



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**LA TRANSICIÓN NEMÁTICO – ISOTRÓPICO PARA UN MODELO
MOLECULAR CON ESTRUCTURA GEOMÉTRICA TIPO CIS.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

JOSÉ RODRIGO ALEJANDRO MARTÍNEZ DÍAZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS

VOCAL: Profesor: BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES

SECRETARIO: Profesor: JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

1er. SUPLENTE: Profesor: JOSE ABRAHAM ORTINEZ ALVAREZ

2° SUPLENTE: Profesor: RODRIGO CHAVEZ CALVILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

SUSTENTANTE: JOSÉ RODRIGO ALEJANDRO MARTÍNEZ DÍAZ

Índice de Contenido.

1. Introducción.....	(1)
1.1. Mesofase y Cristales Líquidos.....	(2)
1.2. Clasificación de Cristales Líquidos.....	(6)
1.3. Parámetro de Orden Nemático.....	(13)
2. Simulación Molecular.....	(16)
2.1. Simulación Monte Carlo y Termodinámica Estadística.....	(16)
2.2. Monte Carlo – Metropolis.....	(20)
2.3. Condiciones de Frontera Periódica.....	(22)
2.4. Criterio de Equilibrio.....	(23)
3. Modelo Tipo cis y Metodología.....	(24)
3.1. Antecedentes.....	(24)
3.2. Isomería cis – trans.....	(26)
3.3. Descripción del Modelo Estudiado en este Trabajo.....	(28)
3.4. Otras Consideraciones del Modelo Tipo cis.....	(30)
3.5. Metodología.....	(34)
4. Resultados y Discusión.....	(39)
4.1. Análisis de la Configuración Molecular Global.....	(52)
5. Conclusiones.....	(59)
Anexo. Algunos Aspectos de la Química de las Moléculas Consideradas....	(60)
Bibliografía.....	(62)

Índice de Figuras, Graficas y Tablas.

Índice de Figuras.

- Ilustración 1.1. Escarabajo *plusiotis woodi* visto bajo un polarizador de luz circular izquierdo y derecho, respectivamente..... (3)
- Ilustración 1.2. (a) Molécula calamítica con dos fenilos. (b) Molécula discótica compuesta por fenilos y acetilenos ($X = \text{fenil}$, base de Schiff, $R = \text{alquil}$, CN o NO_2)..... (4)
- Ilustración 1.3. (a) Mesógeno tipo banana 8-OPIMB (1,3-fenilen bis[4-(4-octiloxifeniliminometil)benzoato]) donde $R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$. (b) Modelo sanidico..... (5)
- Ilustración 1.4. Calamíticas y discóticas orientadas en la dirección del director \hat{u} (6)
- Ilustración 1.5. (a) Diagrama de la mesofase colestérica, donde en cada plano girado se representa un nemático. (b) Benzoato de colesterol..... (7,8)
- Ilustración 1.6. De izquierda a derecha, esméctico A (SmA), esméctico C (SmC) y esméctico C* (SmC*)..... (9)
- Ilustración 1.7. Distintos tipos de arreglo de la fase columnar: (a) vertical (b) hexagonal visto desde arriba, (c) y (d) vertical rectangular visto desde un extremo, (e) inclinada y (f) nemática..... (10)
- Ilustración 1.8. Fase azul BP I presentando un empaquetamiento cubico centrado en las caras (izquierda) y BPII con un empaquetamiento cubico (derecha)..... (11)
- Ilustración 1.9. Algunos tipos de disclinaciones presentes en cristales líquidos. (11)
- Ilustración 1.10. Textura de Schlieren para una mesofase nemática sobre glicerina..... (12)
- Ilustración 1.11. Orientación relativa de un calamítico respecto al director en el eje Z..... (14)

Ilustración 1.12. Orientación promedio de las moléculas respecto a un plano de referencia cuando $S = 1$ y $S = -1/2$	(15)
Ilustración 2.1. Mapa del lago de Xochimilco y alrededores en 1970.....	(19)
Ilustración 2.2. Esquema que representa las condiciones de frontera periódica (cajas con una letra) y la convención de la mínima imagen (caja punteada)....	(23)
Ilustración 3.1. Esquema que representa el volumen excluido para una molécula.....	(25)
Ilustración 3.2. Imagen de la configuración final obtenida en una simulación (izquierda) e imagen de la proyección de los puntos de los centros de masa para la misma configuración (derecha).....	(26)
Ilustración 3.3. Isómeros cis - trans del azobenceno, interconversión lograda mediante inducción fotónica.....	(27)
Ilustración 3.4. Esquema simplificado de los isómeros cis (izquierda) y trans (derecha) respecto del eje que define el cuerpo principal de la molécula.....	(28)
Ilustración 3.5. Esquema del modelo tipo cis.....	(28)
Ilustración 3.6. Proceso de simplificación gráfica para una molécula de undecano.....	(31)
Ilustración 3.7. Representaciones simplificadas para una molécula tipo banana.....	(32)
Ilustración 3.8. Representación simplificada para los isómeros cis y trans de una molécula tipo banana.....	(33)
Ilustración 3.9. Diagrama que indica la proyección de los segmentos que conforman el modelo tipo cis para obtener la relación L/D.....	(34)
Ilustración 3.10. Diagrama de flujo seguido durante la simulación.....	(37)

Ilustración 3.11. Ejemplo de una gráfica de parámetro de orden vs pasos Monte Carlo (S vs PMC)..... (37)

Ilustración 4.1. Imágenes de las configuraciones obtenidas para $\Delta=0.1$. (a) Imagen de la configuración inicial ANG 0.0625 rad a $P=10$, fase isotrópica. (b) Imagen de la configuración final ANG 0.0625 rad, $P=90$, fase nemática. (c) Imagen de la configuración inicial de ANG 0.5 rad, fase isotrópica. (d) Configuración final de ANG 0.5 rad, $P=90$, fase isotrópica..... (41, 42, 43)

Ilustración 4.2. Configuración inicial (a) y configuración final (b) para ángulo 0.1125 rad ($\sim 20^\circ$)..... (46)

Ilustración 4.3. Imagen de la configuración final para ANG 0.25 rad, $\Delta=0.2$ (a) y ANG 0.25 rad (b), $\Delta=0.15$ (52, 53)

Ilustración 4.4. Imagen de la proyección de los centros de masa para ANG 0.25 rad, $\Delta=0.2$ (a) y ANG 0.25 rad (b), $\Delta=0.15$ (53, 54)

Ilustración 4.5. Imagen de la configuración final (a) y proyección de los centros de masa (b) para $\Delta=0.1$, ANG 0.125 rad..... (54, 55)

Ilustración 4.6. Configuración final para el modelo tipo cis (a) y el modelo tipo zigzag (b) cuando $P=60$. Proyección de los puntos de los centros de masa de la configuración final cuando $P=60$ para el modelo tipo cis (c) y el tipo zigzag (d)..... (57)

Ilustración 4.7. Configuración final (a) y proyección de los puntos de los centros de masa para el modelo tipo cis cuando $P = 90$ (58)

Índice de Gráficas.

Gráfica 4.1.1. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.1$ (40)

Gráfica 4.1.2. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta=0.1$ (44)

Gráfica 4.1.3. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta=0.15$ (47)

Gráfica 4.1.4. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta=0.15$ (48)

Gráfica 4.1.5. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta=0.2$ (50)

Gráfica 4.1.6. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta=0.2$ (51)

Índice de Tablas.

Tabla 3.3.1. Valores de Δ y ángulo para las diferentes configuraciones moleculares usadas..... (29)

Tabla 3.5.1. Valores de L/A para el modelo tipo zigzag..... (34)

Tabla 3.5.2. L/D para el modelo tipo cis, para tres conformaciones distintas cuando se varia el ángulo..... (36)

Tabla 4.1. Valores de P , S y densidad para $\Delta = 0.1$ (39)

Tabla 4.2. Valores de P , S y densidad para $\Delta = 0.15$ (45)

Tabla 4.3. Valores de P , S y densidad para $\Delta = 0.2$ (49)

Tabla 4.4. Resumen de fases obtenidas del modelo tipo cis y zigzag para ángulo 0.5 rad, 90° y $\Delta = 0.2$ (56)

Dedicatoria.

A mi madre, mi familia, mis amigos, así como todas aquellas personas que me han inspirado, apoyado y alentado para seguir adelante.

Agradecimientos.

A la UNAM, la Facultad de Química y el Instituto de Química por darme la oportunidad de formarme en sus aulas y laboratorios.

A mi asesora, por permitirme llevar a cabo mi estancia de investigación y guiarme durante el transcurso de este trabajo.

Objetivo General.

1. Estudiar desde el punto de vista teórico y de la simulación molecular, el comportamiento colectivo de moléculas con una disposición geométrica similar a la de un isómero tipo cis (en forma de C), así como las condiciones para que se presente la transición de fase nemático – isotrópico en 2D para cristales líquidos considerando un cambio en la presión del sistema.

Objetivos Particulares.

1. Evaluar el papel de la anisotropía molecular en la transición de fase nemático - isotrópico, a través de la relación largo sobre ancho (L/D) para el modelo tipo cis.
2. Comparar los resultados obtenidos para el modelo tipo cis, con los del modelo tipo zigzag (en forma de Z), para evaluar cuál disposición geométrica favorece la aparición de orden de orientación.

La Transición Nemático – Isotrópico para un Modelo Molecular con Estructura Geométrica tipo cis.

1. Introducción.

El desarrollo de la tecnología computacional en la década de los 50's marcó un gran avance; no sólo en cuanto a la forma en la que procesamos datos o nos comunicamos hoy en día, sino también, en una nueva capacidad para poder estudiar fenómenos que hasta antes del desarrollo de las computadoras creadas durante el siglo pasado, eran prácticamente imposibles de resolver a mano. El estudio de transiciones de fase representa un reto; debido a que es necesario considerar tanto la información microscópica de las moléculas que componen el sistema (posición, orientación), como las variables termodinámicas (temperatura, presión) del mismo. Dependiendo de las condiciones a las que se encuentre expuesta la materia, comúnmente se le puede encontrar en fase sólido, líquido o gas. Cada fase existe en diferentes regiones del espacio termodinámico; presentando una distribución molecular específica en las mismas.

