

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

“FORMACIÓN DE MESOFASES ISÓTROPA, NEMÁTICA Y ESMÉCTICA
PARA UN MODELO BIDIMENSIONAL”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

EMILIO CASTELLÓ DEFFIS

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA



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.

Hoja de Datos del Jurado

<p>1.Datos del alumno Apellido paterno Apellido materno Nombre(s) Teléfono Universidad Nacional Autonoma de Mexico Facultad de Ciencias Carrera Número de cuenta</p>	<p>1.Datos del alumno Castelló Deffis Emilio 56 51 23 40 Universidad Nacional Autonoma de Mexico Facultad de Ciencias Física 402052368</p>
<p>2. Datos del tutor Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>2. Datos del tutor Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>3. Datos del sinodal 1 Dra. Patricia Goldstein Menache</p>
<p>4. Datos del sinodal 2 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>5. Datos del sinodal 3 Dra. Renela María Valladares Mc Nelis</p>
<p>6. Datos del sinodal 4 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>6. Datos del sinodal 4 Dr. Arturo Olvera Chávez</p>
<p>7.Datos del trabajo escrito. Título Número de páginas Año</p>	<p>7.Datos del trabajo escrito. Formación de Mesofases Isótropa, Nemática y Esméctica para un Modelo Bidimensional. 50 p 2010</p>

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a mi asesora Jacqueline Quintana por su apoyo para la conclusión de este trabajo. A todos mis sinodales, a CONACYT, a mi familia, a Adriana mi compañera de vida y mis amigos que han sido una gran fuente de inspiración.

ÍNDICE

Objetivos

Introducción

1. Cristales Líquidos

1.1 Parámetro de Orden

2. Monte Carlo

2.1 Condiciones Periódicas a la Frontera

2.2 Criterios de Equilibrio

3. Modelo y Método

4. Resultados y Análisis de Resultados

Apéndice

Conclusiones

Bibliografía

OBJETIVOS

En esta tesis se realizará una exploración de las mesofases de un modelo molecular anisotrópico que incluye a dos modelos estudiados anteriormente, el de Agujas Duras Dobladadas en forma de “Zigzag” y una versión de este con características polares desde el punto de vista geométrico cuya forma se asemeja a la letra “L”.

El modelo molecular propuesto en este trabajo es más general que los anteriores y está definido por 4 parámetros moleculares. Este y los anteriores modelos se describen a detalle en la sección de Modelo y Método.

Se realizará una exploración cualitativa para 30 conformaciones moleculares correspondientes al modelo que aquí se propone y se verá qué tipo de mesofases líquido cristalinas como la nemática y la esméctica se forman además de observar un tipo de comportamiento de las moléculas que se agrupan a manera de empaquetamientos y que podría corresponder a una mesofase que, para fines descriptivos llamaremos “mesofase esméctica curvilínea o plegada”.

Dado que para el modelo de Agujas Dobladadas se encontró la “mesofase plegada” y para el modelo de “L’s” no, veremos para cuáles de estas 30 moléculas aparece o desaparece esta mesofase. Cabe mencionar que en los trabajos anteriores no se ha encontrado un parámetro de orden adecuado para caracterizar este comportamiento y decidir si es una fase real. Estos modelos se simularon con el método Monte Carlo – Metropolis que será descrito más adelante.

INTRODUCCIÓN

Antes de comenzar con las herramientas que se utilizaron en este trabajo, comentaré en breve acerca de la importancia que han tenido las simulaciones numéricas en general. Anteriormente al advenimiento de las computadoras, sólo existía una forma para predecir el resultado de algún fenómeno y esta era haciendo uso de alguna teoría en caso de existir. En el caso de la mecánica estadística, la ruta para obtener un resultado exacto es resolviendo la función de partición. Para lo cual es necesario:

- i) Conocer el Hamiltoniano del sistema, es decir, conocer de manera fidedigna las interacciones del sistema de interés.

- ii) Resolver la integral multidimensional en cuestión.

En primer lugar las interacciones que involucran un sistema real son demasiado complejas y es necesario hacer aproximaciones diversas para llegar a una descripción que pueda ser manejable. Esto lleva a la generación de los llamados modelos moleculares usados en la mecánica estadística en donde se simplifican las interacciones. Por otro lado para calcular la función de partición es necesario resolver un sistema real de aproximadamente N^{23} átomos a pesar de considerarlos como partículas puntuales. La obtención de la función de partición de forma exacta, ha sido posible para muy pocos casos como son el gas ideal o el modelo de Ising en una o dos dimensiones.

Las teorías existentes como funcionales de la densidad o las ecuaciones integrales hacen uso de aproximaciones que son en general fuertes. Mas explícitamente, la descripción hecha mediante la función de partición que se refiere a la función de distribución de N cuerpos se cambia a una descripción en términos de funciones de distribución de pocos cuerpos (2 o a lo más 3).

Otra manera de proceder fue la de van der Waals en la cual la mayoría de las propiedades de materiales reales eran predichas en base a lo que decían las teorías

aproximadas. La ecuación de van der Waals es una ecuación de estado para gases densos.

Dada suficiente información acerca de las interacciones intermoleculares, estas teorías nos proveerán un estimado de las propiedades de interés. Desafortunadamente nuestro conocimiento de las interacciones moleculares inclusive hasta de las más simples es limitado.

Sería entonces deseable si pudiéramos encontrar resultados más exactos para un modelo dado, de tal manera que complemente a las teorías existentes. Las simulaciones numéricas nos permiten acercarnos a este objetivo. Por un lado poder comparar las propiedades calculadas de un modelo con aquellas de un experimento y por otro lado comparar el resultado de una simulación para un modelo dado con las predicciones de una teoría analítica aproximada aplicada al mismo modelo. En este último caso la simulación numérica hace el papel del experimento pero para un sistema modelo con idealizaciones que es diseñado para probar la teoría.

CAPÍTULO 1

CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos son un estado intermedio de la materia entre un sólido cristalino y un líquido isotrópico. Poseen muchas de las propiedades mecánicas de un líquido tales como alta fluidez y la formación de gotitas mientras que al mismo tiempo son similares a los cristales en cuanto a que presentan orden orientacional y/o posicional en uno o más de los ejes coordenados “x”, “y” y “z”. El nombre de cristal líquido fue sugerido por Lehmann (1889) para caracterizar a este estado de la materia. Otros nombres se han utilizado en la literatura como mesoformas, estado mesomórfico, paracrystal y líquidos anisotrópicos. Cristales líquidos en donde la temperatura controla las transiciones de fase entre sus mesofases son llamados termotrópicos.⁹ Otro tipo de cristal líquido es llamado liotrópico. Para esta clase, la concentración (y secundariamente la temperatura) es el parámetro controlable importante, a diferencia del caso termotrópico en donde el parámetro importante es la temperatura (y secundariamente la presión).

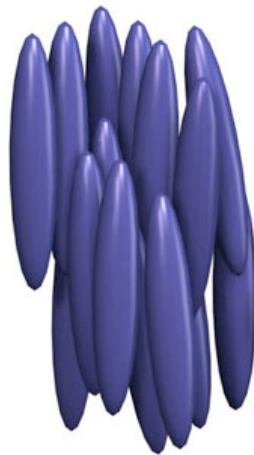
La propiedad quintaesencial de un cristal líquido es su anisotropía, esta se entiende como la propiedad de una molécula en la que uno de sus ejes de simetría es considerablemente más grande que los otros, por ejemplo, la molécula anisotrópica por excelencia es una barra y la isotrópica es la esfera. Entre más anisotrópicas sean las moléculas más fácilmente se formará la mesofase nemática. Los cristales líquidos son encontrados entre compuestos orgánicos.

La forma en que se clasifican a las moléculas de cristal líquido de acuerdo a su geometría es en:

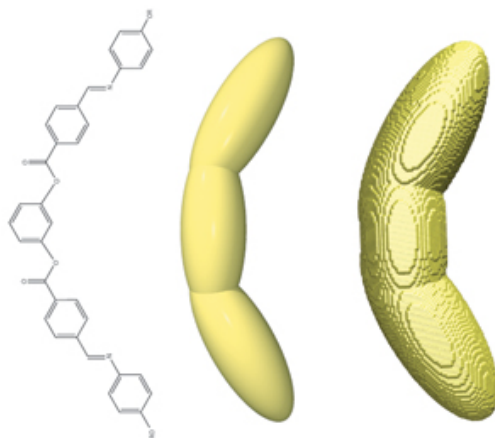
Discóticas:



Calamíticas:



Banana:



Por otro lado, una clasificación de cristales líquidos basada en sus propiedades estructurales fue propuesta por primera vez por G. Friedel (1922)¹⁰, y se dividen en 3 clases principales:

1.- **Nemático**. La fase nemática se caracteriza por presentar orden orientacional de largo alcance. Los ejes largos de las moléculas tienden a alinearse a lo largo de una dirección preferida. La dirección local preferida puede variar a través del medio, aunque en el equilibrio nemático esto no sucede. Mucha de la fenomenología interesante de los cristales líquidos involucra la geometría y la dinámica de un eje preferencial, y así que es útil en definir un campo vectorial $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ que nos de la orientación local. Este vector se le conoce como vector director. Como su magnitud no es relevante, el vector se toma como unitario.

No hay orden de largo alcance en las posiciones de los centros de masa de las moléculas en un nemático, pero un cierto orden de corto alcance puede existir como suele suceder en líquidos ordinarios. Las moléculas pueden rotar alrededor de sus ejes largos y no hay arreglo preferencial de los extremos de las moléculas (ya que el signo del director no tiene importancia física). (Véase figura 1).

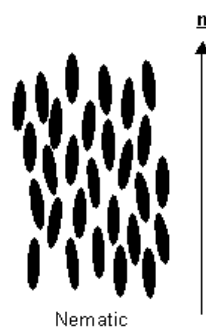


Figura 1

2.- **Colestérico**. La fase colestérica es como la nemática en cuanto a que presenta orden orientacional de largo alcance pero no orden de largo alcance en las posiciones de los centros de masa de las moléculas. Difiere de la fase nemática en cuanto a que el vector director varía en dirección a través del medio de forma regular. La

configuración es precisamente la que se obtendría al rotar un nemático hacia el eje x mientras que se encontraba alineado inicialmente a lo largo del eje y (Véase figura 2).

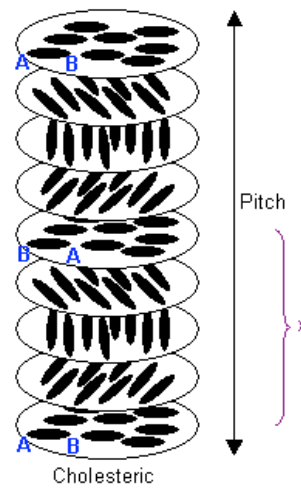
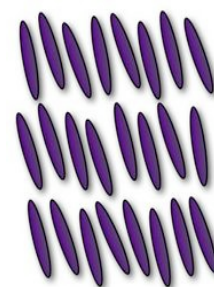


FIGURA 2

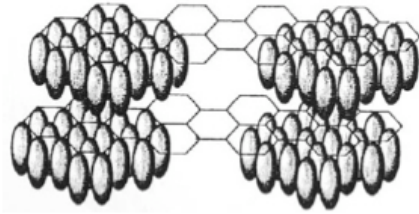
3.- **Esméctico.** La característica importante con la que cuenta la fase esméctica y que la distingue de la nemática es que presenta estratificación. Las moléculas están organizadas en capas y presentan cierta correlación en sus posiciones en añadidura al orden orientacional. Han sido reconocidos varios tipos de esmécticos. En el esméctico A, las moléculas se encuentran alineadas perpendicularmente a las capas pero no presentan orden cristalino de largo alcance dentro de una capa. Las capas pueden deslizarse libremente una sobre de la otra. En el esméctico C el eje preferencial no es perpendicular a las capas. Esta fase fue por primera vez identificada por Vries en 1970 y por Chistyakov en 1969 a través de difracción de rayos x. El esméctico B se estudio también por difracción de rayos x en 1971 por Levelut y Lambert.⁸ Estas observaciones sugieren que hay orden cristalino hexagonal dentro de las capas (Véase figura 3).



