

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**"ESTUDIO DEL ORDEN NEMÁTICO Y
ESMÉCTICO EN PARTÍCULAS
BIDIMENSIONALES BISEGMENTADAS
MEDIANTE LA TEORÍA DE ONSAGER"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. EN C. JOSÉ ADRIÁN MARTÍNEZ GONZÁLEZ

TUTOR

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a mi asesora la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa de quien he aprendido, de la manera más agradable, la manera de estudiar y abordar temas que me han resultado de gran interés. También agradezco a los doctores Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda y Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, miembros de mi Comité Tutorial, por su apoyo y por haber dado seguimiento a mi trabajo de investigación.

Quiero expresar mi gratitud a mis sinodales, quienes con sus comentarios mejoraron el contenido de este trabajo: Dr. Gustavo Chapela, Dr. Ilya Kaplan, Dr. Enrique Díaz y Dr. Denis Boyer. También, al Dr. Luis Felipe del Castillo, quien ha sido un excelente coordinador del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Agradezco la compañía, apoyo y cariño de mis padres José Luis Martínez y Martha Rocío González; de mi esposa Jessica Franco y de mi hijo Iker Martínez; y de mis hermanos César, Nayeli y Yoliztli. Sin duda mi familia tiene siempre el lugar más importante en mi vida.

A mis compañeros y amigos del Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la UNAM: Julio César Armas, Víctor Duarte y Martha Bushbeck. A mis amigos colegas: Alí Angulo, Omar Vigueras, Antonio Nava, Zeus Valtierra, Edward Reyes, Favio Miranda, Pablo Miranda, Roxana del Castillo y muy en especial a Nicolás Palma. A todos ellos les debo una estancia agradable, con comentarios y discusiones de gran interés, y que también forman parte importante de mi formación.

Quiero agradecer a CONACYT por la beca otorgada y por el apoyo dado mediante el programa *Efecto de la quiralidad, polaridad y anisotropía en el auto-ensamblaje molecular en dos dimensiones*.

También agradezco a:

- ▷ A la Universidad Nacional Autónoma de México, es un orgullo formar parte de esta magnífica universidad.
- ▷ A los programas UNAM-DGAPA-PAPIIT *Transiciones de fases y agregados moleculares en 2 dimensiones* y PAEP-UNAM por el apoyo brindado para la asistencia al *School of statistical mechanics*, celebrado en Varsovia, Polonia, y a la estancia de investigación en la Universidad Panonia de Veszprem, Hungría.
- ▷ Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.
- ▷ Al Instituto de Química por los recursos otorgados para la realización de mis estudios.

*A mi hijo Iker
con todo mi amor*

Índice general

Índice general	v
Introducción	vii
Objetivos	xi
1. Antecedentes	1
1.1. Cristales líquidos	1
1.1.1. Mesofases nemática y esméctica	1
1.2. El modelo de Agujas Dobladas	2
1.3. El modelo <i>Hockey Stick</i>	4
2. Metodología	7
2.1. Teoría de Onsager	7
2.1.1. Transición de fase isotropa-nemática	8
2.1.2. Transición de fase nemática-esméctica antiferroeléctrica	11
2.2. Defectos en nemáticos	16
2.2.1. La energía libre de Frank	16
2.2.2. La energía libre de Frank en nemáticos bidimensionales	20
2.2.3. La energía libre de Frank en nemáticos curvos bidimensionales	21
2.2.4. Nemáticos curvos bidimensionales: una perspectiva desde la teoría de Onsager	22
2.3. Simulaciones Monte Carlo	23
2.3.1. Algoritmos de Monte Carlo en diferentes ensambles	24
2.3.2. Condiciones periódicas a la frontera	28
2.3.3. Criterios de equilibrio	29
2.3.4. Estimación de las densidades de coexistencia	29
3. Resultados y análisis	31
3.1. Partículas <i>Hockey Stick</i>	31
3.1.1. Resultados teóricos	31
3.1.2. Resultados Monte Carlo	35
3.1.3. Análisis de la región <i>curva</i> en términos de la energía libre de Frank en 2D	44
3.2. Partículas <i>cis</i>	46

3.2.1. Resultados para $\theta = \pi/2$	47
3.2.2. Resultados para $\theta = \pi/4$	54
4. Conclusiones y perspectivas	59
Bibliografía	61

Introducción

Los cristales líquidos son sustancias capaces de formar fases intermedias, o mesofases, entre la sólida cristalina y la líquida. Dichas mesofases se caracterizan por poseer tanto algunas características de los cristales como de los líquidos. Las moléculas de los cristales líquidos son anisotrópicas y suficientemente rígidas para mantener su geometría ante las variaciones de las condiciones termodinámicas.

En la actualidad el campo de aplicaciones de los cristales líquidos es amplio, entre las más comunes se encuentran los dispositivos LCD, su uso para el análisis de fallas en dispositivos electrónicos [1], en la compensación de aberraciones ópticas de dispositivos de almacenamiento de datos [2], en la elaboración de termómetros [3]; en la medicina se emplean como biosensores además de tener aplicaciones ortopédicas [4], para la obtención de mamografías de alta resolución [5]; y en cuanto al diseño de interiores se utilizan principalmente en ventanas que cambian de color.

En el área de los materiales pueden encontrarse algunos nanomateriales cuyo comportamiento es similar a las moléculas de cristal líquido, pues son capaces de formar mesofases líquido-cristalinas en 3D, y en 2D si se encuentran en monocapas [15]. El tipo de mesofases que éstos materiales pueden presentar depende de la geometría de las nanopartículas y del tipo de interacción predominante. Saber cuál es, digamos, la geometría óptima del nanomaterial para lograr una mesofase nemática en un intervalo de temperatura o densidad deseado, puede ser muy complicado desde el punto de vista experimental; sin embargo, las predicciones teóricas corroboradas mediante el uso de simulaciones ofrecen una gran ventaja a este respecto al proporcionar resultados que, si bien obedecen a una simplificación de la realidad, pueden dar una buena idea acerca de cuáles son los parámetros moleculares y/o de interacción adecuados para lograr los resultados deseados.

Entre las geometrías moleculares más estudiadas de cristal líquido se encuentran las calamíticas, discóticas y *bananas*. Aunque éstas últimas se caracterizan por tener una geometría tipo "V" y fueron sintetizadas por vez primera en 1930, su importancia en el área de los cristales líquidos tomó relevancia después del trabajo de Niori *et al* [6], donde se mostró que partículas aquirales como las *bananas* dan lugar a fases ferroeléctricas y, también, a fases quirales [7].

Estudios posteriores derivaron en una amplia gama de aplicaciones de partículas *banana* en dispositivos electrónicos [8, 9]. Recientemente, han sido sintetizadas partículas con geometría semejante, las *hokey stick*. A diferencia de las partículas *banana*, las *hokey stick* tienen segmentos de longitud diferente, en la Fig. 1 se muestra un ejemplo de molécula de este tipo [10]. Debido a su geometría, diferentes valores de las longitudes de los segmentos permiten que las partículas *hokey stick* compartan características de partículas

calamíticas y *bananas*; por ejemplo, por un lado su geometría arqueada favorece la formación de mesofases esmécticas y, por otro lado, dependiendo de la razón entre las longitudes de sus segmentos y el ángulo entre ellos, éstas partículas pueden ser más anisótropas que las *bananas* y favorecer la formación de la fase nemática.

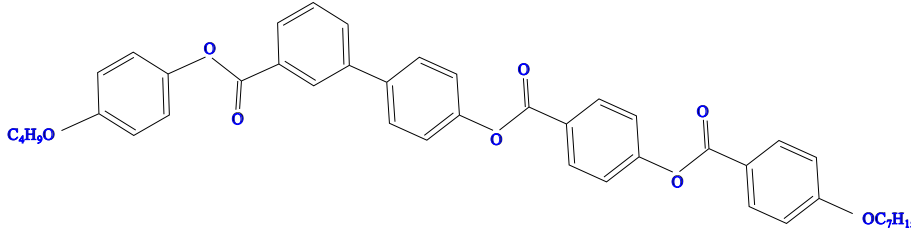


Figura 1: La 4-n-butyloxyphenyl [4 - (4 - *n*-heptyloxybenzoyloxy4 - benzoyloxy)] biphenyl - 3 - carboxylate un ejemplo de partícula *hokey stick*.

Aunque existen estudios enfocados a la comprensión de las propiedades estructurales de partículas *hokey stick* así como sus aplicaciones [11, 12, 13, 14], no se encontraron evidencias de estudios numéricos ni teóricos de sistemas bidimensionales de partículas con geometría *hokey stick*. Este trabajo se enfocó básicamente en el estudio de la formación de mesofases líquido-cristalinas de un modelo molecular bidimensional, geoméricamente polar y quiral, mismo que se describe en el Capítulo 1 y al que se refiere a lo largo del trabajo como “modelo *Hockey Stick*” debido a que es una idealización de este tipo de partículas. Como se verá más adelante en el Capítulo 2, el análisis se hizo mediante un método teórico propuesto por Lars Onsager [16] y se compararon las predicciones mediante simulaciones tipo Monte-Carlo. Se estudió el caso de partículas infinitamente delgadas con un potencial de interacción infinitamente repulsor. Lo anterior debido al deseo de entender el comportamiento de algunos tipos de cristales líquidos desde la perspectiva más elemental. Un potencial de interacción duro resulta bastante adecuado para analizar cómo los efectos entrópicos favorecen o no la formación de mesofases; además, a escala macroscópica y nanométrica hay sistemas reales que pueden modelarse con interacciones de este tipo [15].

De acuerdo a la teoría elástica de Frank, hay tres tipos de defectos que pueden presentarse en los nemáticos tridimensionales y se conocen como defectos tipo *bend*, tipo *twist* y tipo *splay*. De los cuales, sólo los de tipo *bend* y *splay*, son posibles en sistemas bidimensionales. En el Capítulo 2 se estudia cómo se definen y en qué consiste cada uno de ellos.

El modelo *Hockey Stick* tiene una geometría que favorece la formación de defectos tipo *bend*, los cuales han sido observados en sistemas 3D de partículas banana cuya geometría es un caso límite del modelo *Hockey Stick* [34]. Es por eso que en este trabajo también se estudiaron las condiciones termodinámicas para que el sistema de partículas tipo *Hockey Stick* presente mesofases nemáticas curvas o *bended nematics*, así mismo se explica por qué este tipo de defecto es el dominante a diferencia del tipo *splay*, que es el otro defecto que puede existir en sistemas 2D. Este estudio se hizo en el marco de la teoría de Onsager y por medio de la energía libre de Frank.

Por otro lado, Jian-Ru Gong y Li-Jun Wan realizaron un estudio experimental acerca de los arreglos bidimensionales de moléculas tipo banana sobre una superficie de grafito, encontraron que las moléculas se agrupan en estructuras esmécticas y, entre sus resultados, no se muestra evidencia de la formación de defectos tipo *bend* [19]. Los resultados derivados de las simulaciones pueden ser de utilidad para explicar por qué las moléculas se agrupan de esta manera y cuáles son los parámetros moleculares que favorecen este tipo de agrupamiento; por su parte, la ausencia de defectos tipo *bend* puede explicarse por medio de el estudio basado en la energía libre de Frank.

El Capítulo 1, también se presenta otro modelo de partícula: el modelo *Cis*. La motivación para su estudio tiene dos vertientes: 1) al igual que el modelo *Hockey Stick* su geometría es polar y favorece la formación de defectos tipo *bend*, lo que permitió estudiar la formación *bended nematics* con otro modelo de partícula y, 2) en química existe la clasificación entre moléculas tipo *cis* y *trans*, se conoce como “isomería geométrica” o “isomería *cis-trans*”; la formación de mesofases líquido cristalinas de sistemas 2D para un modelo de partícula *trans* ya ha sido estudiado con simulaciones Monte Carlo [21] y mediante la teoría de Onsager [27], de ahí que uno de los propósitos al estudiar sistemas 2D de partículas *cis*, fue el de analizar cómo cambia el diagrama de mesofases. Este estudio fue realizado únicamente mediante simulaciones Monte Carlo. Ejemplos de moléculas con estas geometrías se muestran en la Fig. 2.

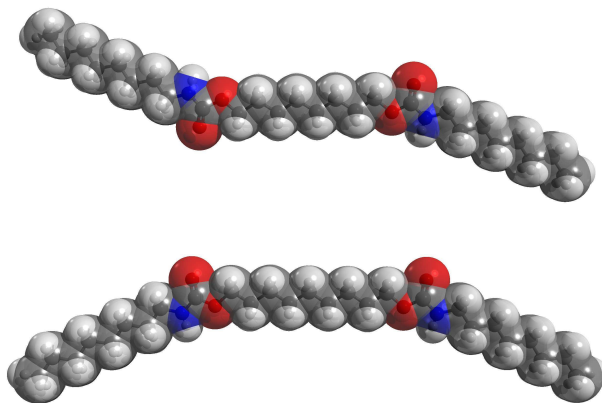


Figura 2: De arriba hacia abajo, 8-8-8 (*trans*), y 8-9-8 (*cis*) dicarbamatos.

Por último, hay estudios que comparan las propiedades estructurales de partículas *cis* vs. su isómero *trans*. En particular, experimentos de adsorción en monocapas muestran cómo la geometría influye en la temperatura de fusión y en las propiedades mecánicas del material [28]; la manera en que las partículas se autoensamblan es consistente con los resultados ya publicados para modelos bidimensionales de partículas tipo *trans* [21] y con los obtenidos en este trabajo para partículas *cis*.

Objetivos

Los objetivos del presente trabajo fueron los siguientes:

1. Para un sistema bidimensional de partículas tipo *Hockey Stick*, encontrar las condiciones termodinámicas para que ocurra la transición de fase isotropa-nemática y nemática-esméctica, cuando el potencial de interacción es infinitamente duro. Lo anterior mediante la teoría de Onsager y mediante simulaciones tipo Monte-Carlo.
2. Explicar con base en la teoría de Onsager y de la energía libre de Frank, la formación de defectos tipo *bend* y *splay* en función de los parámetros que definen el modelo.
3. Mediante el uso de simulaciones Monte Carlo, estudiar la formación de mesofases líquido cristalinas para el modelo de partículas *cis* cuando el potencial de interacción es duro. Y hacer un análisis comparativo con su isómero *trans* en cuanto a la formación de mesofases y, con el modelo *Hockey Stick*, en cuanto a la ocurrencia de defectos tipo *bend* y *splay*.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Cristales líquidos

Las sustancias capaces de formar fases intermedias entre la cristalina y la isotrópica, se conocen como "cristales líquidos". Las fases intermedias se llaman mesofases y se diferencian entre sí por la manera como las moléculas se agrupan; su ocurrencia depende de la geometría de las moléculas que las constituyen, de la dimensión del sistema y del potencial intermolecular.

Las moléculas que constituyen las sustancias mencionadas son anisótropas y suficientemente rígidas como para conservar su geometría. Algunos ejemplos de estas moléculas son los ácidos nucleicos, los carbohidratos y los polipéptidos. Los cristales líquidos pueden clasificarse como liotrópicos y termotrópicos.

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

Los cristales líquidos liotrópicos son mezclas en donde la transición de fase se obtiene al variar la concentración de una de las especies, como ejemplo se tiene la mezcla de alkali n-alkanoates y agua.

Los fosfolípidos, por su parte, son cristales líquidos con características liotrópicas y termotrópicas, y consisten de moléculas que se componen de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica.

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 se definen por el tipo de orden presente; entre las más estudiadas se encuentran la nematica y la esméctica, que son las que se describen a continuación.

1.1.1. Mesofases nematica y esméctica

En un cristal, las moléculas tienen orientaciones y posiciones bien definidas, por lo que el sistema está completamente ordenado, de manera que la densidad local es sólo función de la posición; es decir, $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho(x, y, z)$, donde $\vec{\omega}$ es el vector que indica la

dirección del eje molecular. Si el sistema es bidimensional (contenido en el plano $x - z$), $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho(x, z)$.

Por su parte, la isotropía de los líquidos tiene como consecuencia que la densidad local no dependa ni de la posición ni de la orientación de las partículas, por lo que coincide con la densidad numérica del sistema, de modo que $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho$.

En la mesofase nemática las moléculas del sistema se orientan, en promedio, hacia una dirección preferencial representada por un vector unitario que se conoce como director nemático, \vec{n} . Además, las moléculas pueden desplazarse con relativa facilidad hacia cualquier parte del sistema, de manera que no existe orden posicional. De lo anterior se sigue que, $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho(\vec{\omega}) = \rho f(\vec{n} \cdot \vec{\omega})$, donde $f(\vec{n} \cdot \vec{\omega})$ es una función de distribución orientacional (FDO), y como tal, $\int f d\vec{\omega} = 1$.

En mesofase esméctica las moléculas exhiben orden orientacional y posicional, que puede suceder de modos distintos dando lugar a diferentes variantes de la misma; de éstas, las más conocidas son la esméctica A y C. En estas mesofases las moléculas se orientan y agrupan en planos bien definidos. Si se coloca el sistema coordenado de modo tal que el eje $-z$ sea perpendicular a estos planos, entonces, para estas mesofases esmécticas, $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho(z, \vec{\omega})$.

1.2. El modelo de Agujas Dobladas

El modelo de Agujas Dobladas consiste de partículas bidimensionales infinitamente delgadas, duras y bisegmentadas en forma de *zig-zag* (ver Fig. 1.1). La suma de sus parámetros B (cuerpo) y A (brazo) siempre cumple que $2A + B = 1$.

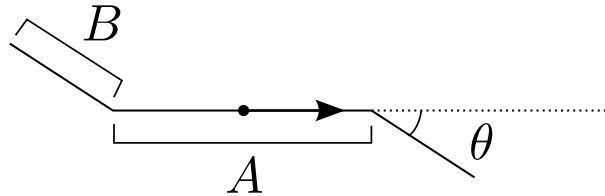


Figura 1.1: Aguja Doblada. La flecha no pertenece a la partícula, sólo representa la dirección del eje molecular.

Se dice que una molécula es quiral cuando esta no puede superponerse con su imagen especular, una molécula quiral y su imagen especular se conocen como enantiómeros. En 2D, la quiralidad de una molécula implica que su molécula imagen, o enantiómero, no puede superponerse con ella mediante rotaciones en el plano que las contiene. En este sentido, el modelo de Agujas Dobladas es quiral en 2D.

El modelo de Agujas Dobladas ha sido empleado para estudiar segregación quiral¹ [20] y la formación de mesofases líquido-cristalinas [21]. Respecto a la formación de meso-

¹Dada una mezcla formada por moléculas enantioméricas, bajo condiciones termodinámicas específicas puede presentarse el fenómeno de segregación quiral, el cual se refiere a que el hecho de que las moléculas de la mezcla se separan y agrupan con las de su mismo tipo.

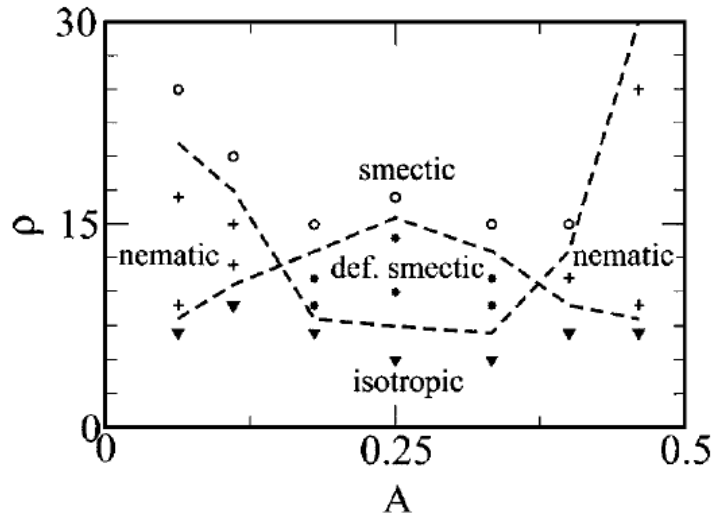


Figura 1.2: Diagrama de mesofases del modelo de Agujas Dobladas. El brazo del modelo molecular está representado por la letra A [21].

fases, se encontró un diagrama que contiene las fases isotrópica, nemática, esméctica y una región muy peculiar denominada *esmética plegada* [21]. Esta última se caracteriza por la presencia de lajas curvas, de ahí el nombre y, como puede apreciarse en la Fig. 1.2, se encuentra en la región central del diagrama de mesofases. En la Fig. 1.3 puede apreciarse una fotografía del sistema en esta región, obtenida mediante simulaciones tipo Monte-Carlo en el ensamble isotérmico-isobárico; los resultados corresponden a un ángulo $\theta = 45^\circ$ y a un proceso de compresión. Cabe señalar que la región *esmética plegada* no ha sido completamente caracterizada como una fase termodinámica debido a la falta de un parámetro de orden. Es posible que en esa región la energía libre contenga términos que compiten favoreciendo diferentes estados base, resultando en lo que se conoce como *frustración*. La implementación de nuevas simulaciones que involucren procesos de compresión y de expansión, con configuraciones iniciales distintas, puede ser de utilidad para concluir acerca de la estabilidad de dicha región.

Estos resultados se obtuvieron mediante el método de Monte Carlo, que se tratará más adelante, y corresponden a un potencial intermolecular infinitamente duro, a saber:

$$U_{i,j}(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2, \hat{r}_{i,j}) = \begin{cases} \infty & \text{si } |\hat{r}_{i,j}| \leq \sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j) \\ 0 & \text{si } |\hat{r}_{i,j}| > \sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j) \end{cases} \quad (1.1)$$

$\hat{\omega}_i$ y $\hat{\omega}_j$ son vectores unitarios en la dirección de los ejes de la partícula i y j respectivamente, y $\sigma(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j)$ es la distancia mínima entre partículas antes de que haya traslape; es decir, que las partículas se superpongan o toquen. Como puede apreciarse, el potencial de interacción depende de la orientación relativa entre las partículas y es infinito cuando existe un traslape entre ellas.

Una *Aguja Doblada* es invariante ante rotaciones de π radianes a lo largo de un eje

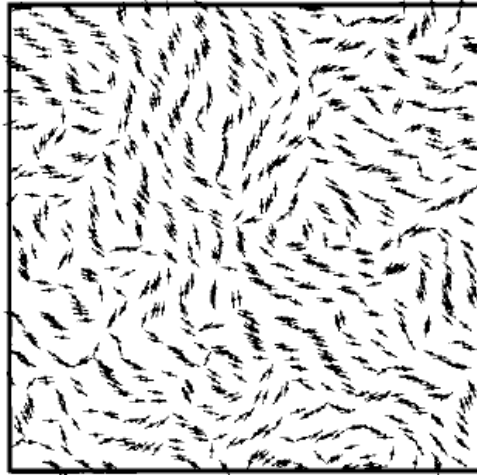


Figura 1.3: Fotografía de la región esméctica plegada [21].

perpendicular al plano que la contiene; es decir, es un modelo molecular geoméricamente apolar. Con el propósito de explorar la manera como influye el carácter polar en la formación de mesofases se decidió quitar uno de los brazos al modelo en cuestión, lo que dió lugar al modelo *Hockey Stick*.

1.3. El modelo *Hockey Stick*

El modelo de *Hockey Stick* consiste de partículas infinitamente delgadas, bisegmentadas, geoméricamente quirales y polares (ver Fig. 1.4). El modelo es una idealización de las moléculas, que por su geometría, son conocidas como *hockey stick molecules*. La longitud de la partículas es tal que $a + b = 1$, donde a y b representan las longitudes de los segmentos, esto permite reportar los resultados en función de sólo uno de los segmentos. La polaridad geométrica se refiere a que una vez definido el eje molecular, la partícula, a diferencia de una Aguja Doblada, no queda invariante ante rotaciones de π radianes sobre el plano que la contiene; la polaridad geométrica se da para cualquier valor de a y b . Por su parte, la quiralidad se pierde cuando $a = b$.