Con el fin de estudiar desde el punto de vista teórico las propiedades de estas fases, se proponen modelos simplificados que ayuden a describir el comportamiento colectivo de las moléculas. Por ejemplo, en el caso del modelo del gas ideal, se consideran a las moléculas como partículas puntuales, es decir, puntos en el espacio sin volumen; lo suficientemente alejadas entre sí para considerar que no hay interacción entre ellas. En este trabajo se utiliza un modelo que considera la geometría de los compuestos cis de una manera sobre simplificada; ya que el mismo se encuentra compuesto por tres líneas. A pesar del grado de simplificación, el modelo es útil para estudiar el comportamiento colectivo de tales partículas. Para lograr esto, se llevan a cabo simulaciones utilizando el método Monte Carlo en el ensamble Isobárico – Isotérmico. La teoría utilizada como punto de partida para llevar a cabo la simulación, se basa en lo propuesto por Onsager para describir la transición de fase nemático isotrópico en cristales líquidos; siendo objeto de interés frecuente en la termodinámica estadística.

1.1. Mesofase y Cristales Líquidos.

En el año de 1880 el botánico austriaco Friedrich Reinitzer, descubre durante sus investigaciones, que uno de los compuestos con los que se encontraba trabajando, el benzoato de colesterol, aparentemente presentaba dos puntos de fusión distintos. En estos puntos el compuesto pasaba de sólido a formar un líquido turbio a 148°C y finalmente volverse transparente a 178 °C; presentando zonas de color azul y violeta cerca de cada punto respectivamente. Además dicho proceso era reversible. En 1900 Reinitzer manda parte del compuesto al físico y cristalógrafo Otto Lehman. Este último tras montar la muestra en un microscopio modificado de luz polarizada, encuentra que el compuesto exhibía un tipo de orden similar al presente en un sólido cristalino, es decir, las moléculas presentaban cierto grado de orden de orientación y posición cuando se encontraban en fase líquida. A este tipo de compuesto lo denominó **cristal líquido** [18, 33]. La fase intermedia entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico, como la que exhiben los compuestos de cristal líquido, se denomina **mesofase** [9].

Se pueden encontrar mesofases en una variedad de compuestos químicos como son: ácidos carboxílicos (ácido 4-n-dodeciloibenzóico) [4], fosfolípidos (fosfatidiletanolaminas) [6] e inclusive compuestos de coordinación (en cuyo caso se denominan compuestos mesógenos **metalotrópicos**) [30]. También se encuentran mesofases en sistemas biológicos; como es el caso del escarabajo *plusiotis woodi*, que presenta en su caparazón capas de quitina formando una mesofase de tipo helicoidal denominada colestérica [3].

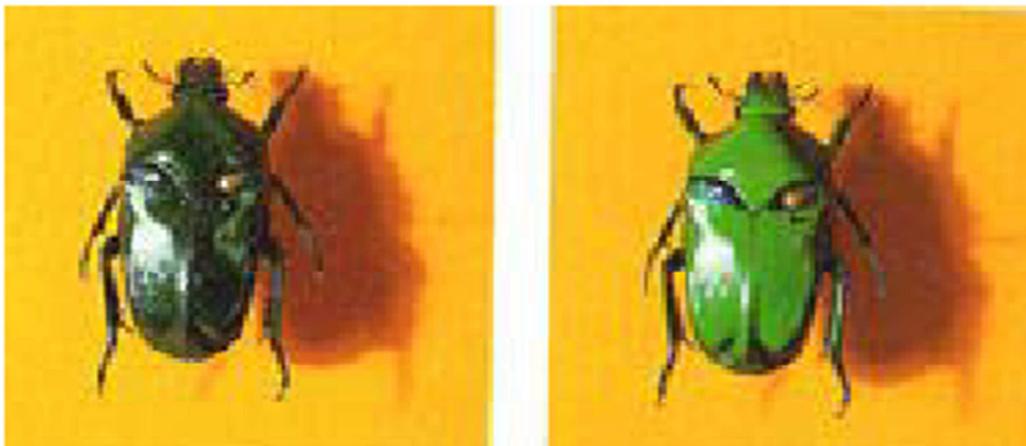
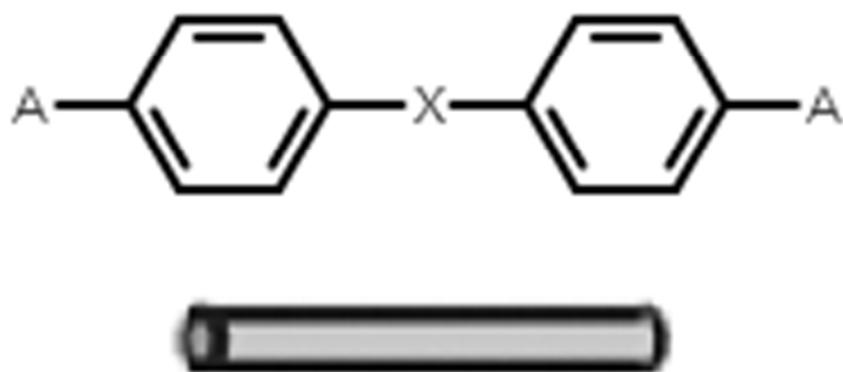


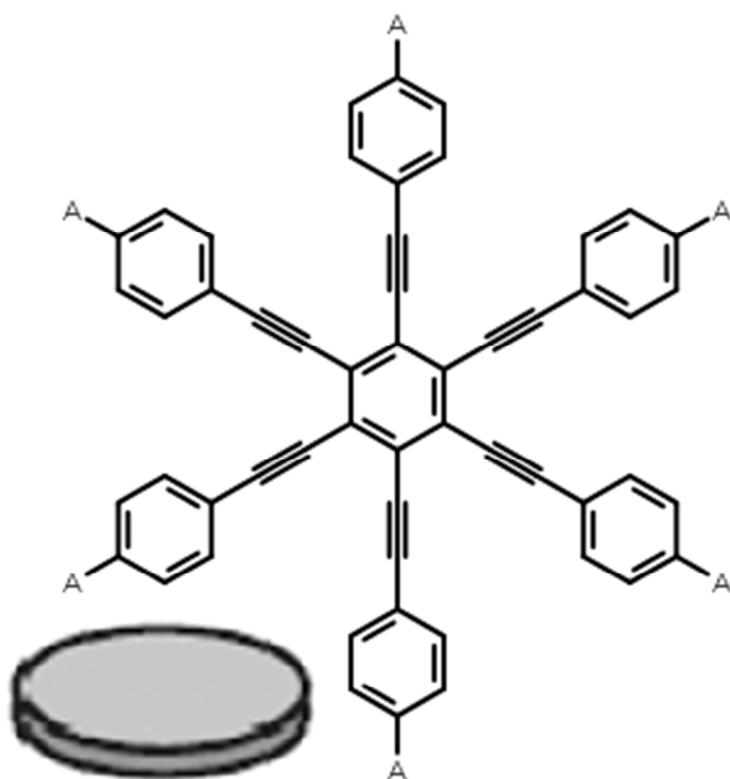
Ilustración 1.1. Escarabajo *plusiotis woodi* visto bajo un polarizador de luz circular izquierdo y derecho respectivamente. *nota: el cambio de coloración en el caparazón se debe a la naturaleza quiral de la molécula de quitina.

Los compuestos que forman un cristal líquido se denominan **mesógenos** [9]. Por lo general están constituidos por segmentos cuya forma es plana y rígida; por lo que es común encontrar anillos aromáticos, así como dobles o triples enlaces en su composición; mientras que los grupos unidos a los extremos de la sección rígida de la molécula, usualmente son cadenas alquílicas de más de 4 carbonos [23, 32]. Sin embargo, la característica más importante que presenta un mesógeno es su forma anisotrópica [17]. La anisotropía se define como, la característica que presenta un compuesto, en la cual alguna propiedad como la conductividad o el magnetismo, toma diferentes valores dependiendo de la dirección en la que se realiza la medición [10]. En un mesógeno se refiere a moléculas de forma oblonga; por ejemplo pueden ser más largas que anchas.

Los dos modelos más utilizados para describir a los componentes de un cristal líquido son: el **calamítico** o en forma de vara y el **discótico** o en forma de disco.



(a)



(b)

Ilustración 1.2. (a) Molécula calamítica con dos fenilos donde X = fenil, base de Schiff. (b) Molécula discótica compuesta por fenilos y acetilenos. En ambos casos A = alquil, CN o NO₂.

También suelen utilizarse modelos que toman en cuenta otras geometrías, como el tipo **banana** (trisegmentado); también llamado **bendcore** (bisegmentado) y el tipo **sanídico** [11, 26, 42].