Smectic A



Smectic C



Smectic B

FIGURA 3

1.1 PARÁMETRO DE ORDEN

Para estudiar cuantitativamente una transición de fase se define lo que se conoce como parámetro de orden. En general es una propiedad del sistema que identifica cuantitativamente la transición entre dos fases al variar las cantidades termodinámicas como la temperatura o la presión. Mas detalladamente en la fase de alta temperatura (o baja densidad) conocida también como fase isotrópica, se busca que la propiedad usada como parámetro de orden sea cero mientras que en la fase de baja temperatura (o alta densidad) que puede corresponder a las fases nemática, “plegada” o esméctica sea diferente de cero. (En el Anexo A se describe el cálculo cuantitativo del parámetro de orden nemático).

Así, en la transición de un líquido a gas, por ejemplo, uno de los parámetros de orden que identifica y cuantifica a esta transición es la diferencia de densidad, mientras que en una transición ferromagnética a paramagnética el parámetro será la magnetización.

El parámetro de orden particular usado en este trabajo que nos ayudará a estudiar la tendencia orientacional promedio de las moléculas es el parámetro de orden nemático.

CAPÍTULO 2

MONTE CARLO

Debido a que en mecánica estadística se parte de la información microscópica de los sistemas, lo que nos interesa es calcular los promedios configuracionales de las propiedades de estos, es pertinente saber a qué nos referimos por configuración y esto es, a la definición precisa de todas las variables espaciales microscópicas del sistema en cuestión, es decir, las posiciones y orientaciones de las moléculas o bien los grados de libertad diferentes a las velocidades de las partículas. De esta manera se pueden obtener los valores termodinámicos de interés.

Una configuración se puede representar como la siguiente ecuación:

$$X = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_i, \dots, \theta_N\} \quad (2.1)$$

donde \vec{r}_i y θ_i representan la posición del centro de masa y la orientación de la i -ésima partícula respectivamente.

La ecuación que define los promedios en términos de la distribución de probabilidad es:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(X)P(X)dX}{\int P(X)dX} \quad (2.2)$$

donde X denota la configuración y P la probabilidad de X .

La forma de $P(X)$ depende del conjunto o ensamble estadístico en cuestión. Mas adelante se especificará el ensamble estadístico y por lo tanto la distribución de probabilidad que se uso en este trabajo.

Como se puede ver de la ecuación (2.2), los problemas en física estadística involucran el promediar sobre muchas variables o grados de libertad. Para estos, nos veremos

con la necesidad de resolver integrales de muchas dimensiones y resulta muy complicado o imposible resolverlas de manera analítica así como con los métodos numéricos tradicionales de integración. De manera analítica esto resulta así, porque aún para sistemas simplificados como son los modelos moleculares simples, es imposible resolverlos. Existen excepciones de modelos moleculares sumamente simplificados para los cuales ha sido posible la solución analítica de la función de partición, por ejemplo, el gas ideal o el modelo de Ising en una o dos dimensiones. Por otro lado a menos de que el número de variables sean unas cuantas es posible resolver la ecuación (2.2) con los métodos numéricos tradicionales.

A continuación se verá un ejemplo simple de la manera en la que crece el número de variables en un sistema de 10 partículas. En 3 dimensiones cada partícula tiene 3 componentes de velocidad y 3 componentes de posición. Es así que la energía total es una función de 60 variables y el cálculo de la energía promedio por partícula involucra resolver una integral dimensional con $d = 60$. Si dividimos cada coordenada en p intervalos habrán p^{60} puntos que sumar. Para este tipo de casos es muy útil el método de Monte Carlo ya que en los métodos numéricos estándares el error decrece como $n^{-a/d}$ para d dimensiones y n el número de intervalos. En contraste, el error para el método de integración de Monte Carlo decrece como $n^{-1/2}$ para n el número de muestras e independientemente de la dimensión de la integral. Como el tiempo de cómputo es proporcional a n en ambos métodos, los clásicos y el de Monte Carlo, se concluye que para muy pocas dimensiones, los métodos numéricos clásicos como el de Simpson son preferibles al de Monte Carlo a menos de que el dominio de integración sea muy complicado. Sin embargo, el método de Monte Carlo es esencial para integrales con muchas dimensiones.

Dado que el método de Monte Carlo hace uso de variables aleatorias este fue utilizado en problemas de mecánica estadística como son los de difusión y los de hidrodinámica, esto pudo ser implementado gracias al desarrollo computacional.

Una forma ilustrativa de ejemplificar al método de Monte Carlo es como sigue: Supongamos que una laguna de forma irregular se encuentra dentro de un campo de área A . El área de la laguna puede ser estimada aventando piedras para que caigan aleatoriamente dentro de la frontera del campo y contando el número de veces que las

piedras caen en la laguna. El área de la laguna es aproximadamente el área del campo por la fracción de veces que las piedras cayeron dentro de la laguna.

De forma más específica, imaginemos un rectángulo de altura h , anchura $b - a$ y área $A = h(b - a)$ tal que la función $f(x)$ se encuentre dentro de las fronteras de dicho rectángulo (véase la figura 1).

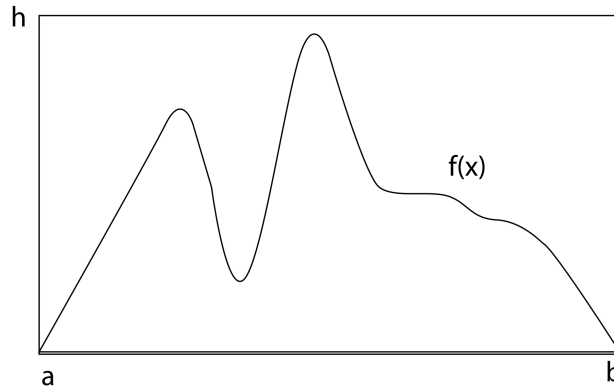


Figura 1 La función $f(x)$ se encuentra en el dominio determinado por el rectángulo de altura h y anchura $(b - a)$.

Calculemos n pares de números aleatorios x_i y y_i con $a \leq x_i \leq b$ y $0 \leq y_i \leq h$. La fracción de puntos x_i, y_i que satisfaga la condición $y_i \leq f(x_i)$ es un estimado de la proporción de la integral de $f(x)$ con el área del rectángulo. Es así que podemos calcular el área bajo la función como:

$$F_n = A \frac{n_s}{n} \quad (2.3)$$

donde n_s es el número de puntos debajo de la curva o piedras que cayeron dentro de la laguna y n es el número total de puntos o piedras en todo el campo.

Regresando al caso de interés de esta tesis y en general el tema central de la Mecánica Estadística que es resolver la ecuación (2.2) y que se trata de un sistema de N

partículas contenidas en un volumen V a temperatura T , constantes, para este caso la distribución de probabilidad $P(X)$ es:

$$P(X) = \frac{e^{-\beta U(X)}}{Z} \quad (2.4)$$

donde,

$$Z = \int e^{-\beta U(X)} dX \quad (2.5)$$

y $U(X)$ es la energía configuracional del sistema y esta dada por:

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (2.6)$$

a su vez u_{ij} es la energía potencial entre la partícula i con la partícula j .

En este caso, se podría aplicar el método de Monte Carlo ya que se trata de una integral de muchas dimensiones, sin embargo existe una dificultad adicional, ya que existe una gran cantidad de configuraciones para las que U resulta un número enorme y por lo tanto el integrando $f(X)P(X)$ resulta muy pequeño.

Mas específicamente, debido a la parte repulsiva de las interacciones, para aquellas configuraciones en las que al menos dos partículas se acerquen considerablemente, su energía potencial u_{ij} crecerá y por lo tanto la energía total U del sistema, también.

En conclusión a pesar de que el método de Monte Carlo se puede aplicar para este caso particular resulta sumamente ineficiente.

Sin embargo queda todavía otra dificultad tal vez mayor y es que sería necesario calcular el denominador de la ecuación (2.4), que es precisamente la función de partición Z , lo cual es prácticamente imposible para la mayoría de los casos. Es por

ello que se buscó otra forma de resolver este problema y es lo que se conoce como el algoritmo de Monte Carlo Metropolis, Metropolis et al. ⁶

En este algoritmo la forma de realizar la integral es a través de una cadena de Markov en lugar de elegir puntos al azar en el espacio de configuraciones $\{X\}$ como se hace en el Monte Carlo estándar.

Más explícitamente, se construye una cadena de Markov en el espacio configuracional en donde los puntos de esta son seleccionados tomando en cuenta la distribución de probabilidad $P(X)$.

Esto se hace en términos de la probabilidad de saltar de un estado X_i a otro X_j . El criterio para aceptar el estado X_j como parte de la cadena de Markov sólo depende de la razón de probabilidades $r = \frac{P(X_j)}{P(X_i)}$ independientemente de los estados anteriores.

Esto es precisamente el carácter Markoviano del algoritmo. Por otro lado eso es lo que soluciona el problema de calcular la función de partición pues al definir la

construcción de la cadena a través del cociente $\frac{\frac{P(X_j)}{Z}}{\frac{P(X_i)}{Z}}$, el denominador de la

ecuación (2.4) que es la función de partición Z se elimina.

El método Monte Carlo genera los puntos de la cadena de Markov o configuraciones en forma aleatoria, ya que la razón “ r ” se compara con un número al azar como se verá en detalle más adelante. Para esto se utiliza un conjunto de criterios especiales para decidir si se debe aceptar o no cada nueva configuración. Para cada configuración que es aceptada, los valores de las propiedades deseadas son calculadas y al final simplemente se realiza un promedio de dichas propiedades sobre todas las configuraciones M que se generaron en la simulación.

Esto último se obtiene, sustituyendo la ecuación (2.4) en la ecuación (2.2) y tenemos,

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(X) \left(\frac{e^{-\beta U(X)}}{Z} \right) dX}{\int \left(\frac{e^{-\beta U(X)}}{Z} \right) dX}. \quad (2.7)$$

Discretizando la ecuación (2.7) tenemos que,

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_k f(X_k) e^{-\beta U(X_k)}}{\sum_k e^{-\beta U(X_k)}}. \quad (2.8)$$

Aplicando el algoritmo de Metropolis obtenemos lo siguiente,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M f(X_k). \quad (2.9)$$

Debido a que para la generación de configuraciones o puntos de la cadena de Markov se utilizó la probabilidad de dichas configuraciones, la ecuación (2.9) que define el promedio proveniente del algoritmo de Metropolis no contiene explícitamente la probabilidad $P(X)$. Es decir, la cadena de Markov son los puntos en el espacio de configuraciones cuya probabilidad $P(X)$ es no despreciable.

El algoritmo de Metropolis es un caso especial del procedimiento que se le conoce como importancia de muestreo en donde algunos intentos de muestreo son rechazados. Veamos brevemente entonces el caso de importancia de muestreo.⁵

Consideremos la integral uno – dimensional de la forma

$$F = \int_a^b f(X) dX \quad (2.10)$$

Para resolver esta integral, introduzcamos una función positiva $P(X)$ tal que

$$\int_a^b P(X) dX = 1 \quad (2.11)$$

y así podemos reescribir la ecuación (2.10) como,

$$F = \int_a^b \left[\frac{f(X)}{P(X)} \right] P(X) dX \quad (2.12)$$

De esta manera, podemos evaluar la integral (2.12) muestreando de acuerdo a la densidad de probabilidad $P(X)$ y construyendo la suma

$$F_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(X_i)}{P(X_i)} \quad (2.13)$$

La idea aquí es la de escoger una forma de $P(X)$ que minimice la varianza del cociente $\frac{f(X)}{P(X)}$.

Regresemos entonces al método Monte Carlo – Metropolis:

Supongamos que queremos utilizar importancia de muestreo para generar variables aleatorias de acuerdo a $P(X)$. El algoritmo de Metropolis produce puntos $\{X_i\}$ a través de pasos aleatorios cuya distribución de probabilidad asintótica se aproxima a $P(X)$ después de un número grande de pasos. Los pasos aleatorios se definen especificando una probabilidad de transición $T(X_i \rightarrow X_j)$ desde un valor X_i hasta otro valor X_j tal que la distribución de puntos X_0, X_1, X_2, \dots converge a $P(X)$. Puede ser mostrado que es suficiente (pero no necesario) satisfacer la condición de balance detallado,

$$P(X_i)T(X_i \rightarrow X_j) = P(X_j)T(X_j \rightarrow X_i) \quad (2.14)$$

Una simple elección de $T(X_i \rightarrow X_j)$ que sea consistente con (2.14) es,

$$T(X_i \rightarrow X_j) = \min \left[1, \frac{P(X_j)}{P(X_i)} \right] \quad (2.15)$$

Si el primer paso se ubica en X_i y queremos generar a X_{i+1} , podemos implementar esta elección de $T(X_i \rightarrow X_{i+1})$ por medio de los siguientes pasos:⁵

1.- Se escoge una posición de prueba $X_{prueba} = X_i + \delta_i$, donde δ_i es un número aleatorio uniforme en el intervalo $[-\delta, \delta]$.