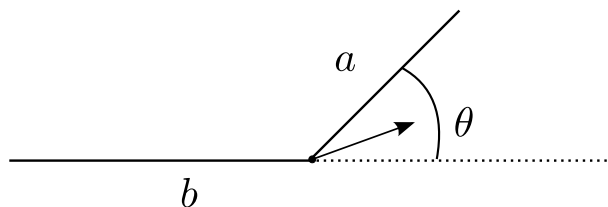


Figura 1.4: Modelo de *Hockey Stick*, la flecha representa la convención adoptada para el eje molecular.

Este modelo molecular, cuando $\theta = 90^\circ$ y el potencial de interacción es infinitamente

duro, fue estudiado durante mi Maestría [22] mediante los métodos que se mencionaron en la Introducción y que se detallan en el Capítulo 2: la teoría de Onsager y el método de Monte Carlo. En éste trabajo la teoría sólo se desarrolló para estudiar la transición I-N.

Con los resultados de las simulaciones logró obtenerse un diagrama de mesofases en función de a (ver Fig. 1.5). Este se caracterizó por la ausencia de la fase *esméctica plegada*, lo cual indica que la pequeña variación hecha al modelo de *Agujas dobladas* resultó en un modelo que no presenta toda una región particular en el diagrama de mesofases. La manera como se ve afectada la contribución entrópica ante los cambios en la geometría del modelo depende de cómo es el cambio del volumen excluido en cada caso y de cómo es el campo de torque inducido por las partículas en cada caso.

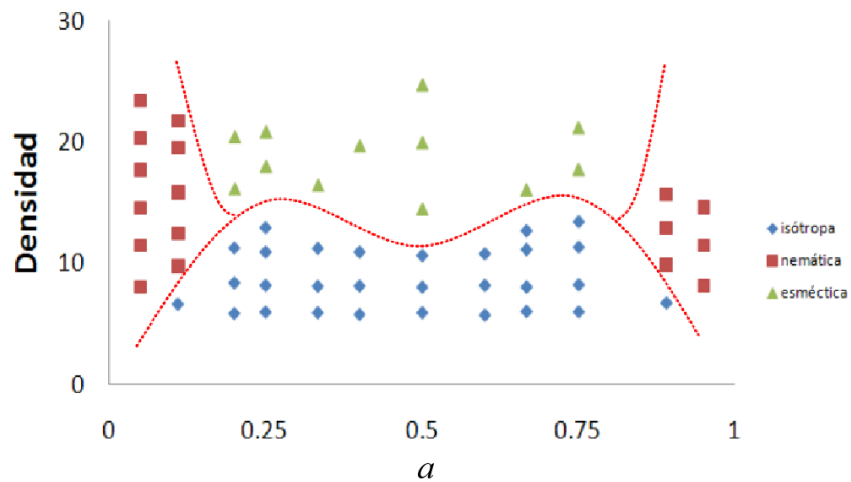


Figura 1.5: Diagrama de mesofases para el modelo *Hockey Stick* en el límite de partícula banana ($a = b$) y $\theta = \pi/2$. Las líneas se colocaron únicamente para separar las regiones obtenidas.

Otro resultado fue que las simulaciones mostraron que al incrementarse la presión las partículas *Hockey Stick* se agrupaban en dímeros con polaridades opuestas; es decir, asemejándose a una *Agujas doblada*. Este fenómeno se presentó cuando $0.25 < a < 0.75$ y una representación gráfica del sistema bajo esta circunstancia puede apreciarse en la Fig. 1.6. Esa manera de agruparse es la que optimiza el espacio que las partículas ocupan, sobre todo a alta presión y, por consiguiente, a alta densidad, como pudo comprobarse durante el desarrollo teórico donde se obtuvo una expresión del área excluida en función de a que indica cómo son los agrupamientos entre partículas que habrán de encontrarse de acuerdo a los parámetros del modelo.

El nivel de teoría desarrollado sirvió para estimar la densidad para la cual el sistema pasó de una fase orientacionalmente desordenada a una orientacionalmente ordenada, mientras que las simulaciones permitieron discernir si trató de un fase nemática o esméctica. Debido a que la teoría sólo se desarrolló para estudiar la transición de fase

isótropa-nemática para el caso de partículas banana², no pudo concluirse, a nivel teórico, la validez de la densidad de coexistencia encontrada; es decir, se requería de un desarrollo teórico para predecir la densidad de coexistencia isótropa- esméctica y que se comparara este valor con el obtenido para la densidad de coexistencia isótropa-nemática, de esta manera, la densidad menor permitiría identificar qué tipo de transición de fase ocurriría para los parámetros moleculares estudiados (en este caso $a = 0.5$ y $\theta = \pi/2$).

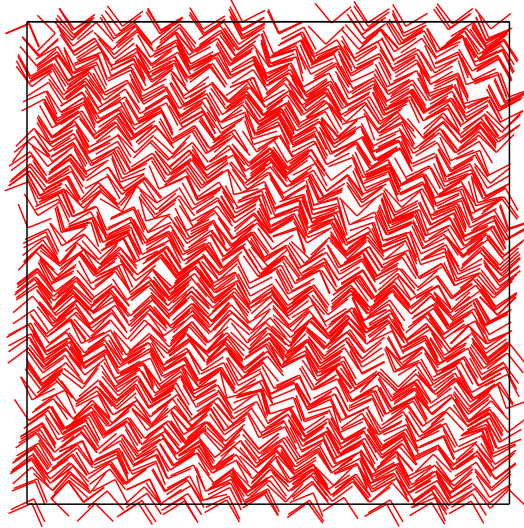


Figura 1.6: Mesofase esméctica. Como puede apreciarse, dos partículas *Hockey Stick* se agrupan y forman una *aguja doblada*.

Por último, a diferencia de las agujas dobladas, cuya geometría es tipo *trans*, las partículas *cis* son partículas tri-segmentadas donde el segmento central tiene magnitud b , los extremos tienen magnitud a y el ángulo entre los extremos es $\pi - 2\theta$ donde θ es el ángulo entre el segmento del extremo derecho y el segmento central, ver Fig. 3.14. También, se cumple la restricción $2a + b = 1$ y el potencial de interacción entre pares de partículas es duro.

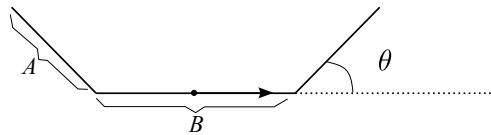


Figura 1.7: Modelo de partícula *cis*. La flecha representa la convención adoptada para el eje molecular.

²Hay que recordar que el modelo *Hockey Stick* corresponde al modelo de partículas banana cuando la longitud de los segmentos son iguales; dado que $a + b = 1$, el caso banana se obtiene cuando $a = 0.5$

Capítulo 2

Metodología

Como ya se ha mencionado, para lograr los objetivos planteados se recurrió a la teoría de Onsager y a las simulaciones tipo Monte Carlo. En este capítulo se explica brevemente en qué consiste cada una de éstas metodologías, haciendo énfasis en cómo fueron empleadas. Por ejemplo, respecto al método de Monte Carlo, se esbozan los algoritmos empleados y respecto a la Teoría de Onsager, ésta se desarrolla para estudiar las transiciones de fase I-N, N-Sm antiferroeléctrica y su uso para estimar la energía libre en los estados base correspondientes a configuraciones con defectos tipo *bend* y *splay*. Tanto en el método de Monte Carlo como la teoría de Onsager, se enfatiza lo que ocurre cuando el potencial de interacción es duro.

También hay un apartado dedicado a la teoría elástica de Frank, algunas de sus predicciones en sistemas bidimensionales así como la forma que adquiere cuando el estado base del sistema corresponde, no a una configuración diferente al de partículas paralelas (nemático perfecto), sino a un nemático dominado ya sea por defectos tipo *bend* o *splay*.

2.1. 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 presentan la transición de fase isotropa-nemática al emplear un potencial infinitamente duro, y en el límite $L/D \rightarrow \infty$ la solución se vuelve exacta [16].

En su trabajo Onsager propone una manera de expresar la energía libre de Helmholtz 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.

Al no usar interacciones atractivas, el trabajo de Onsager sugiere que la parte repulsora de un potencial puede ser suficiente para que se produzca la transición de fase mencionada. En la siguiente sección se desarrolla el método de Onsager para el caso de sistemas bidimensionales.

2.1.1. Transición de fase isotrópica-nemática

La serie del virial para una mezcla multicomponente y bidimensional, bajo condiciones NAT (número de partículas, área y temperatura constantes), está dada por [24]:

$$\beta(F - F_0) = \sum_{j=1}^n N_j \left\{ \ln\left(\frac{N_j}{A}\right) - 1 + B_2(j) \frac{N_j}{A} + \dots \right\}. \quad (2.1)$$

Donde β es la constante de Boltzmann, N_j es el número de partículas de la j -ésima especie y $F_0 = F_0(T)$, al no depender de la densidad, puede omitirse para los propósitos de este método; B_2 es el segundo coeficiente del virial y su expresión explícita y significado físico se menciona más adelante. Onsager interpretó las partículas de diferente orientación como las especies de la mezcla [16], [24]. Bajo esta lógica, el número de partículas cuya orientación está determinada por el ángulo ϕ_j que hay entre el eje molecular y el eje z , puede escribirse en términos de la Función de Distribución Orientacional, FDO, de la siguiente manera:

$$N_j = N f(\phi_j), \quad (2.2)$$

es decir,

$$\rho(\phi_j) = \rho f(\phi_j). \quad (2.3)$$

Donde $\rho = A^{-1} \sum_j N_j$ es la densidad global del sistema, $\rho(\phi_j)$ es la densidad de partículas cuya orientación es ϕ_j y $f(\phi_j)$ es la función de distribución orientacional, misma que cumple que $\int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) = 1$. La ecuación 2.3 es la expresión funcional de la densidad local de un nemático con la cual, al considerar todas las orientaciones posibles, la energía libre de la mezcla puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \beta F &= N \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \ln(\rho f(\phi)) - 1 + B_2 \rho + \dots \right\} \\ &= N \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \ln(f(\phi)) + \ln(\rho) - 1 + B_2 \rho + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

El segundo coeficiente del virial de la mezcla está dado por:

$$B_2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_i d\phi_j b_2(\phi_i, \phi_j) f(\phi_i) f(\phi_j) = \langle b_2 \rangle, \quad (2.5)$$

donde b_2 es el segundo coeficiente del virial de un sistema puro; es decir,

$$\begin{aligned} b_2(\phi_i, \phi_j) &= -\frac{1}{2} \int d^2 r_{i,j} (e^{-\beta u(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j)} - 1) \\ &= -\frac{1}{2} \int d^2 r_{i,j} f_M(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j). \end{aligned} \quad (2.6)$$

En la ecuación anterior $u(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j)$ es el potencial intermolecular por pares, donde $r_{i,j}$ es la distancia entre las partículas i y j . Para un potencial por pares infinitamente repulsor, es decir, de la forma:

$$u(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j) = \begin{cases} 0 & \text{si no hay traslape} \\ \infty & \text{si hay traslape} \end{cases}, \quad (2.7)$$

la función de Mayer, f_M , toma los siguientes valores:

$$f_M(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j) = \begin{cases} -1 & \text{si } u(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j) = \infty \\ 0 & \text{si } u(r_{i,j}, \phi_i, \phi_j) = 0 \end{cases}. \quad (2.8)$$

Esto último sin importar el valor de la temperatura, de ahí que los potenciales infinitamente duros sean considerados *atermales*. Con éste valor de la función de Mayer se obtiene que:

$$-\int d^2 r_{i,j} f_M(\vec{r}_{i,j}, \phi_i, \phi_j) = \int_{\Omega} d^2 r_{i,j} \equiv A_{\text{exc}}(\gamma), \quad (2.9)$$

donde Ω es la región de traslape, $A_{\text{exc}}(\gamma)$ es el área excluida por pares de partículas¹ y $\gamma = \phi_i - \phi_j$ determina la orientación relativa entre las partículas; en otras palabras, cuando el potencial de interacción es *duro* el segundo coeficiente del virial de un sistema puro es igual a un medio del área excluida por pares de partículas. Con base en lo anterior, la energía libre del sistema puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \frac{F\beta}{A} &= \rho \ln(\rho) - \rho \\ &+ \rho \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \ln(f(\phi)) \\ &+ \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_i d\phi_j f(\phi_i) f(\phi_j) A_{\text{exc}}(\gamma). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dado un modelo molecular, el área excluida se obtiene en función de los parámetros del mismo y de la orientación relativa entre los pares de partículas. Por lo tanto, para obtener la energía libre falta determinar la FDO. Una manera de hacerlo es expresar tanto el área excluida como la FDO en términos de su serie de Fourier, pues son funciones periódicas pares, y sustituirlas en la ecuación 2.10; los coeficiente del área excluida son conocidos y los de la FDO son aquellos que minimizan la energía libre.

Las series de Fourier del A_{exc} y de la FDO son las siguientes:

¹El área excluida de un par de partículas es la región donde estas se tocan o traslapan. Puede determinarse el área excluida entre pares de partículas y cómo esta depende la orientación relativa de las partículas, así como de su geometría, al fijar una partícula y acercar una segunda, con otra o la misma orientación, y determinar la región donde estas se tocan o traslapan; como resultado se obtiene el área excluida para un sólo caso, y al variar la orientación de la segunda partícula, lo que implica una orientación relativa diferente, el área de traslape cambia. Al final, lo que se busca es determinar la funcionalidad del área de traslape, o área excluida, respecto de los parámetros que definen el modelo (en este caso a , b y θ) así como de la orientación relativa.

$$\begin{aligned}
A_{\text{exc}} &= \frac{a_0}{2} + \sum_{j=0}^N a_j \cos(j\gamma), \\
f(\phi) &= \frac{f_0}{2} + \sum_{j=0}^N f_j \cos(j\phi).
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Donde los coeficientes están dados por:

$$\begin{aligned}
a_j &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma A_{\text{exc}}(\gamma) \cos(j\gamma), \\
f_j &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \cos(j\phi).
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Al sustituir 2.11 en 2.10 se obtiene que:

$$\begin{aligned}
\frac{F\beta}{A} &= \rho \ln(\rho) - \rho + \rho \sigma[f_1, \dots, f_n] + \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ a_0 + \sum_{j=1}^N f_j^2 a_j \pi^2 \right\} \\
&= \frac{F_{\text{id}}\beta}{A} + \frac{F_{\text{ex}}\beta}{A}.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Es decir, la energía libre puede escribirse como la suma de un término ideal y uno de exceso; este último corresponde al término cuadrático en ρ . El funcional $\sigma[f_1, \dots, f_n]$ contiene el costo entrópico orientacional y está dado por²:

$$\sigma[f_1, \dots, f_n] = \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \ln(2\pi f(\phi)). \tag{2.14}$$

Los coeficientes f_i 's son tales que minimizan la energía libre, tomando en cuenta que las partículas son geoméricamente polares³, se proponen las siguientes funciones de prueba:

$$\begin{aligned}
f_p(\phi) &= \frac{1}{2\pi} + f_1 \cos(\phi), \\
f_a(\phi) &= \frac{1}{2\pi} + f_2 \cos(2\phi),
\end{aligned} \tag{2.15}$$

²El funcional $\sigma[f]$ se asocia al costo entrópico orientacional, el término 2π se ha añadido para apreciar con mayor claridad que cuando la fase es isotrópica $\sigma[f] = 0$ pues $f = 1/2\pi$. El factor de 2π implica añadir la constante $\ln(2\pi)$ a la energía libre $\beta F/N$ y no influye en el comportamiento del sistema.

³Debido a que las partículas son polares, en una fase orientacionalmente ordenada existe una distinción entre las moléculas con una orientación preferencial dada por un vector director \hat{n} y aquellas con dirección preferencial opuesta. Si la mayoría de las moléculas tienen la misma orientación, entonces se habla de un orden nemático polar; por otro lado, si en promedio se tiene el mismo número de partículas orientadas en una dirección preferencial (\hat{n}) que en la dirección opuesta ($-\hat{n}$), entonces se habla de un orden nemático no polar o apolar. En otras palabras, en un orden nemático polar sólo se tiene una dirección preferencial y la FDO es unimodal; en cambio, si el orden nemático es apolar, tanto \hat{n} como $-\hat{n}$ corresponden a orientaciones preferenciales y la FDO es bimodal.

donde $f_p(\phi)$ es la FDO polar, y $f_a(\phi)$ es la apolar. Por último, la energía libre del sistema para la mesofase nemática polar pasa a ser:

$$\begin{aligned}\frac{F_p\beta}{A} &\cong \rho \ln(\rho) - \rho + \frac{1}{2}\rho^2 a_0 + \rho \pi^2 f_1^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_1^2 a_1 \pi^2 \\ &= \frac{F_{\text{iso}}\beta}{A} + \rho \pi^2 f_1^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_1^2 a_1 \pi^2,\end{aligned}\quad (2.16)$$

mientras que para la nemática apolar se obtiene:

$$\begin{aligned}\frac{F_a\beta}{A} &\cong \rho \ln(\rho) - \rho + \frac{1}{2}\rho^2 a_0 + \rho \pi^2 f_2^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_2^2 a_2 \pi^2 \\ &= \frac{F_{\text{iso}}\beta}{A} + \rho \pi^2 f_2^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_2^2 a_2 \pi^2,\end{aligned}\quad (2.17)$$

En cada caso, los coeficientes a_i y f_i están dados por la Ec. 2.12. Una aproximación aceptable de la densidad de bifurcación se obtiene al igualar la energía libre en la fase isótropa con la de la fase nemática (polar o no); es decir, en la coexistencia isótropa-nemática apolar se cumple que $\rho \pi^2 f_2^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_2^2 a_2 \pi^2 = 0$, mientras que para la coexistencia isótropa-nemática polar $\rho \pi^2 f_1^2 + \frac{1}{2}\rho^2 f_1^2 a_1 \pi^2 = 0$. Las ecuaciones anteriores proporcionan valores diferentes de la densidad de coexistencia; sin embargo, es posible predecir si la transición será isótropa-nemática-polar o isótropa-nemática-apolar, bajo el siguiente criterio:

$$\rho_{\text{bif}}^{\text{IN}} = \min\left\{-\frac{2}{a_1}, -\frac{2}{a_2}\right\}.\quad (2.18)$$

El $A_{\text{exc}}(\gamma)$ que se ha considerado sólo depende de la orientación relativa entre partículas y para determinar su forma explícita se fijan los parámetros modelo, que en el caso de las partículas *Hockey Stick* corresponden a θ y a ; por eso sólo se obtiene una densidad de bifurcación. Al considerar una forma más general del área excluida, a saber, $A_{\text{exc}} = A_{\text{exc}}(\gamma, \theta, a)$, la ecuación 2.18 es una superficie en la que cada punto es una aproximación de la densidad de bifurcación para los correspondientes parámetros del modelo.

2.1.2. Transición de fase nemática-esméctica antiferroeléctrica

Los resultados del modelo *Hockey Stick* muestran que la mesofase esméctica presenta un orden antiferroeléctrico donde las partículas de capas vecinas apunta en direcciones opuestas (ver Fig. 1.4 donde se indica la convención para el eje molecular). En esta sección se desarrolla la teoría de Onsager para la transición de fase nemática-esméctica antiferroeléctrica en un sistema bidimensional.

La densidad local de un esméctico, cuyo orden posicional se encuentra a lo largo del eje y , está dada por $\rho(\vec{r}, \phi) = \rho(y, \phi)$; pero, dado que la fase esméctica es orientacionalmente más ordenada que la nemática, la contribución entrópica translacional es mayor que la orientacional, por lo que basta considerar $\rho(y)$. Del mismo modo, la mesofase nemática

está orientacionalmente muy ordenada en la vecindad de la transición N-Sm, por lo que la aproximación de partículas paralelas también es aplicable.

Dado que las partículas son geoméricamente polares, es posible pensar que la mesofase esméctica antiferroeléctrica está constituida de dos componentes en la misma proporción. Dicho de otra manera, esta mesofase está conformada por dos mesofases esmécticas con polaridades opuestas (ver Fig. 2.1), y en cada una de ellas la separación d de las capas y el número de partículas son iguales; es decir, $N_1 = N_2 = N/2$, donde N es el número total de partículas en el sistema, N_1 es el número de partículas del primer componente, las cuales por convención apuntan en la dirección \hat{e}_y , mientras que N_2 corresponde al número de partículas del segundo componente y que apuntan en la dirección $-\hat{e}_y$.

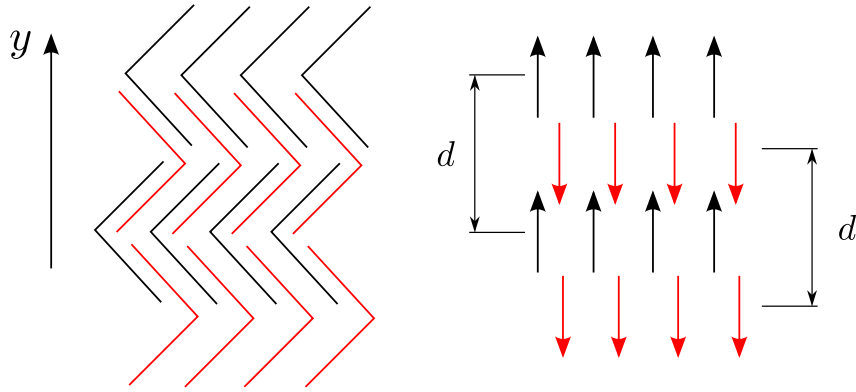


Figura 2.1: A la izquierda una representación de la mesofase esméctica antiferroeléctrica. A la derecha, las flechas indican la orientación de las partículas.

La idea es determinar analíticamente la energía libre, hasta el segundo término de la serie del virial, para las fases nemática y esméctica perfectamente ordenadas, en la coexistencia ambas energías coinciden, por lo que al igualarlas puede estimarse la densidad de transición.

Energía libre de un nemático perfectamente ordenado

En el marco de la teoría de Onsager la energía libre se escribe como la suma de un término ideal y uno de exceso. Es decir,

$$\frac{\beta F}{A} = \frac{\beta F_{\text{id}}}{A} + \frac{\beta F_{\text{ex}}}{A}. \quad (2.19)$$

De la Ec. 2.10 se tiene que para un nemático perfectamente ordenado de dos componentes $\frac{\beta F_{\text{id}}}{A} = \sum_i \rho_i \ln \rho_i - \rho_i = \rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 - \rho_1 - \rho_2$ y $\frac{\beta F_{\text{ex}}}{A} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j A_{\text{exc}}^{ij}$. Como siempre $\beta = 1/kT$ es la constante de Boltzmann y A_{exc}^{ij} es el área excluida.

Dado que $\rho_{1,2} = N_{1,2}/A = N/2A = \frac{1}{2}\rho$ donde ρ es la densidad global del sistema, el término ideal puede reescribirse como:

$$\begin{aligned}\frac{\beta F_{\text{id}}}{A} &= 2 \left(\frac{\rho}{2} \ln \frac{\rho}{2} \right) - \rho \\ &= \rho \ln \rho - \rho - \rho \ln 2.\end{aligned}\quad (2.20)$$

Mientras que la energía libre de exceso está dada por:

$$\frac{\beta F_{\text{ex}}}{A} = \frac{1}{4} \rho^2 (A_{\text{exc}}^{11} + A_{\text{exc}}^{12}), \quad (2.21)$$

donde se ha usado que $A_{\text{exc}}^{11} = A_{\text{exc}}^{22}$ y $A_{\text{exc}}^{12} = A_{\text{exc}}^{21}$. Puede demostrarse que para el caso de partículas L se cumple $A_{\text{exc}}^{11} = 2A_{\text{exc}}^{12}$ (ver tabla 3.1), por lo que la energía libre para la fase nemática de partículas *Hockey Stick* perfectamente ordenadas está dada por:

$$\frac{\beta F}{A} = \rho \ln \rho - \rho - \rho \ln 2 + \frac{3}{8} \rho^2 A_{\text{exc}}^{11}. \quad (2.22)$$

Energía libre de un esméctico perfectamente ordenado

En la mesofase esméctica antiferroeléctrica la densidad local de cada uno de los componentes está dada por (ver Fig. 2.2):

$$\begin{aligned}\rho_1(y) &= \frac{\rho}{2} (1 + \epsilon \cos(qy)) \\ \rho_2(y) &= \frac{\rho}{2} (1 + \epsilon \cos[q(y - d^*)]),\end{aligned}\quad (2.23)$$

donde $q = 2\pi/d$ y d es el periodo esméctico, $q^* = q d^*$ es el corrimiento de fase, y ϵ es un parámetro tal que en la transición N-Sm tiende a cero. Es claro que los valores promedios de ambas densidades son iguales a $\rho/2$.