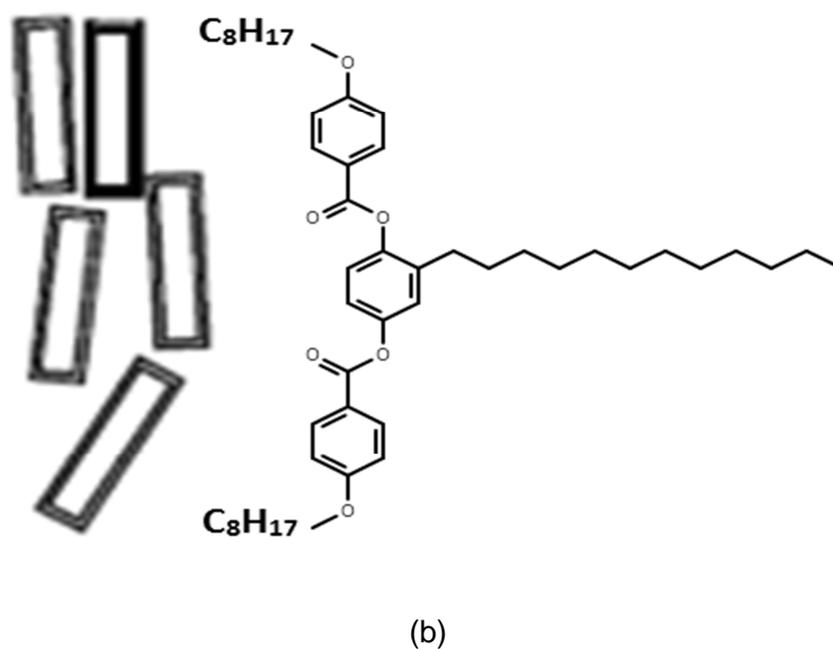
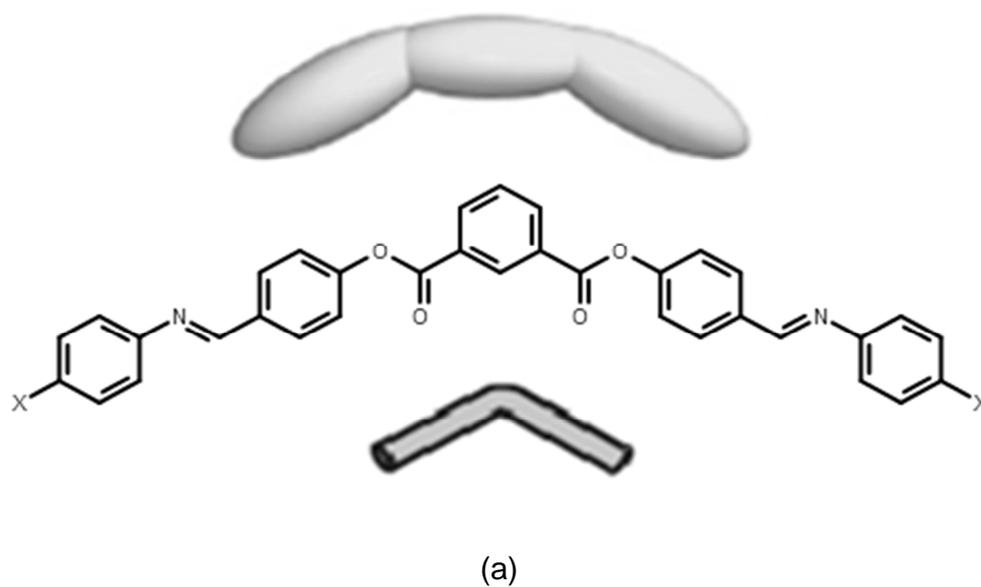


Ilustración 1.3. (a) Mesógeno tipo banana 8-OPIMB (1,3-fenilen bis[4-(4-octiloxifeniliminometil)benzoato]) donde $X = OC_8H_{17}$. Modelo banana (superior) y bendcore (inferior). (b) Modelo sanídico y molécula ejemplo.

1.2. Clasificación de Cristales Líquidos.

Los cristales líquidos se dividen principalmente en dos tipos: **termotrópicos** y **liotrópicos**. En el caso termotrópico, el orden y por tanto el tipo de fase que exhiben las moléculas, depende de un cambio en la temperatura del sistema, como ocurre en el caso del p-azoxianisol o PAA [17]. En el segundo caso, la transición de fase depende principalmente de un cambio en la concentración (por tanto de la densidad) de los componentes que forman la mezcla de cristal líquido; además es condición necesaria que el compuesto se encuentre disuelto para formar la fase. Los sistemas liotrópicos se encuentran generalmente en sustancias de tipo anfifílico; como ácidos grasos y esteroides [6]. Los compuestos que presentan ambas características se denominan **amfotrópicos** (*amphotropic* en inglés) [31].

Una forma de clasificar las fases que presenta un cristal líquido, con base en el tipo de arreglo molecular que presentan, es la dada por Friedel (1922), quien considerando moléculas calamíticas, divide a los cristales líquidos en: **nemático**, **esmético** y **colestérico**.

En la **mesofase nemática** (N) se presenta orden de tipo orientacional. Es decir, las moléculas se encuentran en promedio orientadas en una dirección preferencial denominada director. Esta se denota por un vector unitario apolar, es decir $\hat{u} = -\hat{u}$.

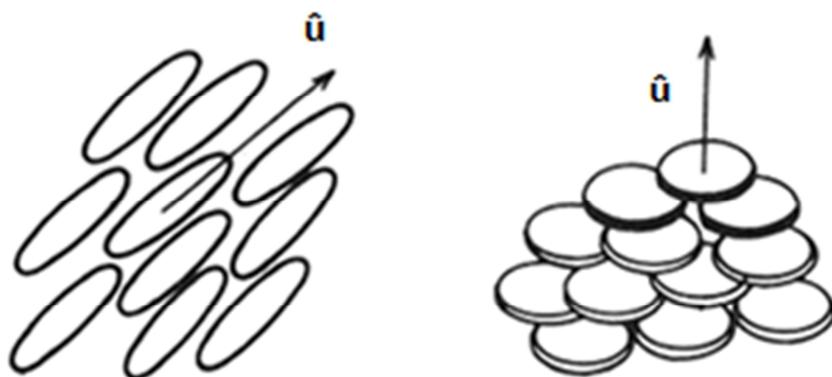
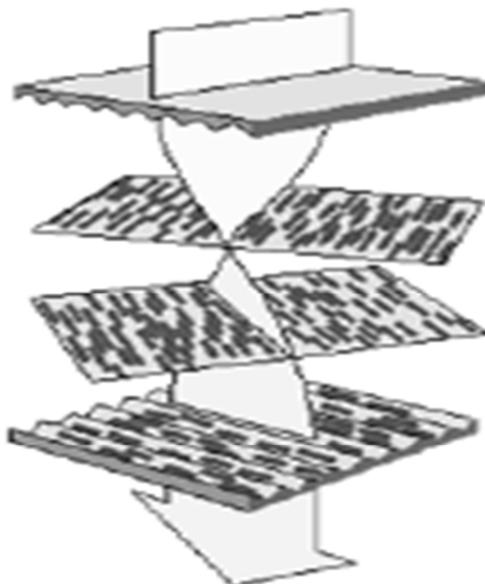


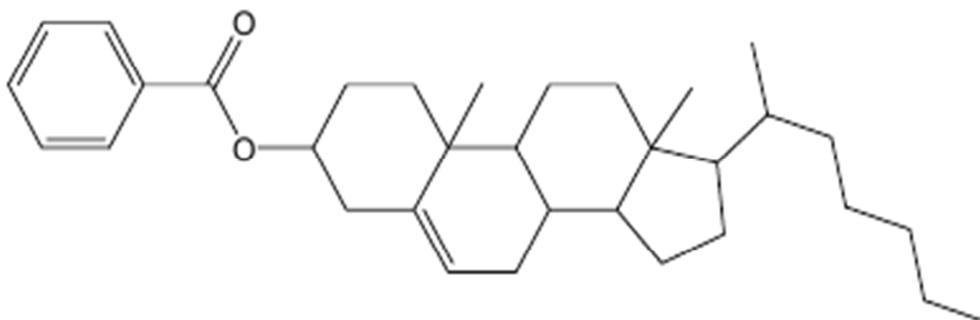
Ilustración 1.4. Calamíticas y discóticas orientadas en la dirección del director \hat{u} .

Un tipo particular de mesofase nemática es la **mesofase colestérica**. En esta las moléculas presentan orden de orientación de la misma manera que en un nemático; sin embargo, el director varía periódicamente a lo largo de un eje de rotación perpendicular a \hat{u} , formando una hélice. Cabe aclarar que la formación de esta mesofase se logra únicamente en tres dimensiones y con la condición de que al menos uno de los componentes que forman la mezcla de cristal líquido, sea de naturaleza quiral [23, 33].

Un compuesto **quiral** es aquel que carece de un plano de simetría; de tal forma que su imagen en el espejo no es superponible a la original [5, 24]. Gracias a esto, la mesofase colestérica presenta propiedades ópticas que dependen de la periodicidad y dirección del giro en torno al eje de rotación [17]. Esta característica se presenta en el caparazón del escarabajo *plusiotis woodi* (Ver imagen 1.1).



(a)



(b)

Ilustración 1.5. (a) Diagrama de la mesofase colestérica, donde en cada plano girado se representa un nemático. (b) Benzoato de colesterol, primer mesógeno descubierto por Reinitzer.

Por otra parte se encuentra la **mesofase esméctica** (Sm). En esta además de presentarse orden de orientación también hay orden de posición; es decir, los puntos de los centros de masa se encuentran en promedio alineados en torno a una dirección \hat{s} y separados entre sí periódicamente por una distancia promedio λ . Gracias a esto las moléculas se ordenan en capas. En dichas capas las moléculas pueden moverse lateralmente en el plano del que forman parte; sin embargo el movimiento entre planos se encuentra restringido [18, 31]. Se conocen al menos 26 arreglos de esta mesofase, en los cuales varía la orientación preferencial de las moléculas que forman la capa [15]. Este tipo de orden es el que presentan las moléculas en la capa superficial de una burbuja de jabón y es de hecho, el que proporciona la cohesión necesaria para que esta se forme [18].

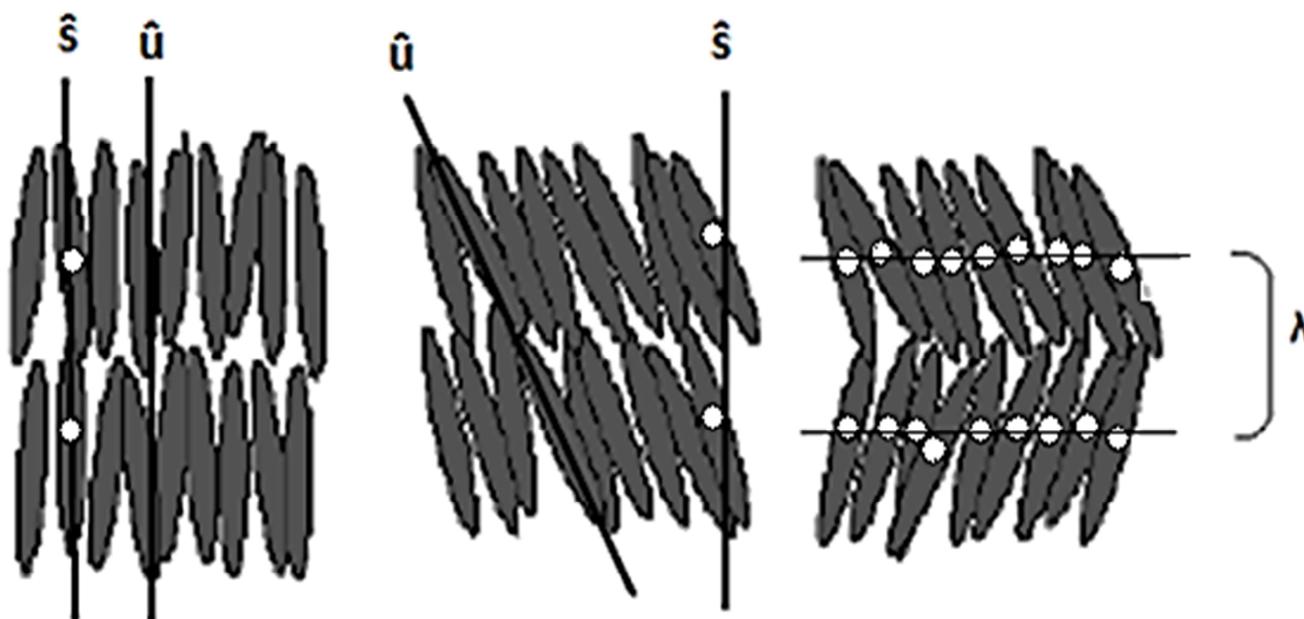


Ilustración 1.6. De izquierda a derecha, esméctico A (SmA), esméctico C (SmC) y esméctico C* (SmC*). Los puntos negros representan los centros de masa. El eje \hat{u} denota al director, mientras que \hat{s} denota la dirección de orden de posición.