2.- Se calcula $r = \frac{P(X_{prueba})}{P(X_i)}$

3.- Si $r \geq 1$, se acepta el cambio y se tiene que $X_{i+1} = X_{prueba}$.

4.- Si $r < 1$, se genera un número aleatorio ξ .

5.- Si $\xi \leq r$, se acepta el cambio y se tiene que $X_{i+1} = X_{prueba}$.

6.- Si el cambio de prueba no se acepta, entonces se tiene que $X_{i+1} = X_i$.

Es necesario muestrear muchos puntos de pasos aleatorios antes de que se obtenga la distribución de probabilidad asintótica $P(X)$. La manera de elegir a δ es: Si δ es muy grande, sólo un pequeño porcentaje de pasos de prueba serán aceptados, y la muestra de $P(X)$ será ineficiente. Por el otro lado si δ es muy pequeña un porcentaje muy grande de pasos de prueba serán aceptados, pero de nueva vez la muestra de $P(X)$ será ineficiente. Un criterio para elegir la magnitud δ es que al menos de un tercio a una mitad de pasos de prueba debieran ser aceptados. También se quiere escoger el valor de X_0 tal que la distribución $\{X_i\}$ se aproxime a la distribución asintótica lo antes posible. Una elección obvia es empezar el paso aleatorio en un valor de X en el que $P(X)$ es un máximo.

Para este trabajo se utilizo el ensamble estadístico isobárico cuya probabilidad es,

$$P(X) \propto e^{-\beta[E(X)+PV(X)-N\beta^{-1} \ln(V(X))]} \quad (2.16)$$

2.1 CONDICIONES PERIÓDICAS A LA FRONTERA

Dado que nuestras cajas de simulación constan de “pocas” moléculas, 1000 para ser más precisos, podemos tener una complicación en los bordes de la caja y esta consiste en que al generar una nueva configuración es posible que una o más de las moléculas se escapen de la caja y esto repercutiría en una falta de consistencia en la densidad.

Es por ello que se llena el espacio de dos dimensiones con un número infinito de réplicas de la caja de simulación de tal forma que cuando una molécula salga por una de las paredes entre por la pared opuesta a la que salió conservándose así el número de moléculas en cada una de las cajas.

Dado que cada molécula interacciona con todas las demás, en principio tendríamos un número infinito de interacciones que calcular, lo cual resulta imposible de hacer, es por esto que se estableció lo que se conoce como convención de mínima imagen y esto se explica de la siguiente forma: consideremos la molécula 1 en el centro de una caja de las mismas dimensiones que la caja de simulación y que sólo interactuará con las moléculas que se encuentren inmersas en dicha caja, como se observa en la figura 2.

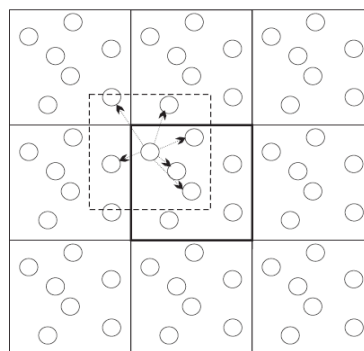


Figura 2. Representación de las condiciones periódicas para un sistema bidimensional, utilizando además, la convención de mínima imagen.³

2.2 CRITERIOS DE EQUILIBRIO

Para el método utilizado, consideraremos que un sistema llega al 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 algunas fluctuaciones.

Dado que el sistema es atermal (la temperatura no tiene 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 se puede considerar en equilibrio.

Debido a que la configuración inicial es arbitraria no es necesariamente compatible con el estado termodinámico que se quiere estudiar. Por lo que los primeros pasos de Monte Carlo – Metropolis o puntos de la cadena de Markov en general se eliminan de aquellos que se consideran para evaluar los promedios, a esto se le conoce como termalización.

CAPÍTULO 3

MODELO Y MÉTODO

Es importante mencionar el logro y aventura que tuvo Onsager al simplificar las moléculas de cristales líquidos, que en la realidad son moléculas complejas, por un modelo de barras duras en donde no hay fuerzas atractivas y mostrando que para este se forma la mesofase nemática. Esta aportación sirvió como punto de partida para que más investigadores continuaran simulando modelos simplificados y así fue que llegó el de las Agujas Dobladas en donde aparece la mesofase esméctica al igual que el modelo de “L’s”. Estos dos últimos se ilustran en la Figura 1:



FIGURA 1 i) Representa al modelo de Aguja Doblada y ii) al modelo de “L”.

El modelo de “L” varía en la simetría que presenta con respecto a las Agujas Dobladas ya que éstas últimas son invariantes ante rotaciones de π radianes mientras que la “L” no lo es.

El modelo estudiado en este trabajo, como se mencionó anteriormente está compuesto por 4 parámetros moleculares: dos ángulos y dos segmentos que llamaremos “brazos”; además hay un segmento adicional que queda definido al fijar los valores de los “brazos”. Así es que tenemos dos grupos o conjuntos de conformaciones moleculares con 15 moléculas cada uno ; para el primer grupo ambos ángulos son de 0.5π (Todos los valores de ángulos están denotados en π radianes) y se varía en cuartos el tamaño de los brazos de forma que sus longitudes están dadas como $A + d$, B y $A - d$ respectivamente; con $d \leq A$. “A” se refiere al brazo y “B” se refiere al cuerpo y los valores explícitos de se mencionan un poco más adelante para cada uno de los “brazos”. Además, la suma de $(A + d) + B + (A - d) = 1$. En el segundo grupo, el tamaño de los “brazos” será el mismo pero ahora se varía uno de los ángulos, estos se

denotan en la lista de las moléculas que se encuentra más adelante. Análogamente, $2A + B = 1$. Precisamente es por esta condición que B queda automáticamente definido. Estos dos conjuntos moleculares se muestran en la figura 2.

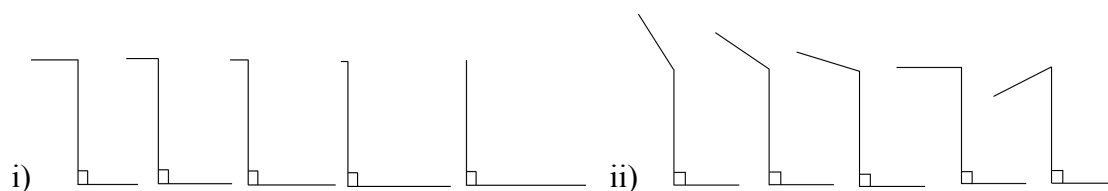


FIGURA 2 i) Representa a la modificación de Agujas Dobladas variando el tamaño de uno de los brazos y ii) Modificación de Aguja Doblada variando un ángulo.

Como también se puede ver de la figura 2 es posible recuperar los dos modelos ya estudiados al variar los parámetros moleculares.

El potencial intermolecular V que se usa en este modelo se denota a continuación:

$V = 0$ si no hay traslape entre las moléculas.

$V = \infty$ si hay traslape entre las moléculas.

Los 3 distintos tamaños de brazos moleculares que se escogieron son:

Arm 1 = 0.25

Arm 2 = 0.33

Arm 3 = 0.46

La razón de escoger estos tamaños fue la de ser consistentes con los trabajos anteriores sobre las Agujas Dobladas y las “L’s” en las que se usaron los mismo tamaños.

Se realizaron simulaciones tomando presiones cuyos valores oscilaron entre 15 y 90 (estas cifras se encuentran en unidades reducidas, las cuales se explicaran en la

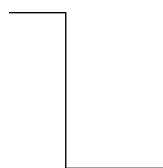
sección de resultados) para las 30 conformaciones moleculares, de tal forma que se obtuvieran las distintas mesofases que se pretendieron estudiar.

Se realizaron en promedio 200 mil pasos Monte Carlo – Metropolis para presiones bajas y 400 mil para presiones altas.

El listado de las conformaciones moleculares es:

Para el conjunto con variación en los brazos:

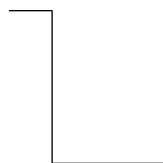
bra_0.25_delta_0.05



bra_0.46_delta_0.1



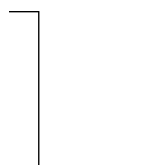
bra_0.25_delta_0.1



bra_0.46_delta_0.2



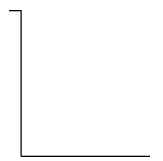
bra_0.25_delta_0.15



bra_0.46_delta_0.3



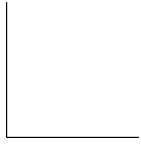
bra_0.25_delta_0.2



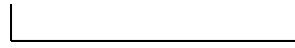
bra_0.46_delta_0.4



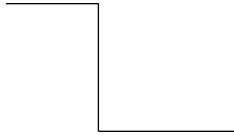
bra_0.25_delta_0.25



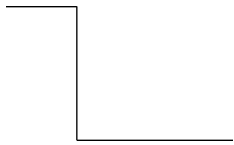
bra_0.46_delta_0.46



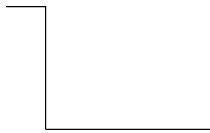
bra_0.33_delta_0.07



bra_0.33_delta_0.14



bra_0.33_delta_0.21



bra_0.33_delta_0.28

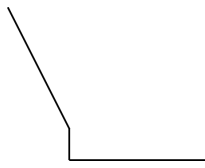


bra_0.33_delta_0.33

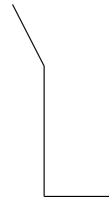


Para el conjunto con variación en uno de los ángulos:

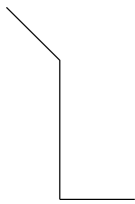
bra_0.25_ANG.5_.15



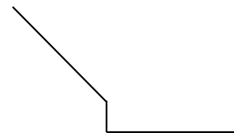
bra_0.46_ANG.5_.15



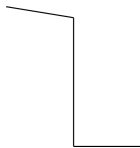
bra_0.25_ANG.5_.25



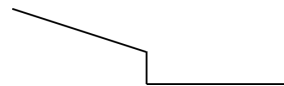
bra_0.46_ANG.5_.25



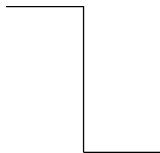
bra_0.25_ANG.5_.4



bra_0.46_ANG.5_.4



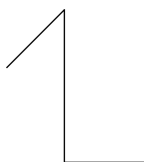
bra_0.25_ANG.5_.5



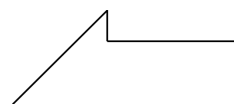
bra_0.46_ANG.5_.5



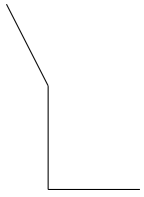
bra_0.25_ANG.5_.75



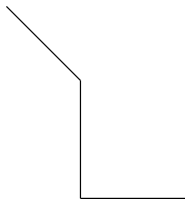
bra_0.46_ANG.5_.75



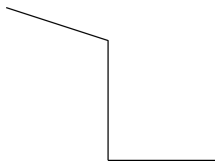
bra_0.33_ANG.5_.15



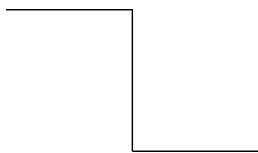
bra_0.33_ANG.5_.25



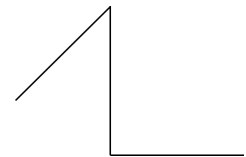
bra_0.33_ANG.5_.4



bra_0.33_ANG.5_.5



bra_0.33_ANG.5_.75



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En simulaciones se hace uso de unidades reducidas adimensionales, esto es cantidades tales como la temperatura, densidad y presión son expresadas en términos de convenientes unidades de energía, longitud y masa. Una natural y conveniente elección de unidades es:

Unidad de energía, ϵ

Unidad de longitud, σ

Unidad de masa de una partícula, M

Otras unidades relevantes se pueden obtener al combinar estas últimas. Por ejemplo,

Unidad de tiempo, $\tau = \sigma(M / \epsilon)^{1/2}$

Unidad de temperatura, $[T] = \epsilon / k_B T$

Es así que todas las variables de simulación pueden ser escritas en unidades reducidas al dividir por la unidad básica apropiada. Más ejemplos se ilustran en la siguiente tabla:

Variables adimensionales

símbolo	significado	definición
r*	unidad reducida para distancia	r / σ
E*	unidad reducida para energía	E / ϵ
T*	unidad reducida para temperatura	kT / ϵ
ρ*	unidad reducida para densidad	$\rho \sigma^3$
U*	unidad reducida para energía interna	U / ϵ
t*	unidad reducida para tiempo	$t / [\sigma(M / \epsilon)^{0.5}]$
v*	unidad reducida para velocidad	$v / (\epsilon / M)^{0.5}$
F*	unidad reducida para fuerza	$F \sigma / \epsilon$
P*	unidad reducida para presión	$P \sigma^3 / \epsilon$
D*	unidad reducida para coeficiente de difusión	$D / [\sigma(\epsilon / M)^{0.5}]$

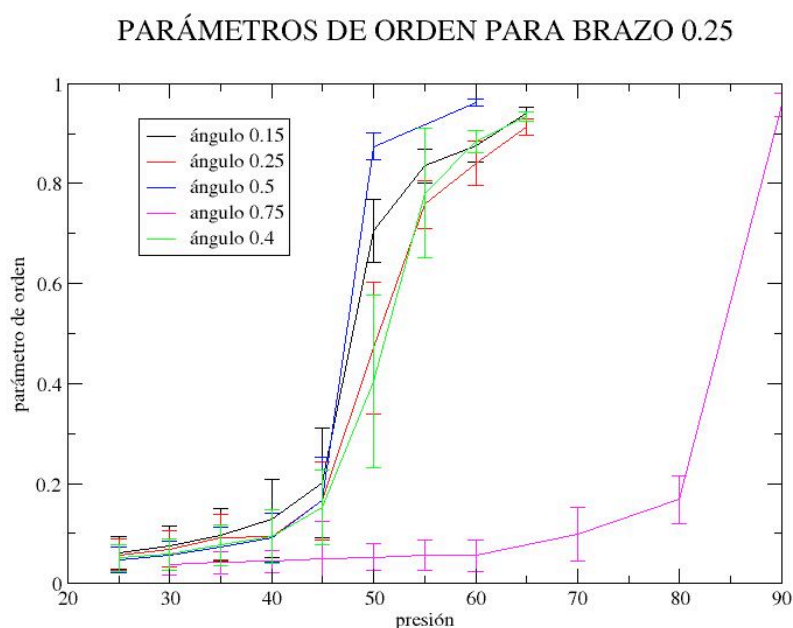
Una mayor explicación acerca de la importancia de usar unidades reducidas se puede encontrar en la referencia 4.

Las gráficas que se verán a continuación representan los promedios del parámetro de orden nemático y las densidades de los dos conjuntos de conformaciones moleculares de las configuraciones obtenidas. No se calculó el parámetro de orden esméctico ya que es muy costoso computacionalmente pero se realizó una inspección visual de los “snaphots” (la última configuración para cada una de las corridas) que nos brinda información valiosa para saber si para una conformación molecular a una presión determinada aparece la mesofase esméctica. Esto deja el campo abierto para un futuro trabajo en donde se haga con precisión el cálculo del parámetro de orden esméctico.

Además apareció, como se esperaba, el comportamiento de empaquetamiento de las moléculas en capas curvilíneas de tipo esméctico que se esperaba encontrar de acuerdo a la referencia 7. Y se observó inesperadamente un comportamiento curvilíneo en las capas de las moléculas para presiones bajas en algunos sistemas antes de formarse la mesofase nemática.

Resultados obtenidos considerando los distintos ángulos propuestos en este estudio. A continuación se muestran las conformaciones moleculares estudiadas:

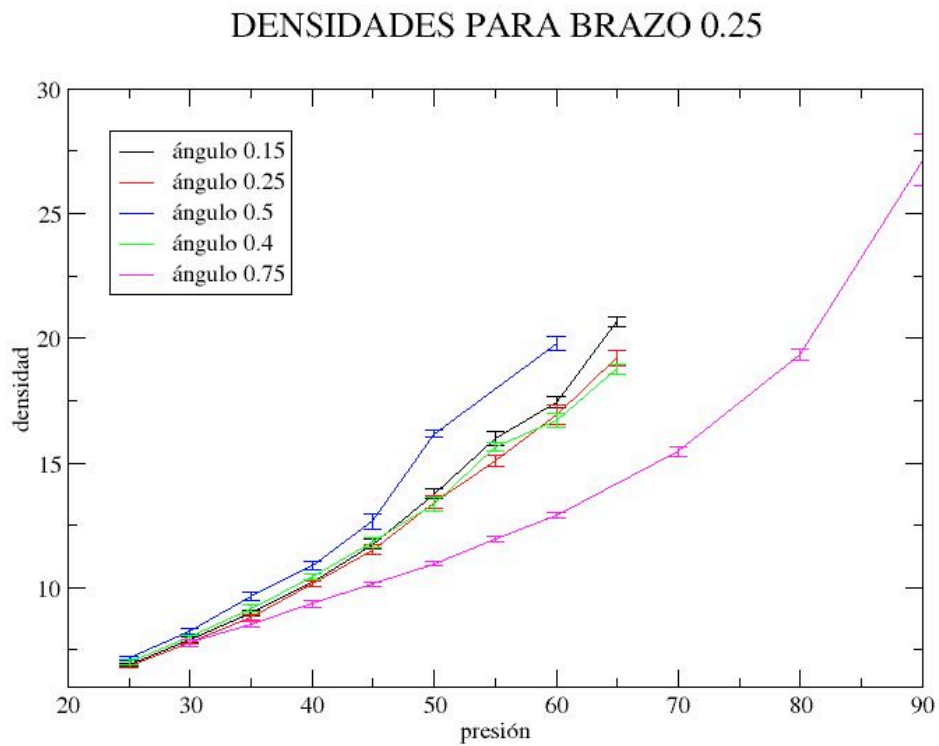
Gráfica 1.



Vemos en la gráfica 1 que todas las moléculas salvo la del ángulo 0.75 presentan un comportamiento muy similar en cuanto a las transiciones de fase. La transición

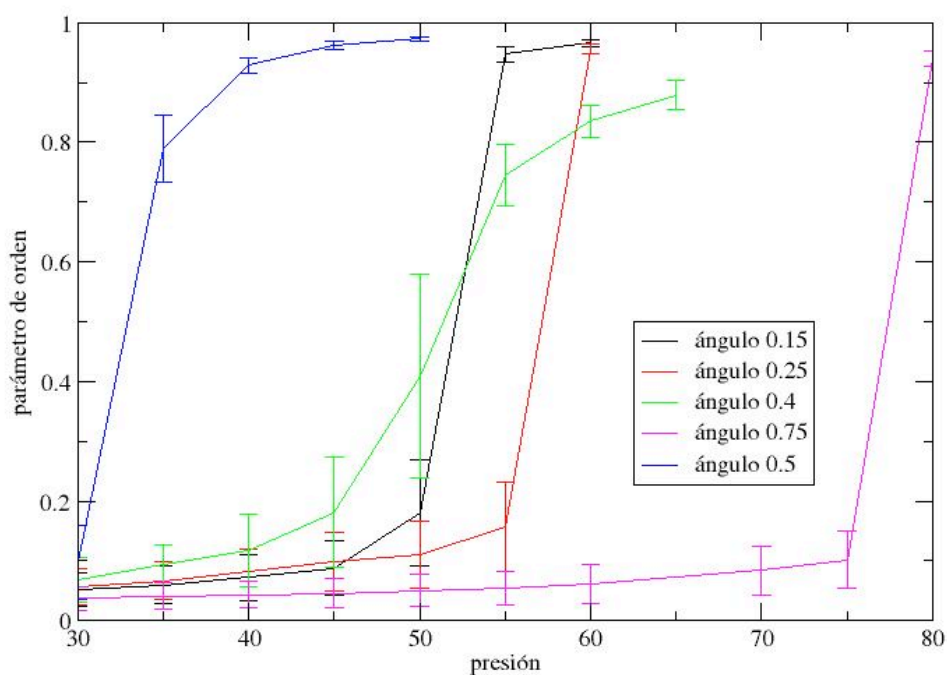
isotrópica – orden orientacional para las moléculas con ángulos 0.15 y 0.5 ocurren con presiones de 50 – 65. Para las moléculas cuyos ángulos son 0.25 y 0.4 ocurre también la transición alrededor de las mismas presiones, 50 – 65, pero lo hacen de manera más lenta, mientras que la molécula con ángulo 0.75 se establece la misma transición de forma abrupta hasta el rango de presiones 80 – 90. Esto posiblemente se debe a la forma rebuscada de esta molécula.

Gráfica 2.



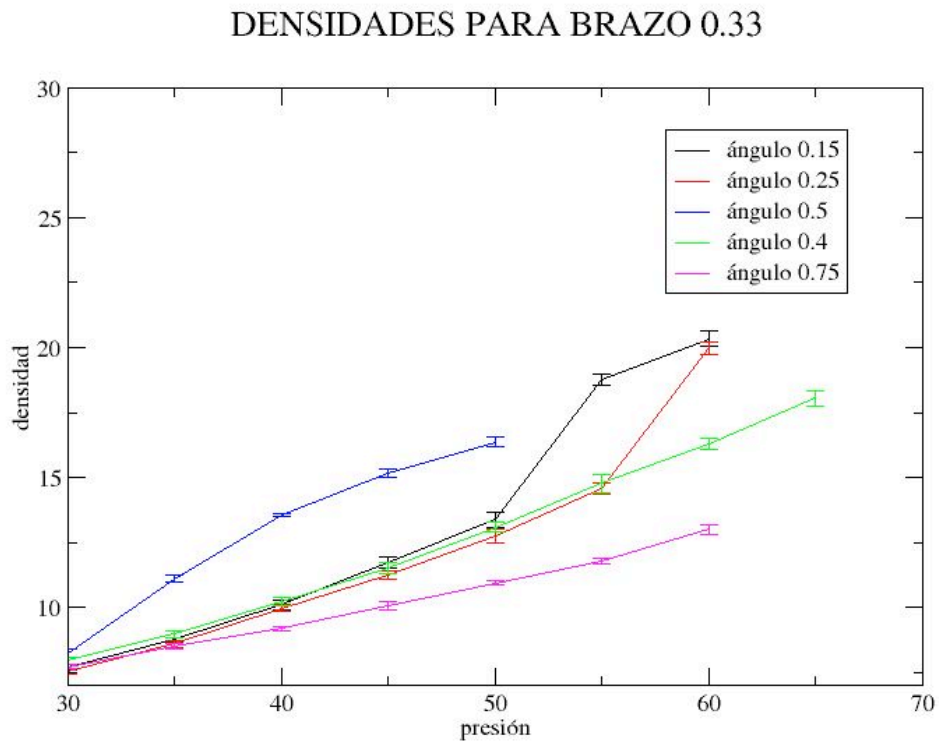
Gráfica 3.