Al igual que en el caso nemático, la energía libre del esméctico antiferroeléctrico se escribe como la suma de una parte ideal y una de exceso. Pero en este caso debe hacerse uso de las ecuaciones anteriores de manera que:

$$\begin{aligned}\frac{\beta F_{\text{id}}}{A} &= \frac{1}{d} \sum_i \int_0^d \{\rho_i(y) \ln \rho_i(y) - \rho_i(y)\} dy \\ &= \frac{\rho}{2d} \int_0^d dy \left[(1 + \epsilon \cos(qy)) \left(\ln \frac{\rho}{2} + \ln (1 + \epsilon \cos(qy)) \right) \right] \\ &+ \frac{\rho}{2d} \int_0^d \left[(1 + \epsilon \cos[q(y - d^*)]) \left(\ln \frac{\rho}{2} + \ln (1 + \epsilon \cos[q(y - d^*)]) \right) \right] - \rho \\ &= \rho \ln \rho - \rho \ln 2 - \rho + \frac{\rho}{4} \epsilon^2.\end{aligned}\quad (2.24)$$

Puede apreciarse que si $\epsilon \rightarrow 0$ se recupera caso nemático. En cuanto a la energía libre de exceso, se considera la expresión más general de la densidad local: $\rho(\vec{r}, \vec{\omega})$, donde $\vec{\omega}$

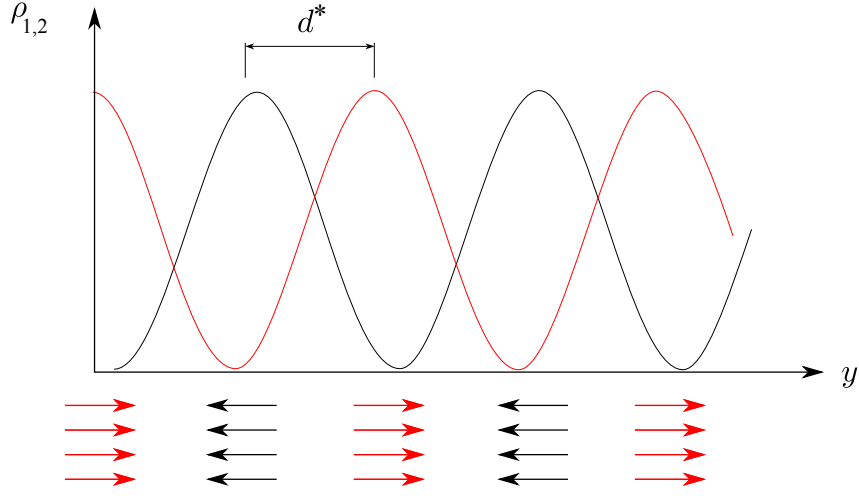


Figura 2.2: La densidad local de cada uno de los componentes puede modelarse con una función sinusoidal.

es el vector unitario que corresponde a la dirección de eje molecular. De manera que el segundo término de la serie del virial está dado por:

$$\beta F_{\text{exc}} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{\omega}_1 \rho(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) \int d\vec{r}_2 d\vec{\omega}_2 \rho(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) f_M(\vec{r}_{12}, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2). \quad (2.25)$$

Para el caso de un potencial de interacción duro la función de Mayer es cero salvo en la región de traslape donde vale -1; por lo tanto,

$$\beta F_{\text{exc}} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{\omega}_1 \rho(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) \int_{\Omega} d\vec{r}_2 d\vec{\omega}_2 \rho(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2), \quad (2.26)$$

donde Ω es la región donde existe de traslape entre pares de partículas.

Dado que $\vec{\omega}_i = (\cos\phi_i, \sin\phi_i)$, con $i = 1, 2$, es posible escribir la densidad local de la fase esméctica en términos de ϕ . Al considerar el orden posicional a lo largo del eje y , se tiene que $\rho(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i) = \rho(y_i) f(y_i, \phi_i)$, donde $f(y, \phi)$ es una función de distribución orientacional y como tal está normalizada. En particular, en la aproximación de partículas paralelas $\vec{\omega}_i = (0, 1)$ por lo que $\phi = \pi/2$ y $f(y_i, \phi_i) = \delta(\pi/2 - \phi_i)$.

Debido a que $\rho(y_i) = \int_0^{2\pi} d\phi_i \rho(y_i, \phi_i)$ entonces $\int_0^L \rho(y_i) dy_i = \int_0^L dy_i \cdot \int_0^{2\pi} \rho(y_i, \phi_i) d\phi_i$, y la energía libre de exceso pasa a ser:

$$\beta F_{\text{exc}} = \frac{1}{2} L \int_0^L dy_1 \rho(y_1) \int_{\Omega} dy_2 \rho(y_2) \int_{\Omega} dx_2. \quad (2.27)$$

El último término de la ecuación anterior corresponde a la distancia excluida; es decir,

$$d_{\text{exc}}(y_{12}) = \int_{\Omega} dx_2, \quad (2.28)$$

y su relación con el área excluida está dada por $A_{\text{exc}} = \int d_{\text{exc}}(y) dy$.

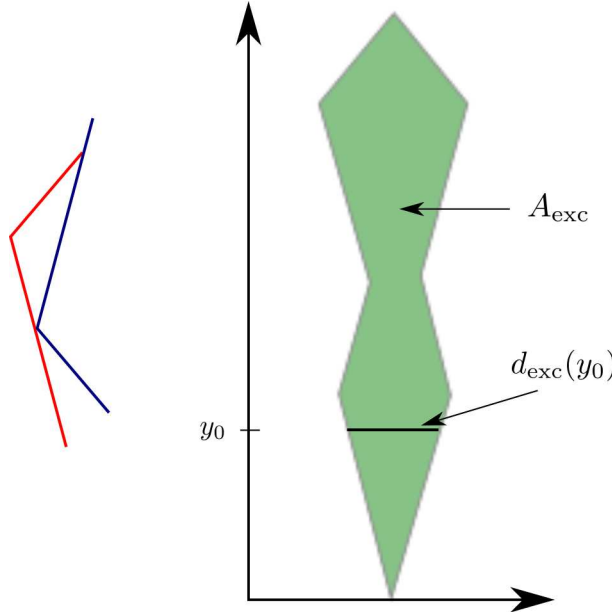


Figura 2.3: Representación del área y la distancia excluida de dos partículas con orientaciones diferentes.

Dado que $\rho(y) = \rho(y + d)$, entonces $\int_0^L dy_1 \rho(y_1) = \frac{L}{d} \int_0^d dy_1 \rho(y_1)$, de manera que,

$$\beta F_{\text{exc}} = \frac{L^2}{2d} \int_0^d dy_1 \rho(y_1) \int_{\Omega} dy_2 \rho(y_2) d_{\text{exc}}(y_{12}). \quad (2.29)$$

Al extender el desarrollo para un sistema de dos componentes se obtiene que la energía libre de exceso está dada por:

$$\frac{\beta F_{\text{exc}}}{A} = \frac{1}{2d} \sum_{i,j=1,2} \int_0^d dy_1 \rho_i(y_1) \int_{\Omega} dy_2 \rho_j(y_2) d_{\text{exc}}^{ij}(y_{12}). \quad (2.30)$$

Al sustituir la Eq. 2.23 en la ecuación anterior y tomando en cuenta que $d_{\text{exc}}^{11}(y) = d_{\text{exc}}^{11}(-y)$, $d_{\text{exc}}^{12}(y) = d_{\text{exc}}^{12}(-y)$ y $dy_{1,2} = dy_2$, después de un poco de álgebra se obtiene que:

$$\frac{\beta F_{\text{Sm}}}{A} = \frac{\beta F_{\text{N}}}{A} + \left[\frac{\rho}{4} + \frac{\rho^2}{8} \left(\frac{F_{11}}{2} (1 + \cos^2 qd^*) + F_{12} (\cos qd^*) \right) \right] \epsilon^2, \quad (2.31)$$

donde F_{11} y F_{12} están dadas por

$$\begin{aligned} F_{11} &= \int dy_{12} d_{\text{exc}}^{11}(y_{12}) \cos(qy_{12}) \\ F_{12} &= \int dy_{12} d_{\text{exc}}^{12}(y_{12}) \cos(qy_{12}). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Al minimizar la energía libre respecto de q^* se obtiene que $d^* = \frac{n\pi}{q}$, con $n \in Z$ siendo $n = 1$ el que proporciona el menor corrimiento de fase y es entrópicamente más favorable; por otro lado,

$$\left. \frac{\partial \frac{\beta F_{\text{Sm}}}{A}}{\partial q} \right|_{q_{\text{bif}}} = 0 \Rightarrow \left(\frac{dF_{11}}{dq} - \frac{dF_{12}}{dq} \right) \Big|_{q_{\text{bif}}} = 0,$$

por lo que hallar q_{bif} equivale a encontrar las raíces del siguiente polinomio:

$$f(q) = \int dy_{12} y_{12} d_{\text{exc}}^{11}(y_{12}) \sin(qy_{12}) - \int dy_{12} y_{12} d_{\text{exc}}^{12}(y_{12}) \sin(qy_{12}). \quad (2.33)$$

Con base en lo anterior, la densidad de transición se obtiene de la Eq. (2.31), en la transición N-Sm el término cuadrático en epsilon se anula; es decir,

$$\rho_{\text{bif}}^{\text{NSm}} = \frac{2}{F_{12} - F_{11}}. \quad (2.34)$$

2.2. Defectos en nemáticos

2.2.1. La energía libre de Frank

Un nemático perfecto es aquel en que todas las partículas tienen la misma orientación promedio, la cual está dada por el vector director nemático. En la realidad no existen nemáticos perfectos, y el vector director proporciona la dirección preferencial de las partículas. En particular, en algunos sistemas bidimensionales el parámetro de orden nemático tiende a cero en el límite termodinámico, de manera que no es posible definir un vector director global [18]. Sin embargo, a nivel microscópico las partículas se orientan en una dirección preferencial lo que permite definir un vector director local. En otras palabras, es posible caracterizar el ordenamiento global de un nemático por medio del campo vectorial dado por el comportamiento local del vector director, este campo se conoce como “campo director”.

Los defectos que pueden existir en un nemático corresponden a deformaciones del campo director que se conocen como “deformaciones de curvatura” (Fig. 2.4). Dichas deformaciones tienen un costo energético, de ahí que sea indispensable conocer cuánta energía es gastada para deformar el campo director.

El costo energético de las deformaciones de curvatura es una consecuencia de la existencia de fuerzas restauradoras, o esfuerzos de curvatura. Si las deformaciones son suficientemente pequeñas entonces el costo energético es una función cuadrática de los esfuerzos de curvatura. Al suponer que el vector director local varía a escala molecular y lentamente en el espacio, es posible hacer uso de la teoría elástica continua para modelar la energía libre asociada a los defectos. Esta energía libre se conoce como energía elástica o energía libre de Frank. A continuación se presenta el desarrollo basado en el trabajo original de F. C. Frank (1958) [29].

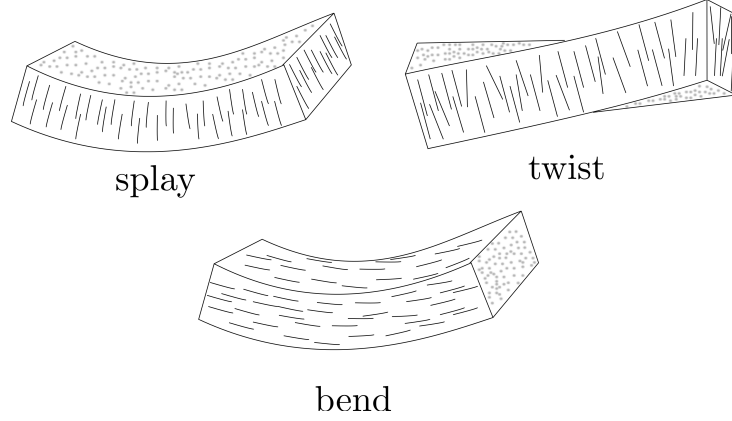


Figura 2.4: Los tres diferentes tipos de defectos de curvatura.

Si se considera un nemático uniaxial, para caracterizar las deformaciones de curvatura se introduce un sistema cartesiano x, y, z en cada punto del espacio, de tal manera que el vector director local $\vec{n}(\vec{r})$ es paralelo a z (Fig. 2.5).

Respecto a este sistema de referencia las componentes de curvatura en el punto $\vec{r} = (x, y, z)$ son:

1. “splay”: $s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x}$, $s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y}$,
2. “twist”: $t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x}$, $t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y}$,
3. “bend”: $b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z}$, $b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z}$.

Al desarrollar el vector director en su serie de Taylor alrededor de \vec{r} , se tiene:

$$\begin{aligned} n_x &= s_1 x + t_2 y + b_1 z + \mathcal{O}(r^2) \\ n_y &= -t_1 x + s_2 y + b_2 z + \mathcal{O}(r^2) \\ n_z &= 1 + \mathcal{O}(r^2) \end{aligned} \quad (2.35)$$

F. C. Frank supuso que la energía libre de un cristal líquido de una configuración particular, relativa a su energía en un estado perfectamente ordenado, puede expresarse como la integral de volumen de la densidad de energía libre f' :

$$F' = \int dV f'. \quad (2.36)$$

Siendo f' una función cuadrática de los 6 componentes de curvatura; es decir:

$$f' = \sum_{i=1}^6 K_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 K_{ij} a_i a_j, \quad (2.37)$$

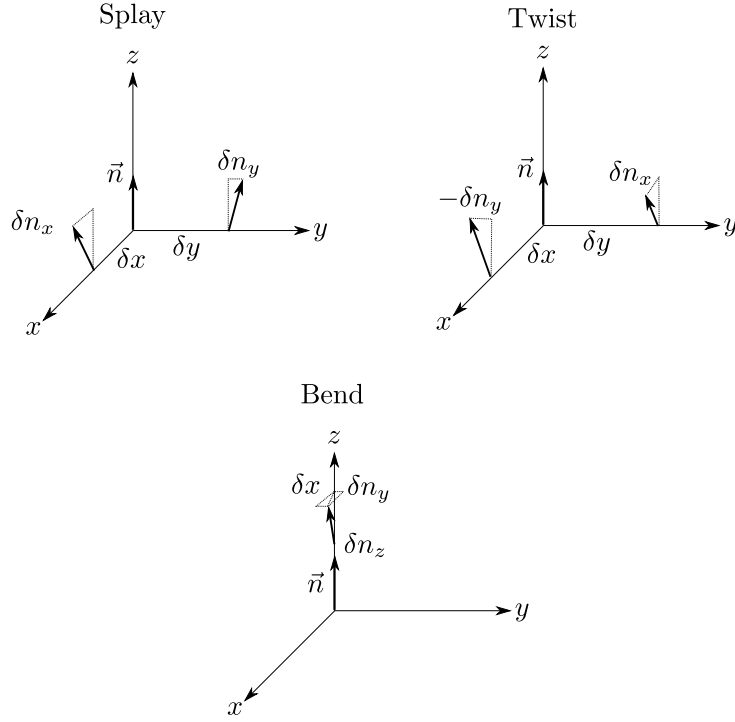


Figura 2.5: Componentes de curvatura respecto a un sistema local cartesiano.

donde $a_1 = s_1$, $a_2 = t_2$, $a_3 = b_1$, $a_4 = -t_1$, $a_5 = s_2$ y $a_6 = s_2$; tanto K_i como K_{ij} son las constantes elásticas de curvatura. Estas constantes elásticas dependen de la geometría de la partícula, así como del material en cuestión. Como se verá más adelante, las simetrías que las moléculas puedan tener, imponen restricciones sobre los valores de las constantes.

La energía libre es independiente de la elección de cualquier otro sistema de coordenadas permisible x' , y' , z' donde hay otras componentes de curvatura a'_i . Respecto a este sistema coordenado se cumple que

$$f' = \sum_{i=1}^6 K_i a'_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 K_{ij} a'_i a'_j. \quad (2.38)$$

Además, debido a que las partículas son uniaxiales, es posible rotar respecto al eje z' un ángulo arbitrario; en particular, puede rotarse de modo que $x' = y$, $y' = -x$ y $z' = z$, que junto con la condición anterior, imponen restricciones sobre los valores de K_i y K_{ij} .

De los 36 coeficientes $K_{i,j}$ sólo 5 son independientes, mientras que para K_i se tienen dos independientes. De manera que la densidad de energía libre puede reescribirse como:

$$f' = K_1(s_1 + s_2) + K_2(t_1 + t_2) + \frac{1}{2}K_{11}(s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(t_1 + t_2)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(b_1^2 + b_2^2) + K_{12}(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - (K_{22} + K_{24})(s_1 s_2 + t_1 t_2). \quad (2.39)$$

El término

$$s_1 s_2 + t_1 t_2 = \frac{\partial}{\partial x} \left(n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(n_x \frac{\partial n_y}{\partial x} \right), \quad (2.40)$$

representa la contribución a la energía superficial (f_s) y que corresponde al trabajo requerido para formar un área superficial unitaria⁴. Es claro de la ecuación 2.39 que la densidad de energía libre es nula cuando el vector director local es constante en todo el espacio; en otras palabras, el estado base se asocia a una configuración de partículas paralelas.

Al considerar la posibilidad de que el estado de mínima energía corresponda, no a una configuración de partículas paralelas (nemático perfecto) sino a una con presencia de defectos “splay” y “twist”; entonces:

$$f = f' + \frac{1}{2} K_{11} s_0^2 + \frac{1}{2} K_{22} t_0^2, \quad (2.41)$$

donde $s_0 = -K_1/K_{11}$ y $t_0 = -K_2/K_{22}$; es decir, se considera un nuevo estado base de energía libre que corresponde a una configuración con defectos *splay* y *twist*. De manera que,

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (s_1 + s_2 - s_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (t_1 + t_2 - t_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (b_1^2 + b_2^2) + K_{12} (s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - f_s. \quad (2.42)$$

Por su parte se tiene que:

$$\begin{aligned} s_1 + s_2 &= \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = \nabla \cdot \vec{n}, \\ -(t_1 + t_2) &= \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} = \vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}, \\ b_1^2 + b_2^2 &= \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 = (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2. \end{aligned}$$

Al sustituir éstas relaciones en la ecuación 2.42, se obtiene la densidad de energía libre elástica de Frank-Oseen para nemáticos y colestéricos⁵ 3D:

$$f = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n} - s_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} + t_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - K_{12} \nabla \cdot \vec{n} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}) - f_s. \quad (2.43)$$

⁴Las moléculas en el interior del volumen tienen más vecinos que aquellas que se encuentran en la superficie, por lo que éstas últimas se encuentran en un estado de energía más alto. Por lo tanto, el sistema tiende a disminuir su superficie con el propósito de estar en un estado de mínima energía.

⁵Cuando las moléculas del cristal líquido son quirales, es posible que se forme una mesofase conocida como colestérica o nemática quiral. Se trata de una mesofase tridimensional, en la cual las moléculas presentan un orden nemático en planos (x, y) y el vector director nemático rota alrededor del eje z , como resultado esta fase tiene una estructura torcida en forma de hélice.

De acuerdo al tipo de moléculas, f tiene simetrías que restringen los valores de los coeficientes. Por ejemplo:

1. Moléculas enantiomorfas son aquellas que son quirales y además tienen más de una imagen espejo. En particular, la invariancia de f bajo reflexiones respecto del plano que contiene al eje $-z$, es decir, $x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$, implica que $K_{12} = K_2 = 0$. Si $K_2 \neq 0$, entonces el estado base tiene defectos tipo *twist*.
2. Si las moléculas son no polares (o bien, polares pero con la configuración del sistema apolar), entonces no hay distinción entre \vec{n} y $-\vec{n}$. Es decir, f es invariante ante la transformación $x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$. Lo anterior implica que $K_1 = K_{12} = 0$. Si $K_1 \neq 0$, entonces el estado base tiene defectos tipo *splay*.
3. $K_{12} \neq 0$ sólo cuando las moléculas son polares y enantiomorfas.

En general, $K_{12} = 0$ y la energía superficial puede omitirse al tomar en cuenta solamente los efectos de bulto. Si además, se consideran partículas no quirales, $t_0 = 0$, y sin polaridad, $s_0 = 0$; entonces, se obtiene la energía libre de Frank en su versión más conocida, a saber:

$$F = \frac{1}{2} \int dV (K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2). \quad (2.44)$$

2.2.2. La energía libre de Frank en nemáticos bidimensionales

Si se considera un nemático bidimensional, al no existir defectos tipo *twist*, la energía libre de Frank toma la forma siguiente:

$$F = \frac{1}{2} \int dA (K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2), \quad (2.45)$$

donde el vector director local está restringido al plano; es decir, $\vec{n} = (n_x, n_y)$, de manera que:

$$\begin{aligned} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 &= (n_x^2 + n_y^2) \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \\ &= \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \\ &= (\nabla \cdot \vec{n}_\perp)^2, \end{aligned} \quad (2.46)$$

donde $\vec{n}_\perp = (n_y, -n_x)$.

En los nemáticos bidimensionales sólo es posible tener defectos tipo *bend* y *splay*, y una de las primeras aproximaciones para trabajar con la energía libre de Frank, consiste en igualar las constantes K_{11} y K_{33} ; es decir, se considera la formación de ambos tipos de defectos tiene el mismo costo energético. La aproximación de constantes iguales junto

con la relación dada por la ecuación anterior, permiten escribir la energía libre de Frank bidimensional como:

$$F = \frac{1}{2} \int dA K ((\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \cdot \vec{n}_\perp)^2). \quad (2.47)$$

Por otro lado, es posible escribir el vector director local como $\vec{n}(\vec{r}) = (\cos\theta(\vec{r}), \sin\theta(\vec{r}))$ y, al usar la regla de la cadena, la ecuación anterior da como resultado:

$$F = \frac{1}{2} \int dA K (\nabla\theta(\vec{r}))^2. \quad (2.48)$$

Algunas de las consecuencias derivadas del resultado anterior son las siguientes [18]:

1. El desplazamiento angular cuadrático-medio diverge con el número de partículas; es decir, $\langle \theta^2 \rangle \approx \frac{kT}{4\pi K} \ln N$.
2. El parámetro de orden nemático se va a cero conforme el número de partículas tiende a infinito; es decir, $\langle \cos 2\theta \rangle = \text{const} \times N^{-\frac{kT}{2\pi K}}$.
3. La función de correlación angular decae algebraicamente; es decir, $g_{2n}(r) = \langle \cos [2n(\theta(0) - \theta(r))] \rangle = \text{const} \times r^{-\frac{2n^2 kT}{\pi K}} = \text{const} \times r^{-\eta_{2n}}$.

Lo anterior es consistente con lo predicho por la teoría de Kosterlitz-Thouless [31] y ha sido observado en algunos nemáticos bidimensionales [18, 32, 33, 34].