En general se sabe que el arreglo nemático puede ser formado por cualquier tipo de mesógenos; mientras que los casos restantes se presentan sólo en mesógenos calamíticos [34]. Además se conocen otras dos mesofases: **columnar** y **fase azul**. La **mesofase columnar** puede presentarse en un mesógeno discótico [30, 34]. Fue descubierta en 1980 por Yu y Saupe en un sistema liótrofo y posteriormente se encontró en polímeros nemáticos [21].

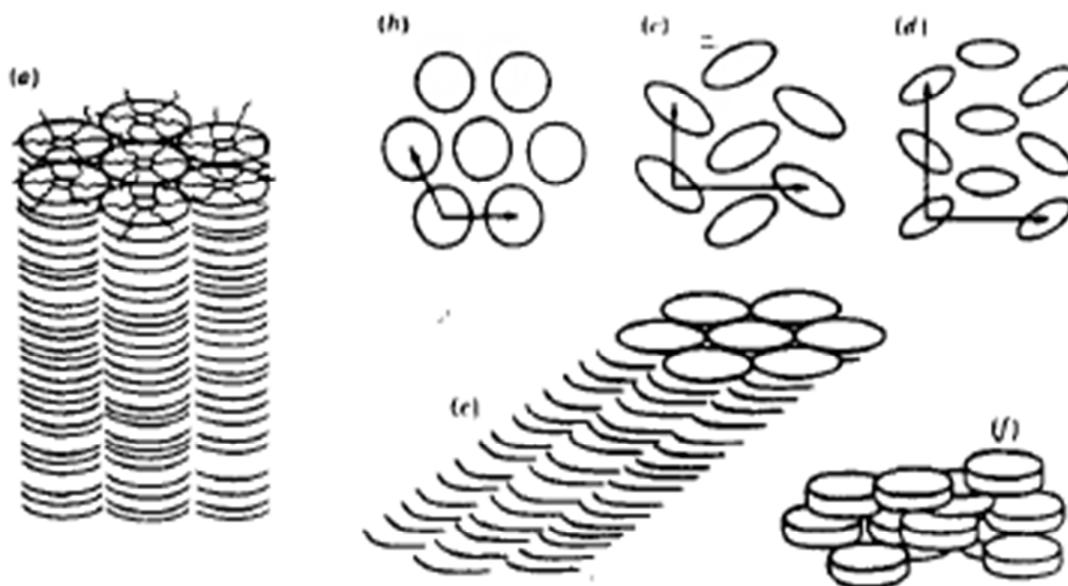


Ilustración 1.7. Distintos tipos de arreglo de la fase columna: (a) vertical (b) hexagonal visto desde arriba, (c) y (d) vertical rectangular visto desde un extremo, (e) inclinada y (f) nemática. Fuente: Chandrasekhar. 1988.

La **fase azul** es un caso particular de la mesofase colestérica [5]. En esta se presentan defectos lineales denominados **disclinaciones** (análogamente para un cristal este tipo de defectos se denominan dislocaciones). Estos defectos se encuentran ordenados de tal manera que forman una red cristalina. Hasta el momento se han encontrado tres arreglos distintos para esta fase: **BPI**, **BPII** y **BPIII** [5,34].

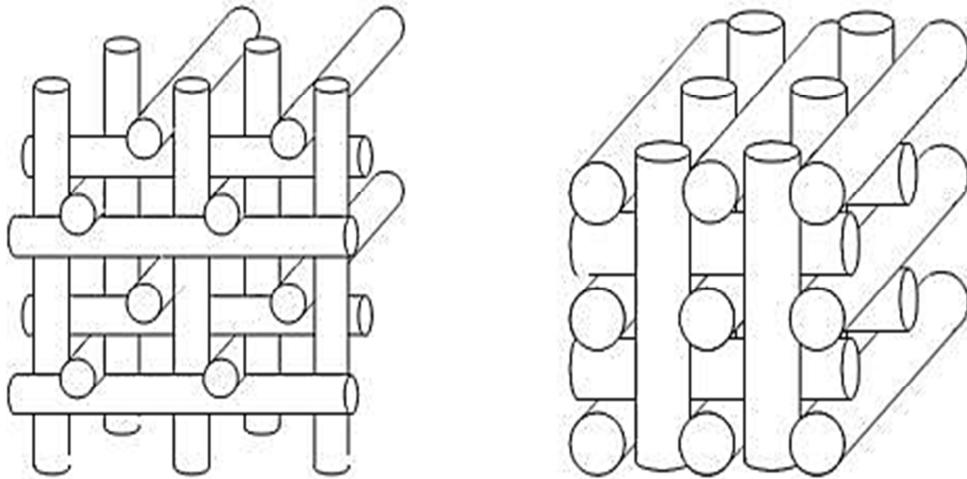


Ilustración 1.8. Fase azul BP I presentando un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (izquierda) y BP II con un empaquetamiento cúbico simple (derecha).

Las disclinaciones son regiones en las que las moléculas se agregan en torno a un punto central o núcleo, de tal manera que no hay una dirección preferencial de orientación y por tanto el director no se encuentra definido en ellas. A estas zonas se les denota por k , donde $k = 2\pi n$, es decir el número de múltiplos de 2π que el director gira alrededor del núcleo de la disclinación.

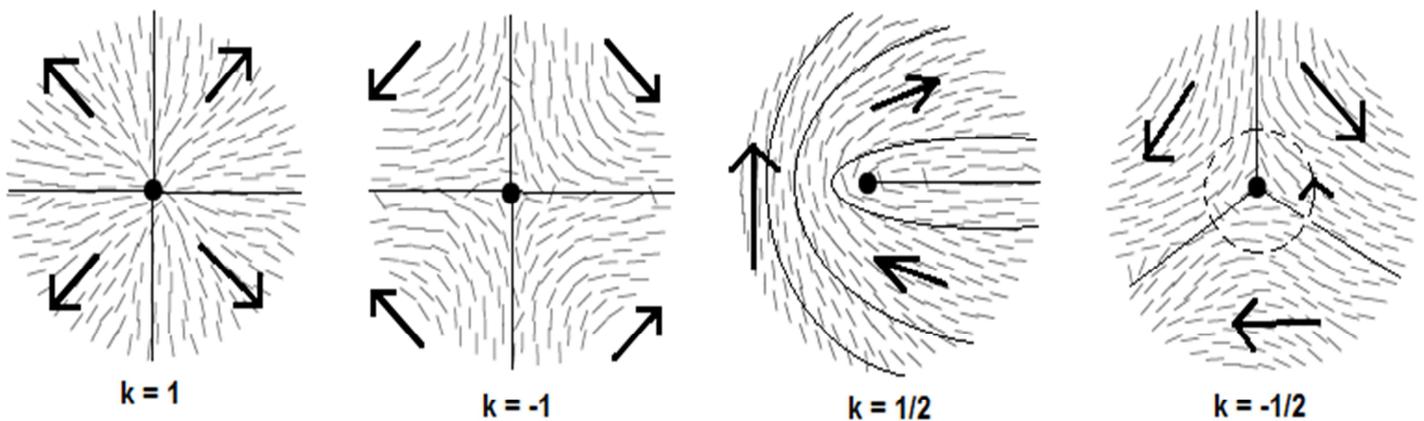


Ilustración 1.9. Algunos tipos de disclinaciones presentes en cristales líquidos. Las flechas indican la dirección del director en torno al núcleo del defecto señalado por un punto negro.

Las disclinaciones dan lugar a las **texturas de Schlieren**. Estas características zonas negras se observan a través del microscopio cuando se monta una muestra de cristal líquido sobre un sustrato adecuado (generalmente un líquido isotrópico) y se hace incidir un haz de luz polarizada. Los puntos de los que emanan las regiones negras son los núcleos de la disclinación. En estas zonas las moléculas se encuentran paralelas a la dirección del haz polarizado, mientras que dependiendo de la inclinación del director respecto del núcleo se forman patrones de colores [20].