PARÁMETROS DE ORDEN PARA BRAZO 0.33

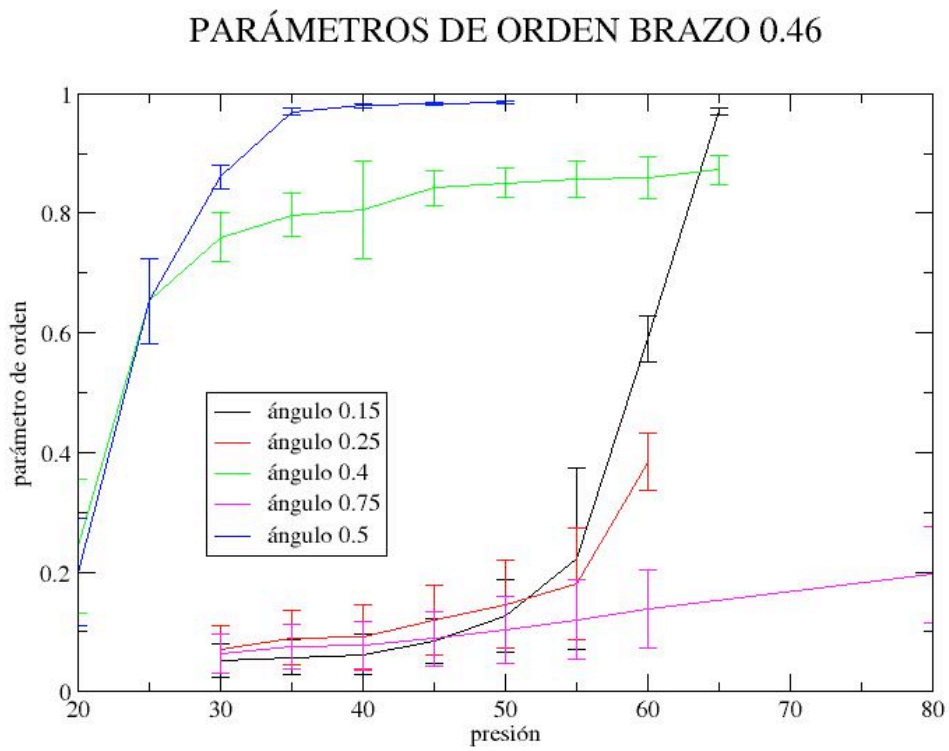


En esta gráfica podemos ver que la molécula con uno de los ángulos de 0.15 crece notablemente más rápido que las demás y por tanto la transición isotrópica – orden orientacional ocurre desde presiones relativamente bajas, 35 – 40. La molécula de ángulo 0.4 comienza a crecer en segundo lugar pero no lo hace tan rápido como lo hacen las moléculas cuyos ángulos son 0.15 y 0.25 que alcanzan la transición máxima entre presiones 55 y 60 respectivamente, mientras que la de 0.75 apenas alcanza la transición de manera abrupta en el rango de presiones 75 – 80.

Gráfica 4.

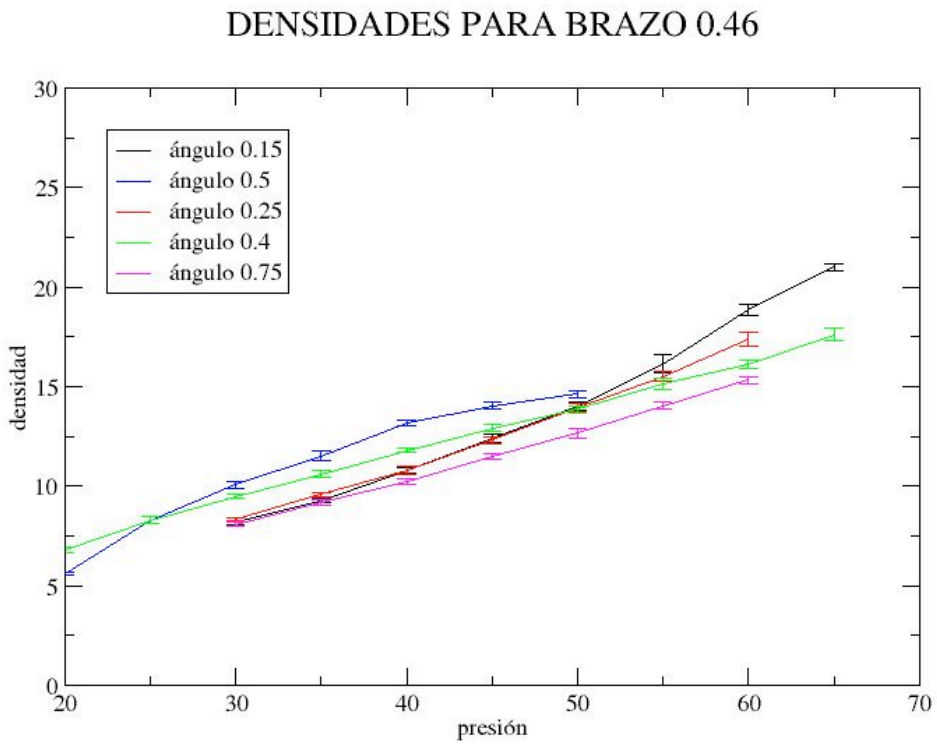


Gráfica 5.



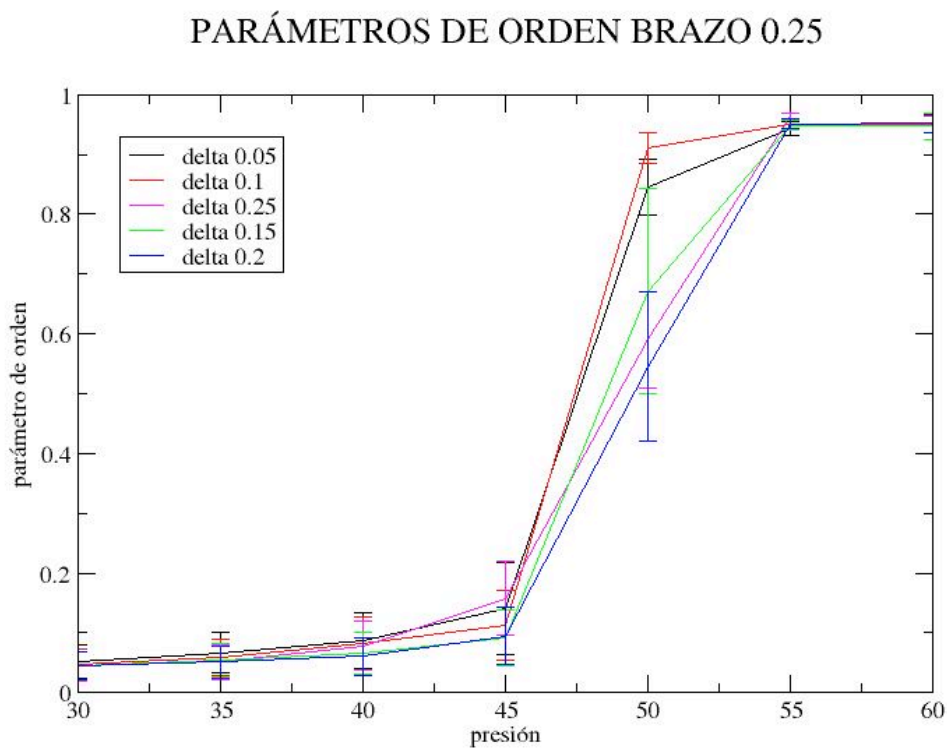
En esta gráfica se ven muy paralelos los crecimientos de las gráficas para las moléculas con ángulos 0.4 y 0.5, aunque de nueva vez la de más rápido crecimiento es la azul de 0.5. Alcanzan la transición isotrópica – orden orientacional para presiones entre 30 y 45. Mientras que las de ángulo 0.25 y 0.15 tienen entre ellas también un comportamiento paralelo aunque con un poco de mayor crecimiento para la molécula cuyo ángulo es 0.15, la transición en ellas ocurre a presión 60 en adelante. En esta ocasión no se observa un crecimiento para la molécula cuyo ángulo es de 0.75, es decir, se mantiene en la mesofase isotrópica.

Gráfica 6.



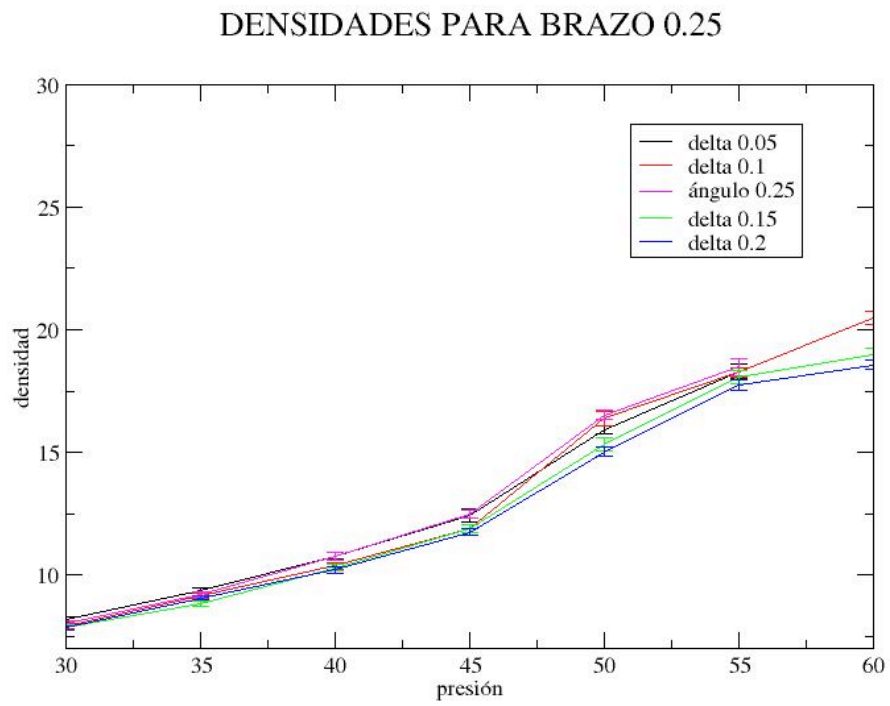
Resultados obtenidos considerando las variaciones de los brazos moleculares propuestos en este estudio. A continuación se muestran las conformaciones moleculares estudiadas:

Gráfica 7.

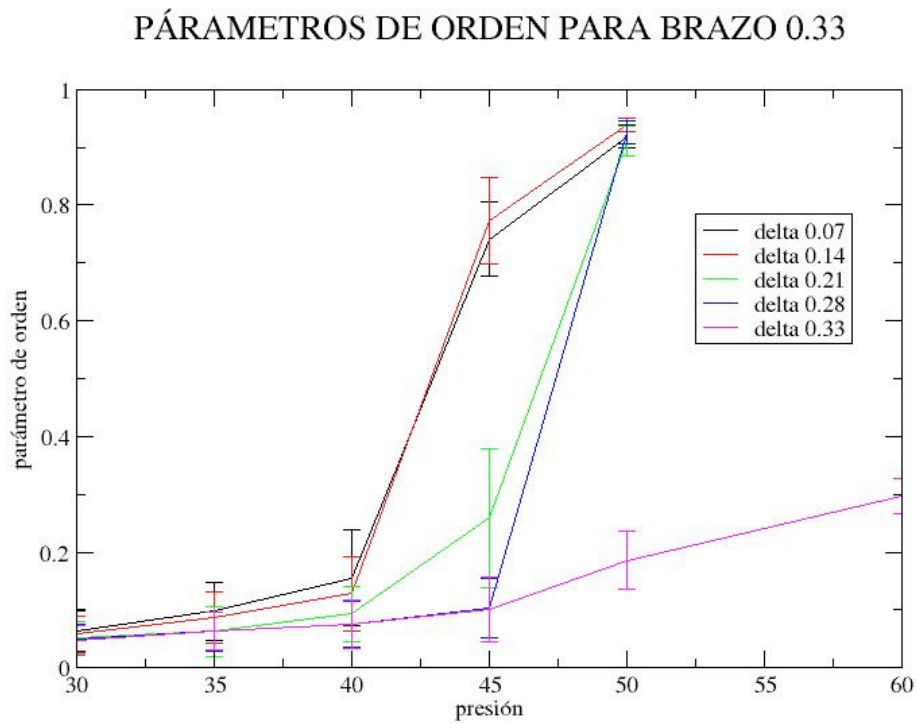


Es muy claro como todas las moléculas tienen un comportamiento muy similar en cuanto al crecimiento de las curvas. Todas comienzan a presentar orden orientacional a partir de presión 45 – 50. El orden de rapidez en el crecimiento de mayor a menor es: 0.1, 0.05, 0.15, 0.25, 0.2.

Gráfica 8.

