho a baja densidad.

CAPÍTULO 4

Resultados

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las simulaciones Monte Carlo, en la segunda parte se reportan los obtenidos mediante la teoría de Onsager, en la parte final se hace una comparación entre ambos métodos y se concluye con los planes futuros.

La parte dedicada al método de Monte Carlo-Metropolis cuenta con una sección en la cual se comparan los resultados reportados para el modelo de Agujas Dobladas con los obtenidos en el modelo de L 's. En la parte dedicada al método de Onsager se justifica la manera como las moléculas se agrupan y se proporciona la densidad de coexistencia para el caso de moléculas banana.

4.1 Método de Monte Carlo-Metropolis

Antes de presentar los resultados obtenidos vía este método, es importante considerar lo siguiente:

- En simulación se hace uso de unidades reducidas que resultan ser adimensionales¹, por lo que las cantidades de presión y densidad aparecen sin unidades.
- En los resultados reportados se usaron los criterios de equilibrio mencionados en la sección 3.1.4, que son necesarios pero no suficientes para poder afirmar con toda certeza que el sistema está equilibrado. El cálculo de funciones de correlación espacial es un elemento más que puede considerarse, pero esto no se hizo debido al costo computacional, mismo que limitó el cálculo de las funciones necesarias para poder caracterizar las mesofases esmécticas (funciones de distribución y parámetro de orden esméctico en el caso de las transiciones).
- Todas las simulaciones se hicieron en el ensamble isobárico con $N=1000$ moléculas.

4.1.1 Diagrama de mesofases

El diagrama de mesofases que se obtuvo y que se muestra en la ilustración 4.1, refleja que el modelo de L's forma las mesofases nemática y esméctica. Cada punto del diagrama representa un estado en equilibrio del sistema. Como puede apreciarse, el diagrama es simétrico respecto al valor de brazo molecular $A=0.5$. Las líneas cortadas no representan la coexistencia entre mesofases, sino que fueron colocadas con el propósito de separar las regiones donde el sistema forma las diferentes mesofases y mostrar la tendencia que este parece seguir. La densidad y el parámetro de orden nemático que se reportan corresponden en cada caso a los promedios estadísticos.

¹ Las unidades reducidas permiten trabajar con cantidades del orden de 10^{-3} a 10^3 , que en el caso de unidades comunes (SI, cgs, etc.) podrían corresponder a valores muy pequeños o muy grandes. En nuestro caso las unidades son adimensionales por construcción. Sin embargo, al simular un sistema real con interacciones tipo Lenard Jones, se hace uso de σ , ϵ y m para proporcionar las unidades reducidas de energía, longitud, presión, temperatura, tiempo y densidad. Para darnos una idea acerca de la magnitud a la que corresponden las unidades reducidas en unidades del SI considérese el caso del argón, las unidades reducidas de energía, presión, densidad y temperatura son las siguientes: $U^*=U\epsilon^{-1}$, $P^*=P\sigma^3\epsilon^{-1}$, $\rho^*=\rho\sigma^3$ y $T^*=Tk_B\epsilon^{-1}$. En estas unidades $T^*=1$ equivale a 119.8 K, $\rho^*=1$ equivale a 1680 kg m⁻³ y $P^*=1$ equivale a 41.9 MPa. Las unidades de tiempo son ϵ/k_B de manera que $t^*=0.005$ equivale a 1.09×10^{-14} s. Una pequeña discusión acerca de este tipo de unidades puede encontrarse en la referencia [14]. En el presente trabajo se omite el subíndice “*”.

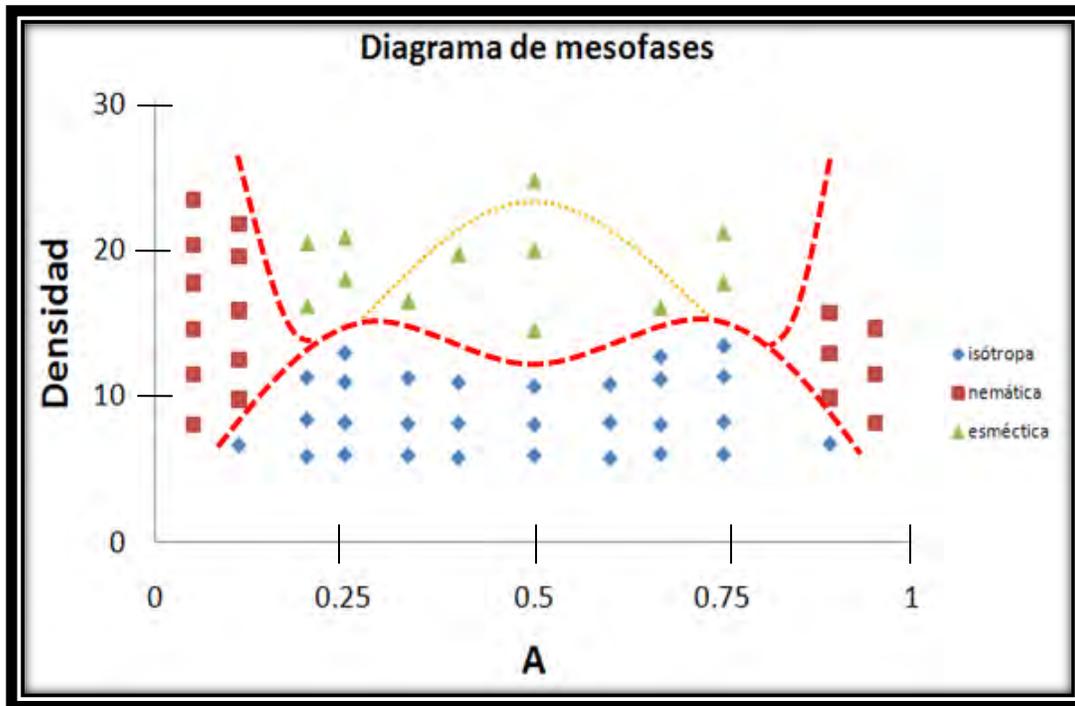


Ilustración 4.1 Posible diagrama de mesofases del modelo de L's.

La región isotrópica se presenta a baja densidad ($\rho \approx 8$) y su intervalo es mayor para los brazos moleculares de $A=0.25$ y $A=0.75$, y menor para brazos cercanos a 0 y 1. Como se verá, el sistema en fase isotrópica llega al equilibrio relativamente en pocos pasos Monte Carlo (PMC) cuando la densidad del sistema es baja, y tarda más cuando ésta aumenta, o bien, cuando el sistema se acerca a la transición a otra mesofase o está en la región delimitada por las líneas punteada y cortada que se encuentran en la parte central del diagrama. El parámetro de orden nemático en la fase isotrópica es muy bajo (≈ 0.05) lo que indica la ausencia de un orden orientacional preferencial. A continuación se presentan las gráficas de densidad y parámetro de orden nemático en función de los pasos Monte Carlo para $A=0.25$, así como dos imágenes de la configuración final, una que muestra las moléculas completas y otra donde se ilustran sólo un segmento de los cuerpos moleculares con el propósito de dar otra apreciación de la fase².

² Para cada gráfica los títulos hacen referencia al brazo molecular y a la presión del sistema, por ejemplo, si el brazo en cuestión es de 0.25 y la presión es de 30, el título de la gráfica es A25 p30.

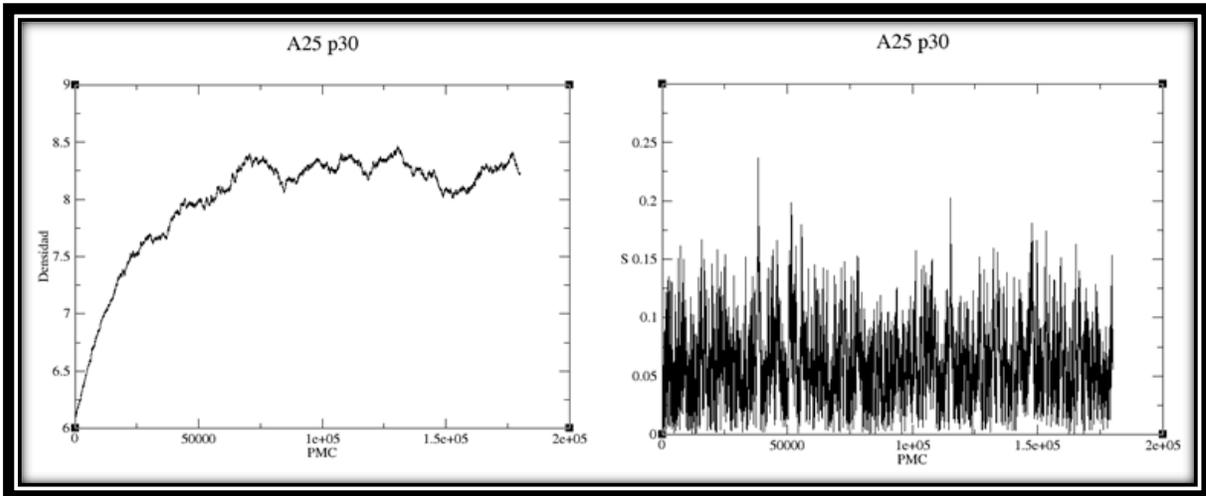


Ilustración 4.2 Gráficas de densidad (izquierda) y parámetro de orden nemático (derecha) versus PMC, para un brazo molecular de $A=0.25$ a $N=1000$ moléculas y $P=30$. El sistema requirió alrededor de 200 000 PMC para equilibrarse (en $\rho=8.25$ y $S=0.05$).