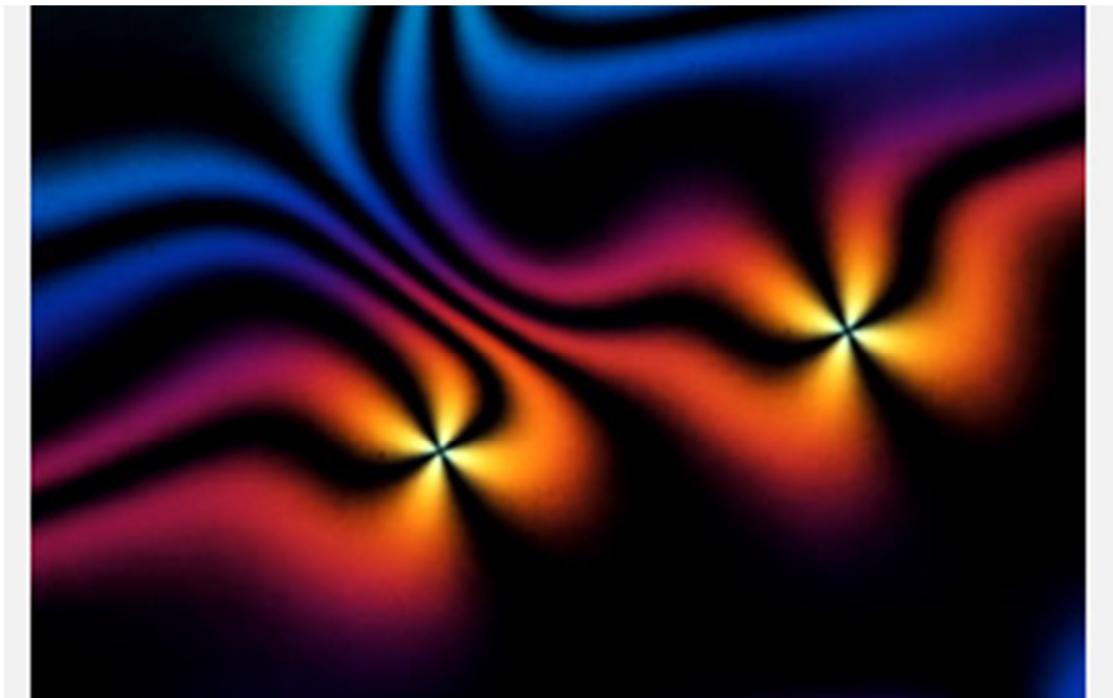


Ilustración 1.10. Textura de Schlieren para una mesofase nemática sobre glicerina. Donde los centros de los que emergen las zonas negras, se denominan defectos *boojums*. Fuente: Oleg Lavrentovich, Liquid Crystal Institute, Kent State University (<http://news.science360.gov/obj/pic-day/20120724/>) (04-02-13).

1.3. Parámetro de Orden Nemático.

Un **parámetro de orden** es una propiedad del sistema que identifica cuantitativamente la transición entre dos fases, considerando la dependencia respecto de las variables termodinámicas del sistema, generalmente la temperatura. Este parámetro puede ser expresado de distintas formas dependiendo del sistema que se considere bajo estudio. En este caso, se busca que cumpla con los siguientes requisitos:

- Debe de tomar un valor igual a cero en la fase de mayor temperatura o menor densidad; es decir en la fase isotrópica.
- Debe de tomar un valor diferente de cero en la fase de menor temperatura o mayor densidad. En este caso se tiene una fase con diferentes grados de orden de orientación dependiendo del valor que tome el parámetro.

A un cierto valor de temperatura el sistema pasa de un estado a otro. A esta temperatura la denominaremos T_t o temperatura de transición. De tal manera que el sistema presenta una fase de mayor densidad cuando $T < T_t$ y una fase de menor densidad cuando $T > T_t$. En el punto en el que $T = T_t$ el sistema cambia de estado, es decir, tiene lugar la transición de fase [38].

Ya que la descripción de un cristal líquido involucra un análisis de orden, el parámetro de orden usado para describir la transición de fase nemático (N) – isotrópico (I), cuantifica el grado de orden tomando en cuenta la orientación promedio de las moléculas en el medio, considerando el ángulo de inclinación (θ) del eje de orientación molecular respecto del director \hat{u} [23]. Es decir, se cuantifica el grado de dispersión molecular respecto de la dirección de orientación que define el director.

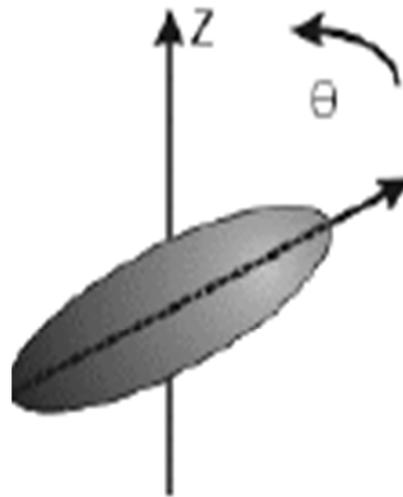


Ilustración 1.11. Orientación relativa de un calamítico respecto al director en el eje z.

En 3D el parámetro de orden nemático S se denota como el promedio del segundo polinomio de Legendre [33]. Donde θ es el ángulo de inclinación y $\langle \rangle$ representa el promedio de la cantidad puesta al interior.

$$S = \frac{1}{2} \langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle \quad 1.1$$

El parámetro de orden S toma valores en el rango de -0.5 a 1. Si en promedio el eje de orientación molecular resulta paralelo al director \hat{u} , el valor de S es positivo (entre 0 y 1). Por otra parte si este eje resulta perpendicular a \hat{u} , el valor de S oscila entre -0.5 y 1. Cuando S es cercano a 0 se presenta una distribución aleatoria de las moléculas en el medio (fase isotrópica). Mientras que para $S = 1$ las moléculas se encuentran completamente alineadas en la dirección del director (nemático perfecto). Esta última posibilidad se considera un resultado teórico que no se presenta en la práctica de manera natural [8]. En general S aumenta con una disminución en la temperatura o un aumento en la densidad del sistema [29].

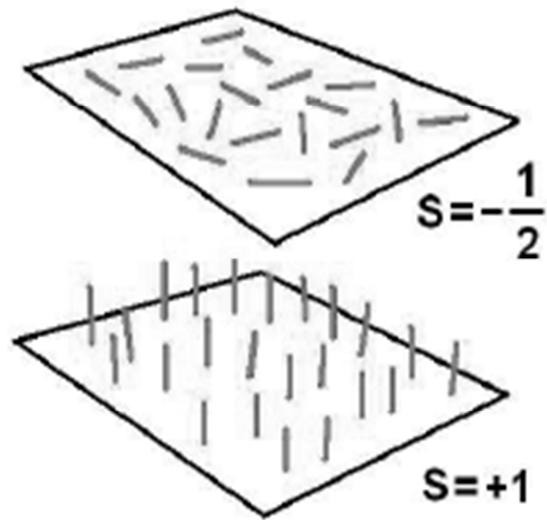


Ilustración 1.12. Orientación promedio de las moléculas respecto a un plano de referencia cuando $S = 1$ y $S = -1/2$.

Experimentalmente el parámetro de orden puede ser obtenido mediante RMN, birrefringencia óptica o difracción de rayos X.

2. Simulación Molecular.

Por lo general los estudios de simulación molecular se llevan a cabo mediante dos métodos: **dinámica molecular (DM)** y **Monte Carlo (MC)**. Estas técnicas generan resultados a partir de la información microscópica del sistema en estudio. En cristales líquidos, muchas de las propiedades de interés son debidas a la dinámica de los mesógenos que conforman el sistema, por tanto, se requiere describir a este en “tiempo real” si se desea conocer información acerca del mismo. La **dinámica molecular (DM)** es un tipo de simulación molecular que provee una solución a dicha cuestión, ya que mediante el uso de una computadora y un lenguaje de programación, se construye un algoritmo basado en un modelo teórico específico que se resuelve numéricamente. Esto se lleva a cabo tomando en cuenta las posiciones, así como las velocidades de todas las partículas que conforman el sistema con el fin de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton correspondientes. De esta manera se estudia la evolución del sistema en un cierto intervalo de tiempo, siendo por tanto DM un método determinista. Esto es útil para estudiar la respuesta de un material cuando se aplica un estímulo externo; como un campo magnético o una deformación mecánica, así como para evaluar las características de un sistema en condiciones que experimentalmente serían difíciles de lograr (p. ej. presión y temperaturas altas).

2.1. Simulación Monte Carlo y Termodinámica Estadística.

Desafortunadamente el valor de propiedades como el coeficiente de viscosidad y el calor latente, sólo depende de las variables termodinámicas del sistema como la presión y temperatura. En este caso DM deja de ser útil y nos vemos en la necesidad de considerar una manera diferente de simular al sistema para conocer más información acerca del mismo.

Una manera de hacerlo es mediante el enfoque de la termodinámica estadística. Esta rama de la ciencia estudia sistemas de muchos átomos o moléculas al intentar establecer una relación entre la constitución microscópica del sistema y las propiedades observables del mismo. Esto se lleva a cabo partiendo

del siguiente postulado: en un sistema aislado todos los estados del sistema tienen la misma probabilidad de suceder. En este caso, el resultado de la medición de una propiedad A del sistema es el promedio de A , obtenido a partir del conjunto de resultados posibles cuando se establecen condiciones termodinámicas constantes. De hecho es indispensable definir las condiciones termodinámicas del sistema, ya que estas son variables de la función de probabilidad del mismo. Esta función, también llamada función de distribución, asigna una probabilidad P a un evento X , siendo X una variable aleatoria. Dicha función está normalizada. Para un gas ideal se puede demostrar que la probabilidad (P) de que una molécula se encuentre en el i -ésimo estado de energía es proporcional a:

$$P_i \propto C \exp(-E_i/T) \quad 2.1$$

Donde C es una constante de proporcionalidad, E_i la energía del estado i -ésimo y T la temperatura. La distribución de energías para las moléculas que componen un gas ideal en el ensamble Canónico, determinada por la fórmula 2.1, se llama distribución de Boltzmann. Esta distribución puede ser usada en el estudio de sistemas compuestos por muchas moléculas [38, 39].

En **Monte Carlo** se parte de estos principios y de la misma manera que en DM, se consideran las variables microscópicas del sistema, en este caso las posiciones y orientaciones de las moléculas. El conjunto de esta información para un estado arbitrario del sistema se denomina configuración (X) y se puede expresar de la siguiente manera:

$$X = [r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \dots, \theta_n] \quad 2.2$$

Donde r_i y θ_i representan la posición del punto de centro de masa y la orientación de la i -ésima partícula respectivamente.

Mediante la siguiente ecuación se define el promedio para una cantidad A (que puede ser mensurable en el laboratorio) tomando en cuenta una distribución de probabilidad $P(X)$:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(X)P(X)dX}{\int P(X)} \quad 2.3$$

La identidad de $P(X)$ depende del ensamble o conjunto estadístico que se utilice. Por ensamble, se entiende la colección de todas las configuraciones que puede presentar el sistema cuando se establecen condiciones termodinámicas constantes. En el ensamble Canónico estas condiciones son N (número de moléculas), V (volumen) y T (temperatura) constantes [27], en este caso $P(X)$ es:

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

Donde $E(X)$ es la energía de la configuración, Z la función de partición y $\beta = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann y T la temperatura. El ensamble usado en este trabajo es el **Isobárico – Isotérmico**, donde P (presión), T y N son constantes. La identidad de $P(X)$ para este colectivo es la siguiente [7]:

$$P(X) \propto e^{-\beta[E(X)+PV(X)-N\beta^{-1}\ln(V(X))]} \quad 2.5$$

Donde $V(X)$ es el volumen del sistema y los términos restantes conservan su significado usual.