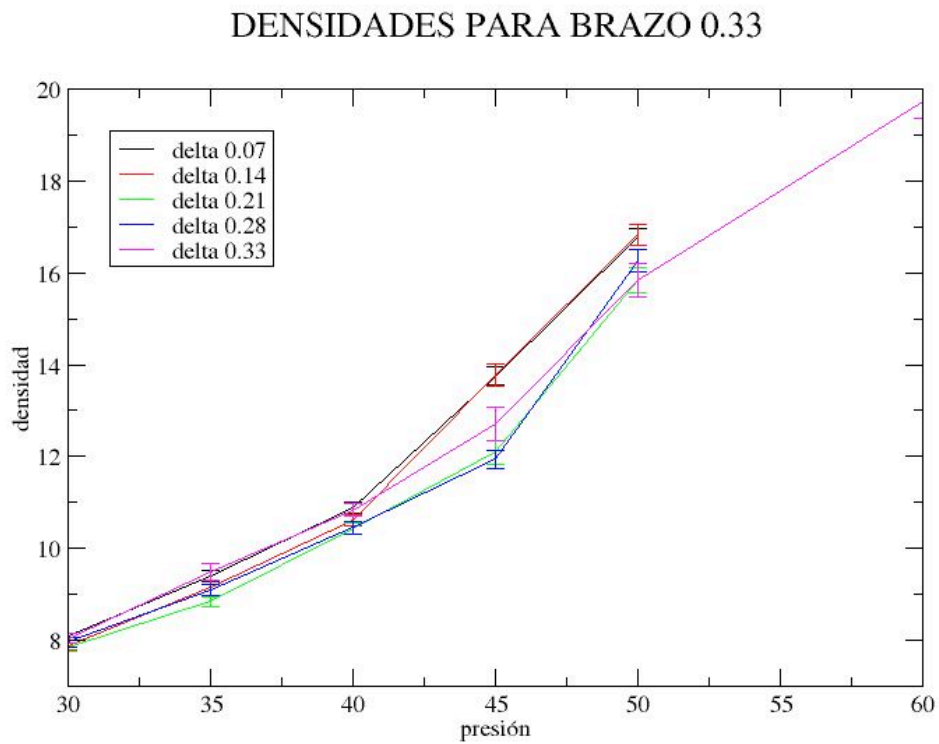


Gráfica 9.



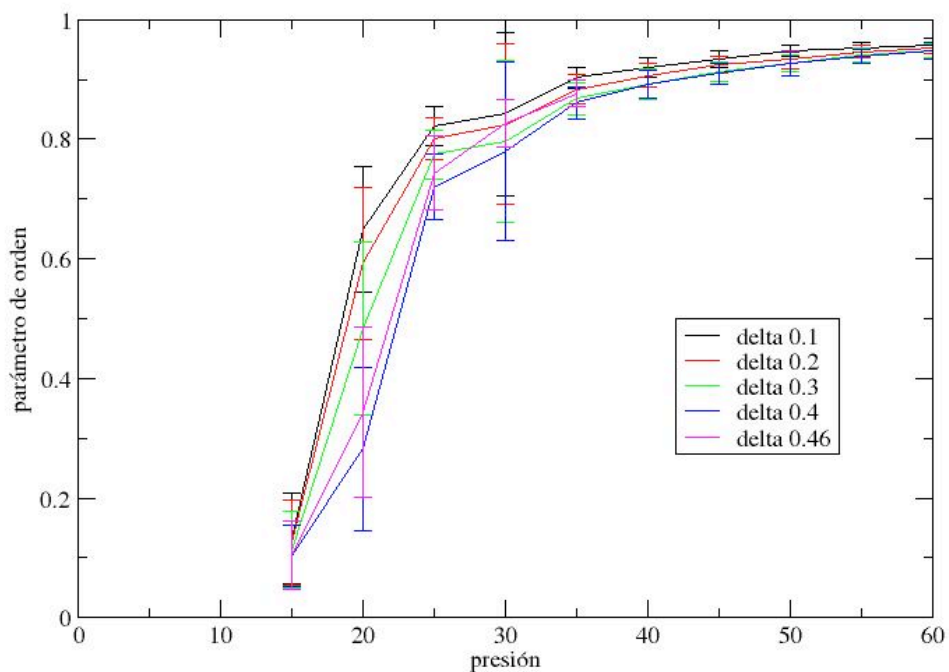
En este caso las curvas que se emparejan son las de las deltas 0.14 y 0.07 siendo estas las que más rápido llegan a la transición isotrópica – orden orientacional. Y por otro lado se emparejan las moléculas cuyas deltas son 0.21 y 0.28. Y la que no presenta orden orientacional es la de la delta 0.33, y que esto demuestra la consistencia con los trabajos anteriores. Ya que de menores a mayores deltas es que tenemos la conformación similar a Agujas Dobladas hasta llegar a la “L”.

Gráfica 10.



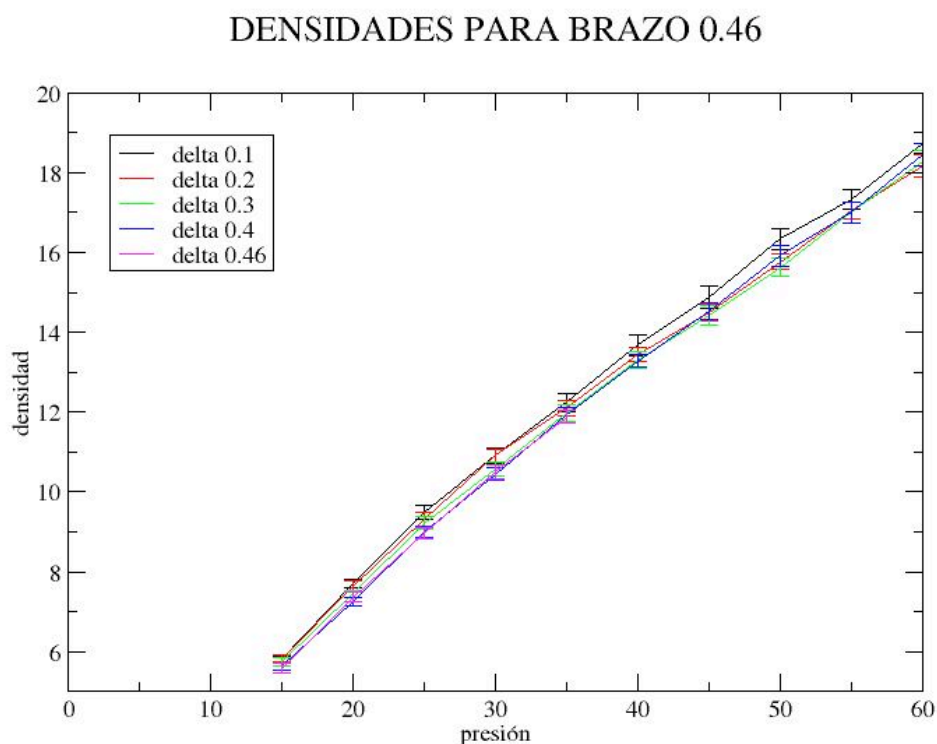
Gráfica 11

PARÁMETROS DE ORDEN PARA BRAZO 0.46



De nueva vez para este tamaño de brazo inicial vemos que las distintas conformaciones moleculares para las distintas deltas presentan de forma muy similar la transición hacia el orden orientacional, y cabe mencionar que para la delta 0.46 la “L” es muy anisotrópica lo que hace que también presente este orden o transición de fase.

Gráfica 12.



Es importante mencionar que cuando se obtienen valores del parámetro de orden nemático bajos, esto no indica que no haya orden orientacional de corto alcance. Es decir, que se formen dominios de moléculas con orden orientacional bien definidos. Sin embargo, cuando la orientación de estos dominios no es la misma, el parámetro de orden global del sistema es pequeño.

Debido a que el objetivo de esta tesis es realizar un análisis cualitativo sobre la formación de mesofases para el conjunto de conformaciones moleculares utilizadas, se muestra a continuación una tabla que ilustra esto:

NOTA: **Sm** se refiere a fase esméctica, **S_{mc}** se refiere a fase “esméctica curvilínea” o “plegada”, **N** se refiere a la fase nemática. **I** se refiere a fase isotropa y **C** se refiere a un comportamiento de curvatura que se obtuvo inesperadamente en ocasiones como etapa previa a la “mesofase esméctica curvilínea” y a la “mesofase nemática”.

Para el conjunto de parámetros moleculares en donde uno de los ángulos se varía:

TABLA 1

PARA A= 1/4

P\q	0.15	0.25	0.4	0.5	0.75
25	I	I	I	I	-
30	C	C	C	C	I
35	Smc	Smc	Smc	Smc	I
40	Smc	Smc	Smc	Smc	I
45	Smd	Smd	Smc	Smd	I
50	Smd	Smd	Smd	Sm	I
55	Sm	Sm	Sm	Sm	C
60	Sm	Sm	Sm	Sm	Smc
65	Sm	Sm	Sm		-
70					Smc
75					-
80					Smd
85					-
90					Sm

TABLA 2

PARA A= 1/3

P\q	0.15	0.25	0.4	0.5	0.75
30	I	I	C	Smc	I
35	I	I	C	Smd	I
40	C	C	Smc	Sm	I
45	C	C	Smc	Sm	I
50	Smc	Smc	Smd	Sm	I
55	Sm	Sm	Smd		I
60	Sm	Sm	Smd		C
65			Sm		-
70					Smc
75					Smc

80					Sm
----	--	--	--	--	----

TABLA 3

PARA A= 0.46

P\q	0.15	0.25	0.4	0.5	0.75
20	-	-	C	Smd	-
25	-	-	N	Sm	-
30	I	I	N	Sm	I
35	I	C	N	Sm	I
40	I	C	N	Sm	I
45	C	C	N	Sm	C
50	Smd	Smc	N	Sm	C
55	Smd	Smc	N		C
60	Smd	Smd	N		Smd
65	Sm	Smd	N		Smd
70		-	N		-
75		-	-		-
80		Smd	-		Smd

Para el conjunto de parámetros moleculares en donde se varían el tamaño de los brazos:

TABLA 4

PARA A=0.25

P\d	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
30	C	C	C	I	C
35	C	C	C	C	C
40	Smc	Smc	C	C	Smd
45	Smd	Smc	Smc	C	Smd
50	Sm	Sm	Smd	Smd	Smd
55	Sm	Sm	Sm	Sm	Sm
60		Sm	Sm	Sm	

TABLA 5

PARA A=0.33

P\d	0.07	0.14	0.21	0.28	0.33
30	C	C	C	C	C
35	Smc	Smc	Smc	C	C
40	Smc	Smc	Smc	Smd	C
45	Smd	Smd	Smd	Smd	Smd
50	Sm	Sm	Sm	Sm	Smd
55					Smd
60					Smd
65					-
70					Smd

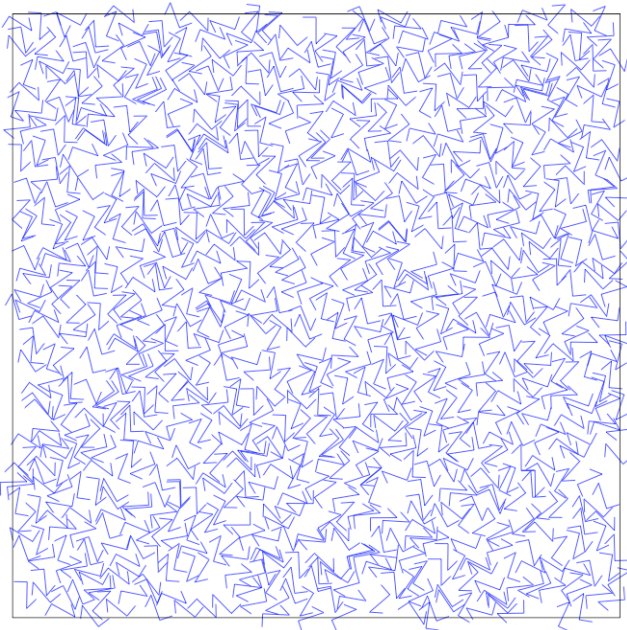
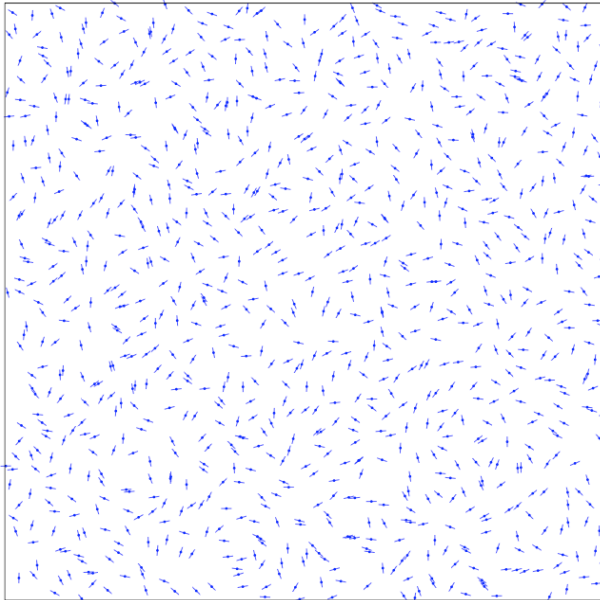
TABLA 6