2.2.3. La energía libre de Frank en nemáticos curvos bidimensionales

La Ec. 2.45 tiene como estado base un nemático perfecto (partículas paralelas). Del mismo modo, es posible pensar en un nemático donde el estado base corresponda a una configuración perfectamente curva (*bended nematic*); para este hipotético nemático, el vector director local está dado por $\vec{n} = (y/r, -x/r)$, donde $r = (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}$. Su campo vectorial se representa en la Fig. 2.6 donde es posible apreciar que el defecto está asociado a una singularidad en $\nabla(\theta(r))$ cuando $r = 0$.

Si se agrega un factor lineal al término *bend* de la energía libre de Frank bidimensional, se tiene que:

$$F = \frac{1}{2} \int dA \{ K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + [K_{33} (\nabla \cdot \vec{n}_\perp)^2 - 2h \nabla \cdot \vec{n}_\perp] \}, \quad (2.49)$$

donde h es un parámetro de torque. Esta ecuación fue originalmente pensada para nemáticos polares por Pleiner y Brand [30]. Al sustituir en la ecuación anterior el campo director dado por $\vec{n} = (y/r, -x/r)$ se tiene que:

$$F = \frac{K_{33}}{r^2} - 2\frac{h}{r}, \quad (2.50)$$

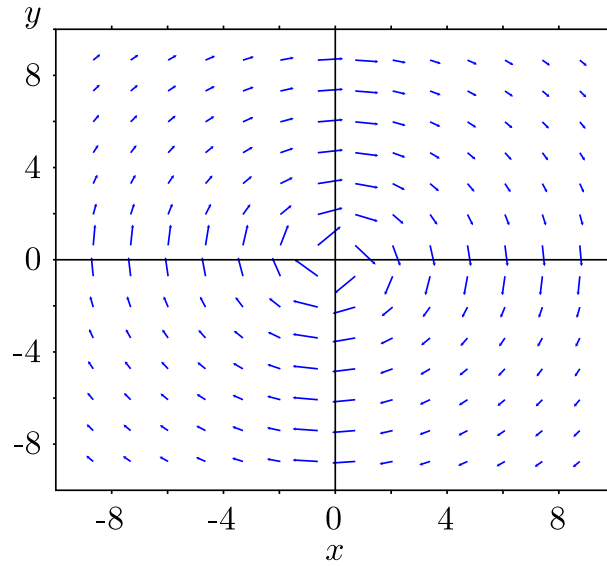


Figura 2.6: Representación del campo del director local para una deformación tipo *bend*.

cuyo mínimo se encuentra en $q = 1/r = 2h/K_{33}$. De esta manera, al añadir el término lineal en $\nabla \cdot \vec{n}_\perp$ el estado base de F corresponde a una configuración de nemático curvo (*bended nematic*). En un nemático con tales características, la aproximación de constantes iguales deja de ser válida, pues es claro que un tipo de defecto (el *bend*) es el dominante y, por lo tanto, energéticamente más favorable; en particular, si la presencia de defectos tipo *splay* es despreciable comparada con los tipo *bend*, entonces el término correspondiente puede omitirse.

Al igual que un nemático curvo, es posible pensar en un nemático divergente (donde el efecto dominante sea el tipo *splay*), y en el cual la energía libre de Frank debe ser modificada acorde al nuevo estado base.

La formación de estos tipos de nemáticos, donde el estado base no es aquel de partículas paralelas, está estrechamente ligada a la diferencia entre las constantes elásticas y su conexión con la geometría de las partículas. Por ejemplo, partículas en forma de agujas, palos o cilindros elongados, favorecen la formación de defectos tipo *splay*, mientras que las partículas con geometría arqueada como las *bananas*, *cis* o *hockey stick* favorecen la formación de defectos tipo *bend* y son las que ocupan el objeto de estudio del presente trabajo.

2.2.4. Nemáticos curvos bidimensionales: una perspectiva desde la teoría de Onsager

Hasta el momento no se ha desarrollado la teoría de Onsager para nemáticos curvos, pues se requiere de una expresión adecuada para la densidad local que tome en cuenta tanto la dependencia angular como posicional, con base en el defecto dominante. Sin embargo, es posible estimar la energía libre del estado base para un nemático curvo

cuyo campo director varía de acuerdo al tipo defecto, ya sea *bend* o, en su caso, *splay*. Una estimación de la energía libre de tales estados base, permitirá identificar cuál es la configuración energéticamente más favorable.

Como ya se ha mencionado, en el marco de la teoría de Onsager el segundo coeficiente del virial está relacionado con el área excluida a través de la siguiente igualdad $B_2 = \frac{1}{2} \langle A_{\text{exc}} \rangle$. Para determinar la energía libre de un nemático perfecto basta conocer el área excluida de partículas paralelas y el promedio no es necesario.

Si se pide que las partículas cambien su orientación de acuerdo al defecto en cuestión, pero que sean paralelas al vector director local, entonces la energía libre depende de la magnitud de la deformación q ; es decir,

$$\frac{\beta F}{A} = \rho (\ln \rho - 1) + \frac{1}{2} \rho^2 A_{\text{exc}}(q), \quad (2.51)$$

donde,

$$A_{\text{exc}}(q) = \int d^2r H(\sigma(\vec{\omega}, \vec{n}(\vec{r}_0), \vec{n}(\vec{r})) - |\vec{r} - \vec{r}_0|), \quad (2.52)$$

donde H es la función de Heaviside, σ es la distancia de menor aproximación entre las partículas y; $\vec{\omega} = \vec{r}/r$ es el vector unitario entre los centros de las partículas en las posiciones \vec{r} y \vec{r}_0 , y cuyas orientaciones son paralelas al vector director local en esos puntos, respectivamente.

Si se supone que $\vec{n}(\vec{r}_0)$; entonces, $\vec{n}(\vec{r}) = (y/r, -x/r)$ para *bend* y $\vec{n}(\vec{r}) = (x/r, y/r)$ para *splay*.

La diferencia de energía libre entre un nemático perfecto y aquellos con defectos, es de utilidad para explicar cuáles son los defectos dominantes que pueden presentarse en función de los parámetros de las partículas y de las condiciones termodinámicas.

2.3. Simulaciones Monte Carlo

El método de Monte Carlo es una de las herramientas más utilizadas en la mecánica estadística. En particular, es un método estocástico muy utilizado en la simulación de sistemas que involucran muchos grados de libertad y donde no es práctico (o posible) obtener una solución mediante un algoritmo determinista.

En el algoritmo de Monte Carlo, dado un estado η , se genera un estado ν y, la transición hacia este nuevo estado, se acepta con probabilidad $a(\eta \rightarrow \nu)$. El proceso de aceptar o rechazar un nuevo estado sólo depende del estado inmediato anterior y no del historial de estados previamente visitados, y la sucesión de estados generados en el espacio de configuraciones se llama *cadena de Markov*; además, el algoritmo debe satisfacer: 1) que pueda alcanzarse cualquier estado del sistema y, 2) que se satisfaga la condición de *balance detallado*:

$$p_\eta a(\eta \rightarrow \nu) = p_\nu a(\nu \rightarrow \eta) \quad (2.53)$$

Donde η y p_ν son las probabilidades de estar en el estado η y ν respectivamente. La ecuación anterior es una consecuencia de que en el equilibrio el flujo de probabilidad es cero.

De la condición de balace detallado (Ec. 2.53) se obtiene:

$$Acc(\eta \rightarrow \nu) \equiv \frac{a(\eta \rightarrow \nu)}{a(\nu \rightarrow \eta)} = \frac{p_\nu}{p_\eta} \quad (2.54)$$

De manera que el criterio para aceptar las transiciones entre estados está en términos de p_η y p_ν , cuyas formas explícitas dependen del ensamble estadístico.

2.3.1. Algoritmos de Monte Carlo en diferentes ensambles

Simulaciones *NAT*

Considérese un sistema bidimensional bajo condiciones *NAT*, es decir, número de partículas, área y temperatura constantes. Entonces la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado η es:

$$p_\eta \propto e^{-\beta E_\eta}, \quad (2.55)$$

donde E_η es la energía en el estado η y, como siempre, $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Para este ensamble, el algoritmo de Monte Carlo consiste básicamente en elegir una partícula del sistema al azar y decidir, de manera equiprobable, entre cambiarle su orientación o desplazarla a otra posición.

Como resultado se genera un nuevo estado ν con energía E_ν , lo que permite calcular la diferencia energética entre los dos estados, es decir, $\Delta E = E_\nu - E_\eta$. El estado ν , se acepta o rechaza bajo el criterio siguiente:

$$Acc(\eta \rightarrow \nu) = \min [1, e^{-\beta \Delta E}] \quad (2.56)$$

En particular, si el potencial de interacción es duro, el criterio anterior se reduce a aceptar únicamente todas aquellas configuraciones donde no haya traslape de partículas.

Simulaciones *NPT*

Considérese que el sistema bidimensional de interés (*NAT*) está en contacto por medio de un pistón, con un baño térmico ($M - N, A_0, T$), donde M es el número total de partículas, este último es un gas ideal a presión P . Para el algoritmo *NPT*-Monte Carlo, es necesario añadir un movimiento a los ya considerados para el algoritmo *NVT*-Monte Carlo. Este movimiento consiste en efectuar cambios en el área del sistema, por lo que debe proporcionarse el criterio para aceptar o rechazar estos cambios.

La función de partición canónica para un sistema en condiciones *NAT* está dada por:

$$Z(NAT) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^N \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta E(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.57)$$

Al suponer que el sistema está contenido en un área de lado L , es posible reescalar las coordenadas como $\mathbf{s}^N = L^{-2}\mathbf{r}^N$ de esta manera la función de partición canónica tiene una dependencia explícita de A ,

$$Z(NAT) = \frac{A^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^N \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta E(\mathbf{s}^N; L)}. \quad (2.58)$$

Al considerar el baño térmico, la función de partición total es:

$$Z_{Tot} = \frac{A^N (A_0 - A)^{M-N}}{N!(M-N)!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^M \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta E(\mathbf{s}^N; L)}. \quad (2.59)$$

Con lo cual, la distribución de probabilidad para A es:

$$p(A) = \frac{A^N (A_0 - A)^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta E(\mathbf{s}^N; L)}}{\int_0^{A_0} dA' A'^N (A_0 - A')^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta E(\mathbf{s}^N; L')}} \quad (2.60)$$

Al tomar el límite $M \rightarrow \infty$ y $A_0 \rightarrow \infty$, se tiene que:

$$(A_0 - A)^{M-N} = A_0^{M-N} \left(1 - \frac{A}{A_0} \right)^{M-N} = A_0^{M-N} e^{-(M-N)A/A_0} = A_0^{M-N} e^{-\beta PA}. \quad (2.61)$$

Al sustituir este resultado en la ecuación para $p(A)$, se tiene que,

$$p(A) \sim A^N e^{-\beta PA} e^{-\beta E(\mathbf{s}^N; L)} = \exp \left\{ -\beta [E(\mathbf{s}^N; L) + PA - N\beta^{-1} \ln A] \right\} \quad (2.62)$$

De manera que en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT), la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado η es tal que [23]:

$$p_\eta \propto e^{-\beta [E_\eta + PA_\eta - N\beta^{-1} \ln(A_\eta)]}, \quad (2.63)$$

E_η y A_η son la energía y el área del sistema en el estado η . En este ensamble el algoritmo de Monte Carlo para un sistema bidimensional consiste de dos pasos que se repiten sistemáticamente:

1. Elegir una partícula al azar y decidir, de manera equiprobable, entre cambiarle su orientación o desplazarla a otra posición.
2. Hacer un cambio de área $A_\eta \rightarrow A_\nu$ y reescalar las posiciones de todas las partículas de acuerdo a la nueva área.

En cada paso se calcula el cambio en la energía configuracional $\Delta E = E_\nu - E_\eta$ y la nueva configuración se acepta o rechaza bajo el siguiente criterio:

$$Acc(\eta \rightarrow \nu) = \min \left[1, e^{-\beta [\Delta E + P\Delta A - N\beta^{-1} \ln(\frac{A_\eta}{A_\nu})]} \right] \quad (2.64)$$

Del criterio anterior, también se sigue que para un potencial infinitamente duro todas las configuraciones en las que haya transape son rechazadas sin importar cuál sea la temperatura.

Simulaciones μVT

En el ensamble Gran Canónico (μVT), la probabilidad de encontrar al sistema en el estado η está dada por:

$$p_\eta \propto e^{-\beta[E_\eta - \mu N_\eta]}. \quad (2.65)$$

El algoritmo Monte Carlo consta de los siguientes pasos:

1. Elegir una partícula al azar y decidir, de manera equiprobable, entre cambiarle su orientación o desplazarla a otra posición.
2. Añadir o extraer, aleatoriamente, partículas de la caja de simulación.

Al igual que en los casos anteriores, se calcula el cambio de energía y la nueva configuración se acepta o rechaza con el criterio siguiente:

$$Acc(\eta \rightarrow \nu) = \min [1, e^{-\beta[\Delta E - \mu \Delta N]}]. \quad (2.66)$$

Simulaciones en el ensamble de Gibbs

El ensamble de Gibbs fue propuesto en 1987 por Panagiotopoulos [35], y su propósito fue estudiar coexistencia de fases. La idea consiste en simular dos regiones microscópicas (en cajas de simulación independientes) donde los tipos de movimientos permisibles están encaminados a obtener las condiciones de equilibrio de fases; es decir, potencial químico, presión y temperatura iguales.

El algoritmo Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para sistemas bidimensionales consiste de:

1. Se elige al azar una de las regiones y se realizan desplazamientos o cambios de orientación de las partículas en forma aleatoria.
2. Fluctuaciones en el área en las dos regiones, pero manteniendo el área total del sistema constante.
3. Intercambio de partículas al azar entre ambas regiones.

Después de cada paso se calcula el cambio de energía. Los movimientos que conforman cada uno de los pasos anteriores se ilustran en la Fig. 2.7.

El primer paso es equivalente a realizar simulaciones tipo *NAT* en cada caja de simulación, de ahí que el criterio para aceptarlo o rechazarlo, es el mismo que el dado para este tipo de simulaciones; el segundo paso tiene como objetivo establecer la igualdad de presiones, y se acepta o rechaza la configuración generada con el criterio dado para simulaciones *NPT*; mientras que con el último paso se busca la igualdad de potenciales químicos de cada componente, y el criterio para aceptarlo o rechazarlo se da más adelante.

Al considerar que el potencial intermolecular es el mismo en cada región, que el área de cada una de ellas puede fluctuar pero manteniendo el área total constante, entonces la función de partición está dada por:

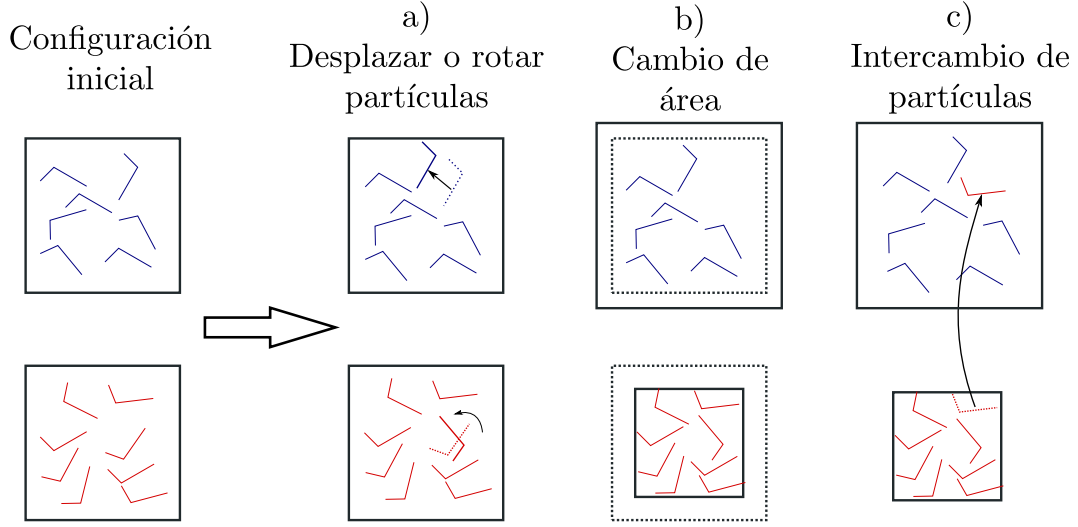


Figura 2.7: Movimientos permitidos en el ensamble de Gibbs: a) Desplazamientos o rotaciones, b) Cambio de área, c) Intercambio de partículas.

$$Z(NAT) \equiv \sum_{N_I=0}^N \frac{1}{A\Lambda^{2N} N_I!(N-N_I)!} \int_0^A dA_I A_I^{N_I} (A-A_I)^{N-N_I} \\ \times \int ds_I^{N_I} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_I^{N_I})] \int ds_{II}^{N-N_I} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_{II}^{N-N_I})]$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de Broglie, $\beta = 1/k_B T$, \mathbf{s}_I , \mathbf{s}_{II} son las coordenadas de las partículas en la región I y II respectivamente, y U es la energía potencial debido a las interacciones.

La densidad de probabilidad de encontrar al sistema en el estado con N_I , A_I , \mathbf{s}_I y \mathbf{s}_{II} , está dada por:

$$p(N_I, A_I, \mathbf{s}_1^{N_I}, \mathbf{s}_2^{N-N_I}) \propto \frac{A_I^{N_I} (A-A_I)^{N-N_I}}{N_I!(N-N_I)!} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_1^{N_I}) + U(\mathbf{s}_2^{N-N_I})], \quad (2.67)$$

de donde se obtiene el criterio para aceptar las configuraciones generadas por el paso 3 del algoritmo de Panagiotopoulos; es decir,

$$Acc = \min\left[1, \frac{N_{II} A_I}{(N_I + 1) A_{II}} \exp(-\beta \Delta U_I - \beta \Delta U_{II})\right]. \quad (2.68)$$

Aunque en el presente trabajo no se estudia coexistencia de fases, las simulaciones tipo Gibbs son de gran utilidad para identificar el orden de la transición. Por ejemplo, supóngase que la ecuación de estado obtenida por simulaciones NPT muestra un aparente brinco, lo que sugiere la posibilidad de que la transición de fase sea de primer orden,

entonces las simulaciones en el ensamble de Gibbs son de utilidad para validar o no lo sugerido por el comportamiento de la ecuación de estado; la coexistencia de fases sería una fuerte evidencia a favor de que la transición es de primer orden.

2.3.2. Condiciones periódicas a la frontera

Para reducir 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. En cada caja el número de partículas es constante; 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.

En principio, cada partícula interactúa con el resto (incluida sus partículas imagen) y 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: dada una partícula j , en principio, una partícula i interactúa con esta partícula y sus correspondientes imágenes; el criterio de *mínima imagen* consiste en determinar las distancias de i con j e i con las imágenes de j , y la interacción que se toma en cuenta es aquella para la cual la distancia sea mínima (ver Fig. 2.8).

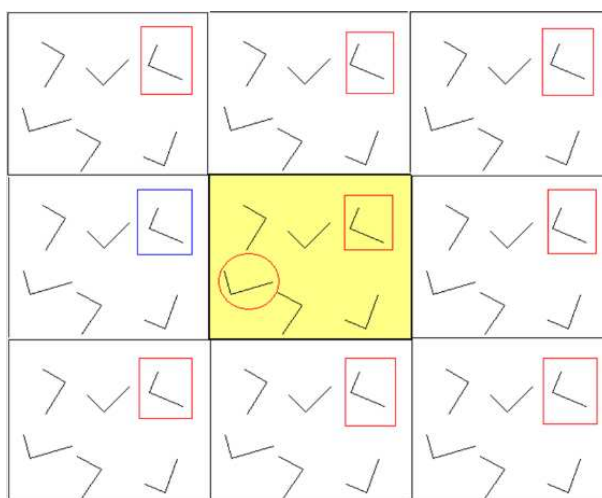


Figura 2.8: Condiciones periódicas a la frontera. La partícula encerrada por el círculo sólo interactúa con la imagen más cercana de la partícula del extremo superior derecho, en este caso, la que se encuentra en la caja de simulación de la izquierda. Este mismo criterio se aplica para las demás moléculas. En este caso sólo se representan 8 réplicas y $N = 6$.

Por otro lado, en este trabajo se simularon sistemas con 500, 1000, 2000 y 4000 partículas. Esto se debe a la cantidad de memoria requerida para los cálculos y al tiempo de cómputo, el cual, es proporcional al N^2 donde N es el número de partículas.

2.3.3. 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 en ocasiones es útil partir de configuraciones de naturaleza distinta; por ejemplo, si los resultados sigieren que la transición es continua, en el equilibrio, los promedios de las propiedades del sistema resultan semejantes, es decir, incluidos en las barras de error (ver Fig.2.9).

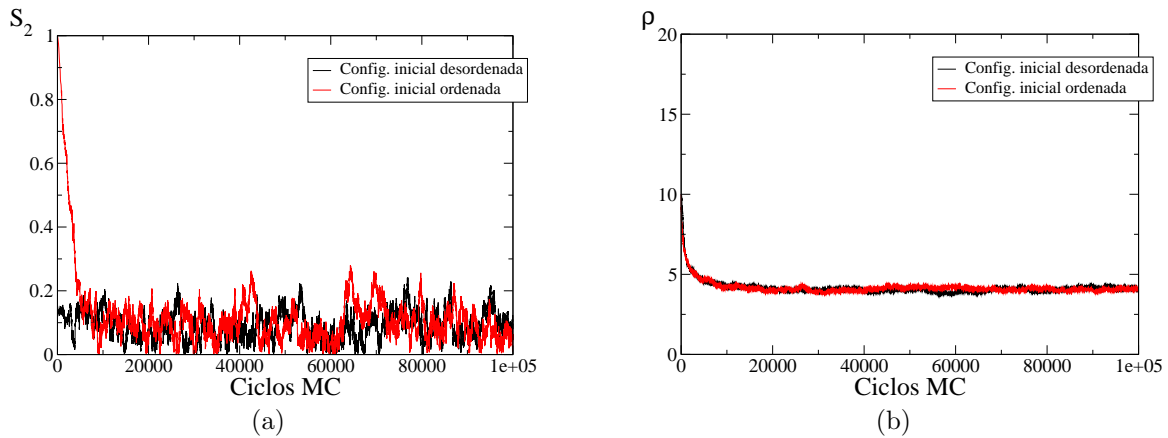


Figura 2.9: a) Parámetro de orden nemático b) densidad. Las gráficas en rojo corresponden cuando el sistema parte de una configuración ordenada, y en negro cuando parte de una desordenada. Como puede apreciarse, en ambos casos el sistema evoluciona a valores semejantes.

Ya que el sistema es atermal, pues 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.

2.3.4. Estimación de las densidades de coexistencia

La medida escalar del orden orientacional presente en una mesofase bidimensional, puede cuantificarse por medio del parámetro de orden dado por:

$$S_m = \max\langle \cos[m(\theta - \theta_0)] \rangle, \quad (2.69)$$

donde θ es el ángulo entre el eje molecular y el eje de referencia y θ_0 define el vector $\vec{n}_m = (\cos(\theta_0), \sin(\theta_0))$ el cual proporciona la coordenada natural del sistema para la fase orientacionalmente ordenada. Para $m = 2$, la ecuación anterior corresponde al parámetro

de orden nemático, mientras que $m = 4$ corresponde al parámetro de orden tetrático⁶.

El parámetro de orden escalar, S_m , y la función de correlación orientacional, $g_m(r) = \langle \cos(m(\theta(0) - \theta(r))) \rangle_r$, donde el promedio es sobre todos los pares de partículas, están relacionados mediante $\lim_{r \rightarrow \infty} g_m(r) = S_m$.

Con base en la teoría elástica de Frank en 2D, en la aproximación de constantes iguales, se tiene que en la fase orientacionalmente ordenada, $g_m(r) \approx r^{-\eta}$ y $S_m \approx N^{-\frac{\eta}{4}}$, donde $\eta = m^2/16K$ siendo K la constante de Frank; mientras que en la fase isotrópica g_m decae exponencialmente. El cambio de comportamiento de la función de correlación orientacional, de un decaimiento exponencial a uno algebraico, indica la posibilidad de una transición de fase tipo isotrópica-nemática (I-N), o isotrópica-tetrática (I-T), según sea el caso.