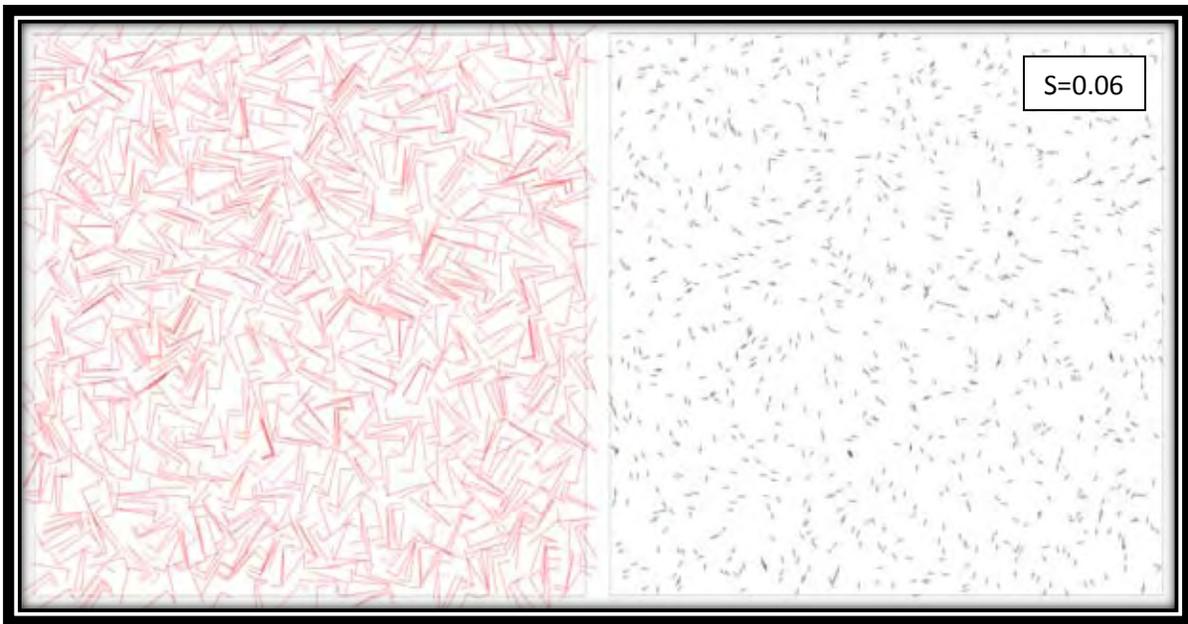


Ilustración 4.3 Fase isotropa. A la izquierda se muestra una fotografía de la configuración final para moléculas "L" con $A=0.25$, $P=30$ y $\rho=8.25$. A la derecha se muestra el mismo sistema pero se considera sólo un segmento molecular, esto se hace con el propósito de tener una apreciación visual diferente.

Los datos obtenidos que proporcionan los puntos situados en la región isotrópica del diagrama, se encuentran en la tabla siguiente:

P	A	ρ	S
20	0.11	6.70	0.10
20	0.2	5.93	0.05
30	0.2	8.45	0.07
40	0.2	11.33	0.16
20	0.25	6.05	0.05
30	0.25	8.25	0.06
40	0.25	11.00	0.10
45	0.25	13.00	0.15
20	0.3334	6.00	0.05
30	0.3334	8.17	0.05
40	0.3334	11.30	0.08
20	0.4	5.85	0.03
30	0.4	8.20	0.05
40	0.4	11.00	0.07
20	0.5	6.00	0.05
30	0.5	8.10	0.05
40	0.5	10.70	0.06
20	0.6	5.80	0.05
30	0.6	8.25	0.05
40	0.6	10.85	0.06
20	0.6666	6.10	0.05
30	0.6666	8.11	0.05
40	0.6666	11.20	0.07
45	0.6666	12.75	0.15
20	0.75	6.07	0.05
30	0.75	8.30	0.06
40	0.75	11.40	0.12
45	0.75	13.50	0.35
20	0.89	6.80	0.12

Tabla 4.1 Parámetros bajo los cuales el sistema se encuentra en fase isotrópica. P es la presión, A el brazo molecular, ρ la densidad y S el parámetro de orden nemático.

En las simulaciones realizadas no se hizo un muestreo continuo de la densidad, como lo muestra la tabla 4.1. Por lo que, como se verá, sólo se obtuvieron los intervalos aproximados de densidad donde se presentan las mesofases encontradas.

En el diagrama de mesofases, ilustración 4.1, pueden apreciarse dos regiones en las cuales el sistema se encuentra en la mesofase nemática, que se presentan cuando el brazo molecular está en el intervalo de 0 a 0.2 aprox., o bien, cuando va de 0.8 a 1 aprox., pues la forma molecular es la misma en esas regiones (por ejemplo, una molécula “L” de $A=0.2$ tiene exactamente la misma forma que una de $A=0.8$, como se vio en la sección 2.3.1). Además, cuando el brazo molecular es muy pequeño ($A \approx 0.1$) o muy grande ($A \approx 0.9$), el sistema forma la mesofase nemática a baja densidad ($\rho \approx 8$), lo que coincide con el caso de agujas duras rectas para la cual la teoría de Onsager predice una densidad $\rho \approx 4.71$ [15].

Por otro lado, en intervalo de la región nemática se hace cada vez más estrecho conforme el brazo molecular se acerca a 0.2 por la derecha o a 0.8 por la izquierda, según sea el caso. Al igual que en el caso isótropo, el sistema tarda más PMC en equilibrarse conforme aumenta la densidad.

Como puede apreciarse de la tabla 4.1, a un brazo de $A=0.11$ y una presión de $P=20$ el sistema se equilibra a una densidad de $\rho=6.7$ y un valor del parámetro de orden nemático de $S=0.10$. Con el propósito de mostrar cómo el parámetro de orden nemático además de proporcionar información sobre el orden orientacional del sistema, también sirve para indicar en qué intervalo ocurre la transición de fase isotropa-nemática, a continuación se muestran las gráficas de densidad y parámetro de orden nemático para un brazo molecular de $A=0.11$ a presión $P=30$ junto con una fotografía de la configuración final.

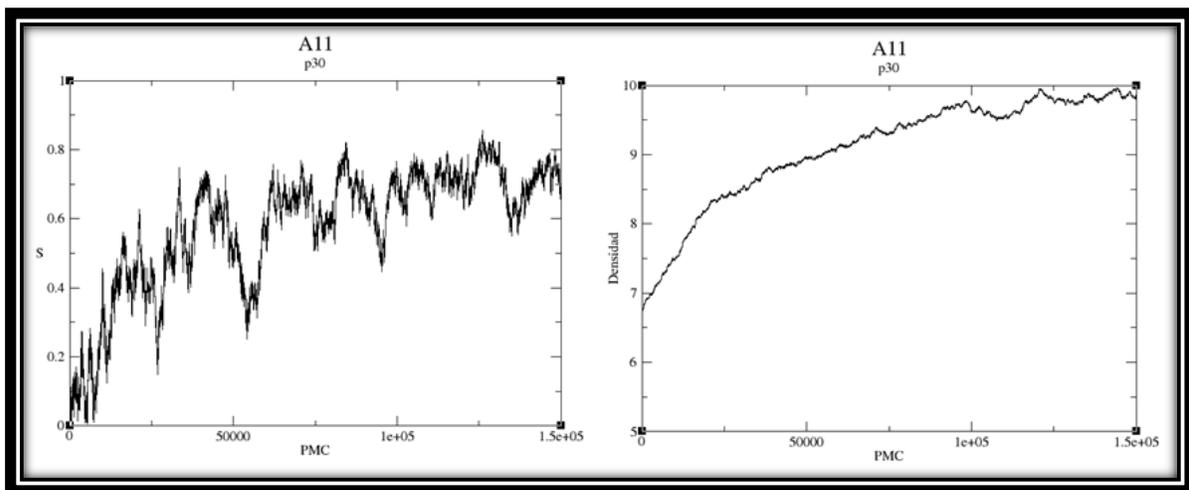


Ilustración 4.4 Gráficas de densidad y parámetro de orden nemático versus PMC. Como puede apreciarse el parámetro de orden nemático cambia su valor de 0.10 a 0.7, lo que indica el paso del desorden orientacional al orden orientacional (transición de fase isotropa-nemática). Al comparar ambas gráficas, puede inferirse que la transición se da para un valor de densidad cercano a 8. Por otro lado, el sistema de moléculas L con brazo $A=0.11$ a $P=30$, se equilibra a los valores de $\rho=9.8$ y $S=0.7$.

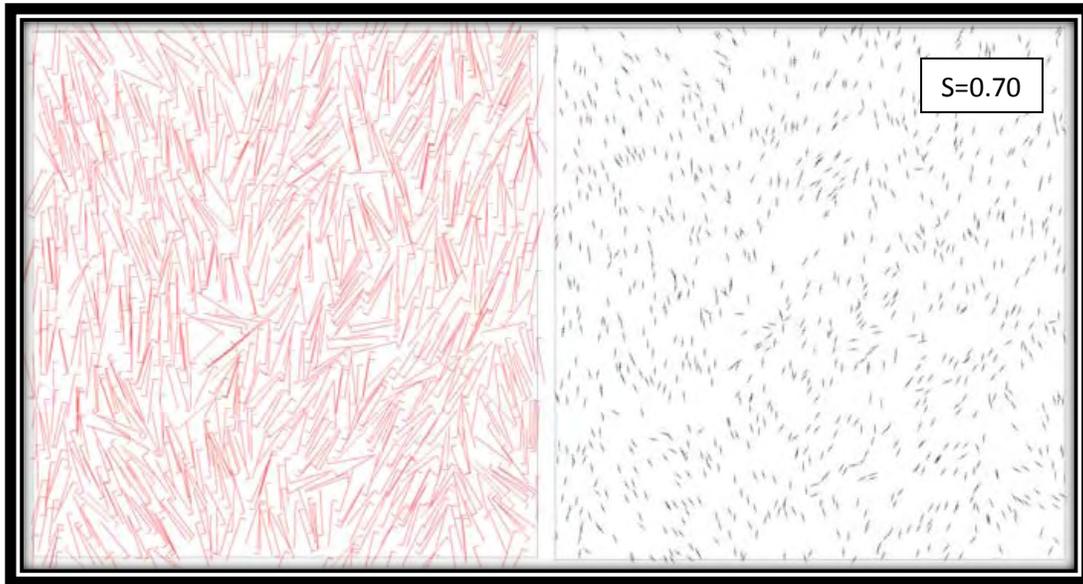


Ilustración 4.5 Mesofase nemática. Dos maneras de ver la configuración final para moléculas “L” con $A=0.11$ y $P=30$. Como puede apreciarse, el sistema presenta un orden orientacional preferencial y con base en el valor del parámetro de orden nemático ($S=0.7$), se puede afirmar que el sistema se encuentra en fase nemática.