Ya que la relación de variables por partícula es $6N$ (r_i , r_j , r_k , θ_i , θ_j y θ_k), siendo N el número de partículas, en un sistema macroscópico donde hay del orden de 10^{23} moléculas que componen el sistema, se tendrían que considerar alrededor de 6×10^{23} variables en la resolución de la ecuación 2.3. El número de variables es tan grande que es prácticamente imposible resolver la integral. De hecho, son pocos los sistemas físicos para los cuales es posible conocer la función de partición exacta, como es el caso del gas ideal o el modelo de Ising (transición ferroeléctrica) en una y dos dimensiones. Estos modelos simplifican las interacciones intermoleculares así como la forma de las moléculas que consideran [38].

Una posibilidad para resolver la integral multidimensional es el método Monte Carlo. En el caso más sencillo, se evalúa la integral utilizando valores aleatorios que se encuentran en el intervalo de integración. Dicho proceso puede ser descrito mediante el siguiente ejemplo [13,36]: supongamos que se desea conocer el área del lago de Xochimilco a partir del siguiente mapa.

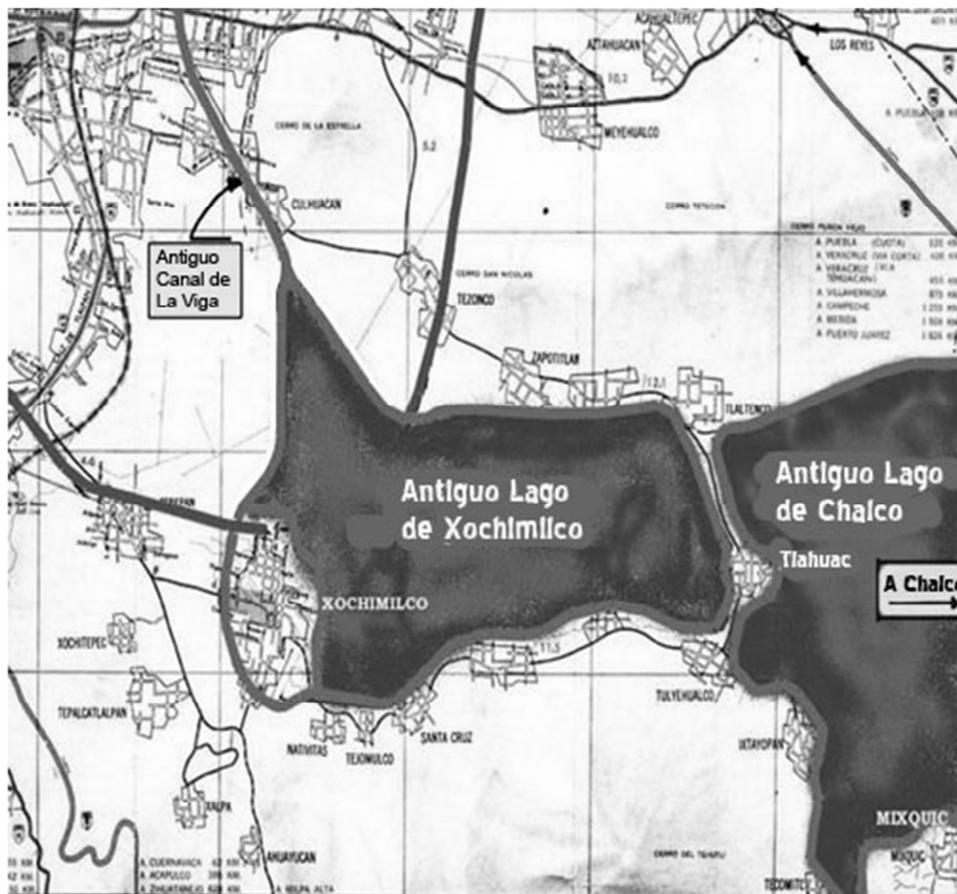


Ilustración 2.1. Mapa del lago de Xochimilco y alrededores en 1970. Fuente: Ing. Manuel Aguirre Botello. Marzo, 2000. <http://www.mexicomaxico.org/Viga/LaViga.html> (28-01-13).

Conociendo la escala a la que se encuentra el mapa, así como el alto y ancho del marco, podemos conocer el área del lago de Xochimilco. Si suponemos que el mapa es un tablero de dardos, podemos calcular el área del lago tras tirar n veces el dardo (muestreo aleatorio), obtener la relación de puntos que han caído en la zona del lago respecto al número total de puntos (recuento de resultados

respecto del total de datos) y multiplicar por el área total del mapa (estimación del volumen). Es de esperar que mientras más puntos usemos, el cálculo pueda ser obtenido con mayor precisión.

$$\text{Área Lago} = \text{Área Mapa} * (\text{Núm. Puntos en el Lago} / \text{Núm. Puntos Totales}) \quad 2.6.$$

Cabe aclarar que en MC no se toma en cuenta la dependencia del sistema respecto del tiempo. En cambio, se considera que el sistema evoluciona en etapas. En cada etapa se elige una molécula al azar y se efectúa sobre ella un movimiento de traslación o rotación (muestreo aleatorio), después del cual se calcula la energía. Es decir, MC es un método estocástico (estadístico aleatorio). A cada movimiento que se lleva a cabo en el sistema de esta manera, se le denomina **paso Monte Carlo (PMC)**. Después se propondrá un esquema en el que se considera la evolución de un sistema hasta alcanzar el equilibrio, además de calcular el promedio estadístico de A.

2.2. Monte Carlo – Metropolis.

En principio, el MC descrito con anterioridad puede ser utilizado para obtener $\langle A \rangle$ partiendo de configuraciones generadas completamente al azar. Sin embargo, ya que sólo unas cuantas configuraciones contribuyen de manera relevante al promedio de A, es necesario mejorar la forma en la que se lleva a cabo el muestreo para obtener resultados más exactos. El algoritmo de Metropolis soluciona esta problemática considerando el **muestreo de importancia**. Ya que no es posible conocer la función de partición exacta, se lleva a cabo el muestreo siguiendo una cadena de Markov en la distribución de probabilidad que define $P(X)$. Una cadena de Markov es una secuencia de variables aleatorias X_1, X_2, \dots, X_n ; siendo X_n la configuración del sistema en la etapa n del proceso. En la etapa n+1 la configuración X_{n+1} tiene una probabilidad de ocurrir que depende sólo de la probabilidad de X_n , por tanto:

$$P(X_{n+1}|X_n, X_{n-1}, \dots, X_2, X_1) = P(X_{n+1}|X_n) \quad 2.7$$

Es decir, la probabilidad de evolución del sistema está condicionada por la probabilidad que define al mismo en una etapa anterior a dicha evolución, siendo independiente de los estados anteriores. Se puede expresar tal relación como sigue:

$$r = \frac{\frac{P(X_{n+1})}{Z}}{\frac{P(X_n)}{Z}} = \frac{P(X_{n+1})}{P(X_n)} \quad 2.8$$

Esta forma de construir la cadena soluciona la dificultad de desconocer la identidad de la función de partición; ya que se elimina el término Z del cociente. Como resultado sólo la diferencia de energía entre el estado n y n+1 es necesaria.

$$\frac{P(X_{n+1})}{P(X_n)} = \frac{e^{-\beta E(X_{n+1})}}{e^{-\beta E(X_n)}} = e^{-\beta(E(X_{n+1})-E(X_n))} = e^{-\beta\Delta V} \quad 2.9$$

Donde $e^{(-\beta\Delta V)}$ es la exponencial de la diferencia de la energía potencial multiplicada por el factor de Boltzmann, $\beta = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann. El valor de esta exponencial representa la probabilidad condicionada del evento X_{n+1} . El resultado se compara con un número aleatorio i que toma un valor en el intervalo de 0 a 1; para luego considerar el siguiente criterio de aceptación:

$$e^{-\beta\Delta V} \geq i \text{ se acepta el resultado}$$

$$e^{-\beta\Delta V} < i \text{ se rechaza el resultado}$$

Esta forma de muestrear se conoce como **muestreo de importancia**; logrando en general rechazar configuraciones que tengan un valor pequeño de probabilidad. Por tanto sólo se consideran aquellas configuraciones que contribuyen de manera relevante al valor de A.

2.3. Condiciones de Frontera Periódica.

Computacionalmente representar un sistema de muchas partículas presenta dos dificultades; la fracción del sistema que es representable y el aumento del tiempo en el que se llevan a cabo los cálculos; también llamado tiempo de cómputo. Este último suele aumentar proporcionalmente a N^2 , siendo N el número de moléculas; debido a esto sólo se representa una fracción del sistema en la simulación. Esta fracción cumple la relación: $N \ll N_A$ (donde N_A es el número de Avogadro con un valor igual a 6.023×10^{23}), es decir, se simula un número de moléculas mucho menor que el número de Avogadro; representando comúnmente dicha fracción del sistema al interior de una caja de simetría rectangular conocida como **caja de simulación**. En este caso los efectos de borde o frontera se vuelven considerables, ya que las moléculas se encuentran expuestas a diferentes entornos dependiendo de la posición que tengan dentro de la caja y la mayoría de las moléculas no pueden tratarse como si se encontrarán en el seno del sistema. Con la finalidad de reducir estos efectos se utilizan **condiciones de frontera periódica** (periodic boundary conditions o PBC por sus siglas en inglés). Estas consisten en dibujar replicas idénticas de la caja de simulación original en las fronteras de la misma; de tal forma que la caja original se encuentra rodeada por otras cajas y las moléculas que se encuentran en las fronteras de la caja original tienen siempre otras vecinas con las cuales interactuar (ver ilustración 2.2).