Tanto el parámetro de orden nemático o tetrático, junto con el comportamiento de las funciones de distribución orientacional, g_2 y g_4 , sirven para estimar la región donde ocurre la transición; en cuanto a simulaciones *NPT*, estas son de utilidad para estimar el intervalo donde se encuentra la densidad de coexistencia.

Para la transición hacia una mesofase esméctica (Sm), puede recurrirse al cálculo del parámetro de orden esméctico. La mesofase esméctica se caracteriza por la presencia de lajas, o planos, mismos que pueden modelarse como los frentes de una onda plana de densidad; de ahí que el parámetro de orden esméctico este dado por:

$$\Lambda_{Sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{ikz_j} \right|, \quad (2.70)$$

donde N es el número de moléculas, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ con λ el espaciamiento entre lajas y z_j es la proyección del centro de masa de la j -ésima partícula a lo largo del director esméctico.

Otra manera de caracterizar cualitativamente el orden esméctico en una mesofase es por medio del cálculo de las funciones de distribución paralela, $g_{||}$, y perpendicular, g_{\perp} , a los vectores normales a las placas. En la fase esméctica, las partículas de cada laja se mueven a lo largo de ella como si la fase fuera líquida, de ahí que el comportamiento de la función de distribución correspondiente sea el de un líquido; por otro lado, la presencia de lajas hace que haya una distribución de partículas en la dirección paralela al director del plano o laja correspondiente, que sea máxima en las lajas y mínima entre ellas.

⁶La fase tetrática se caracteriza por que las partículas del sistema presentan orden orientacional preferencial en dos direcciones perpendiculares; sin embargo, no existe un orden posicional

Capítulo 3

Resultados y análisis

3.1. Partículas *Hockey Stick*

3.1.1. Resultados teóricos

Los resultados se reportan en unidades reducidas. En estas unidades $\rho^* = NL^2/(L_x L_y)$ donde L_x y L_y son las longitudes de la caja de simulación para x y y respectivamente, N es el número de partículas y L es la longitud de las partículas; la presión adimensional es $p^* = p\beta L^2$; y para todos los casos, como el potencial es duro, $Tk = 1$.

El área excluida (Ec. 2.9) para el modelo *Hockey Stick* como función de la orientación relativa γ , del ángulo entre segmentos θ y de las longitudes de los segmentos a y b (ver Fig. 3.1), se encuentra en la tabla 3.1 ¹.

Dominio de γ	A_{exc}
$0 \leq \gamma \leq \gamma^*$	$(a^2 + b^2)(1 - \frac{\sin(\theta - \gamma)}{2 \sin \theta}) \sin \gamma + 2 ab \sin \theta \cos \gamma$
$\gamma^* \leq \gamma \leq \theta$	$(a^2 + b^2) \sin \gamma + ab \sin(\gamma + \theta) + \frac{1}{2} \min(a^2, b^2) \sin(\theta - \gamma) (\frac{\sin \theta}{\sin \gamma} - \frac{\sin \gamma}{\sin \theta})$
$\theta \leq \gamma \leq \pi - \theta$	$(a^2 + b^2 + 2 ab \cos \theta) \sin \gamma$
$\pi - \theta \leq \gamma \leq \pi$	$(a^2 + b^2) \sin \gamma + ab \sin(\gamma - \theta)$

Cuadro 3.1: Area excluida ($\gamma^* \equiv \arcsin(\min(\frac{a}{b}, \frac{b}{a}) \sin \theta)$).

Al obtener los coeficientes de la serie de Fourier del área excluida como función del segmento a , y sustituirlos en la ecuación 2.18 se encuentra que la fase nemática es anti-ferroeléctrica. Las figuras 3.2 y 3.3 muestran las gráficas correspondientes a la densidad de bifurcación isotropa-nemática como función de a y θ respectivamente.

¹Para obtener el área excluida, se fija una partícula y se acerca una segunda partícula por todas las direcciones alrededor de la primera. La región donde las partículas se tocan o sobrepone define el área excluida. Lo que se determina el área de la región de traslape como función de los parámetros del modelo (a y θ) y de la orientación relativa (γ).

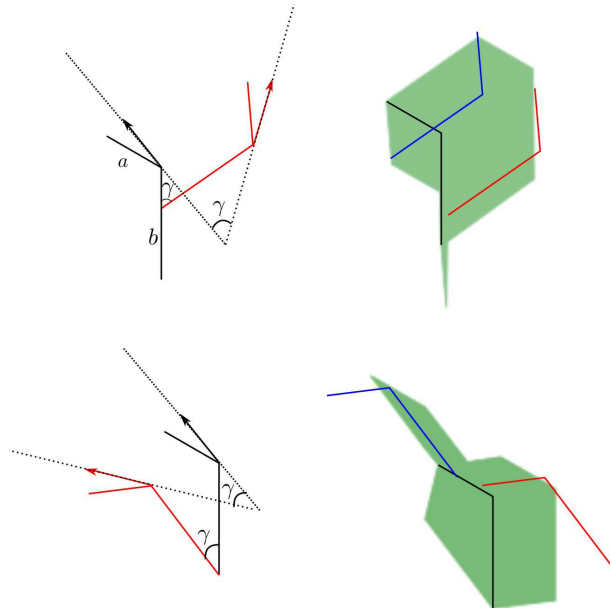


Figura 3.1: El área excluida (regiones en verde) depende de la geometría de las partículas así como de la orientación relativa (γ), en este trabajo se consideró $a + b = 1$. En esta figura, para cada caso, si el vértice de una partícula con la misma orientación que la partícula roja (partícula azul) está dentro del área excluida, entonces toca o se traslapa con la partícula negra.

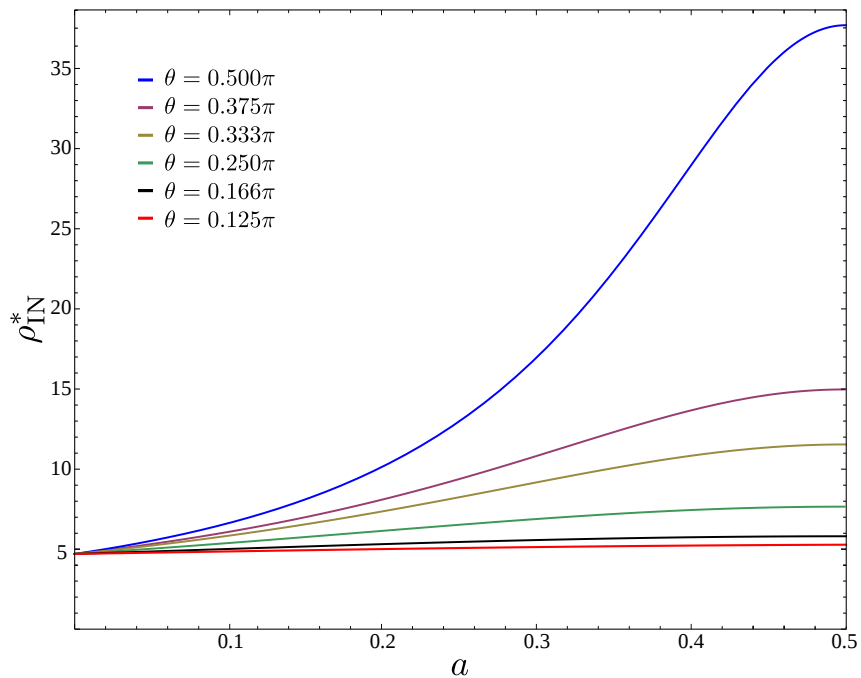


Figura 3.2: Dependencia de ρ_{bif}^{IN} como función de a , θ es el ángulo entre los segmentos a y b de la partícula.

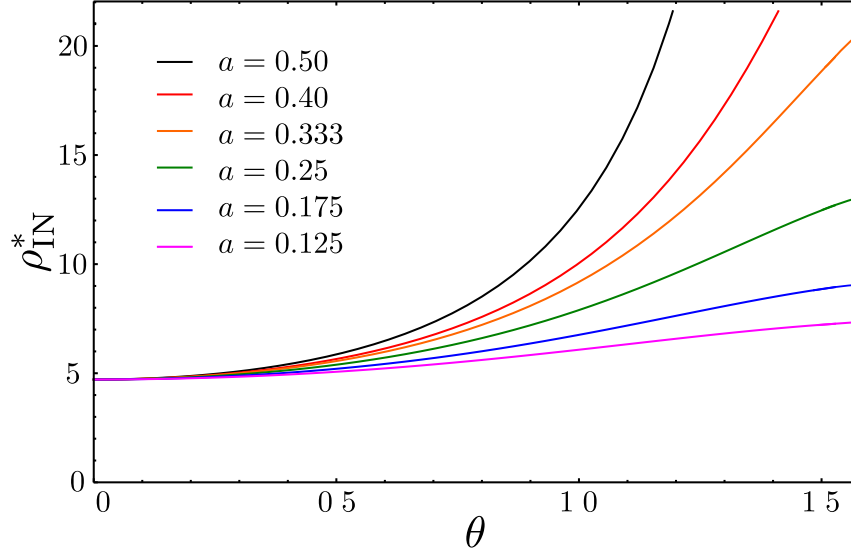


Figura 3.3: Dependencia de ρ_{bif}^{IN} como función de θ .

Por otro lado, la forma analítica de la distancia excluida (Ec. 2.28) está dada por²:

$$d_{\text{exc}}^{11} = \begin{cases} 2|y| \operatorname{ctg}\beta, & \text{si } |y| \leq a \sin\beta \\ 2a \cos\beta, & \text{si } a \sin\beta < |y| \leq b \sin\beta \\ 2(a+b) \cos\beta - 2|y| \operatorname{ctg}\beta, & \text{si } b \sin\beta < |y| \leq (a+b), \sin\beta \end{cases} \quad (3.1)$$

$$d_{\text{exc}}^{12} = \begin{cases} 2a \cos\beta, & \text{si } |y| \leq \frac{b-a}{2} \sin\beta \\ (a+b) \cos\beta - 2|y| \operatorname{ctg}\beta, & \text{si } \frac{b-a}{2} \sin\beta < |y| \leq \frac{(a+b)}{2}, \sin\beta \end{cases} \quad (3.2)$$

Donde $\beta = \frac{\pi-\theta}{2}$. Al sustituir las expresiones para la distancia excluida en la ecuación 2.33, se obtiene el siguiente polinomio:

$$\begin{aligned} f(x) = & \sin \left[\left(\frac{b-a}{2} \right) x \right] \left(\frac{x}{2} - bx \right) - 2 \cos \left[\left(\frac{b-a}{2} \right) x \right] \\ & + 2 \cos(ax) + ax \sin(ax) + \frac{x}{2} \sin \left(\frac{x}{2} \right) + 2 \cos \left(\frac{x}{2} \right) \\ & + bx \sin(bx) - x^2 b^2 \cos(bx) + 4 \cos(bx) \\ & - \frac{x^2}{2} \cos(x) - x \sin(x) - 2 \cos(x) - 2. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Donde $x \equiv q \sin\beta = q \cos\frac{\theta}{2}$. El mínimo de las raíces positivas proporciona el valor de q en la bifurcación (q_{bif}). En la tabla 3.2 se encuentran algunos valores de q_{bif} para diferentes tamaños de a .

²La expresión para la distancia excluida aquí expuesta es válida para cualquier valor de a y b ; en particular, para el modelo expuesto $a+b=1$ y el resultado puede simplificarse dejándose únicamente en términos de la longitud de uno de los segmentos (a o b) de la partícula.

a	$x_{\text{bif}} = q_{\text{bif}} \cos \frac{\theta}{2}$
0.50	4.9854
0.40	5.1773
0.33	5.24472
0.25	5.21729
0.175	5.10855
0.125	5.00895

Cuadro 3.2: Valores de q_{bif} .

Al combinar las ecuaciones 2.32, 3.1 y 3.2, se obtiene:

$$F_{21} - F_{11} = \frac{\sin \theta}{x_{\text{bif}}^2} \left\{ 2 \cos \left[\left(\frac{b-a}{2} \right) x_{\text{bif}} \right] - 2 \cos \left(\frac{x_{\text{bif}}}{2} \right) - 2 \cos(ax_{\text{bif}}) + 2 \cos(x_{\text{bif}}) - 2 \cos(bx_{\text{bif}}) + 2 \right\}. \quad (3.4)$$

Por lo tanto, al sustituir este resultado en la ecuación 2.34, se obtiene la densidad de bifurcación nemática-esméctica antiferroeléctrica; es decir,

$$\rho_{\text{bif}}^{\text{NSm}} = \frac{2}{F_{12} - F_{11}} = \frac{2 x_{\text{bif}}^2}{\sin \theta} \left\{ 2 \cos \left[\left(\frac{b-a}{2} \right) x_{\text{bif}} \right] - 2 \cos \left(\frac{x_{\text{bif}}}{2} \right) - 2 \cos(ax_{\text{bif}}) + 2 \cos(x_{\text{bif}}) - 2 \cos(bx_{\text{bif}}) + 2 \right\}^{-1}. \quad (3.5)$$

En la Fig. 3.4 se muestra el comportamiento de la $\rho_{\text{bif}}^{\text{NSm}}$ como función de θ .

Por último, los diagramas de mesofases (Fig. 3.5) se obtienen al combinar las gráficas de las densidades de bifurcación IN y NSm. Como puede apreciarse, valores grandes tanto de a como de θ desestabilizan la fase nemática debido al efecto entrópico del área excluida, lo que favorece la formación de la fase esméctica a baja densidad. Sólo cuando el parámetro a es suficientemente pequeño, la teoría predice que la fase nemática puede hallarse para cualquier valor de θ .

De las gráficas puede apreciarse la presencia de un punto triple para $a = 0.5, 0.4, 0.333$ y 0.25 . Para el nivel de teoría realizado, tanto la transición de fase I-N como la N-Sm resultan ser continuas³ lo que indica que, en las condiciones termodinámicas dadas en los puntos triples no puede encontrarse a las fases isotrópica, nemática y esméctica, coexistiendo. No

³Hasta el momento, los resultados basados en simulaciones de sistemas bidimensionales de cristales líquidos sugieren que la transición de fase isotrópica-nemática es continua [18, 27, 36]; por otro lado, las transiciones nemática-esméctica e isotrópica-esméctica pueden ser discontinuas [32].

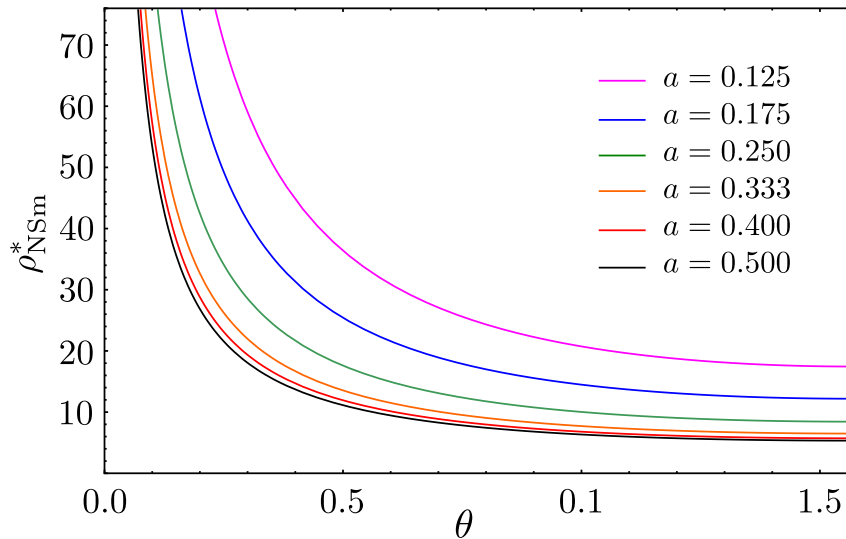


Figura 3.4: Dependencia de ρ_{bif}^{NSm*} como función de θ .

obstante, este resultado no es exacto, de hecho como se verá más adelante, los resultados de las simulaciones son consistentes con una transición discontinua para las transiciones de fase nemática-esméctica e isotropa-esméctica y, por lo tanto, indican la posibilidad de encontrar tanto a las fases nemática y esméctica, como a la isotropa y esméctica coexistiendo.

3.1.2. Resultados Monte Carlo

Se estudiaron sistemas bidimensionales de $N = 1000$ partículas *Hockey Stick*, para diferentes ángulos, en los ensambles NPT y NVT . Se aplicaron condiciones periódicas a la frontera así como el criterio de mínima imagen. La densidad se definió como $\rho^* = N/(L_x^* L_y^*)$, donde L_x^* y L_y^* corresponden a las longitudes de la caja de simulación para los ejes x y y respectivamente, el largo de las partículas, L , fue empleado para adimensionalizar las unidades.

La presión adimensional se definió como $p^* = k_B T^*/L^2$, donde k_B es la constante de Boltzmann y, dado que el modelo es atermal, se consideró $T^* \equiv 1$.

Como ya se explicó anteriormente, las simulaciones NVT -Monte-Carlo consisten en cambios en la posición u orientación de las partículas, mientras que simulaciones NPT -Monte-Carlo, tenemos además, fluctuaciones en el área de la caja de simulación [23]. Durante las simulaciones, cada ciclo consistió de un cambio de área por cada $5N$ desplazamientos o rotaciones.

Las simulaciones NPT se usaron para obtener la ecuación de estado, así como los parámetros de orden nemáticos (polar y no polar). Estas simulaciones comenzaron en una presión para la cual el sistema estaba en una mesofase isotropa equilibrada, después inició un proceso de compresión incrementando la presión en intervalos de $\Delta p^* = 1$ a 5, dependiendo de la región que se explorara. Después de incrementada la presión,

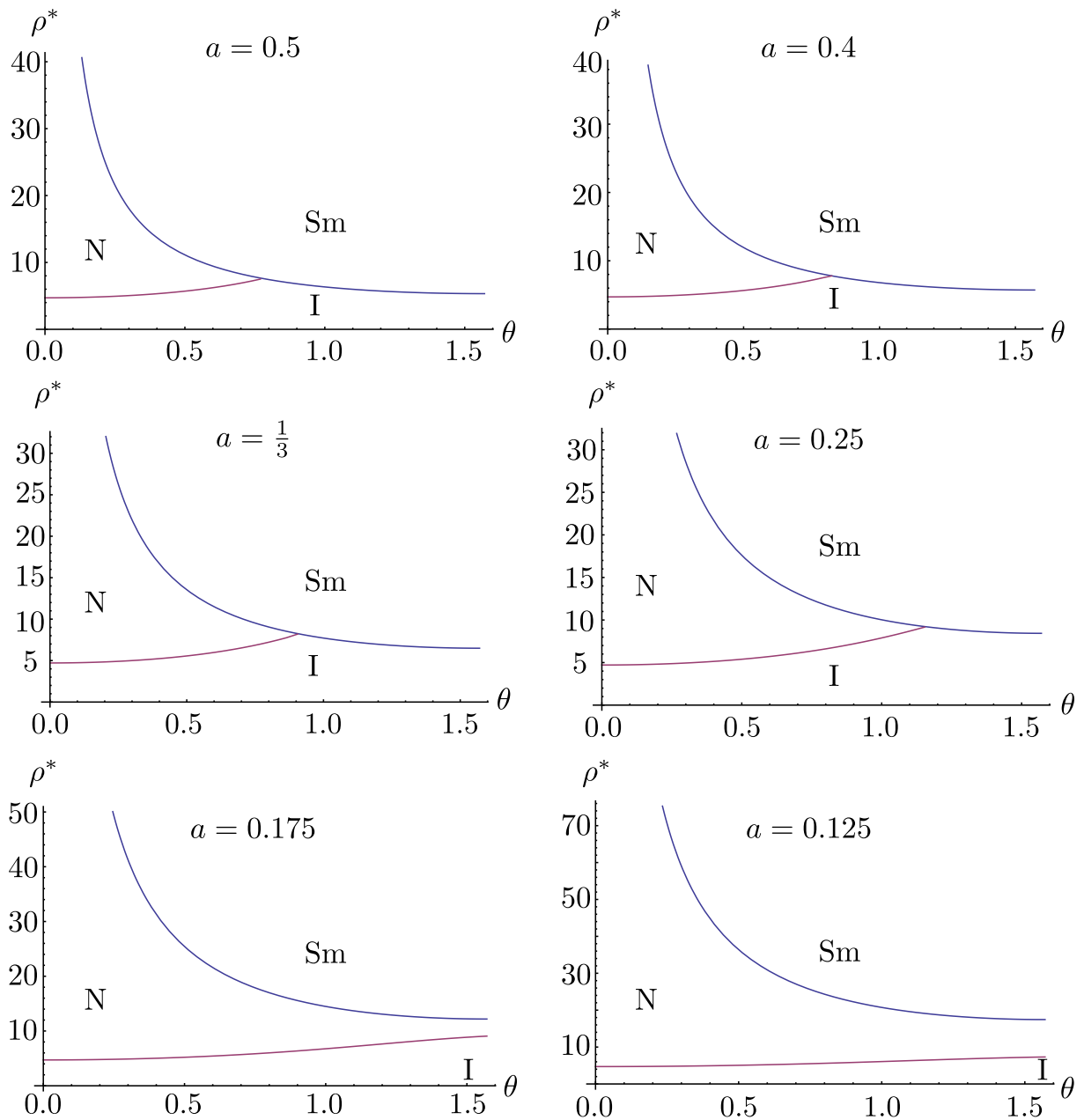


Figura 3.5: Diagramas de mesofases para algunos valores de a .

($p_{n+1}^* = p_n^* + \Delta p^*$), el sistema requería aproximadamente de 10^6 ciclos Monte-Carlo para asumir equilibrio y otros 10^5 ciclos para obtener promedios configuracionales, las configuraciones de equilibrio así obtenidas se usaron como condiciones iniciales para las siguientes presiones. Las simulaciones *NVT* se emplearon para generar las funciones de distribución posicional, $g(r)$, y orientacional, $g_2(r)$.

Es posible describir la formación de mesofases en términos de la anisotropía de la partícula, la cual es medida como la razón largo-ancho, conocida como *razón de aspecto*.

Al inscribir la partícula *Hockey Stick* en un rectángulo, de modo tal que el segmento b se sobreponga con el lado mayor del rectángulo, la longitud está dada por $b + a \cos\theta = L - 2a + a \cos\theta$ y el ancho por $a \sin\theta$; de manera que la razón largo-ancho es $\kappa = L/a \sin\theta - (1 - \cos\theta)/\sin\theta$.

Para $\theta \rightarrow 0$ o $a \rightarrow 0$, las partículas *Hockey Stick* se vuelven agujas rectas y, para este caso $\kappa \rightarrow \infty$ y la transición de fase I-N es favorecida; lo que concuerda con resultados ya publicados [18], [36]. Por otro lado, pequeños valores de κ desestabilizan la región nemática, pero la estructura sméctica se forma por ser entrópicamente más favorable. En este respecto, para las partículas *Hockey Stick* κ mide la anisotropía de la partícula de manera equivalente a como ha sido empleada para estudiar otros modelos de partícula como son elipsoides, rectángulos, barras, etcétera. Como puede apreciarse, las predicciones cualitativas que pueden inferirse mediante los valores de κ coinciden con aquellas derivadas de un análisis del área excluida.

La tabla 3.3 muestra los valores de anisotropía para los parámetros moleculares estudiados, y puede apreciarse que la transición de fase isotropa-esméctica ocurre sólo para $\kappa \leq 3.66$; pero, no es posible descartar la posibilidad de esta transición para $3.66 < \kappa < 3.833$.

Las simulaciones fueron realizadas hasta $p^* = 150$, pero las tendencias sugieren la posibilidad de la transición N-Sm en los casos más anisotrópicos si las presiones son suficientemente altas.