Conforme aumenta la densidad del sistema (lo que se consigue al aumentar la presión) el orden orientacional es más evidente, como lo reflejan las ilustraciones siguientes.

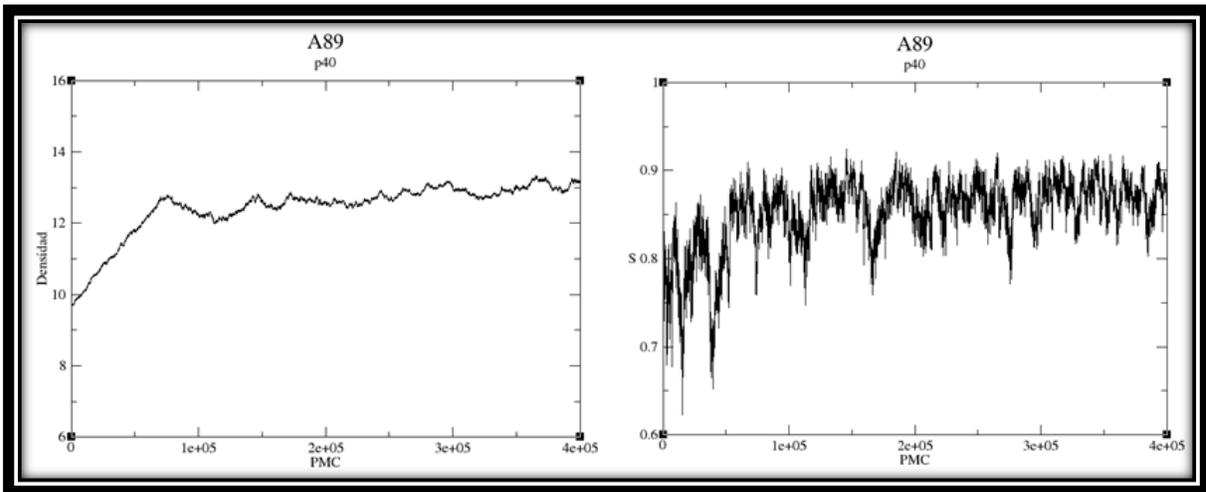


Ilustración 4.6 Gráficas de densidad y parámetro de orden nemático versus PMC para $A=0.89$ y $P=40$. En este caso el sistema se equilibra a $\rho=12.95$ y $S=0.85$.

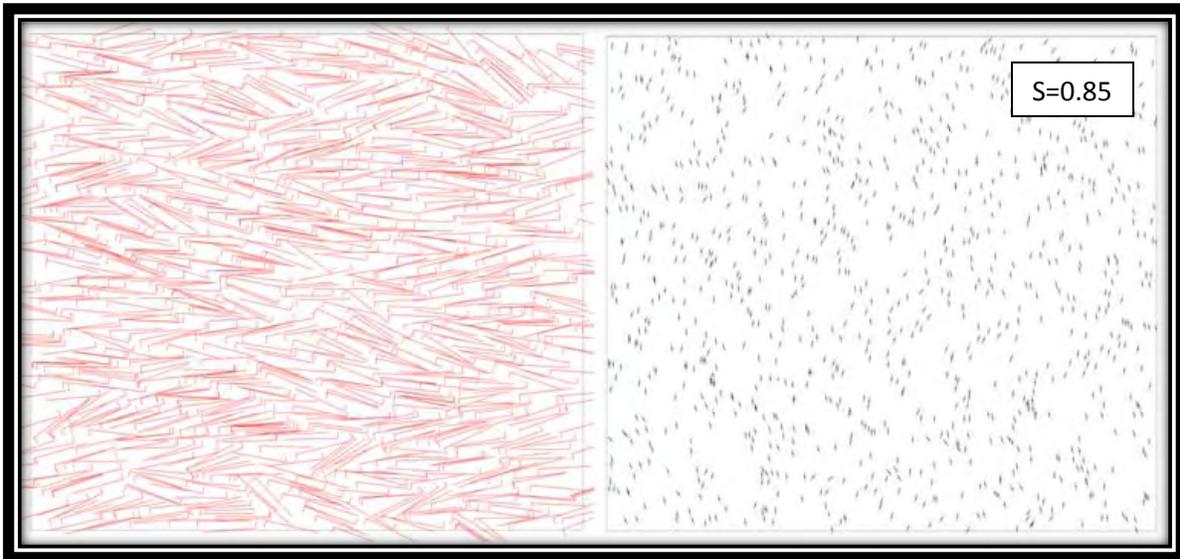


Ilustración 4.7 Diferentes maneras de ver la configuración final cuando $A=0.89$ y $P=40$. El sistema está en la región nemática derecha del diagrama de mesofases.

La tabla 4.2 contiene los parámetros bajo los cuales el sistema se encuentra en la mesofase nemática.

P	A	ρ	S
20	0.05	8.1	0.7
30	0.05	11.5	0.89
40	0.05	14.6	0.92
50	0.05	17.75	0.95
60	0.05	20.3	0.96
70	0.05	23.4	0.96
30	0.11	9.8	0.7
40	0.11	12.5	0.85
50	0.11	15.85	0.915
60	0.11	19.55	0.95
70	0.11	21.75	0.96
30	0.89	9.9	0.75
40	0.89	12.95	0.85
50	0.89	15.7	0.92
20	0.95	8.2	0.72
30	0.95	11.5	0.88
40	0.95	14.65	0.93

Tabla 4.2 Parámetros bajo los cuales el sistema se encuentra en la mesofase nemática.

Las configuraciones finales colocadas en la región esméctica del diagrama muestran visualmente orden orientacional y posicional, aunque para afirmar de manera rigurosa la formación, o presencia, de esta mesofase se requiere del cálculo de funciones de distribución, y del parámetro de orden esméctico para cuantificar las transiciones nemática-esméctica e isotropa-esméctica que el modelo puede formar.

Por otro lado, el parámetro de orden nemático es alto en mesofases esmécticas pues poseen orden orientacional, como son las que se encontraron en la región superior del diagrama de mesofases de este modelo.

Los resultados hasta ahora obtenidos que corresponden a los puntos situados en la región esméctica están asociados a los brazos $A=0.2$, $A=0.25$, $A=0.5$ y $A=0.75$. A continuación se muestran las gráficas de densidad y parámetro de orden nemático para el caso de $A=0.5$, junto con las fotografías de la configuración final, pues este brazo es el que corresponde a las moléculas banana y cuyos resultados se comparan más adelante con los obtenidos mediante el método de Onsager.

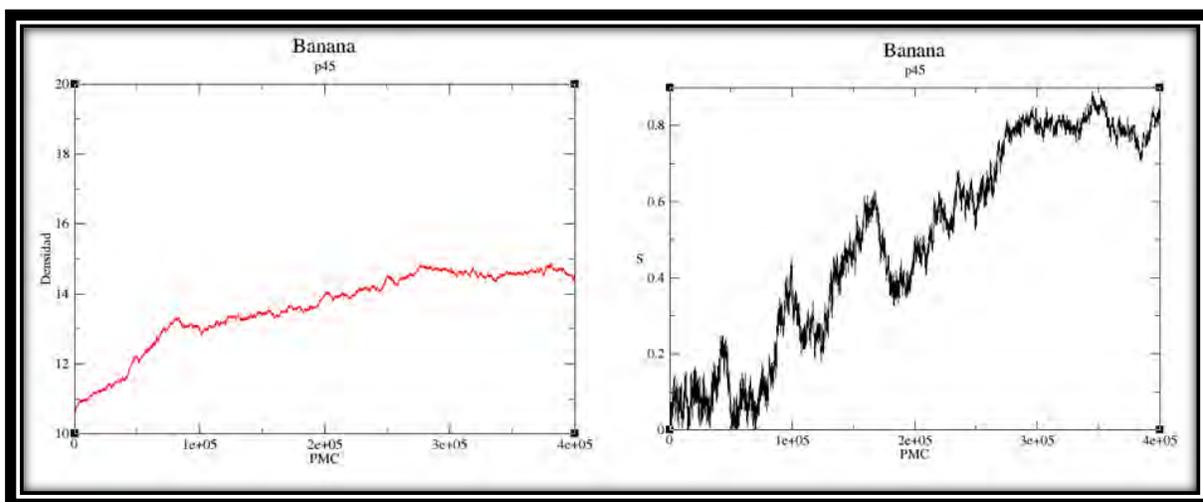


Ilustración 4.8 Gráficas de densidad y parámetro de orden nemático versus PMC para moléculas banana ($A=0.5$) a $P=45$. En este caso el sistema se equilibra a $\rho=14.5$ y $S=0.8$.

Para este caso, el parámetro de orden indica una transición entre una fase sin orden orientacional a una mesofase con orden orientacional que, con ayuda de una inspección visual de la configuración final, corresponde a la mesofase esméctica. Dicho sea de paso, la transición de fase se presenta alrededor de 10^7 PMC después de iniciada la simulación³, y al interpolar este valor en la gráfica de densidad se obtiene un valor de 12.5 aproximadamente. Por lo tanto, **a $\rho \approx 12.5$ el sistema de moléculas banana presenta la transición a la mesofase esméctica.** Es importante tener en mente este resultado pues más adelante se comparará con el obtenido mediante el método de Onsager.