Por otro lado, para realizar el cálculo de la energía, en principio deberíamos de tomar en cuenta todas las interacciones entre las moléculas de la caja original y las cajas replicas, teniendo que considerar un número infinito de términos que contribuyen a la energía del sistema. Sin embargo, ya que la interacción entre pares de moléculas disminuye conforme aumenta la distancia entre estas, es posible considerar que sólo las interacciones de una molécula con sus vecinos más cercanos contribuyen de manera efectiva a la energía del sistema. Esta situación se denomina **convención de la mínima imagen** [7]. Consiste en escoger una molécula, situarla al centro de una región donde se conserva la misma forma y tamaño que en la caja de simulación original; y tomar en cuenta las

interacciones de esta con los centros de las moléculas que se encuentran en dicha región. Como resultado sólo se consideran $(N(N-1))/2$ términos en el cálculo de la energía.

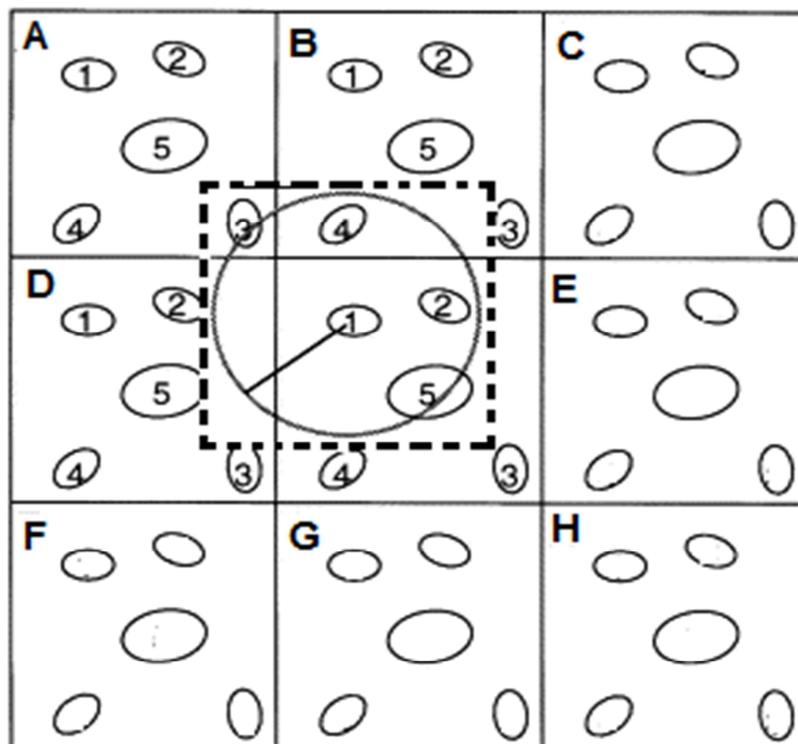


Ilustración 2.2. Esquema que representa las condiciones de frontera periódica (cajas con una letra) y la convención de la mínima imagen (caja punteada).

2.4. Criterio de Equilibrio.

Debido a que en el ensamble se mantienen constantes unas cuantas variables, el sistema presenta naturalmente una fluctuación para alguna de las variables conjugadas del mismo. Para el ensamble Isobárico – Isotérmico, se presenta una fluctuación en el volumen (por tanto en la densidad) debido a que la presión es constante [7]. Se considera que el sistema llega al equilibrio cuando después de efectuar un número considerable de PMC, el valor de la propiedad del sistema que está siendo monitoreada (en el presente caso la densidad y el parámetro de orden nemático) no presentan una tendencia creciente o decreciente tras varias simulaciones, siendo posible el cálculo del valor promedio.

3. Modelo Tipo cis y Metodología.

3.1. Antecedentes.

Históricamente la primera teoría molecular de cristales líquidos fue propuesta por Born en 1916 [29]. Esta teoría asume que las interacciones entre los momentos dipolares de las moléculas dan lugar al orden orientacional. Además, se considera que la mesofase nemática puede ser ferroeléctrica. Ya que el director es apolar esta visión es incorrecta. En 1949 Lars Onsager describió la **transición de fase nemático - isotrópico (N-I)** tras considerar moléculas de forma cilíndrica y cuerpo rígido. Onsager demostró que cuando las moléculas son infinitamente oblongas y el sistema se encuentra infinitamente diluido, se presenta una transición de fase de primer orden, desde un estado isotrópico de baja densidad hacia una fase ordenada orientacionalmente de alta densidad [29]. Posteriormente Maier y Saupe en 1959 desarrollaron una teoría asumiendo que la estabilidad de la mesofase nemática, es debida a la presencia de un potencial de interacción atractivo y anisótropo (fuerzas de dispersión) entre las moléculas. Para esta teoría se obtiene un valor universal del parámetro de orden de 0.42, que indica el valor en el cual se espera la transición de fase. Experimentalmente este valor se encuentra para diversos compuestos entre 0.3 y 0.5 [34].

El punto de partida para llevar a cabo la simulación en este trabajo se basa en lo propuesto por Onsager; ya que sólo en esta teoría se toma en cuenta la forma de las moléculas. Además se considera que únicamente las interacciones repulsivas entre las moléculas, son necesarias para describir la transición de fase. De tal forma que las moléculas interactúan a través de su volumen excluido [35]; concepto comúnmente usado para describir la estructura de un fluido.

Ya que las moléculas en un fluido no conservan posiciones fijas de los puntos de los centros de masa, como en un cristal, existe una región entorno a la molécula que es inaccesible para las demás. Esta región se delimita en torno a una molécula cuando se aproxima otra tangencialmente; de tal manera que el centro de la segunda molécula forma un paralelogramo en torno a la primera que

define el volumen excluido. Ya que las moléculas se aproximan entre sí de distintas maneras, el volumen excluido efectivo es un promedio de los valores de volumen obtenidos para las diferentes formas de aproximación.

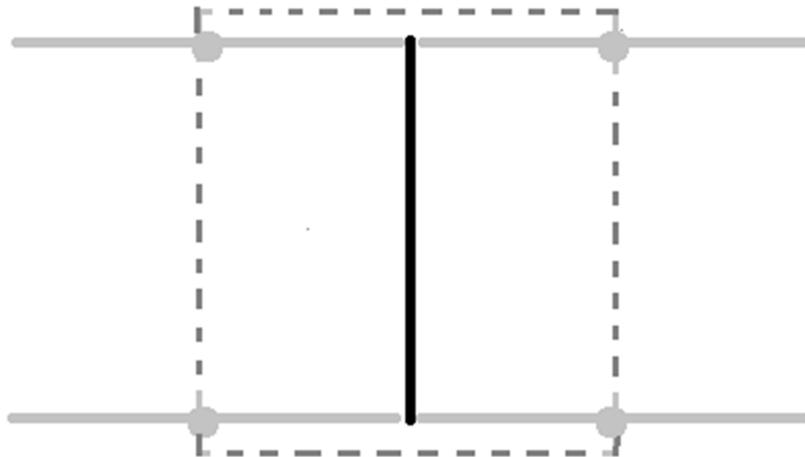


Ilustración 3.1. Esquema que representa el volumen excluido para una molécula. Los centros de las moléculas en gris delimitan la zona no accesible de la molécula en negro.

Se considera un potencial intermolecular duro con las siguientes condiciones:

$$\Delta V = \infty \text{ si las moléculas se tocan}$$

$$\Delta V = 0 \text{ si las moléculas no se tocan}$$

Donde ΔV es la diferencia de energía potencial entre dos moléculas, cuando se tocan. En este caso, se dice que el sistema es atermal, es decir, no depende de la temperatura y la distribución de las moléculas sólo depende de la concentración, por tanto, de la densidad del medio [22, 35]. Esta última se obtiene a partir de un elemento de área (dA) dentro de la caja de simulación (ilustración 3.2); tomando en cuenta aquellas moléculas cuyos puntos de centro de masa se encuentran al interior del cuadrado en distintos momentos, obteniendo el número de moléculas promedio en dA . Este resultado es igual a la densidad en la caja de simulación.

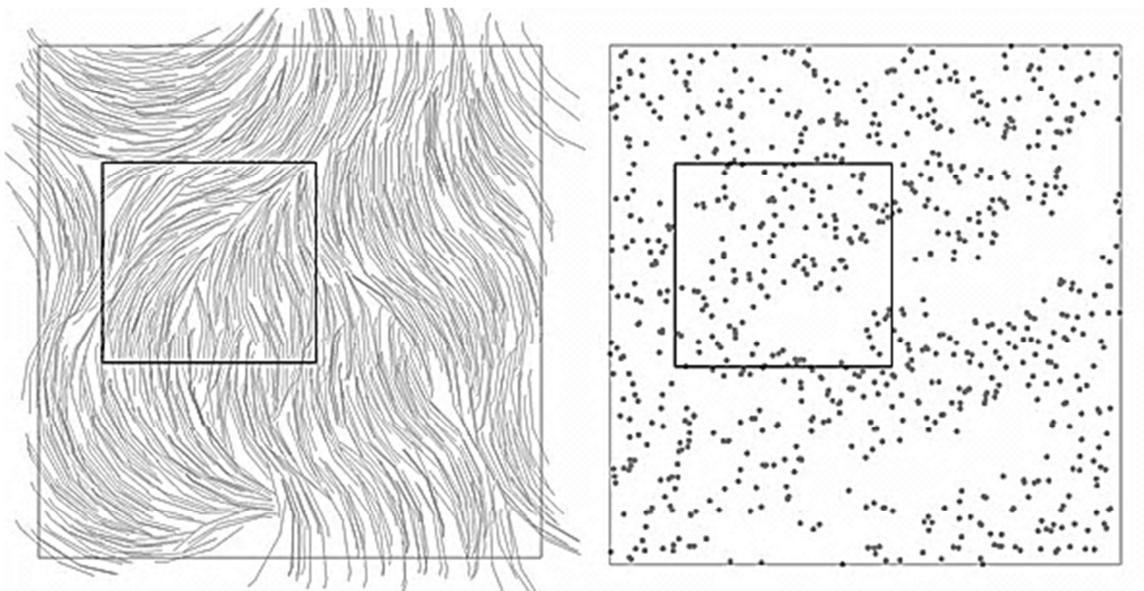


Ilustración 3.2. Imagen de la configuración final obtenida en una simulación (izquierda) e imagen de la proyección de los puntos de los centros de masa para la misma configuración (derecha).