PARA A=0.46

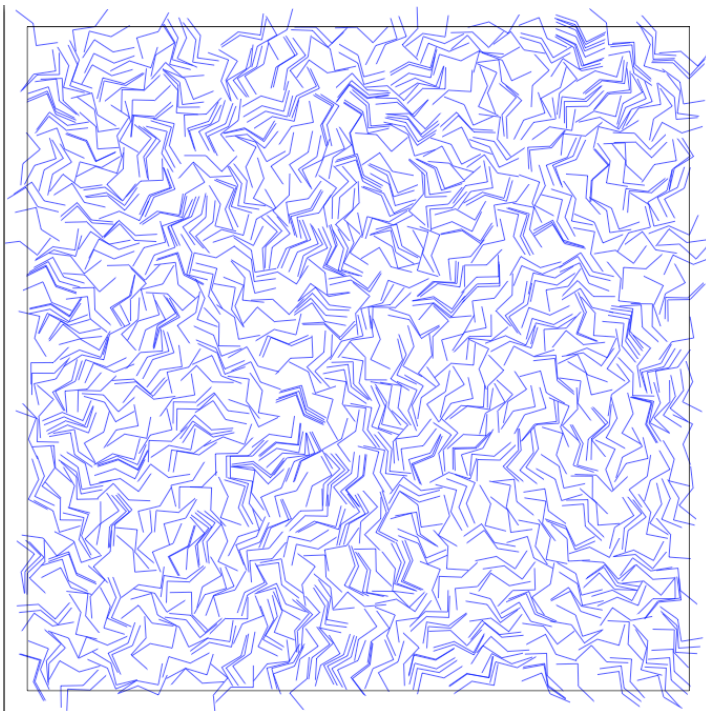
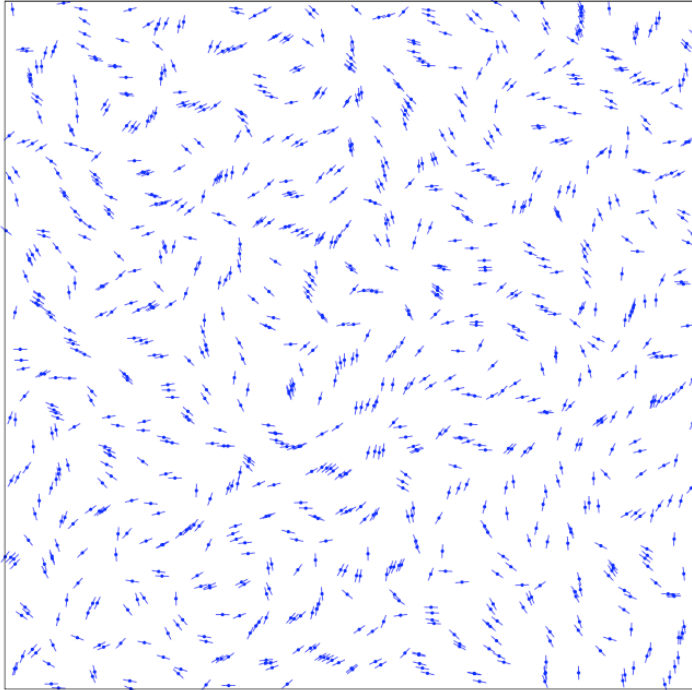
P\d	0.1	0.2	0.3	0.4	0.46
15	C	C	C	C	C
20	N	N	C	C	C
25	N	N	N	C	N
30	N	N	N	N	N
35	N	N	N	N	N
40	N	N	N	N	N
45	N	N	N	N	
50	N	N	N	N	
55	N	N	N	N	
60	N	N	N	N	

CON LOS “SNAPHOTS QUE SE EXPONEN A CONTINUACIÓN SE ILUSTRAN LAS DISTINTAS MESOFASES ENCONTRADAS Y EL COMPORTAMIENTO PLEGADO (Para cada una de ellas se muestran primero los centros de masa y después las moléculas completas):

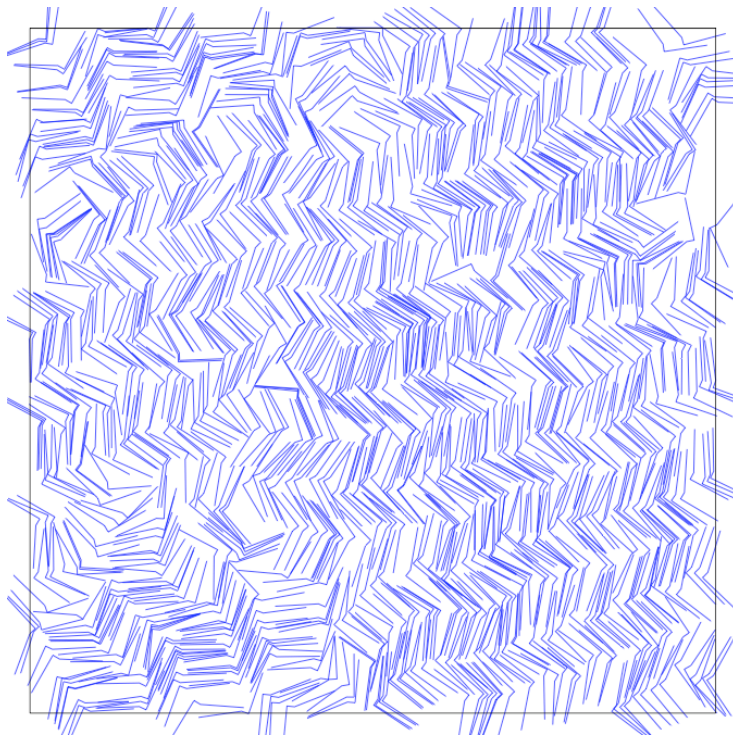
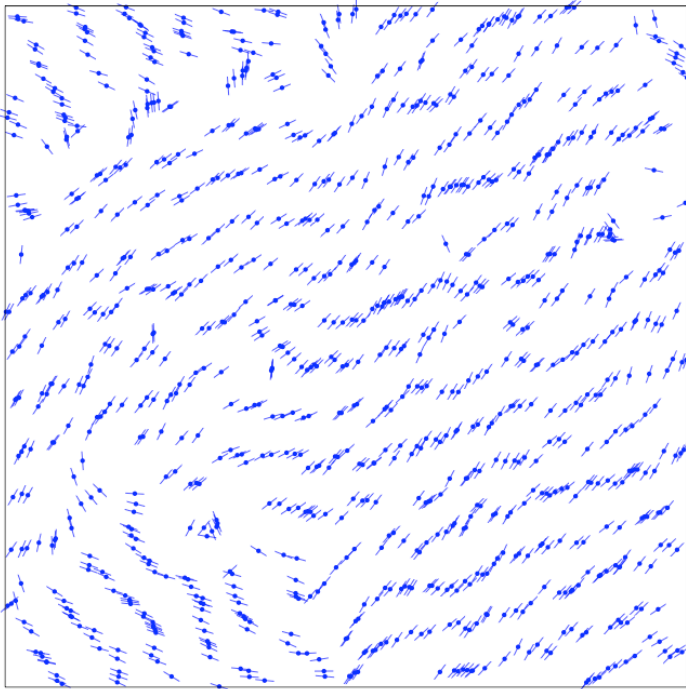
bra_0.25_ANG.5_.75 P_30 ISÓTROPICA “ I ”



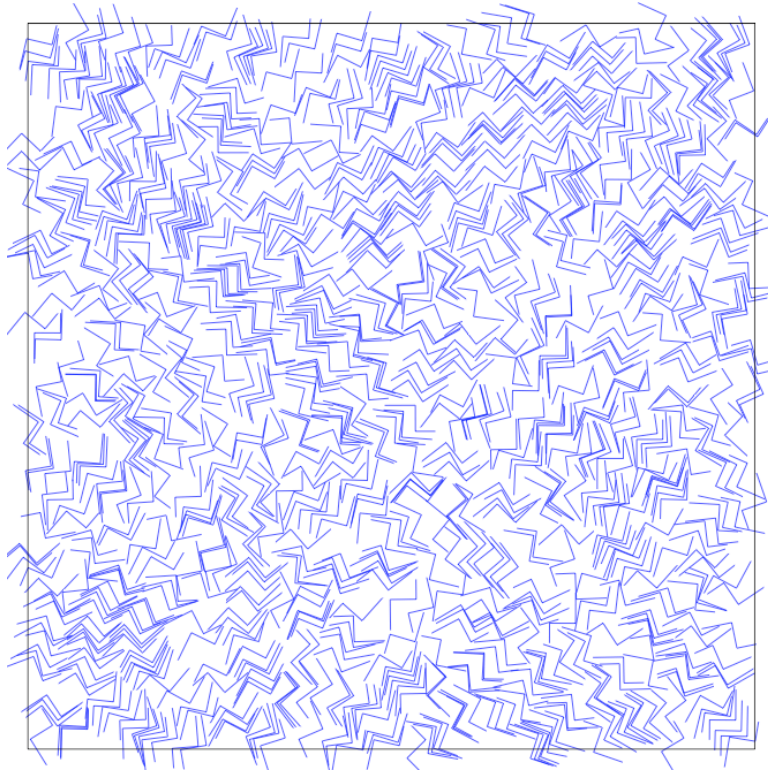
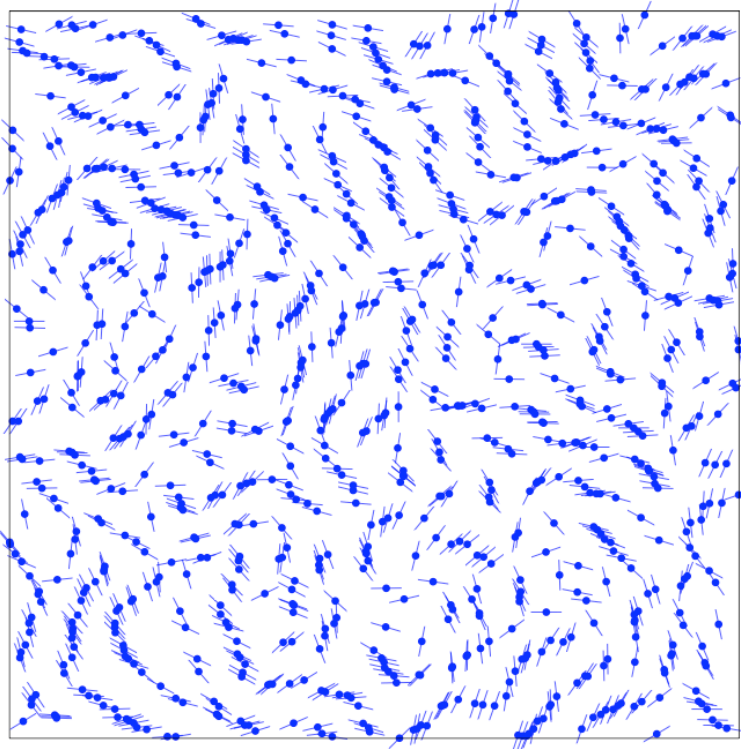
bra_0.33_ANG.5_.25 P_40 CURVO " C "