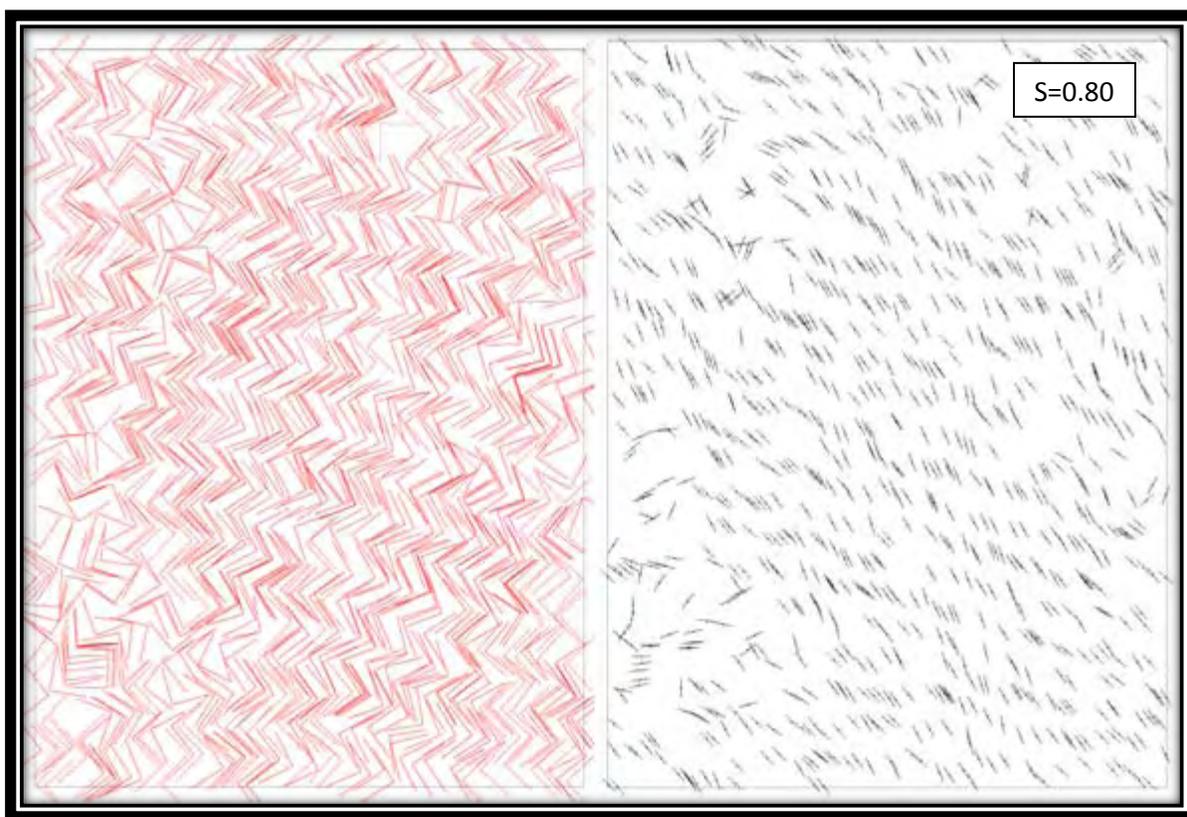


Ilustración 4.9 A una presión de 45 el sistema de moléculas banana está en mesofase esméctica, sin embargo, ésta presenta defectos.

³ La configuración inicial empezó con una presión de 20, se dejó equilibrar el sistema, una vez equilibrado se aumento la presión hasta un valor de 30 y nuevamente se dejó equilibrar el sistema. Se hizo lo mismo con una presión de 40 y luego con otra de 45, a ésta última se presentó la transición de fase I-Sm (para A=0.5). El número total de PMC desde la configuración inicial (con P=20), hasta que se presenta la transición es de 1300000 PMC aprox. El valor que se da en el texto corresponde al número de PMC cuando la simulación parte de una configuración equilibrada en P=40.

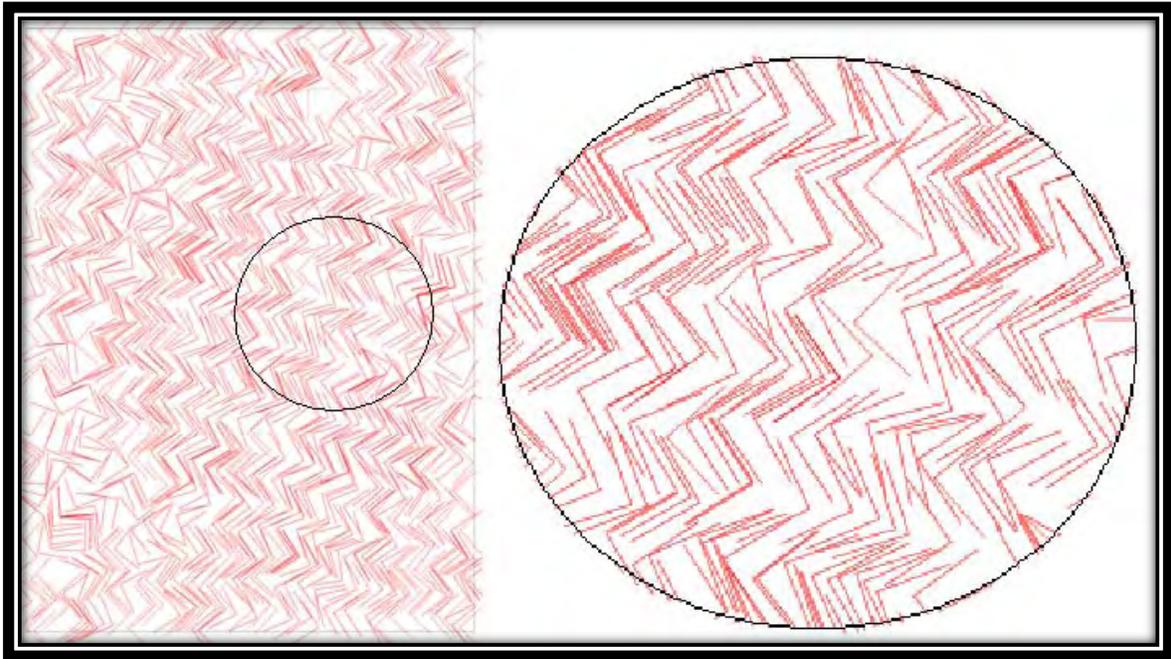


Ilustración 4.10 Al ampliar la configuración para $A=0.5$ y $P=45$, puede apreciarse que las moléculas se empaquetan como Agujas Dobradas.

Como puede apreciarse de la ilustración 4.10, la mesofase esméctica es apolar debido a que las moléculas se ensamblan de modo tal que se empaquetan como si fueran Agujas Dobradas. Cabe señalar que en las mesofases esmécticas obtenidas para los brazos moleculares antes mencionados, también se encontró esta manera en la que las moléculas se empaquetan. Incluso una inspección visual más cuidadosa del sistema en fase esméctica refleja una enorme cantidad de moléculas que se empaquetan de este modo. Lo anterior sugiere que este tipo de agrupación es la entrópicamente más favorable pues, como se verá, es tal que minimiza el área excluida.

La tabla siguiente contiene los parámetros encontrados bajo los cuales el sistema está en la mesofase esméctica.

P	A	ρ	S
50	0.2	16.2	0.92
60	0.2	20.5	0.96
50	0.25	18.05	0.95
50	0.3334	16.5	0.41
60	0.4	19.75	0.46
45	0.5	14.5	0.8
60	0.5	20	0.85
60	0.25	20.9	0.98
70	0.5	24.8	0.96
50	0.6666	16.1	0.70
50	0.75	17.8	0.96
60	0.75	21.25	0.97

Tabla 4.3 Parámetros bajo los cuales el sistema se encuentra en la mesofase esméctica.

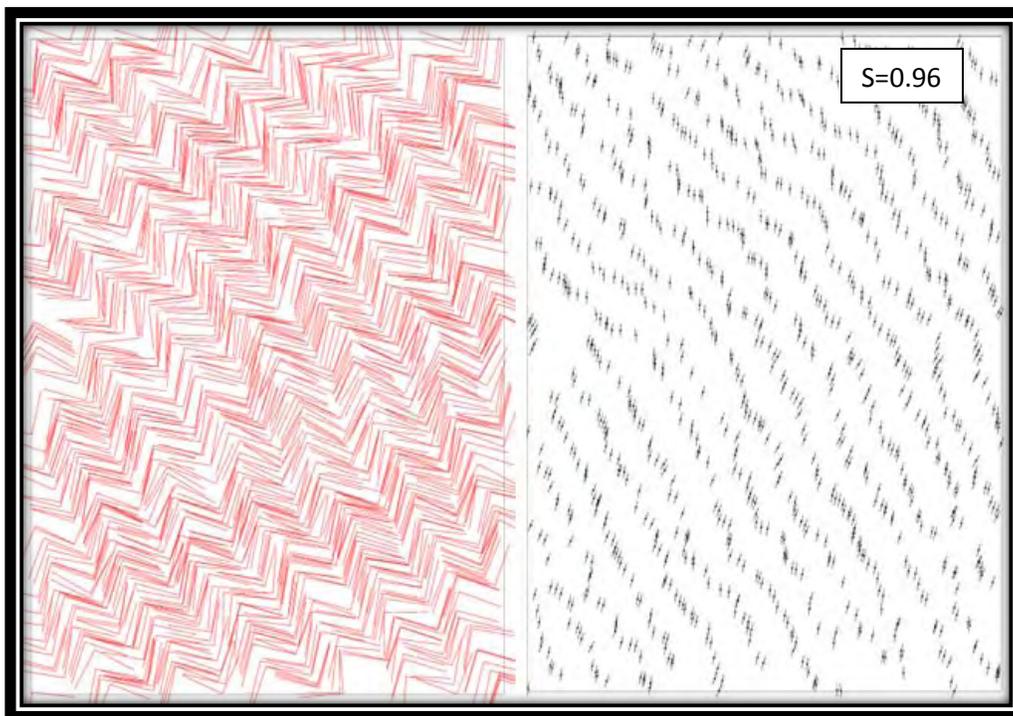


Ilustración 4.11 A una presión de 70 la mesofase esméctica de moléculas banana presenta pocos defectos.