Los diagramas de mesofases (p^* vs. a) obtenidos se muestran en la Fig. 3.6 para los siguientes ángulos: $\theta = 0.125\pi$, $\theta = 0.25\pi$, $\theta = 0.375\pi$ and $\theta = 0.5\pi$. De los diagramas puede constatar que si la anisotropía es suficientemente pequeña se favorece la formación de correlaciones esmécticas mientras que si ésta es suficientemente grande, se favorecen correlaciones nemáticas y es consistente con lo predicho teóricamente.

Sin embargo, para $0.4 \leq a \leq 0.5$ y $\theta = \pi/8$, hay una región dominada por deformaciones tipo *bend* y que se denominó *curva* debido a los patrones curvos que pueden apreciarse de las fotografías de las configuraciones. Para estas condiciones termodinámicas, el parámetro de orden nemático como función de la presión presenta el comportamiento que se muestra en la Fig. 3.7a, donde puede apreciarse que el sistema tiene un orden orientacional en el intervalo $22 < p^* < 65$; a presiones mayores a $p^* = 65$ el sistema, a diferencia de los casos anteriores, pierde el orden orientacional y no forma la mesofase esméctica.

La presencia de la región curva se obtuvo tanto para un proceso de compresión como para uno de expansión. En el proceso de compresión se observó que para $p^* > 100$ el sistema pasa de la región curva a la esméctica (ver Fig. 3.6); el proceso de expansión comenzó de una fase esméctica a una presión de 200 y se obtuvo la región curva en el

a	θ	κ	Transiciones detectadas
0	any angle	∞	I-N
0.125	0	∞	I-N
0.125	$\pi/8$	20.706	I-N
0.125	$\pi/4$	10.899	I-N
0.125	$3\pi/8$	7.991	I-N
0.125	$\pi/2$	7.000	I-N
0.175	0	∞	I-N
0.175	$\pi/8$	14.733	I-N
0.175	$\pi/4$	7.667	I-N
0.175	$3\pi/8$	5.517	I-N-Sm
0.175	$\pi/2$	4.71428	I-N-Sm
0.25	0	∞	I-N
0.25	$\pi/8$	10.2535	I-N-Sm
0.25	$\pi/4$	5.243	I-N-Sm
0.25	$3\pi/8$	3.661	I-Sm
0.25	$\pi/2$	3.00	I-Sm
0.333	0	∞	I-N
0.333	$\pi/8$	7.648	I-N-Sm
0.333	$\pi/4$	3.833	I-N-Sm
0.333	$3\pi/8$	2.582	I-Sm
0.333	$\pi/2$	2.00	I-Sm
0.40	0	∞	I-N
0.40	$\pi/8$	6.334	I-N-C-Sm
0.40	$\pi/4$	3.123	I-Sm
0.40	$3\pi/8$	2.038	I-Sm
0.40	$\pi/2$	1.500	I-Sm
0.50	0	∞	I-N
0.50	$\pi/8$	5.027	I-N-C-Sm
0.50	$\pi/4$	2.414	I-Sm
0.50	$3\pi/8$	1.497	I-Sm
0.50	$\pi/2$	1.000	I-Sm

Cuadro 3.3: Comparación entre los parámetros de la partícula y la razón de aspecto para las transiciones encontradas (I: isotrópica, N: nemática, C: región con fuertes correlaciones tipo *bend*, Sm: esméctica).

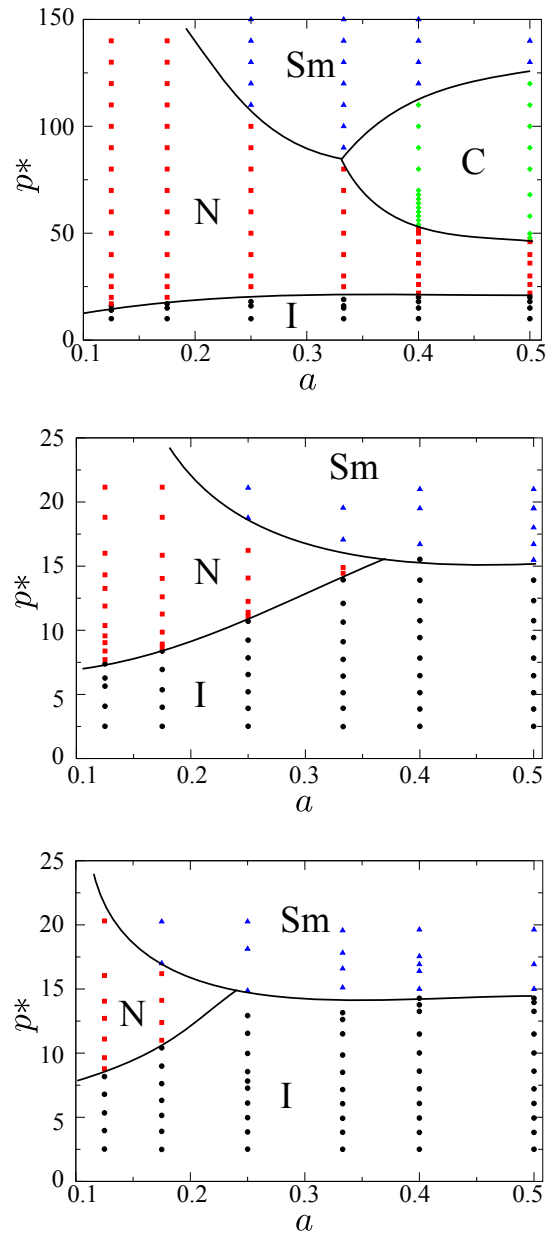
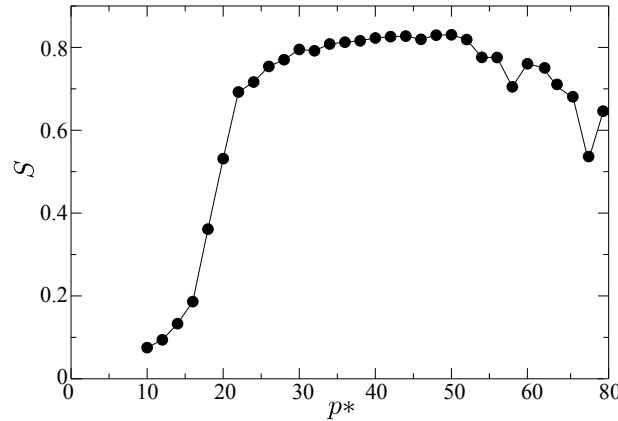
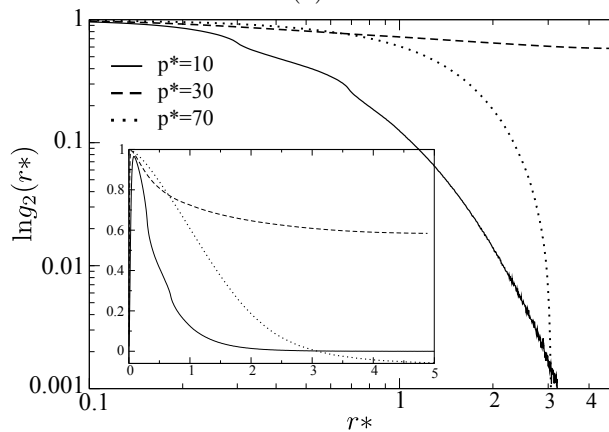


Figura 3.6: Diagramas de mesofases (p^* vs. a , $N = 1000$) para $\theta = \pi/8$ (arriba), $\theta = \pi/4$ (centro) y $\theta = 3\pi/8$ (abajo). Las líneas no son teóricas y fueron dibujadas con el propósito de separar las regiones.

intervalo $50 < p^* < 105$ que coincide en gran medida con lo observado para el proceso de expansión. Lo anterior descarta la posibilidad de que la formación de configuraciones curvas se deba a una inestabilidad de pandeo, pues esta surge como resultado de comprimir un sistema elástico y no de expandirlo. También, indica que la región es estable y sugiere que la energía libre, a esas condiciones termodinámicas, es tal que su estado base corresponde a una configuración con defectos tipo *bend*.



(a)



(b)

Figura 3.7: a) Parámetro de orden nemático b) función de correlación orientacional para $a = 0.4$ y $\theta = \pi/8$ ($p^* = 10$ línea continua, $p^* = 30$ línea cortada y $p^* = 70$ línea punteada).

La región curva invade tanto parte de la región nemática como de la esméctica, lo que implica que la transición hacia el esméctico ocurra por encima de lo predicho por la tendencia del comportamiento en ángulos mayores.

A falta de un parámetro de orden para caracterizar la región curva, y con el propósito de analizarla con mejor detalle, se realizaron simulaciones a diferentes ángulos ($\theta = 0.09817, 0.1963, 0.31416, 0.392699, 0.471239, 0.589049, 0.785398, 1.178097$ y 1.570796 radianes) para el caso de partículas tipo *banana* ($a = b = 0.5$), pues es ésta la geometría para la cual los resultados previos indican que se maximiza la presencia de defectos tipo *bend*. En el caso banana se obtuvo el diagrama de mesofases que se muestra en la Fig. 3.8 y donde puede apreciarse todo un intervalo donde la formación de defectos tipo *bend* ocurre,

siendo máximo el intervalo Δp^* alrededor de $\pi/8 \approx 0.39$ rad.

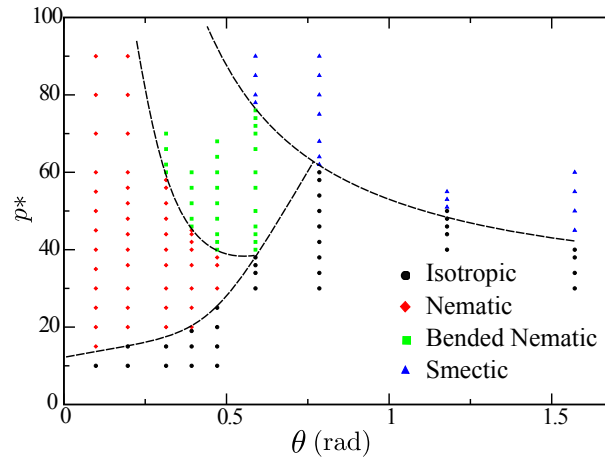


Figura 3.8: Diagrama de mesofases para partículas tipo *banana*.

Una fotografía del sistema que corresponde a una configuración curva se muestra en la Fig. 3.9. Como puede apreciarse, la región luce localmente muy ordenada orientacionalmente; sin embargo, globalmente el parámetro de orden nemático es pequeño debido a la presencia de defectos. Como consecuencia, la función de distribución orientacional es mayor a corto alcance, alrededor de un diámetro molecular, que la correspondiente a una fase nemática, pero a mayores distancias decae exponencialmente. Es decir, el decaimiento de la función $g_2(r)$ es exponencial en la fase isotrópica, algebraico en la fase nemática y exponencial en la región curva.

La comparación entre los resultados teóricos y numéricos de los diagramas de mesofases se muestra en la Fig. 3.10. Puede observarse que la teoría de Onsager sobreestima la estabilidad de las fases nemática y esméctica. Debe recordarse que la teoría se realizó en la aproximación al segundo coeficiente de la serie del Virial y que la teoría para la transición nemática-esméctica se hizo en el marco de partículas paralelas. Para obtener mejores resultados, es conveniente extender la teoría para el caso de partículas libres de rotar, y buscar la manera de incluir la posibilidad de formación de defectos tipo *bend* o *splay*.

La presencia de defectos tipo *bend*, en los estados de equilibrio de la región curva, indica que los estados base de los sistemas de partículas tipo *Hockey Stick* no corresponden a nemáticos de partículas paralelas sino a configuraciones curvas (*bended nematics*).

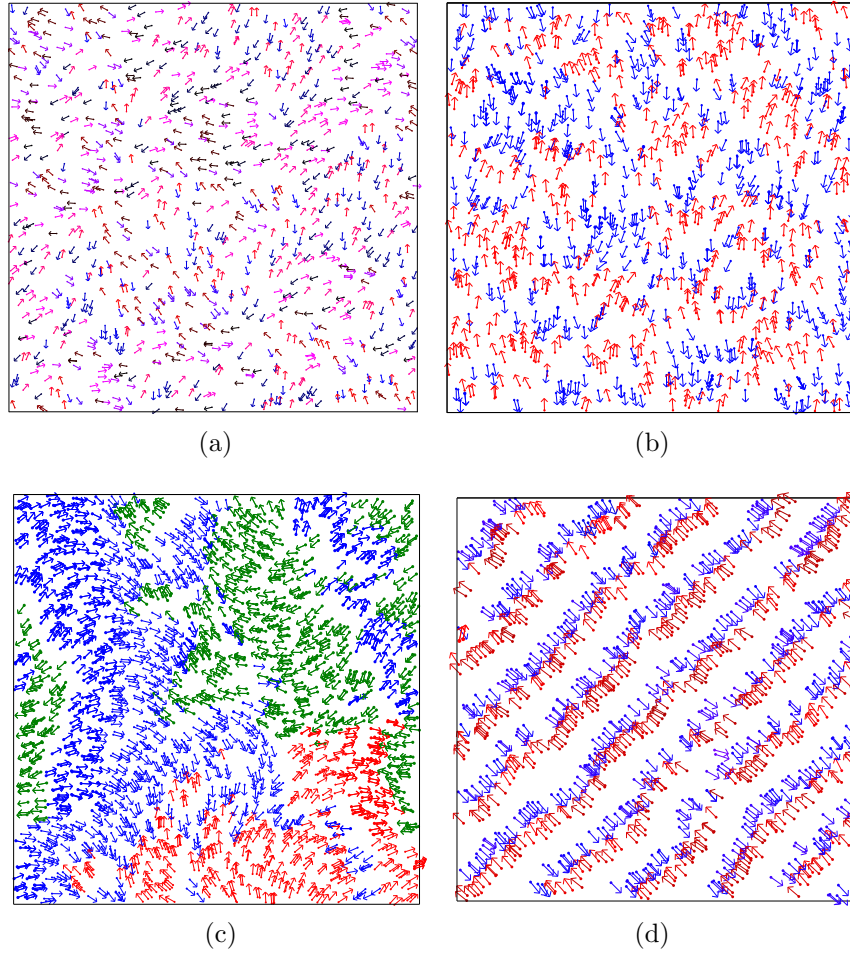


Figura 3.9: Configuraciones obtenidas mediante simulaciones Monte Carlo: a) isotrópica ($p^* = 15$, $N = 1000$), b) nemática ($p^* = 40$, $N = 1000$), c) nemática curva ($p^* = 60$, $N = 2000$) y $\theta = \pi/8$, y d) esméctica antiferroeléctrica ($p^* = 55$, $N = 1000$) para $\theta = 3\pi/8$. Si el ángulo entre segmentos entre partículas vecinas es menor que $\pi/2$, entonces se muestran en el mismo color.

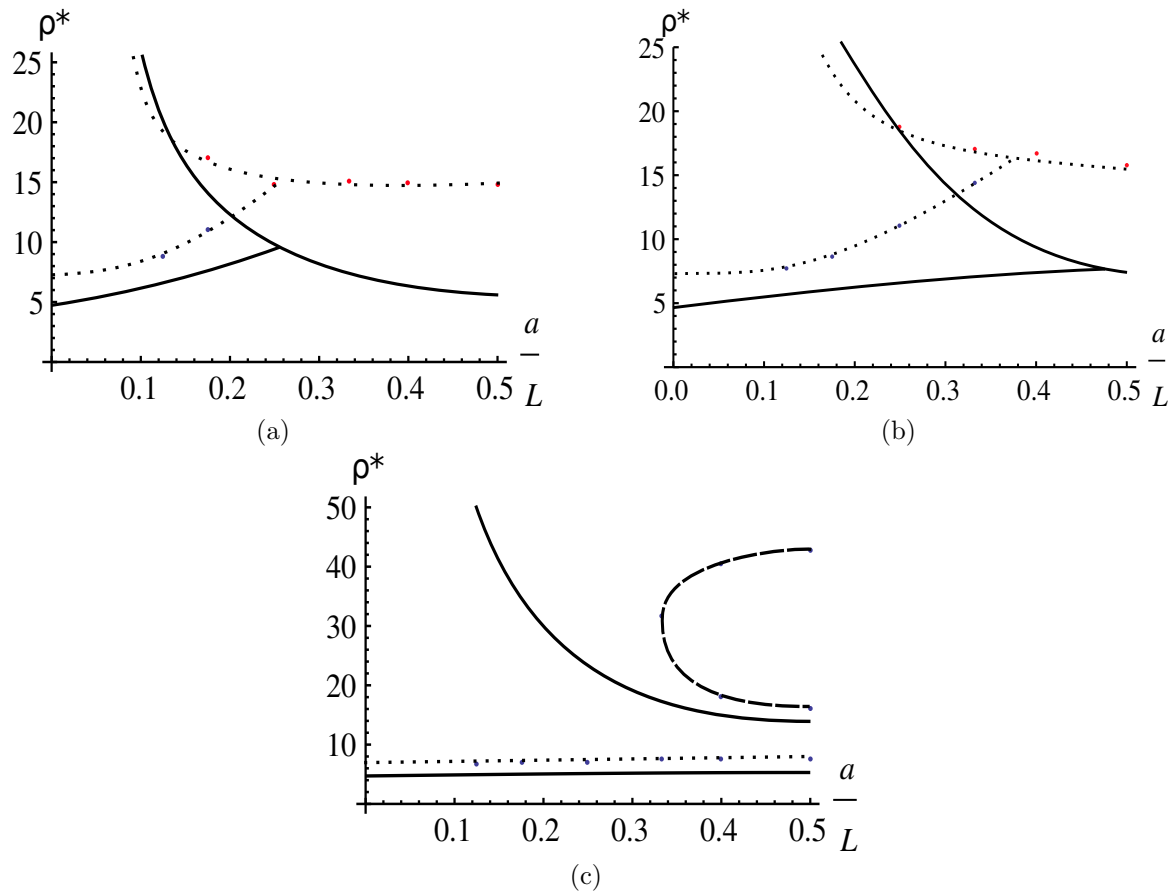


Figura 3.10: Diagramas de mesofases (ρ vs. a) para a) $\theta = 3\pi/8$, b) $\theta = \pi/4$ and c) $\theta = \pi/8$. Las líneas continuas corresponden a los resultados de la teoría de Onsager, las líneas cortadas corresponden a las tendencias dadas por los resultados Monte Carlo (puntos en rojo y azul).

3.1.3. Análisis de la región *curva* en términos de la energía libre de Frank en 2D

Considérese un sistema donde las partículas son paralelas al vector director local, el cual varía de acuerdo al tipo de distorsión: si $\vec{n}(\vec{r}_0) = (1, 0)$ entonces para *splay* $\vec{n}(\vec{r}) = (x/r, y/r)$, y para *bend* $\vec{n}(\vec{r}) = (y/r, -x/r)$; $q = 1/r$ es el parámetro que mide la magnitud de la distorsión y $r = (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}$. De acuerdo a la teoría elástica de Frank,

$$F = \frac{1}{2} \int d^2r (K_{\parallel} (\nabla \cdot \vec{m})^2 - 2h \nabla \cdot \vec{m}), \quad (3.6)$$

donde \vec{m} es el vector perpendicular al vector director nemático \vec{n} , y h es un parámetro de torque [30]. Ya se ha dicho que esta energía libre tiene como estado base un nemático curvo debido a deformaciones tipo *bend*. Sustituyendo el campo director *bend* en la ecuación anterior, se obtiene que $F/A = K_{\parallel} q^2 - 2hq$, que tiene un mínimo $q = 1/r = 2h/K_{33}$.

Por otra parte, con la teoría de Onsager es posible calcular la diferencia de energía libre local por medio de la Ec. 2.51 tanto para los casos donde los defectos dominantes son de tipo *bend* o *splay*⁴, lo que permite explicar cuál formación de defectos es energéticamente más favorable en función de los parámetros geométricos de la partícula *Hockey Stick*. Esta diferencia de energía se obtuvo numéricamente con base en un programa que se desarrolló para calcular el área excluida, $A_{\text{exc}}(q)$ de acuerdo al tipo de defecto (ver Fig. 3.11). En la Fig. 3.12 se muestra el área excluida para un defecto tipo *bend* para los parámetros $a = 0.5$ y $\theta = \pi/8$.

La diferencia de energía libre para deformaciones *splay* y *bend* respecto del caso de partículas paralelas ($q = 0$), se muestra en la Fig. 3.13. De la gráficas se observa que la transición hacia una configuración tipo *bend* es energéticamente favorable, mientras que las transiciones hacia configuraciones tipo *splay* implican un aumento en la diferencia de energía. Además, los resultados son concordantes con lo predicho por la teoría elástica para el caso *bend*, pues el mínimo de la diferencia de energía ocurre para $q \neq 0$.

Por último, al comparar el diagrama de mesofases de las partículas *Hockey Stick* con el correspondiente al las partículas *zig-zag* [21], encontramos alguna similitudes: 1) ambos sistemas presentan las fases isotropa, nemática y esméctica, para valores de anisotropía semejantes; 2) ambos modelos tienen un comportamiento curvo, aunque para condiciones termodinámicas diferentes, en el caso de las partículas *zig-zag*, este va acompañado de correlaciones esmécticas, mientras que en el caso de las partículas *Hockey Stick* el comportamiento curvo está asociado con correlaciones nemáticas; 3) aunque la manera de ensamblaje por pares de partículas *Hockey Stick* que minimiza el área excluida es cuando se agrupan formando dímeros con geometría *zig-zag*, existen condiciones termodinámicas donde el campo de torque, debido al efecto colectivo de las otras partículas, domina y ocasiona el comportamiento curvilíneo observado.

⁴En cada caso la diferencia de energía se obtiene para la densidad donde se observa la transición de fase, y corresponde a la diferencia de energía entre aquella correspondiente a un nemático de partículas paralelas con uno curvo, es decir: $\beta \Delta F/A = \beta(F_{\text{bended}} - F_{\text{nematic}})/A = \rho^2/2(A_{\text{exc}}(q) - A_{\text{exc}}(0))$.

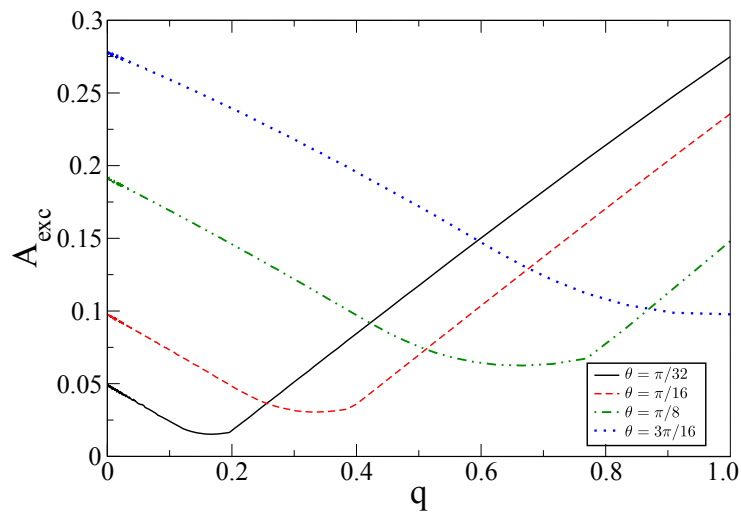


Figura 3.11: Área excluida en función de q para la deformación tipo *bend* con $a = b = 0.5$ para diferentes valores de θ . Puede apreciarse que el área excluida es mínima para un valor de $q \neq 0$; es decir, la configuración de partículas paralelas no es la entrópicamente más favorable, sino una configuración con defectos *bend*.