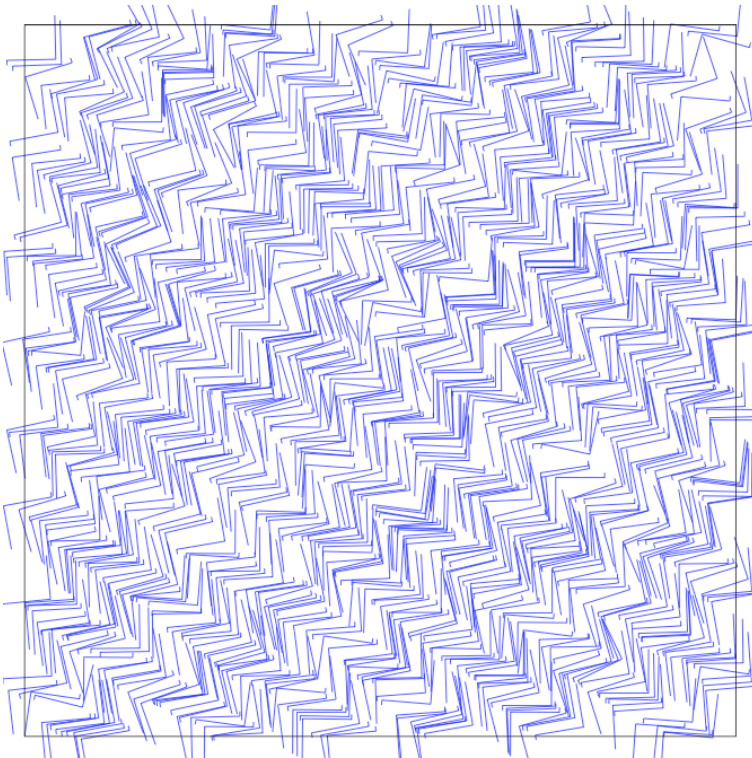
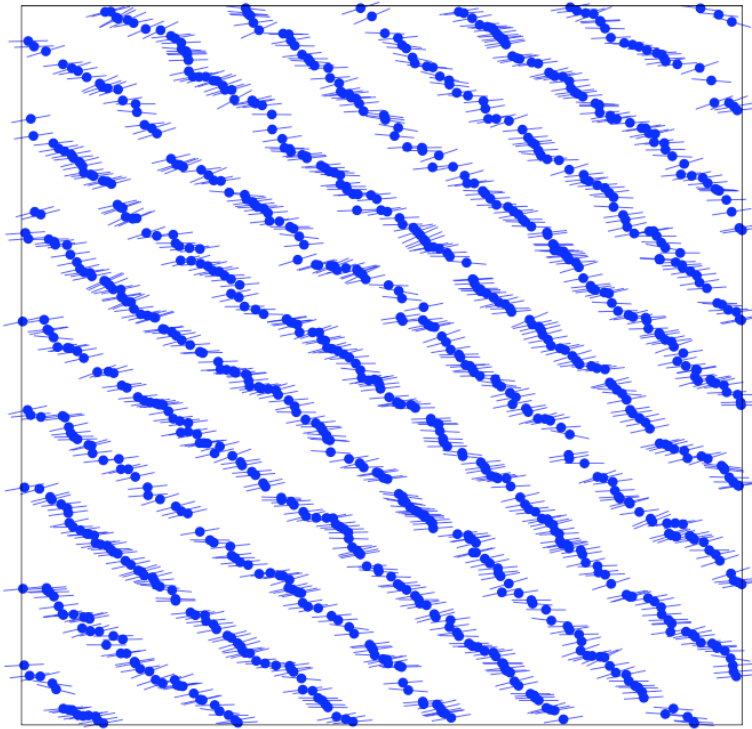
bra_0.46_ANG.5_.15 P_60 ESMÉCTICO DEFECTUOSO “ Smd ”



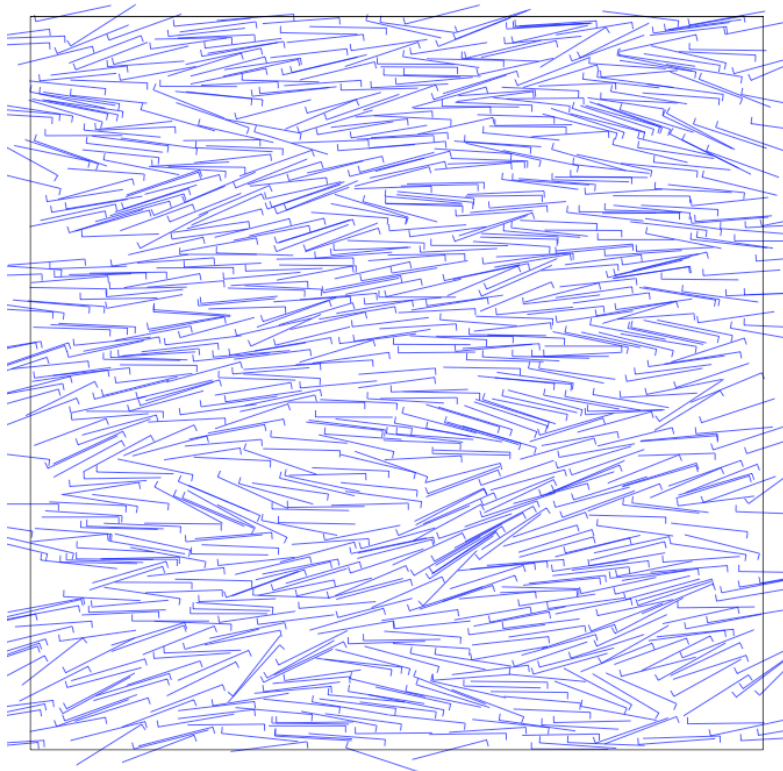
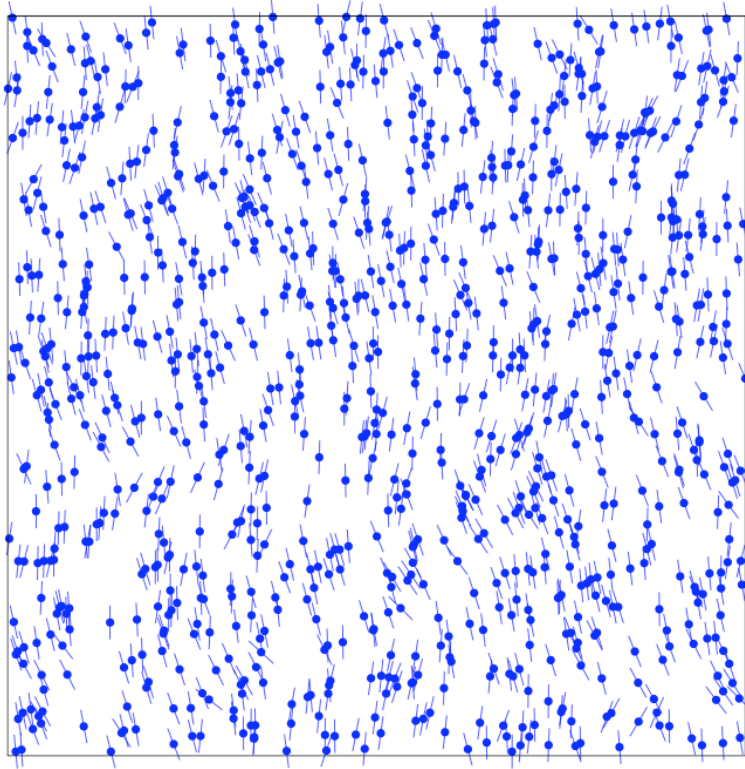
bra_0.33_delta_0.07 P_40 ESMÉCTICO CURVO “ Smc ”



bra_0.25_delta_0.2 P_60 ESMÉCTICO “Sm”



bra_0.46_delta_0.46 P_40 NEMÁTICO “ N ”



APÉNDICE A¹ Cálculo del parámetro de orden nemático.

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

$S = 1$ para fase nemática perfecta ó $S = 0$ para la fase isótropa

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 (Función de Distribución Orientacional). En un nemático $f = f(\hat{n} \cdot \hat{w})$, 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 a

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

donde,

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

En la fase isótropa todos los coeficientes S_l , con $l > 0$ son cero y obtenemos

$f_{iso} = \frac{1}{4\pi}$, 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 $\cos\theta = \hat{w} \cdot \hat{n}$. 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 como:

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

La ecuación anterior define al tensor de parámetro de orden \mathbb{Q} , de traza cero y cuyos eigenvalores corresponden a los promedios de $S_\alpha \equiv \langle P_2(\hat{w} \cdot \hat{e}_\alpha) \rangle$. 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 \mathbb{Q} como:

$$\mathbb{Q} = S \frac{3\hat{n}\hat{n} - 1}{2}$$

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

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

donde,

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

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

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

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

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

Donde \mathbb{I} es el tensor unitario. Por último, si lo que se desea es determinar si la mesofase nemática es polar en el sentido geométrico, 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:

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

CONCLUSIONES

Como se mencionó en la primera parte de este trabajo el objetivo inicial ha sido realizar mediante criterios cuantitativos y cualitativos una exploración del espacio de parámetros moleculares del modelo estudiado. El propósito original era dejar las bases para que en una segunda etapa de la investigación se estudiaran las conformaciones moleculares que produjeran el estado de empaquetamiento en donde las moléculas formen capas curvas. Esto debido a que en estudios anteriores de casos límites de este modelo, Agujas Dobladas y su contraparte polar, moléculas en forma de "L", se encontró que en el primer caso aparece en el mapa de fases una región entre el isotrópico y el esméctico a la que se llamo esméctica defectuosa en donde las lajas o hileras de moléculas eran curvas.^{2 y 7} Mientras que en el segundo caso este comportamiento no aparece, al menos en el intervalo de presiones estudiadas.¹

La primera conclusión es, que en este estudio se encontraron varias conformaciones moleculares para las que aparecieron evidencias de la formación de empaquetamiento de moléculas en lajas curvilíneas de tipo esméctico, lo cual cumple con la expectativa original.

Como una segunda conclusión es que se deberá buscar la existencia de la región esméctica defectuosa para el modelo polar denominado como "L" para otras presiones y verificar si este modelo no presenta dicha región.

Sin embargo la conclusión importante y totalmente inesperada es que se encontraron varias conformaciones moleculares cuyas presiones, y como consecuencias las densidades, son mas bajas que aquellas correspondientes a las esmécticas defectuosas e inclusive a las de las mesofases nemáticas y estas también presentaron capas curvas de moléculas. Esto es un comportamiento que deberá ser estudiado en una fase posterior de esta investigación. Esto debido a que en dichos patrones se observan correlaciones posicionales y orientacionales en cúmulos o hileras de moléculas. Esto es un tanto sorprendente ya que según los resultados mostrados en el conjunto de tablas de mesofases, se ve que al aumentar la presión (densidad) se pierden las correlaciones posicionales para dar lugar a un comportamiento nemático.

Debido a que este trabajo a dado como resultado un panorama amplio de las conformaciones moleculares y sus correspondientes y posibles mesofases , la etapa siguiente de la investigación es caracterizar tales regiones.

Por lo tanto, las perspectivas de este trabajo son en primer lugar encontrar un posible parámetro de orden para caracterizar esas regiones en donde se encontraron capas curvas de moléculas. Es necesario mencionar que en este trabajo no se calculó el parámetro de orden esméctico debido a su alto costo computacional.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. A. Martínez González. Tesis M.C. Posgrado Ciencias Físicas UNAM (2009); Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM (2007).
2. R. A. Perusquía Flores. Tesis M.C. Posgrado Ciencias Químicas UNAM (2004).
3. J. C. Armas Pérez. Tesis M.C. Posgrados Ciencia e Ingeniería de Materiales UNAM (2007).
4. D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation* (Academic, San Diego, 1996)
5. H. Gould and J. Tobochnik. *An Introduction to Computer Simulation Methods* (Addison – Wesley Publishing Company, Inc. 1996). Second Edition.
6. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Keller. J. Chem. Phys. **6**, 1087 (1953).
7. J. Peón, J. Saucedo, F. Pucheta-Mendez, R. Perusquía, G. Sutmann, J. Quintana. Two-dimensional chiral model for liquid crystals, bent hard needles: A Monte Carlo simulation. UNAM and ZAM, published online 14 September 2006.
8. S. Chandrasekhar. F.R.S. *Liquid Crystals*. Second Edition. Centre for Liquid Crystals Research, Bangalore. (Cambridge University Press, 1977, 1992).
9. P. J. Collins and M. Hird. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. (Taylor and Francis 1997, 2009).
10. M. J. Stephen and J. P. Straley. *Physics of liquid crystals*. Reviews of Modern Physics, VOL. 46, No.4, October 1974. (American Physical Society).