En cuanto a la región esméctica que en el diagrama de mesofases está delimitada por las líneas cortada y punteada, es importante señalar que allí el sistema tardó más PMC en equilibrarse, en algunos casos se requirió de 5×10^8 PMC aproximadamente.



Ilustración 4.12 Imagen del sistema antes de equilibrarse en la mesofase esméctica, como puede apreciarse las moléculas se ensamblan como Agujas Dobladas y se agrupan de modo tal que forman regiones localmente esmécticas. Esta configuración corresponde a $A=0.6666$ y $P=50$.

4.1.2 L 's vs Agujas Dobladas

Debido a que las L 's se ensamblan como Agujas Dobladas y forman prácticamente las mismas mesofases que estas últimas, resulta interesante comparar ambos diagramas de mesofases mismos que se muestran a continuación.

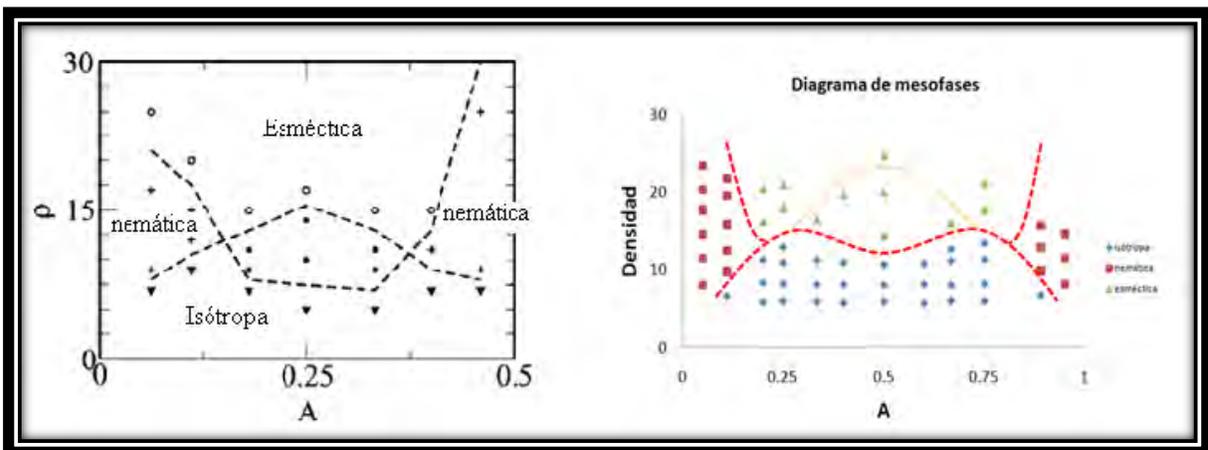


Ilustración 4.13 Diagramas de mesofases del modelo de Agujas Dobladas (izquierda) y del modelo de L 's (derecha).

Como puede apreciarse, los diagramas de ambos modelos tienen diferencias significativas. El diagrama de L's es más extendido debido a que $A \in [0,1]$, mientras que en el caso de Agujas Dobladas $A \in [0,0.5]$, lo anterior debido a las restricciones en cuanto al tamaño de las moléculas: $A+B=1$ para L's y $2A+B=1$ en el caso de Agujas Dobladas.

En ambos casos la fase isótropa domina la parte inferior de los diagramas, la esméctica la superior y la nemática los extremos. Sin embargo, la Agujas Dobladas forman una mesofase denominada "esméctica plegada" (ver sección 2.2.1) mientras que las L's presentan una región en la que el sistema tarda mucho en equilibrarse.

Lo anterior puede deberse a que las Agujas Dobladas, en virtud de sus dos brazos moleculares, pueden ensamblarse una a otra con una mayor facilidad que en el caso de las L's. De manera que en esa región, donde las fluctuaciones del sistema son mayores, las Agujas Dobladas pueden formar esas lajas curvadas, cuando la ρ no es suficientemente grande, que se mostraron en la sección 2.2.1.

4.2 Método de Onsager

Mediante el método de Onsager se estudió la transición de fase isótropa-nemática para el modelo de L's en el caso de moléculas banana. Ahora bien, las simulaciones no dan indicios de esta transición de fase para estas moléculas. Pero, se logró estimar los parámetros bajo los cuales ocurre la transición de fase isótropa-esméctica ($A=0.5$, $\rho \approx 12.5$ y $S \approx 0.5$).

Como ya se dijo, al igual que un nemático, la mesofase esméctica presenta orden orientacional. Así que, en principio, es de esperarse que el valor de la densidad para la cual el sistema de moléculas banana empieza a tener orden orientacional, y que predice la teoría de Onsager, sea del orden de aquel que proporciona el método de Monte Carlo, es decir, $\rho \approx 12.5$.

4.2.1 El área excluida y la agrupación más favorable

La teoría de Onsager nos dice que la densidad de coexistencia entre la fase isótropa y nemática está dada por:

$$\rho_{bif} = \min \left\{ -\frac{2}{a_1}, -\frac{2}{a_2} \right\} \quad 3.24$$

Donde a_1 es el primer coeficiente de la serie de Fourier del área excluida (ecuación 3.13). A continuación se muestra el área excluida por pares de moléculas, para el caso $A=0.5$ del modelo de L's, en función del ángulo $\gamma \in [0, 2\pi]$ que es el ángulo que hay entre los ejes moleculares.

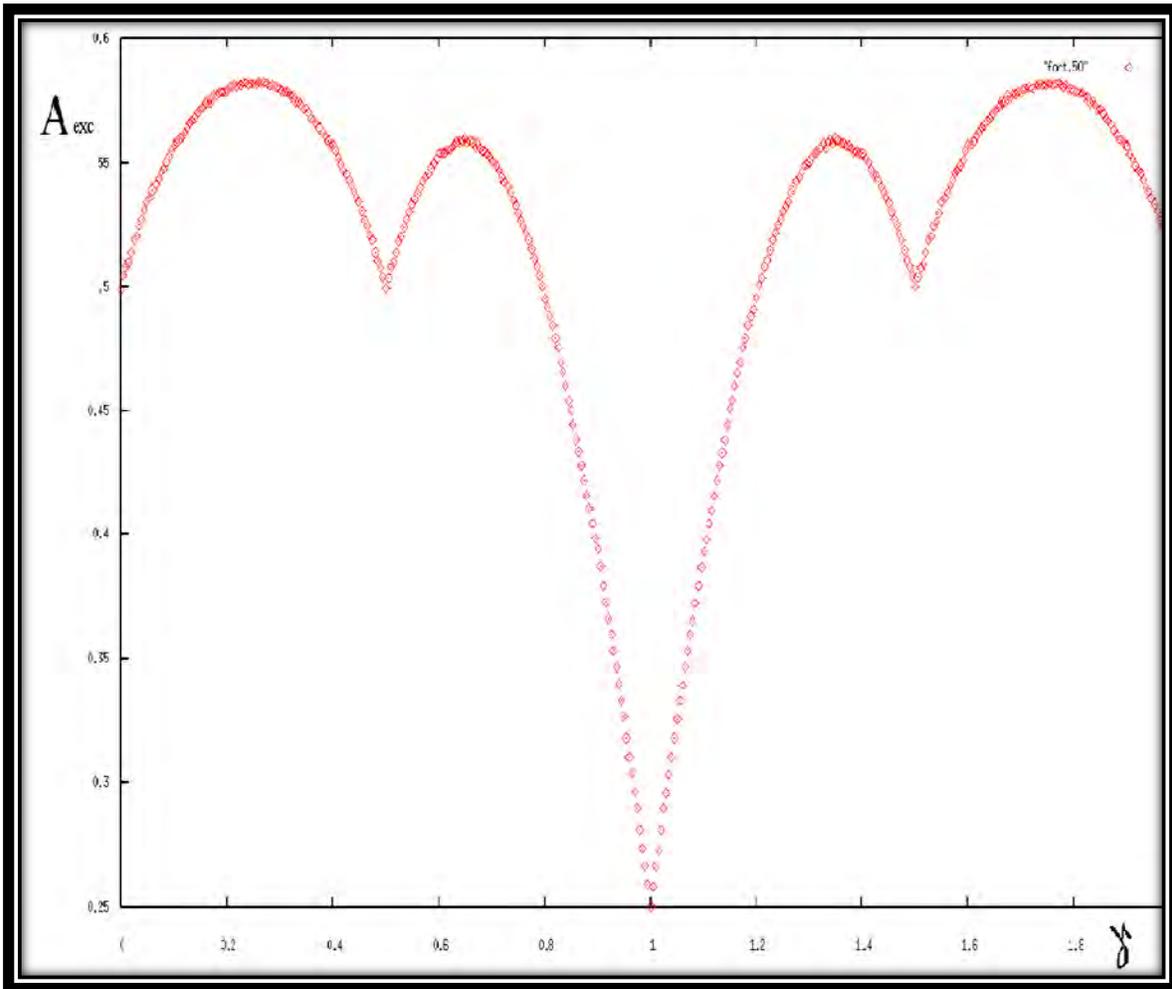


Ilustración 4.14 Gráfica del área excluida vs γ en unidades de π para moléculas banana. Como puede apreciarse la gráfica es simétrica respecto $\gamma=\pi$.

La gráfica proporciona un resultado muy interesante: cuando la orientación relativa entre pares de moléculas corresponde a $\gamma = 1$ (en unidades de π), se obtiene el valor más pequeño del área excluida. Esta manera de encontrarse dos pares de moléculas da lugar a las Agujas Dobradas. En otras palabras, las moléculas banana se empaquetan como Agujas Dobradas debido a que de esta manera se minimiza el área excluida por lo que este tipo de configuración es entrópicamente más favorable (ver ilustración 4.14).