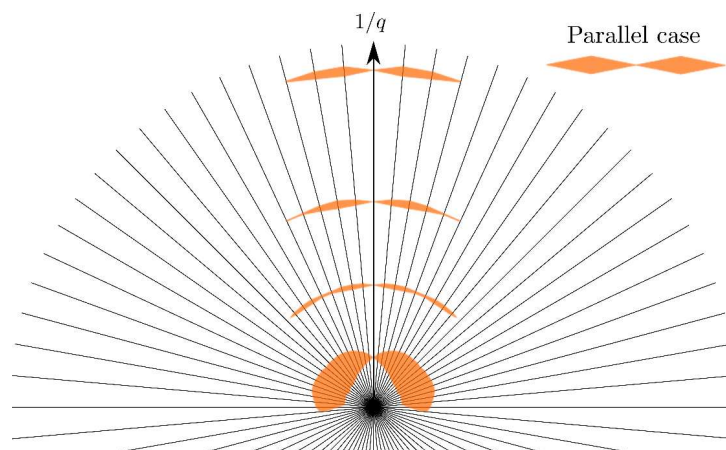


Figura 3.12: El área excluida es el parámetro clave en el cálculo de la diferencia de energía libre entre los casos correspondientes a un campo director sin deformaciones (nemático perfecto, $q = 0$) y el campo director nemático uniformemente deformado con defectos tipo *bend*. Puede observarse que el área excluida es mínima en una región que no corresponde al caso de partículas paralelas. Para esta figura $a = 0.5$ y $\theta = \pi/8$.

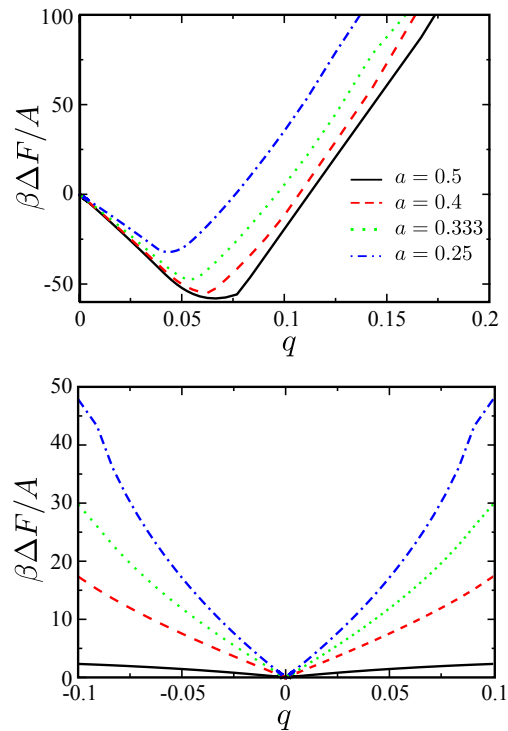


Figura 3.13: Diferencia de energía libre, *bend* (arriba) y *splay* (abajo), $\theta = \pi/8$ y $\rho^* \approx 30$.

Los resultados de esta parte de la investigación se publicaron en los siguientes artículos:

1. J. A. Martínez-González, S. Varga, P. Gurin, J. Quintana-H, *Spontaneously bended nematic and antiferroelectric smectic structures of banana shape hard particles in two dimensions*, EPL, **97**, 26004 (2012).
2. J. A. Martínez-González, S. Varga, P. Gurin, J. Quintana-H *Structural properties of hockey stick-shaped particles in two dimensions*. En proceso de revisión, enviado al *Journal of Molecular Liquids* en mayo de 2012.

3.2. Partículas *cis*

Los sistemas de partículas tipo *cis* fueron estudiados únicamente mediante simulaciones Monte Carlo; sin embargo, la teoría de Onsager desarrollada en este trabajo, es aplicable a este tipo de partículas, sólo se requiere de la forma analítica del área y la distancia excluidas⁵.

Las simulaciones Monte Carlo *NPT* y *NVT* se realizaron de la misma manera en que fueron descritas para el caso de las partículas *Hockey Stick*. Pero en esta ocasión se estudiaron sistemas de $N = 500, 1000$ y 2000 partículas *cis* para diferentes valores de A (Fig. 3.14), con $\theta = \pi/4, \pi/2$ y $\pi/8$.

⁵Debido a falta de tiempo no se realizaron los cálculos correspondientes

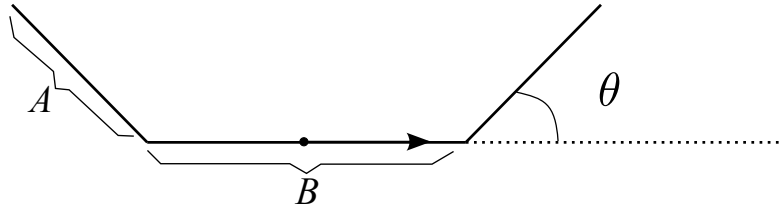


Figura 3.14: Modelo de partícula *cis*. La flecha representa la convención adoptada para el eje molecular. Los segmentos de cada extremo tienen la misma longitud A , y $2A + B = 1$.

Con el propósito de verificar la estabilidad de la estructura de algunas de las regiones encontradas, para casos representativos, se realizaron simulaciones μVT de modo que $\langle N \rangle \approx 4000$.

En cada caso, los valores de la variable μ fueron calculados mediante simulaciones NPT y por medio del método de *partícula prueba* desarrollado por B. Widom [37].

En las regiones donde las ecuaciones de estado indicaban posibles discontinuidades, se efectuaron simulaciones en el ensamble Gibbs, esto permitió discernir si se trataban de transiciones de primer orden o no.

A continuación se presentan los resultados organizado de acuerdo al ángulo entre segmentos, θ . En cada caso, se muestran las ecuaciones de estado, los parámetros de orden nemático (S_2) y tetrático (S_4), las funciones de correlación orientacional, algunas configuraciones representativas de las mesofases encontradas y el correspondiente diagrama de mesofases.

3.2.1. Resultados para $\theta = \pi/2$

La razón de aspecto para las partículas *cis* está dada por $\kappa \equiv 1/a \sin\theta - 2a(1 - \cos\theta)/\sin\theta$. Como ya se ha mencionado anteriormente, κ es una medida de la anisotropía de las partículas y puede usarse para inferir los parámetros que favorecen la formación de las mesofases nemática y esméctica; en particular, $\kappa \rightarrow \infty \rightarrow S_2 \rightarrow 1$.

La Fig. 3.15 muestra el parámetro de orden nemático, y 3.16 el parámetro de orden tetrático, para las longitudes estudiadas: $A = 0.1, 0.15, 0.20, 0.30, 0.333, 0.375, 0.400, 0.450$. Entre estos valores, el único que tiene un parámetro de orden significativo es $A = 0.375$ ($\kappa = 0.666$), para la cual, el parámetro de orden nemático es $S_2 \approx 0.9$. Para los otros casos, $S_2 \leq 0.3$.

De las gráficas $S_4 = S_4(p)$ puede observarse que la ocurrencia del orden tetrático⁶ depende del parámetro A , la formación de la fase tetrática en función de la presión se da en la siguiente secuencia de valores $A = 0.30, 0.20, 0.375, 0.4$, con las correspondientes razones de aspecto $\kappa = 1.333, 3, 0.666, 0.5, 1$. En estos casos, $S_4^{\max} \approx 0.9$. Un segundo grupo de gráficas, $S_4 = S_4(p)$, crece pero con presencia de fluctuaciones significantes, este

⁶Cabe recordar que en la fase tetrática las partículas se orientan en dos direcciones preferenciales pero no guardan un orden posicional.

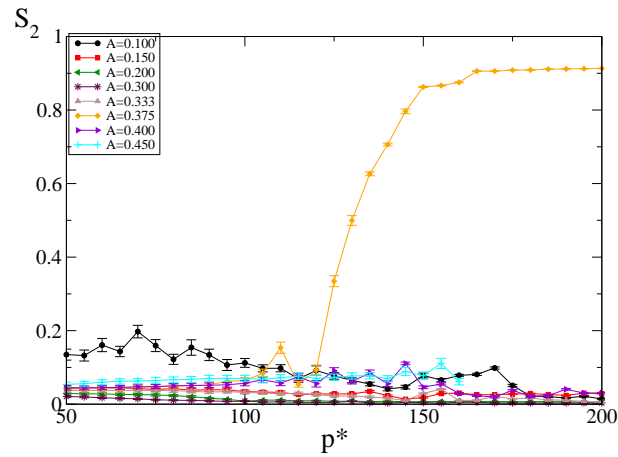


Figura 3.15: Parámetro de orden nemático. Sólo $A = 0.375$ muestra orden orientacional global en una dirección, este comportamiento se debe a una transición hacia el esméctico y se menciona más adelante.

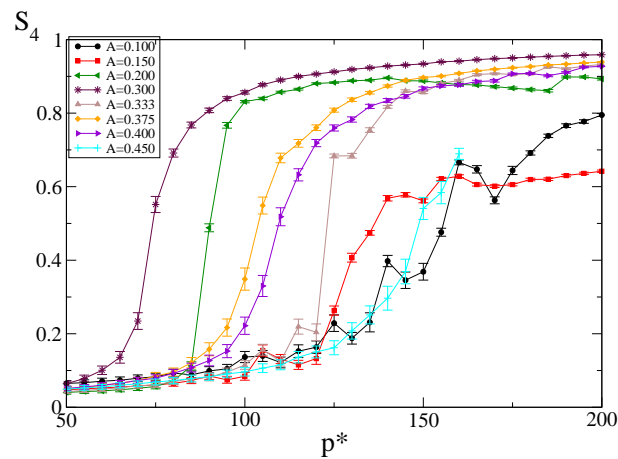


Figura 3.16: Parámetro de orden tetrático. Para casi todos los valores de a existen condiciones termodinámicas para la formación de la mesofase tetrática.

grupo corresponde a los valores $A = 0.10, 0.15, 0.45$ ($\kappa = 8, 4.666, 0.222$). Para estos casos $S_4^{\max} < 0.6$.

Información adicional puede obtenerse de las gráficas $S_4 = S_4(\rho)$ (Fig.3.17), donde puede apreciarse cuáles son los valores de A que permiten una mayor densidad de empaquetamiento; en particular, $A = 0.450$ proporciona la mesofase tetrática de mayor densidad. Este comportamiento, también, puede apreciarse en las ecuaciones de estado $\rho = \rho(p)$ (Fig. 3.18).

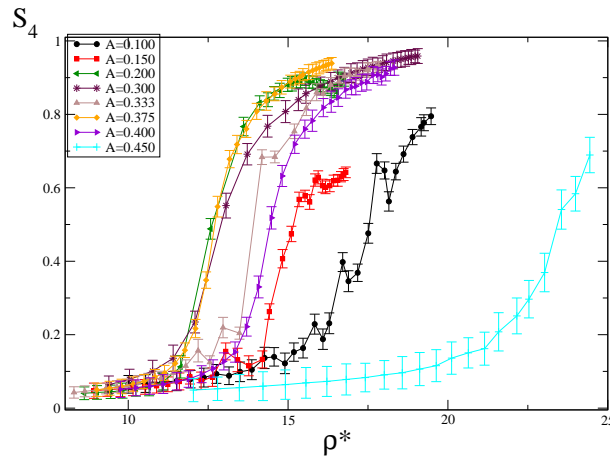


Figura 3.17: Parámetro de orden tetrático como función de la densidad. El orden tetrático se alcanza a diferentes densidades dependiendo de cómo las partículas se ensamblen.

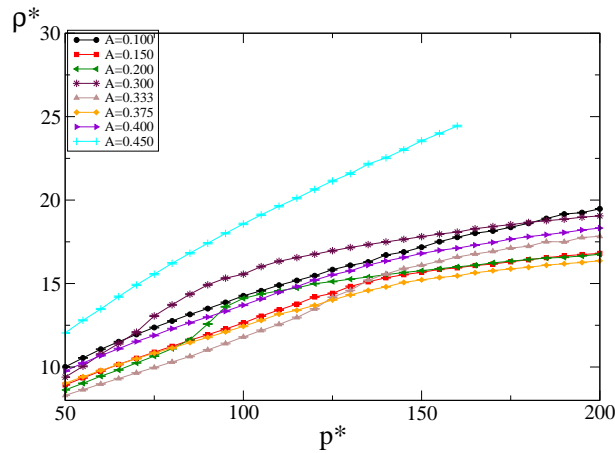


Figura 3.18: Ecuaciones de estado para diferentes valores de A , y $\theta = \pi/2$.

Al analizar las fotografías de las configuraciones (Fig.3.19), pueden observarse tres diferentes maneras en que las partículas se ensamblan para formar estructuras tetráticas, dependiendo del valor del parámetro A .

Las partículas se ensamblan en pequeños grupos con una geometría en particular y que se denominaron "celdas unitarias". Las configuraciones tetráticas encontradas poseen

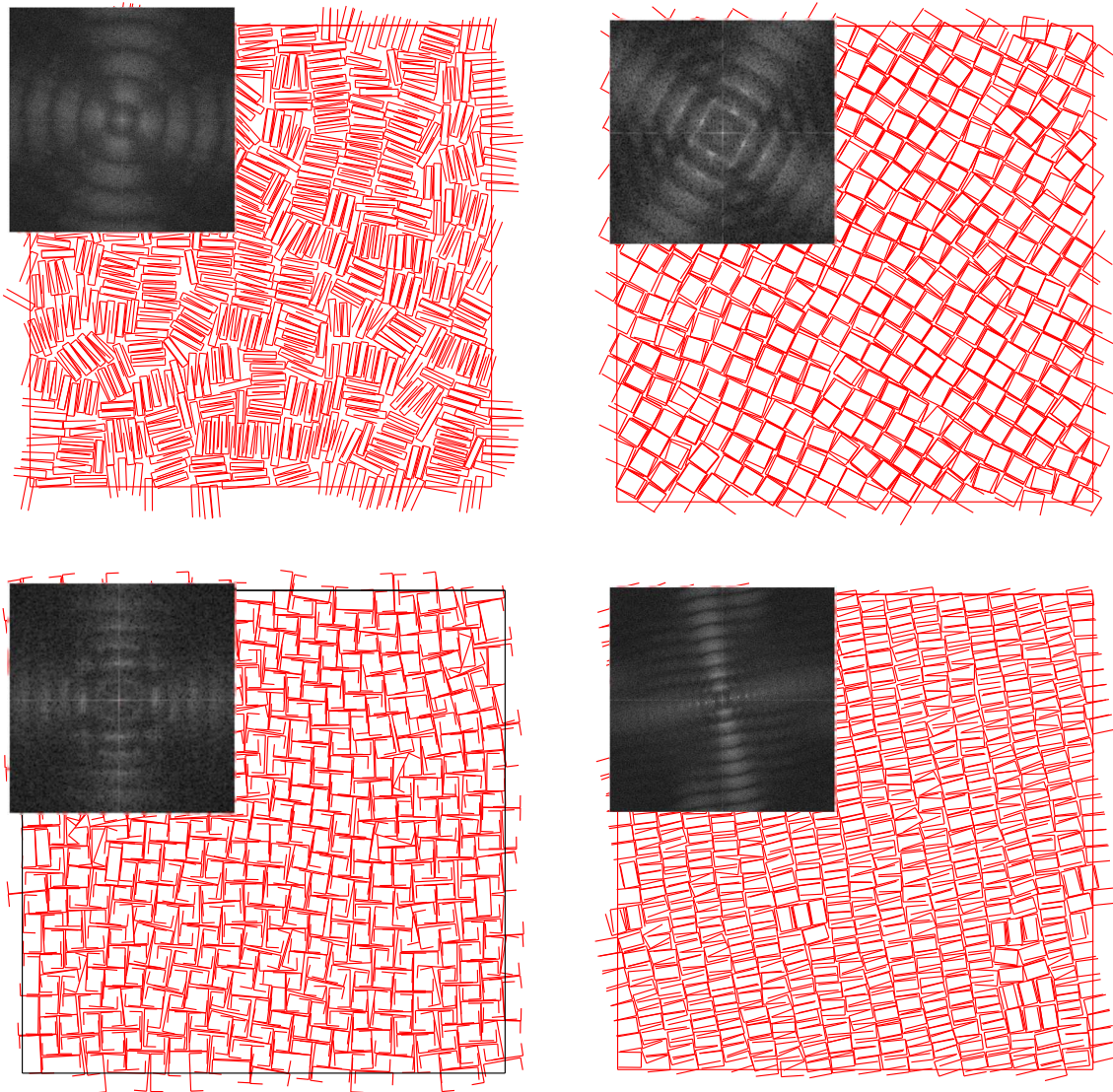


Figura 3.19: Fotografías de configuraciones representativas para: tetrático I, para $A = 0.4$ y $p^* = 160$ (superior-izquierdo); tetrático II, para $a = 0.333$ and $p^* = 200$ (superior derecho); tetrático III, para $A = 0.20$ y $p^* = 200$ (inferior-izquierdo); y esméctico, para $A = 0.375$ y $p^* = 200$ (inferior derecho). En cada caso, se muestra la imagen de la transformada de Fourier.

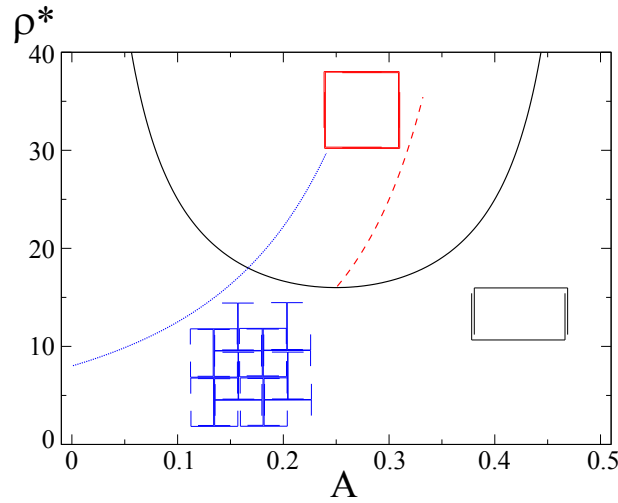


Figura 3.20: Las líneas corresponden al valor máximo de empaquetamiento de acuerdo al tipo de tetrático: tetrático (línea continua), tetrático II (línea cortada) y tetrático III (línea punteada). Junto a cada curva, se esquematiza el tipo de celda unitaria correspondiente.

un tipo dominante de celda unitaria. Hay tres celdas unitarias, formadas, ya sea por dos, cuatro u ocho partículas, y que dan origen a tres tipos de orden tetrático, denotados por I, II y III respectivamente.

El factor de empaquetamiento está dado por $p_f = A_{\text{cel}}\rho/n$, donde A_{cel} es el área de la celda unitaria, ρ es la densidad de empaquetamiento y n es el número de partículas que conforman la celda unitaria, cuando $p_f = 1$ el empaquetamiento es máximo, de modo que la densidad máxima de empaquetamiento está dada por $\rho = n/A_{\text{cel}}$.

Las celdas unitarias están esquematizadas en la Fig. 3.20, donde, también, se muestran las gráficas de las densidades de empaquetamiento máximo como función del parámetro A para de cada una de celdas unitarias.

Como puede apreciarse en la Fig. 3.20, hay valores de A para los cuales se tienen dos posibles valores de la densidad, cada uno relacionado a un tetrático diferente, pero dado que la formación del orden tetrático se ocurre a densidades relativamente altas, la estructura que el sistema adopta es aquella que corresponde al tetrático cuya densidad límite es mayor.

Las imágenes de las transformadas de Fourier (FTI) capturan rasgos de las celdas unitarias. En el primer caso, el tetrático se forma por cúmulos de celdas unitarias, los cuales son de diversos tamaños, lo que se ve reflejado en las bandas difusas presentes en la correspondiente FTI; el segundo caso corresponde a un tetrático donde las celdas unitarias se distribuyen y acoplan de manera más homogénea, de ahí que su FTI capture, de manera más nítida, la estructura geométrica de la celda unitaria; en el tercer tetrático, también se distribuyen las celdas unitarias de manera homogénea, pero debido a que su geometría es la más compleja de las tres, a que la densidad no es suficientemente alta y que las partículas son infinitamente delgadas, hay espacio suficiente para una relativa movilidad de las partículas y, si bien la FTI es algo difusa, captura perfectamente las direcciones preferenciales y la geometría de la celda. Por su parte, la FTI de la configuración esméctica

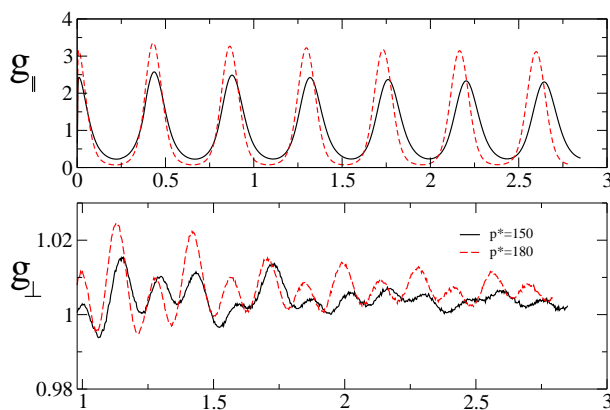


Figura 3.21: Funciones de distribución paralela, $g_{||}$ y perpendicular g_{\perp} para $A = 0.375$, $p^* = 150$ y $p^* = 180$.

captura cómo una de las direcciones, la correspondiente al orden posicional de las placas, tiene un alcance significativamente mayor.

Por otro lado, se tienen dos casos particulares: 1) $a = 0.375$, donde pasa de un comportamiento tetrático a uno esméctico en el cual la función de distribución $g_{\perp}(r)$ muestra estructura, lo que sugiere la posibilidad de una fase cristalina a mayores densidades (Fig. 3.21); 2) cuando $A = 0.25$ y $p^* > 115$, el tiempo de cómputo requerido para alcanzar equilibrio fue mucho mayor que el de los casos anteriores (aprox. 5×10^6 ciclos Monte Carlo), lo que derivó en la dificultad de hacer un buen muestreo a densidades mayores, por lo que sólo se reportan algunos resultados.

El diagrama de mesofases obtenido para $\theta = \pi/2$ se esboza en la Fig. 3.22. Como puede observarse, las transiciones encontradas son: I-N, I-T(I), I-T(II), I-T(III), I-Sm and I-T(I)-Sm.

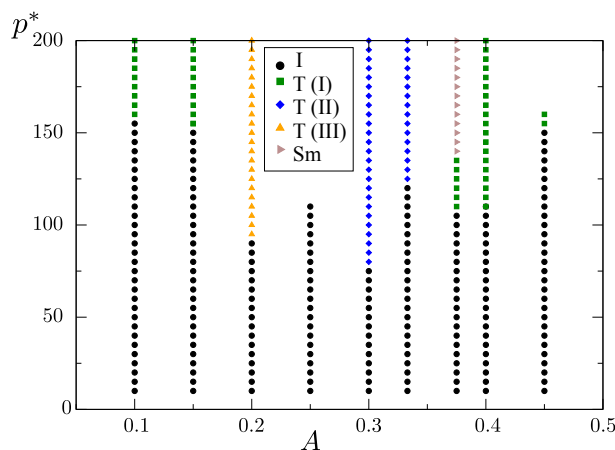


Figura 3.22: Diagrama de mesofases de partículas *cis* para $\theta = \pi/2$.