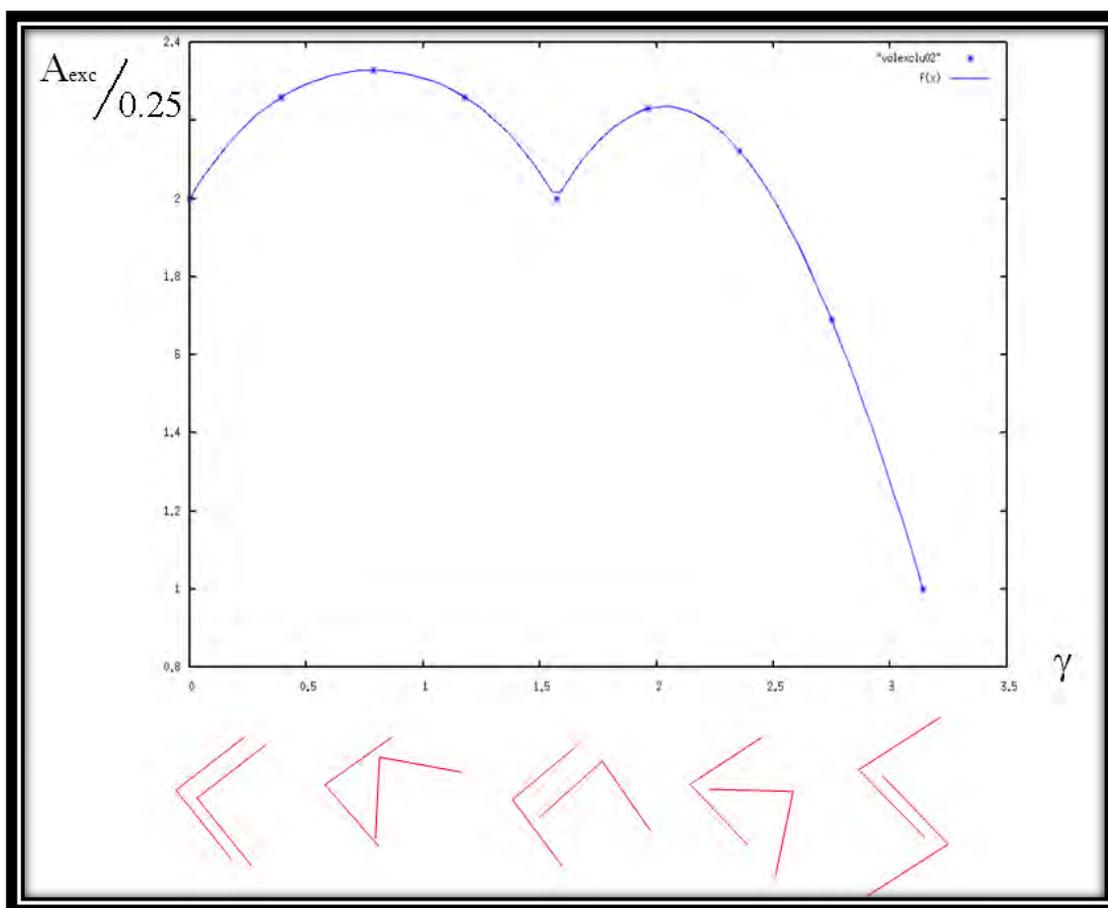


Ilustración 4.14 Cuando las moléculas banana se agrupan como Agujas Dobladas se obtiene la menor área excluida. Aquí γ está en radianes y 0.25 corresponde al área de un cuadrado de lado la longitud de un brazo molecular, es decir 0.5.

En general, cuando las L's se agrupan dando lugar a Agujas Dobladas, se obtiene la mínima área excluida. Como puede observarse en la gráfica que se muestra en la ilustración 4.16.

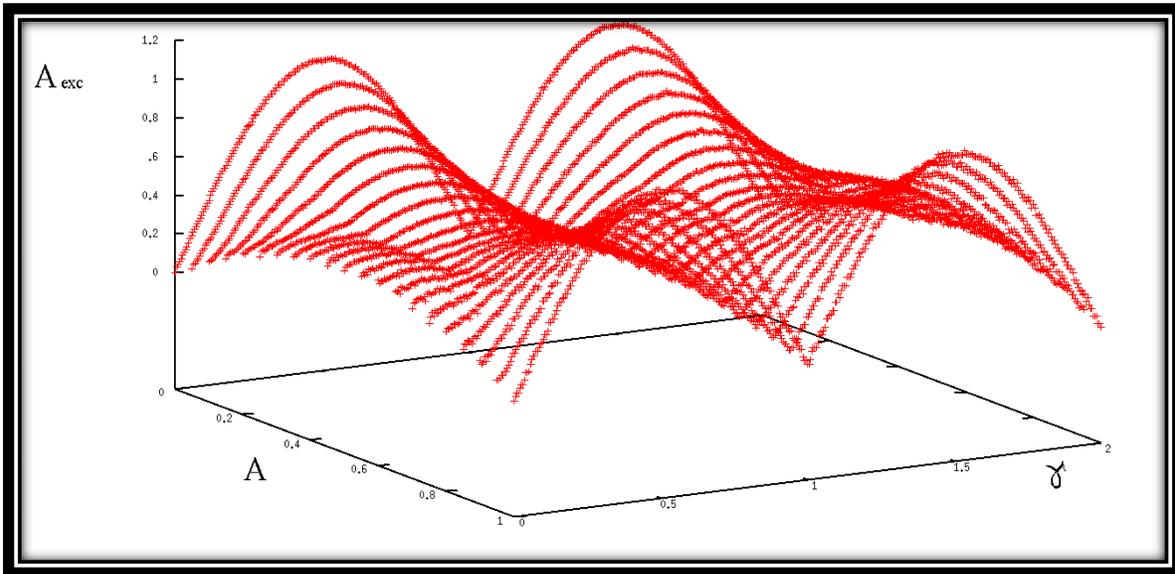


Ilustración 4.16 Cuando el valor del brazo molecular $A \in (0, 1)$, la manera de empaquetarse que da la menor área excluida es aquella en la cual las L's forman, por pares, Agujas Dobladas. Únicamente en los casos $A=0$ y $A=1$ (agujas rectas) se tienen tres maneras distintas en las que el área excluida se hace mínima.

4.2.1 La transición IN en moléculas tipo banana

La expresión analítica del área excluida que encontramos para el modelo de L's, donde la orientación relativa entre pares de moléculas es $\gamma \in [0, \pi]$, está dada por:

$$\mathcal{A}_{exc}(\gamma)/0.25 = \begin{cases} 2 \sin(\gamma) + \frac{1}{2} \cos(\gamma) + \frac{3}{2} |\cos(\gamma)| - \frac{1}{2} [\sin(\gamma) \cos(\gamma) + |\sin(\gamma) \cos(\gamma)|] & \text{si } 0 < \gamma < \pi \\ -2 \sin(\gamma) + \frac{1}{2} \cos(\gamma) + \frac{3}{2} |\cos(\gamma)| + \frac{1}{2} [\sin(\gamma) \cos(\gamma) + |\sin(\gamma) \cos(\gamma)|] & \text{si } \pi < \gamma < 2\pi \end{cases}$$

Y como

$$\mathcal{A}_{exc}(\gamma) \approx a_0 + \sum_{j=1}^N a_j \cos(j\gamma) \text{ donde } a_j = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma \mathcal{A}_{exc}(\gamma) \cos(j\gamma)$$

De donde se obtiene que:

$$a_0 = 0.25 \left(\frac{13}{2\pi} \right)$$

$$a_1 = 0.25 \left(\frac{-2/3 + \pi/2}{\pi} \right)$$

$$a_2 = 0.25 \left(-\frac{2}{3\pi} \right)$$

Al tomar unidades reducidas ($\rho^* = \rho L^2$, en este caso L es el tamaño del brazo molecular):

$$\rho_{bif}^* = \min \left\{ -\frac{2}{0.2877}, \frac{2}{0.2122} \right\} = -\frac{2}{a_2^*} = 3\pi \approx 9.4248 \quad 4.1$$

El primer valor se descarta por ser físicamente imposible. Por lo tanto, en moléculas bananas cuyo ángulo entre cuerpo y brazo es $\pi/2$ radianes, la transición de fase I-N ocurre alrededor de una densidad de $\rho \approx 9.5$ y además la mesofase que se forma es nemática no polar.

4.3 Discusión

El método de Onsager proporciona los parámetros bajo los cuales ocurren las transiciones de fase I-N. Este método se aplica a mesofases ya identificadas, su dificultad reside en encontrar la expresión analítica del volumen excluido y la forma funcional de la densidad. Para el caso de las moléculas L's tipo banana la teoría predice que la transición de la fase orientacionalmente desordenada a la orientacionalmente ordenada ocurre a una densidad de 9.5 aproximadamente y que además es no polar. Para reforzar la validez de este resultado se hicieron simulaciones Monte Carlo-Metropolis.

Mediante las simulaciones Monte Carlo se obtuvieron imágenes de las configuraciones del sistema, lo que permitió apreciar que la transición de fase en el caso de moléculas banana es isotropa-esméctica y no isotropa –nemática⁴. Sin embargo, debido a que la mesofase esméctica presenta orden orientacional, los resultados encontrados ($\rho \approx 12.5$ y mesofases no polares) pueden emplearse para validar lo predicho por la teoría.

Al comparar los resultados obtenidos por ambos métodos se encuentra que el valor predicho es aceptable, pues las simulaciones proporcionan un intervalo de densidades en el cual ocurre la transición de fase I-N, a saber, $\rho \in (10.7, 14.5)$. Para obtener un resultado más preciso es necesario, en cuanto a simulaciones, analizar a detalle el intervalo de densidades donde ocurre la transición de fase, es decir, hacer simulaciones a presiones entre 40 y 45; y en cuanto a lo teórico, considerar más términos de la serie del virial. Pero, al tener en mente la serie de aproximaciones que se hicieron en la teoría de Onsager junto con las limitantes asociadas a las simulaciones ($N \ll N_{av}$ y costo computacional), los resultados coinciden de manera satisfactoria.

⁴ Respecto a este punto, resulta interesante resaltar que para las *Agujas Dobladas* se pudo encontrar y caracterizar una mesofase “nueva” sin un conocimiento acerca de la forma funcional de la densidad, que es indispensable para aplicar el método de Onsager, la llamada mesofase esméctica plegada.

Por otro lado, al comparar el diagrama de mesofases de las L's con el de las Agujas Dobladadas, es casi seguro preguntarse por qué las L's no forman la mesofase esméctica plegada. Lo anterior puede deberse a la geometría molecular, resulta interesante estudiar si el carácter polar es el responsable en la formación de esta mesofase⁵.

Otra pregunta que se deriva de la inspección de los diagramas de mesofases, en particular de las L's, es por qué la transición de fase I-N sólo se da a valores de brazo menores a 0.3334 y mayores a 0.6666 aproximadamente, mientras que para los otros brazos se obtiene la transición I-E.

La formación de las mesofases está relacionada con la anisotropía de las moléculas. De las moléculas que constituyen los cristales líquidos, por lo general, las moléculas más anisótropas presenta la transición I-N, mientras que las más isotropas la N-E. Una manera de medir la anisotropía es la siguiente: si encerramos a la molécula “L” en una caja rectangular cuyas dimensiones son el brazo y el cuerpo molecular, puede considerarse como el caso más isotropo aquel en el cual el brazo y el cuerpo miden lo mismo (caja cuadrada), y como el más anisótropo aquel en el cual uno de los lados vale cero. Al considerar que el diagrama de mesofases es simétrico respecto de $A=0.5$, una medida de la anisotropía de las moléculas L's es la siguiente:

$$r_{L's} = \frac{A}{1-A} \quad 4.2$$

donde A es el brazo molecular y está entre 0 y 0.5. De manera que $r=1$ significa que la molécula es lo más isotropa que puede ser y $r=1$ es lo más anisótropa que puede ser.

A	$r_{L's}$
0	0
0.25	0.33
0.3334	0.50
0.4	0.66
0.5	1

Tabla 4.4 Medida de la anisotropía de las moléculas L's.

⁵ Un modelo molecular con volumen y con características polares, llamado “the p-q model”, está siendo estudiado por el M. en C. Julio César Armas. Los primeros resultados muestran que el modelo de p-q es capaz de formar las mesofases nemática y esméctica, pero no la esméctica plegada. Lo anterior sugiere que la formación de ésta mesofase puede estar ligada a la polaridad de las moléculas. Los resultados del modelo de p-q son reportados en la tesis doctoral del maestro Armas, titulada “Estudio de las fases líquidos cristalinas y segregación quiral del modelo p-q”, misma que está en proceso.

Con base en lo anterior puede explicarse que para $r_{L's} < 0.5$ ($A < 0.3334$) se obtiene la transición I-N, y para $r_{L's} > 0.5$ ($A > 0.3334$) la transición I-E, con $A \in [0, 0.5]$. Lo mismo puede hacerse para $A \in [0.5, 1]$ pero tomando $r'_{L's} = B/1-B$ donde B es la medida del cuerpo molecular y cuyo valor está entre 0 y 0.5.

En el caso de Agujas Dobladas $r_{Ad} = 2A / (1-2A)$, y de manera análoga al caso de las L's, $r_{Ad} < 0.5$ proporciona la transición I-N y $r_{Ad} > 0.5$ la I-E. Lo que concuerda con lo mostrado en el diagrama de mesofases de este modelo.

A	r_{Ad}
0	0
0.1	0.25
0.125	0.33
0.16	0.49
0.25	1

Tabla 4.5 Medida de la anisotropía de las moléculas de Agujas dobladas.

Finalmente, con base en los datos proporcionados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 pueden obtenerse las gráficas que muestran cómo varía el parámetro de orden en función de la densidad. A continuación se muestran algunos ejemplos para los casos donde $A=0.11$, 0.5 y 0.89.

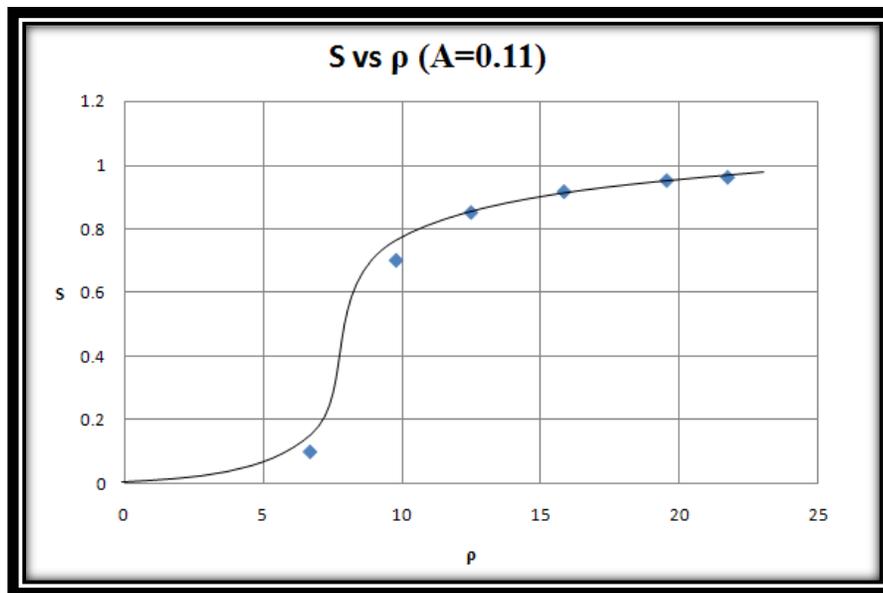


Ilustración 4.17 Gráfica del parámetro de orden nemático en función de la densidad para un brazo molecular de 0.11.

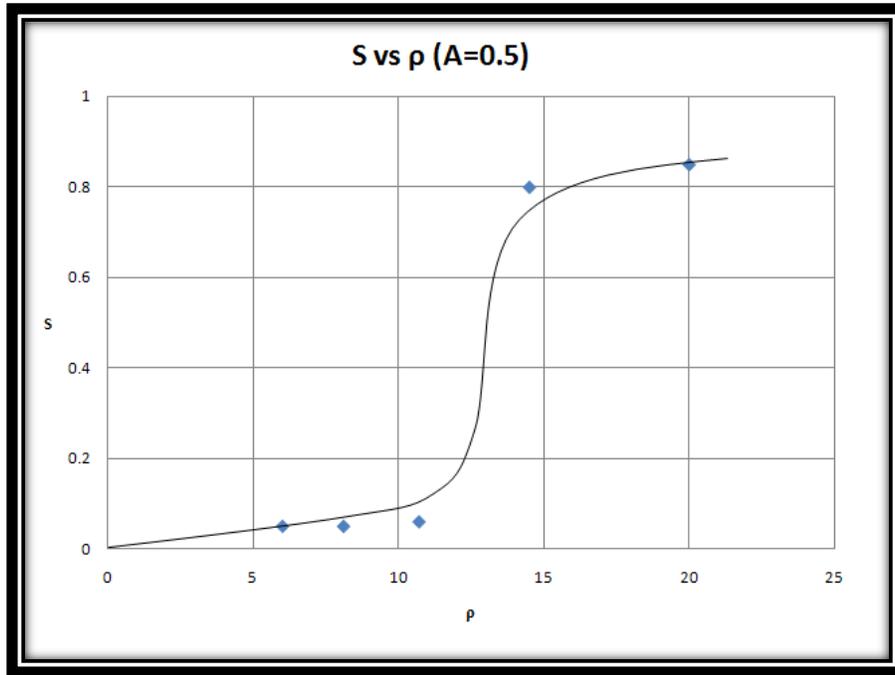


Ilustración 4.18 Gráfica del parámetro de orden nemático en función de la densidad para un brazo molecular de 0.5.

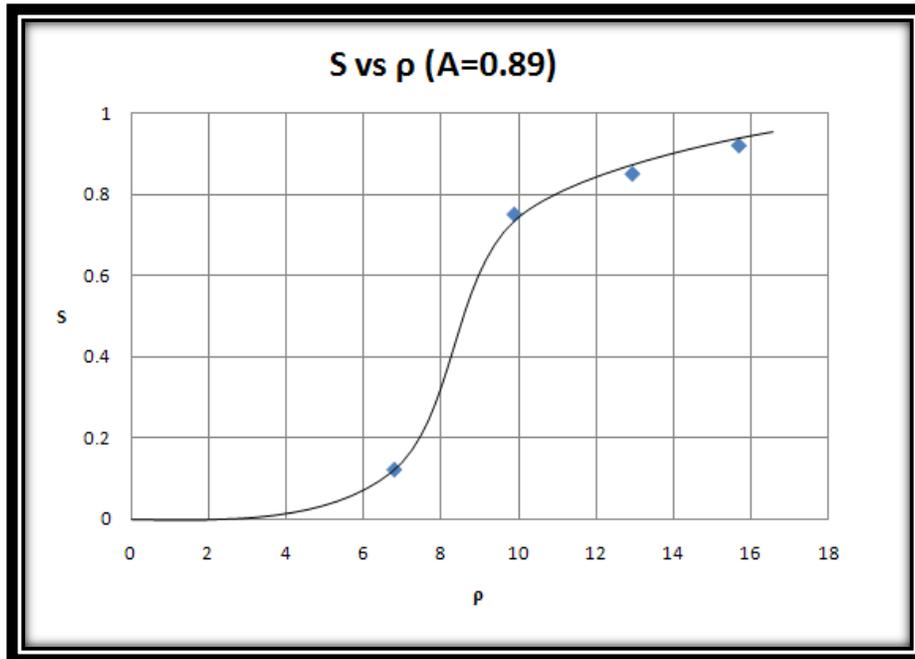


Ilustración 4.19 Gráfica del parámetro de orden nemático en función de la densidad para un brazo molecular de 0.89.

Como puede apreciarse de las gráficas 4.17, 4.18 y 4.19, el parámetro de orden nemático cambia abruptamente, a partir de una densidad crítica, durante un rango de densidad del orden de 2.5. Es decir, S empieza de cero y su valor crece lentamente hasta una densidad crítica que depende del brazo molecular, a partir de ésta densidad el valor de S cambia abruptamente en un lapso $\Delta\rho \approx 2.5$, hasta alcanzar valores cercanos a uno, y finalmente continua creciendo pero lentamente.