En la regiones de transición se realizaron simulaciones en el ensamble de Gibbs; estos resultados, junto con las ecuaciones de estado, el cambio de comportamiento en el decaimiento de las funciones de correlación orientacional y el parámetro de orden tetrático

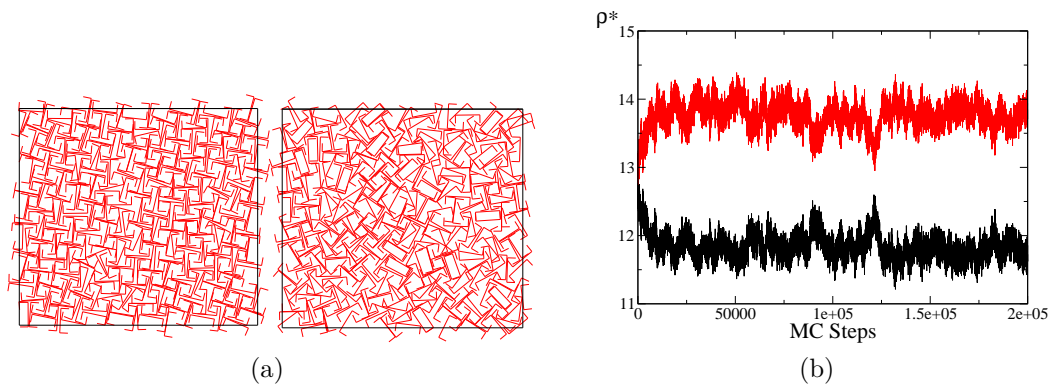


Figura 3.23: Simulaciones de Gibbs para $A = 0.2$. La gráfica en rojo corresponde a la fase tetrática y la negra a la isotrópica.

en cada caso, indican que todas la transición de fase son continuas, salvo el caso de la transición de fase I-T(III) con $A = 0.20$ que es de primer orden. Para este caso, donde puede apreciarse un cambio abrupto en la ecuación de estado (Fig. 3.18), la simulaciones de Gibbs resultaron en una coexistencia entre las fases tetrática (III) y la isotrópica (Fig. 3.23).

3.2.2. Resultados para $\theta = \pi/4$

Para $\theta = \pi/4$ se obtuvieron estructuras nemática, tetrática y esméctica.

Cuando $A = 0.10$, alrededor de $p^* = 25$ la ecuación de estado correspondiente muestra un cambio en su pendiente; además, el parámetro de orden nemático se incrementa considerablemente y el decaimiento de la función de correlación orientacional, $g_2(r)$, pasa de ser exponencial a algebraico. Lo anterior indica una transición de fase isotropa-nemática. El comportamiento de la ecuación de estado no muestra indicios de discontinuidades, lo que sugiere que la transición de fase es continua (Fig.3.24).

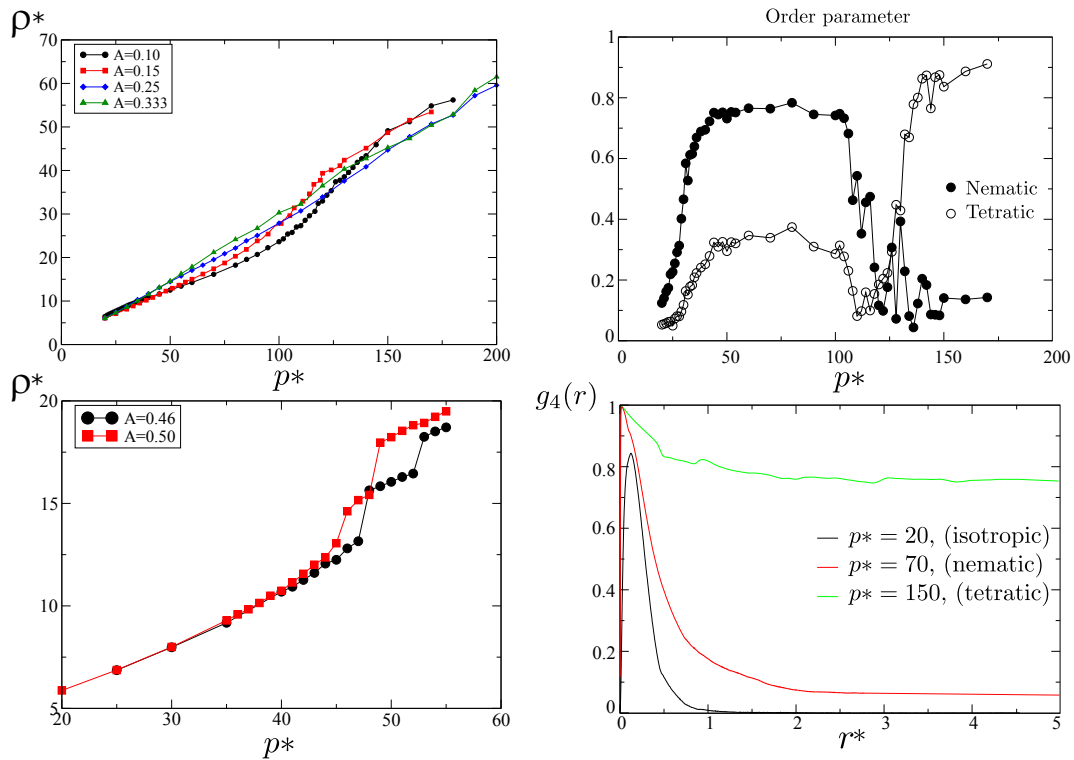


Figura 3.24: Ecuaciones de estado para diferentes valores de A . El parámetro de orden nemático y la función de correlación orientacional corresponden a los valores $a = 0.10$ y $\theta = \pi/4$.

Para este mismo valor de A , es posible apreciar en la ecuación de estado otro cambio en su pendiente alrededor de $p^* = 110$, donde el parámetro de orden nemático comienza a decrecer, el parámetro de orden tetrático es también suficientemente pequeño de manera que en esta región el sistema no muestra correlaciones nemáticas ni tetráticas que sean significantes. Un último cambio de la pendiente de la ecuación de estado ocurre alrededor de $p^* = 125$, este cambio se debe al incremento de las correlaciones tetráticas, lo que se ve reflejado en el crecimiento del parámetro de orden tetrático que, aunado al cambio de comportamiento de la función de correlación orientacional, $g_4(r)$, al pasar de un decaimiento exponencial a uno algebraico, indican la presencia de una transición de fase hacia el tetrático.

La Fig. 3.25 muestra una fotografía del sistema en la región tetrática, la cual, fue obtenida mediante simulaciones *NPT* para $N = 2000$; también, se muestra la imagen de Fourier correspondiente, donde puede apreciarse que la configuración posee dos direcciones preferenciales.

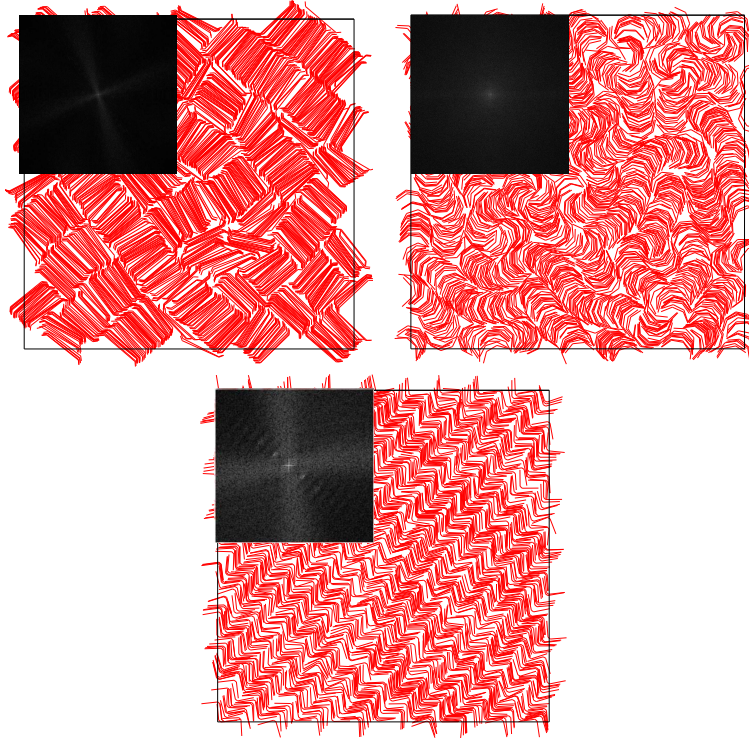


Figura 3.25: Configuración tetrática para $A = 1$, $p^* = 150$ y $\theta = \pi/4$ (superior-derecha). Configuración para $A = 0.333$, $p^* = 80$ y $\theta = \pi/4$, donde a pesar de la presencia de patrones curvos, la imagen de Fourier indica un comportamiento isótropo (superior-izquierda). Configuración esméctica para $A = 0.46$, $p^* = 80$ y $\theta = \pi/4$. En los casos mostrados $N = 2000$ partículas.

Para este ángulo, el comportamiento tetrático es diferente a los encontrados para el caso $\theta = \pi/2$, pues este se encuentra formado por cúmulos de partículas con correlaciones esmécticas y no hay formación de celdas unitarias; de ahí que la FTI sólo capture las dos direcciones preferenciales.

La Fig. 3.26 muestra la configuración tetrática obtenida con simulaciones Gran Canónico equilibradas en $\langle N \rangle = 3972$ y $\langle \rho^* \rangle = 44.618$. Por otro lado, los resultados NPT para $N = 500, 1000$ y 2000 partículas, dan prácticamente los mismos resultados tanto para expansiones como compresiones, no hay indicios de histéresis a la escala estudiada y las transiciones de fase isotropa-nemática, isotropa-tetrática y nemática-tetrática parecen ser continuas (Fig. 3.27).

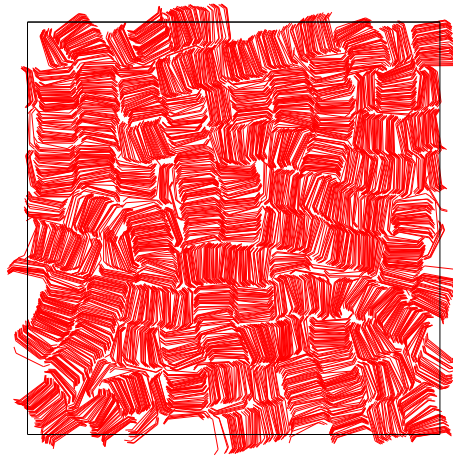


Figura 3.26: Configuración en fase tetrática para $A = 0.5$ y $\theta = \pi/8$, con $\langle \rho^* \rangle = 44.618$ y $\langle N \rangle = 3972$.

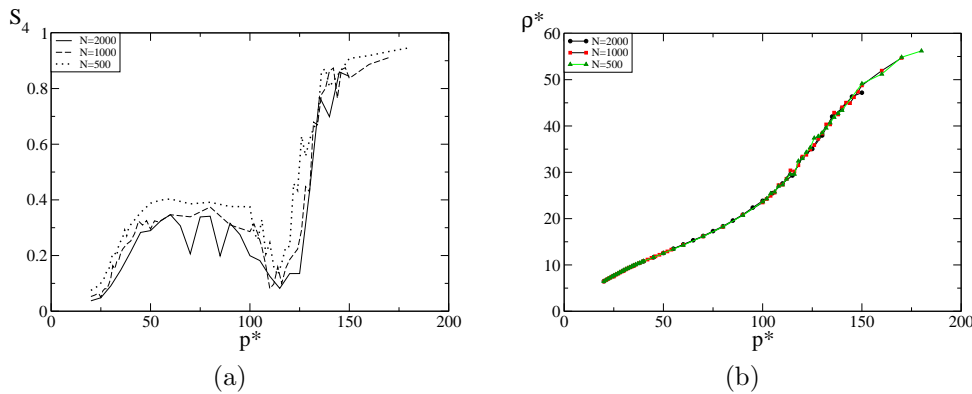


Figura 3.27: a) Parámetro de orden tetrático y b) ecuación de estado, para diferentes tamaños del sistema, $A = 0.15$ y $\theta = \pi/4$. El valor $N = 2000$ corresponde a un proceso de expansión y los otros dos a un proceso de compresión.

Al incrementarse el segmento A , las regiones nemática y tetrática se desestabilizan. En el rango $0,20 < A < 0,333$ (Fig. 3.28) domina una estructura globalmente isotropa

que, a densidades mayores, contiene fuertes correlaciones de corto alcance (Fig.3.25). A este respecto, es posible hacer dos distinciones: 1) un comportamiento isotrópico a bajas presiones ($p^* < 50$) sin correlaciones de ningún tipo, y 2) un comportamiento isotrópico a altas presiones, caracterizado por la presencia de correlaciones de corto alcance que ocasionan una estructura global parecida al nemático curvo encontrado en el caso de partículas *Hockey Stick*.

Es interesante observar que el comportamiento isotrópico para $p^* > 50$, es lo que domina el diagrama de fases. Al igual que las partículas *Hockey Stick*, la geometría de las partículas *cis*, pueden favorecer la presencia de defectos *bend*. De manera que es necesario determinar cuantitativamente los valores de A y θ , donde el sistema desarrolla estructuras curvas. La dificultad para establecer cuándo el sistema comienza a presentar correlaciones debidas a defectos tipo *bend*, se debe a la falta de un parámetro de orden apropiado que permita identificar la transición de fase. Por el momento, la región curva o isotrópica de alta densidad se diferencia de la isotrópica de baja densidad en el comportamiento de la función de correlación orientacional a corto alcance.

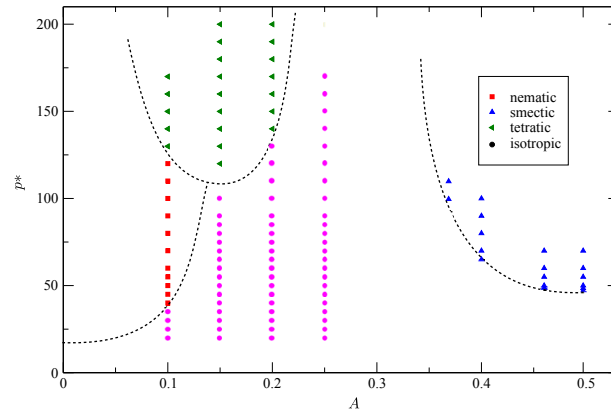


Figura 3.28: Diagrama de mesofases para partículas *cis* con $\theta = \pi/4$.

Para valores de A suficientemente grandes, el sistema presenta la transición de fase I-Sm. El orden esméctico es antiferroeléctrico y en el límite de partículas *banana*, los resultados coinciden con los reportados para las partículas *Hockey Stick*.

El artículo enviado con los resultados de esta parte de la investigación es el siguiente:

J. A. Martínez-González, J. C. Armas-Pérez and J. Quintana-H, *Phase Behavior of Bow-Shaped Hard Particles in Two Dimensions*, *Journal of Statistical Physics*. Aceptado para su publicación el 21 de septiembre de 2012. DOI:10.1007/s10955-012-0606-7.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

Para los dos modelos estudiados, pudo determinarse mediante simulaciones Monte Carlo, el tipo de mesofases que cada modelo puede presentar junto con las condiciones termodinámicas para que estas ocurrieran.

En cuanto a las partículas *Hockey Stick*, se encontraron las transiciones de fase isotropa-nemática, nemática-curva, isotropa-curva e isotropa-esméctica. Los resultados sugieren que todas ellas son de orden continuo salvo la isotropa-esméctica que parece ser de primer orden.

El nivel de teoría de Onsager desarrollado predijo satisfactoriamente las densidades de transición isotropa-nemática. Por otra parte, aunque se desarrolló la teoría para la transición nemática-esméctica antiferroeléctrica, ésta no se obtuvo mediante simulaciones, en su lugar se encontró la transición isotropa-esméctica antiferroeléctrica; sin embargo, el comportamiento cualitativo de $p^*(a)$ en ambas transiciones hacia el esméctico, concuerdan de manera satisfactoria y proporcionan diagramas de mesofases semejantes. A este respecto, es de esperarse que un desarrollo de la teoría para la transición isotropa-esméctica de mejores resultados.

Cabe destacar que aún cuando la teoría de Onsager no ha sido desarrollada para el estudio de nemáticos curvos, esta resulta de gran utilidad para estimar las energías libres de los estados base posibles, lo que permite identificar el tipo de configuraciones que resultan energética y entrópicamente más favorables. Se encontró que el análisis anterior es consistente con lo predicho por la teoría elástica de Frank para nemáticos curvos; además, el comportamiento observado en la función de correlación orientacional, g_2 , cuando la transición de fase resultó isotropa-nemática, coincidió con lo predicho por la teoría elástica de Frank para nemáticos bidimensionales en el límite de constantes iguales, de donde se concluye que los nemáticos observados poseen cuasi-largo alcance.

Respecto a las partículas *cis*, se encontraron diferentes transiciones de fase en función del ángulo entre segmentos θ . Para $\theta = \pi/2$ se hallaron las transiciones isotropa-tetrática y tetrática-esméctica; aunque es de esperarse, que valores suficientemente pequeños del parámetro a hagan posible la presencia de la fase nemática en el diagrama de mesofases. Para $\theta = \pi/4$ se encontraron las transiciones isotropa-nemática, nemática-tetrática e isotropa-esméctica.

En el caso $\theta = \pi/2$ se identificaron tres tipos de tetráticos, cada uno formado por

réplicas del mismo tipo de cúmulo de partículas y que se identificaron como celdas unitarias. En cuanto si $\theta = \pi/4$, el orden tetrático se debe a cúmulos de partículas paralelas ordenados en dos direcciones preferenciales.

Es importante enfatizar que las partículas *cis* son las primeras en su tipo (infinitamente duras y delgadas), en formar estructuras tetráticas. Hasta ahora, la formación de fases tetráticas sólo se había observado en partículas con área definida, como cuadrados y rectángulos [33, 38, 39, 40] y experimentalmente en fluidos granulares [41]. De hecho, hay quienes sugieren que la simetría de una fase está ligada a la simetría de las partículas que la forman; así, por ejemplo, el orden tetrático es posible en partículas con simetría C_2 , como los cuadrados [33]. Los resultados aquí reportados abren la puerta hacia un estudio de la formación de este tipo de estructuras a un nivel más elemental.

Por último, tanto las partículas *Hockey Stick*, cuando $a \sim b$, como las partículas *cis*, poseen una geometría arqueada que favorece significativamente la formación de defectos tipo *bend* para algunos valores de θ ; lo que puede observarse de las gráficas del cambio de energía libre para defectos *bend* y *splay*. En el caso de las partículas *cis*, el comportamiento curvo domina la región central del diagrama de fases cuando $\theta = \pi/4$, lo que requiere de un análisis como el realizado para las partículas *Hockey Stick* que permita conocer si este tipo de comportamiento se amplifica a valores menores de θ .

Bibliografia

- [1] H. Lin, M. Khan, T. Giao. *Dynamic Liquid Crystal Hot Spot Examination of Functional Failures on Production Testers*. Proceedings from the 20th International Symposium for Testing and Failure Analysis, p. 81 (1994).
- [2] Somakanthan Somalingam et. al. *Effective Spherical Aberration Compensation by Use of a Nematic Liquid-Crystal Device*. Applied Optics, Vol. 43, Issue 13, pp. 2722-2729 (2004).
- [3] Pool and Spa News, (May 19, 1985), p. 164.
- [4] West J Med. 122(5), 367–370 (1975).
- [5] M. Hasegawa et. al. *SU FF I-50: Development of a 15MsP Super High Resolution Medical Liquid Crystal Display for the Digital Mammography*. Med. Phys. 36, 2446 (2009).
- [6] N. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe. Materials Chemistry Communications **6**, 1231 (1996).
- [7] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N.A. Clark, E. Korblova and D.W. Walba. Science **278** 5345 (1997).
- [8] H. Takezoe and Y. Takanishi Japanese J. of Applied Physics **45**, 597 (2006).
- [9] Y. Shimbo, Y. Takanishi, K. I. Sihakawa, E. Gorecki, D. Pocietchai, J. Mieczkowski, K. Gomolai and H. Takezoe. Japanese J. of App. Physics **45** (2006) L282.
- [10] P. Sathyanarayana, B.K. Sadashivab and S. Dhara. Soft Matt. **7** (2011) 8556.
- [11] T.C. Lubensky, L. Radzihovsky. Phys. Rev. E **66** (2002) 031704.
- [12] F. Bisi, R. Rosso, and E.G. Virga. Phys. Rev. E **78** (2008) 011705.
- [13] R. Memmer. Liq. Cryst. **29** (2001) 483.
- [14] A. Jakli, D. Kruerke, G.G. Nair. Phys. Rev. E **67** 051702 (2003).
- [15] Derek A. Triplett et. al. *Assembly of Gold Nanowires by Sedimentation from Suspension: Experiments and Simulation*. J. Phys. Chem. C, 114, 7346-7355 (2010).

- [16] L. Onsager. *The effects of shape on the interaction of colloidal particles*. Ann. N.Y. Acad. Sci. 51: 627 (1949).
- [17] B. Widom. *Intermolecular Forces and the Nature of Liquid State*. Science, Vol. 157, No. 3787 (1967).
- [18] Daan Frenkel and R. Eppenga. *Evidence for algebraic orientational order in a two-dimensional hard-core nematic*. Phys. Rev. A, Vol. 31, No. 3, 1776-1787 (1984).
- [19] Jian-Ru Gong and Li-Jun Wan. *Two Dimensional Assemblies of Banana-Shaped Liquid Crystal Molecules on HPOG Surface*. J. Phys. Chem. B, Vol. 109, 18733-18740 (2005).
- [20] Raúl A. Perusquía, Jorge Peón and Jacqueline Quintana. *Two-dimensional model for mixtures of enantiomers, bent hard needles: A Monte Carlo simulation*. Physica A, 345, 130-142 (2005).
- [21] Jorge Peón et. al. *Two-dimensional chiral model for liquid crystals, bent hard needles: A Monte Carlo simulation*. J. Chem. Phys., 125, 104908 (2006).
- [22] J. Adrián Martínez G. *Estudio de la transición de fase isotropa-nemática en un modelo molecular bidimensional: La Teoría de Onsager y el Método de Monte Carlo*. Tesis de Maestría. Instituto de Física, UNAM (2009).
- [23] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations*. Harcourt Academic Press (1996).
- [24] Broto Tjipto, et. al. *The Onsager theory of the isotropic-nematic liquid crystal transition: Incorporation of the higher virial coefficients*. J. Chem. Phys., Vol. 93, 4254 (1990).
- [25] Fulvio Bisi, et. al. *Polar steric interactions for V-shaped molecules*. Phys. Rev. E. Vol. 78, 011705 (2008).
- [26] José A. Cuesta, Carlos F. Tejero and Marc Baus. *Isotropic-nematic transition of D-dimensional hard convex bodies within the effective-liquid-approach*. Phys. Rev. A, Vol. 45, No. 10 (1992).
- [27] Szabolcs Varga, et. al. *Nematic and smectic ordering in a system of two-dimensional hard zigzag particles*. J. Chem. Phys., 131, 184901 (2009).
- [28] Kibum Kim, Katherine E. Plass, and Adam J. Matzger. J. Am. Chem. Soc., **127** 4879-4887 (2005).
- [29] F. C. Frank. Discuss. Faraday Soc. 25,19 (1958).
- [30] Pleiner H. and Brand H. R., Europhys. Lett., 9, 243 (1989).

- [31] J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless *Orderin, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*. J. Phys. C **6** 1181 (1973).
- [32] J.C. Armas-Pérez, and J. Quintana-H, Phys. Rev. E **83**, 051709 (2011).
- [33] K.W. Wojciechowski and D. Frenkel, Computational Methods in Science and Technology **10**, 235 (2004).
- [34] J.A. Martínez-Gonzalez, S. Varga, P. Gurin and J. Quintana-H., Europhysics Letters **97**, 26004 (2012).
- [35] A. Z. Panagiotopoulos, Mol. Phys. **61**, 813 (1987).
- [36] Chrzanowska, A. *On the Application of the Onsager DFT Theory to Two-Dimensional System of Hard Needles*. Acta Physica Polonica B **36**, 3163-3178 (2005).
- [37] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).
- [38] A. Donev, J. Burton, F. H. Stillinger, and S. Torquato Phys. Rev E **73**, 054109 (2009).
- [39] M. Kiemes, P. Benetatos, and A. Zippeliu, Phys. Rev. E **83**, 021905 (2011).
- [40] K. Zhao, C. Harrison, D. Huse, W.B. Russel, and P.M. Chaikin, Phys. Rev. E **76**, 040401 (2007).
- [41] V. Narayan, N. Menon and S. Ramaswamy, J. Stat. Mech. P01005 (2006).