Un comportamiento similar ocurre para los demás brazos moleculares.

Por lo tanto, puede concluirse que la transición de fase isotropa-nemática, del modelo molecular propuesto, es de primer orden⁶ y que la densidad crítica depende del brazo molecular⁷.

⁶ Entendiendo por transiciones de primer orden aquellas en las cuales el parámetro de orden es discontinuo en los valores donde ocurre la transición.

⁷ El hecho de que la densidad a la cual ocurre la transición de fase I-N depende del brazo molecular, también puede observarse del diagrama de mesofases que se obtuvo para este modelo.

CONCLUSIONES

Las **conclusiones** de este trabajo son las siguientes:

1. La teoría de Onsager predice que para las moléculas L's tipo banana ($A=0.5$) la transición de la fase orientacionalmente desordenada a la orientacionalmente ordenada ocurre para una densidad de $\rho \approx 9.4248$ y que la mesofase ordenada es no polar en el sentido geométrico. Por otro lado, de las simulaciones Monte Carlo se obtuvo que para este mismo brazo molecular, la transición de fase se da alrededor de una densidad de 12.5, y una inspección visual de las configuraciones finales indica que la transición de fase es de isotrópica a esméctica no polar lo que sugiere la validez de lo predicho por la teoría.
2. Las moléculas se agrupan como Agujas Dobladas debido a que de este modo se minimiza el área excluida, por lo que se obtienen las configuraciones entrópicamente más favorables para el sistema.
3. Al considerar la serie de simplificaciones y limitantes de ambos métodos, los resultados obtenidos coinciden en gran medida.
4. Mediante el método de Monte Carlo se logró obtener una aproximación del diagrama de mesofases y con ello los parámetros bajo los cuales ocurren las transiciones I-N e I-E en el modelo de L's.
5. La formación de las mesofases líquido cristalinas se puede justificar con base en la medida de la anisotropía de las moléculas.
6. Los resultados de las simulaciones sugieren que la transición de fase I-N es de primer orden para este modelo, debido a que el parámetro de orden cambia abruptamente a partir de una densidad crítica que depende del brazo molecular.

Por otro lado, para terminar de dar forma a lo ya expuesto es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Hacer un análisis más detallado alrededor de la densidad obtenida mediante el método de Monte Carlo, para la transición I-E.
2. Estudiar la transición I-E y caracterizar las mesofases esmécticas mediante el cálculo del parámetro de orden esméctico y de funciones de distribución espacial respectivamente.

3. Aplicar la teoría de Onsager para estudiar la transición I-N para cualquier brazo molecular del modelo de L's, y comparar estos resultados con el diagrama de mesofases obtenido en este trabajo.

Llevar a cabo estos puntos forma parte de mi proyecto doctoral.

APÉNDICE

Derivación del segundo coeficiente del virial

Considérese un sistema bidimensional bajo condiciones NAT, es decir, número de moléculas, área y temperatura constantes. Entonces, la energía libre, F , del sistema está dada por:

$$F(N, A, T) = -kT \ln Z(N, A, T) \quad (1)$$

Donde $Z(N, A, T)$ es la función de partición canónica:

$$Z(N, A, T) = \frac{1}{N!h^{2N}} \int \dots \int e^{-\beta(K(p_1, \dots, p_N) + U(r_1, \dots, r_N))} d^2p_1 \dots d^2p_N d^2r_1 \dots d^2r_N = \frac{1}{N!h^{2N}} \int \dots \int e^{-\beta K(p_1, \dots, p_N)} d^2p_1 \dots d^2p_N \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^2r_1 \dots d^2r_N \quad (2)$$

Con K y U están dadas por:

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \quad ; \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij} \quad \text{con } i \neq j \quad (3)$$

Si definimos Z_U como:

$$Z_U \equiv \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^2r_1 \dots d^2r_N \quad (4)$$

Entonces, al sustituir Z_U y K en la función de partición se obtiene:

$$Z(N, A, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^N \frac{Z_U}{N!} \quad (5)$$

Por lo tanto, la energía libre del sistema puede escribirse como:

$$F(N, A, T) = F_0 - kT \ln \frac{Z_U}{N!} \quad (6)$$

Donde F_0 depende únicamente de la temperatura. Si se considera $N \gg 1$ la ecuación anterior puede reescribirse de la siguiente forma:

$$F - F_0 = -kT(\ln Z_U - N \ln N + N) \quad (7)$$

Ahora bien, la energía configuracional promedio está dada por:

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z_U}{\partial \beta} \quad (8)$$

De manera que

$$\int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta' = -\ln Z_U \Big|_0^\beta = -\ln Z_U(\beta) + \ln Z_U(0) = -\ln Z_U(\beta) + \ln A^N$$

$$\Rightarrow \ln Z_U(\beta) = \ln A^N - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta' \quad (9)$$

Para $N(N-1)$ pares de moléculas y \bar{u} el promedio de la interacción por pares, se tiene que:

$$\bar{U} = \frac{1}{2}N(N-1)\bar{u} \approx \frac{1}{2}N^2\bar{u} \quad (10)$$

Si se considera un gas diluido la interacción por pares de moléculas depende únicamente de la distancia intermolecular $\vec{R} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j$, de manera que \bar{u} está dada por:

$$\bar{u} = \frac{\int e^{-\beta u} u d^2R}{\int e^{-\beta u} d^2R} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \int e^{-\beta u} d^2R) \quad (11)$$

El argumento del logaritmo puede escribirse como:

$$\int e^{-\beta u} d^2R = \int [1 + (e^{-\beta u} - 1)] d^2R = A + \int (e^{-\beta u} - 1) d^2R = A + I(\beta)$$

$$\Rightarrow \bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left[A \left(1 + \frac{I}{A} \right) \right] \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln A + \ln \left(1 + \frac{I}{A} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(1 + \frac{I}{A} \right) \right] \quad (12)$$

Por otro lado, por ser de corto alcance, \bar{u} es prácticamente cero salvo cuando R es pequeña. De manera que $e^{-\beta u} \approx 1$, lo que implica $I \ll A$ y al utilizar la siguiente expresión:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots \quad (13)$$

A primer orden se obtiene:

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{I}{A} + \dots \right) \approx -\frac{1}{A} \frac{\partial I}{\partial \beta} \Rightarrow \bar{U} \approx -\frac{1}{2} \frac{N^2}{A} \frac{\partial I}{\partial \beta} \quad (14)$$

Que al sustituir en la ecuación 9 da

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln A - \frac{1}{2} \int \left(-\frac{1}{2} \frac{N^2}{A} \frac{\partial I(\beta')}{\partial \beta'} \right) d\beta' = N \ln A + \frac{1}{2} \frac{N^2 I(\beta)}{A} \quad (15)$$

De manera que la energía libre (ecuación 7) puede describirse como:

$$F - F_0 = NkT \left(\ln N - \ln A - 1 - \frac{1}{2} \frac{N}{A} I \right) = NkT \left(\ln \frac{N}{A} - 1 - \frac{1}{2} \frac{N}{A} I \right) \quad (16)$$

Al definir $\rho \equiv \frac{N}{A}$, de la ecuación anterior se tiene:

$$(F - F_0) \frac{\beta}{A} = (\ln \rho - 1)\rho - \frac{1}{2}I\rho^2 \quad (17)$$

La serie del virial proporciona una expresión de la energía libre en términos de potencias de la densidad, es decir,

$$(F - F_0) \frac{\beta}{A} = (\ln \rho - 1)\rho + b_2\rho^2 + b_3\rho^3 + \dots \quad (18)$$

Al comparar las últimas dos ecuaciones, puede identificarse:

$$b_2 = -\frac{1}{2}I \quad (19)$$

El desarrollo hasta aquí expuesto es ampliamente conocido y está encaminado a encontrar una expresión para el segundo coeficiente del virial, que es un ingrediente indispensable para el método de Onsager.

BIBLIOGRAFÍA

Artículos y libros

- [1] José A. Martínez, “Estudio de la transición de fase isotropa-nemática en un modelo dimensional”, Tesis. Facultad de Ciencias, UNAM, (2006).
- [2] Carsten Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 11, 2647 (2001).
- [3] David M. Walba, et. al., *J. Mater. Chem.*, 11, 2743 (2001).
- [4] Arfken George, Weber Hans, “Mathematical methods for physicist”, 5a ed., Harcourt Academic Press (2001).
- [5] Frenkel D., “Statistical mechanics of liquid crystals”, Elsevier Science Publishers B.V., (1991).
- [6] Perusquía Raúl J., “Modelo bidimensional de enantiomeros: una simulación de Monte Carlo”, Tesis. Instituto de Química, UNAM, 2003.
- [7] Peón Jorge, et. al., *J. Chem. Phys.*, 125, 104908 (2006).
- [8] Onsager L., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, 627 (1949).
- [9] Armas J. “Estudio del empaquetamiento bidimensional del modelo p-q por el método de Monte Carlo”, Tesis. Instituto de Química, UNAM, 2007.
- [10] Newman J. y Barkema T. “Monte Carlo methods in statistical mechanics”. Oxford University Press, (1991).
- [11] Landau D. y Binder K. “A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics”. Cambridge University Press, 2da Ed., (2005).

- [12] N. Metropolis, et. al., J. Chem. Phys., **21**, 1087-1092, (1953).
- [13] Broto Tjpto, et. al., J. Chem. Phys., 93, 4254, (1990).
- [14] Frenkel D. y Smit B., “Understanding molecular simulation”. Harcourt Academic Press (1996).
- [15] Eppenga R. y Frenkel D., Mol. Phys., 52, 1303, (1984).
- [16] Reif F., “Fundamentals of statistical and thermal physics”. Mc. Graw Hill, (1965).
- [17] De Gennes P. G. “The physics of liquid crystals”. Oxford University Press, Oxford, (1974).
- [18] Fulvio Bisi, et. al., Phys. Rev. E, 78, 011705, (2008).
- [19] Collings P. J. “Liquid crystals”. Pricenton University Press, (1990).