En 1987 Frenkel partiendo de estos principios llevo a cabo simulaciones MC en dos dimensiones para describir la transición de fase N-I; para moléculas en forma de vara cuando la relación entre el largo (L) y ancho de la molécula (D) es: $L/D = 5$ (este cociente se denomina aspect ratio en inglés) [22]. A partir de entonces se han utilizado estas aportaciones para estudiar mediante simulación otros modelos simplificados. En el presente trabajo se parte de esto para simular en 2D la transición N-I para un modelo con estructura geométrica tipo cis.

3.2. Isomería cis – trans.

Antes de comenzar a describir las generalidades del modelo estudiado en este trabajo se introducirá el concepto de isomería cis – trans, ya que la disposición geométrica del isómero cis es equivalente a la propuesta para el modelo del mismo nombre.

Este tipo de isomería se presenta en compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero difieren en la distribución de los átomos en el espacio. En específico se habla de isomería cis (prefijo del latín que significa *del mismo lado*) -

trans (prefijo del latín que significa *del otro lado*), cuando se establece el equilibrio termodinámico entre ambos isómeros, en el que uno de ellos puede ser originado por interconversión a partir del otro y viceversa. Dicho proceso puede ser inducido experimentalmente en algunos compuestos; como el azobenceno, haciendo incidir un haz de fotones o calentando alguna muestra que contenga uno de los dos isómeros.

En general estos compuestos se encuentran como parte de una mezcla racémica (se encuentra presente un 50 % de cada especie en la muestra). La resolución de estos (es decir, aislar a cada isómero) se logra mediante el uso de un compuesto puro y ópticamente activo. En el caso de moléculas como el azobenceno, la naturaleza rígida del doble enlace N-N restringe la rotación y por tanto la configuración de cada isómero es estable [24].

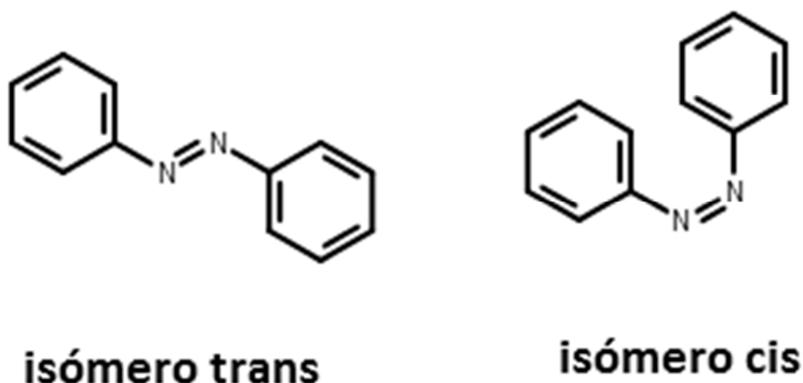


Ilustración 3.3. Isómeros cis - trans del azobenceno, interconversión lograda mediante inducción fotónica. *Nota: El azobenceno es un compuesto líquido cristalino de características termotrópicas.

Geoméricamente los isómeros difieren en la posición de los átomos o grupos de átomos en relación a un plano de referencia; según estén del mismo lado (cis) o en lados opuestos (trans).



Ilustración 3.4. Esquema simplificado de los isómeros cis (izquierda) y trans (derecha) respecto del eje que define el cuerpo principal de la molécula.

3.3. Descripción del Modelo Estudiado en este Trabajo.

El modelo tipo cis considerado consta de tres partes, cuerpo (B) y brazos (A y A'), donde estos últimos se encuentran formando un ángulo θ respecto del eje que define B. Siguiendo lo propuesto en la teoría de Onsager se considera que la molécula no tiene volumen y es infinitamente dura.



Ilustración 3.5. Esquema del modelo tipo cis.

La molécula se considera de longitud unitaria, es decir, la suma de las longitudes de los tres segmentos es igual a uno, cumpliendo la siguiente relación:

$$2A + B = 1 \quad 3.0$$

En este caso los brazos no son simétricos, de tal manera que hay una diferencia de longitud entre uno y otro. Esta diferencia se denotará por Δ , tomando los siguientes valores: 0.1, 0.15 y 0.2. Por ejemplo en el caso $\Delta = 0.1$, los valores son: $A = 0.14$; $A' = 0.34$; $B = 0.52$

La elección de las configuraciones moleculares utilizadas parte de los resultados obtenidos por Castello [13] en una etapa anterior de la investigación; en la que se estudió un modelo en forma de zigzag para diferentes conformaciones moleculares, donde los segmentos A y A' tenían longitud y ángulo diferente. De las conformaciones moleculares estudiadas en ese modelo, se obtuvieron configuraciones preferentemente nemáticas en los siguientes casos:

$A = A' = 0.4$, donde uno de los brazos forma un ángulo de 0.5 rad (considerando que $90^\circ = 0.5$ rad) y el otro un ángulo de 0.4 rad, ambos respecto de B .

$A \neq A'$, cuando $A = 0.46$ y $\Delta = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 , donde ambos brazos se encuentran a un ángulo de 0.5 rad respecto de B .

Es decir sólo para una longitud de brazo 0.4 se obtiene una configuración nemática. Con el fin de comparar entre el modelo tipo cis y el tipo zigzag, cual disposición molecular favorece la aparición del arreglo nemático, se utilizaron los parámetros moleculares de la siguiente tabla:

Tabla 3.3.1. Valores de Δ y ángulo para las diferentes configuraciones moleculares usadas.

#	Δ	ANG θ ($\theta = 0.5$ rad = 90°)				
1	0.1	0.0625 rad	0.1111 rad	0.125 rad	0.25 rad	0.5 rad
2	0.15	0.0625 rad	0.1125 rad	0.125 rad	0.25 rad	0.5 rad
3	0.2	0.0625 rad	0.1111 rad	0.125 rad	0.25 rad	0.5 rad

Los resultados obtenidos se comparan con aquellos para $A = 0.25$ del modelo tipo zigzag. La comparación entre las configuraciones moleculares para cis y zigzag se lleva a cabo considerando la anisotropía de las moléculas en

cuestión por medio de la razón largo/ancho correspondiente. Para estudiar las conformaciones moleculares propuestas se obtienen las gráficas para el parámetro de orden nemático y la densidad, esta última con valores en unidades reducidas. Por unidades reducidas se entiende que cantidades como la temperatura, densidad, presión o similares, se encuentran expresadas en base a una unidad de energía, longitud o masa conveniente, de tal forma que el valor que adquieren es adimensional [7].

3.4. Otras Consideraciones del Modelo Tipo cis.

Comúnmente en química orgánica se representan a los compuestos en dos dimensiones por medio de lo que se denomina fórmula de esqueleto. La construcción de la fórmula de esqueleto se lleva a cabo a partir de la representación en tres dimensiones, donde cada enlace entre dos átomos se representa por medio de una línea rígida. En el caso de enlaces C-C, el átomo de carbono que se encuentra formando el enlace normalmente se omite y se considera que se encuentra en el punto en el que dos líneas se tocan. Cuando los átomos que forman el enlace son diferentes al carbono se utiliza el símbolo químico de los elementos involucrados. Es importante señalar que en esta representación la mayoría de los hidrógenos que forman parte de la molécula se omiten; representándolos explícitamente sólo en algunos casos [40]. Partiendo de la fórmula de esqueleto, y considerando la relación entre el largo y ancho de la molécula; se obtiene un modelo sobre simplificado en el cual se conserva la geometría de la molécula original.

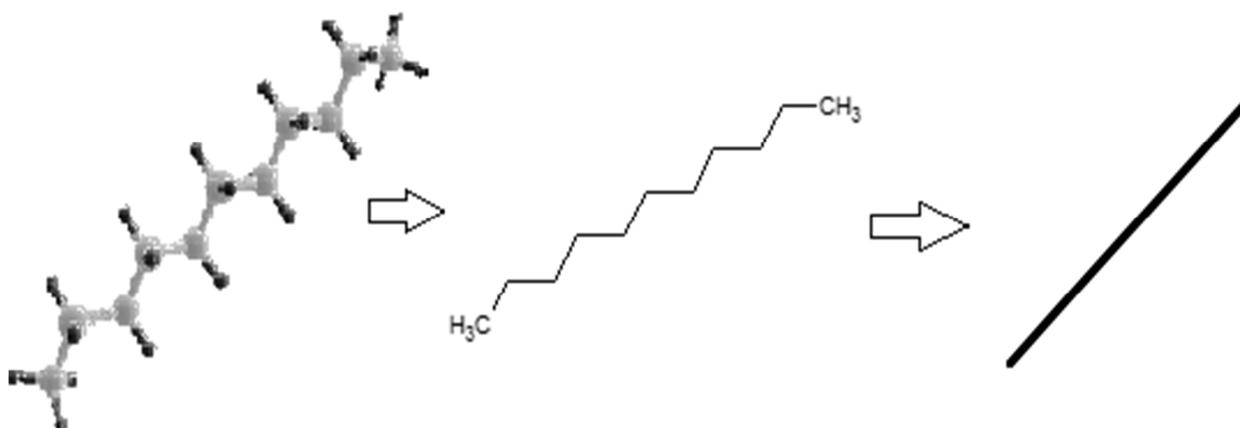


Ilustración 3.6. Proceso de simplificación grafica para una molécula de undecano. De izquierda a derecha, representación en tres dimensiones, formula de esqueleto y modelo simplificado para dicha configuración. *Nota: el undecano no forma una fase líquido cristalina y sólo se utiliza como ejemplo demostrativo.

Ya que uno de los objetivos del proyecto y de la termodinámica estadística, es estudiar la forma en la que se ensamblan las moléculas, en este caso, para distintas conformaciones, es conveniente construir modelos simplificados que nos ayuden a realizar dicha tarea. Para moléculas tipo banana (como el 8-OPIMB) o las llamadas hockey stick [41], se puede visualizar la construcción del modelo tipo cis llevando a cabo la división de la molécula en segmentos, a partir de los átomos que la conforman. A continuación, se ejemplifica dicha propuesta para algunas moléculas tipo banana. En general se consideran los siguientes casos:

- El cuerpo rígido central de la molécula se considera como plano de referencia y los brazos representan las cadenas alquílicas unidas a los extremos de esta. En este caso no se toma en consideración la naturaleza dinámica de la cadena, es decir sólo se considera la longitud de la misma.

- Una sección del cuerpo rígido de la molécula se considera como plano de referencia y los brazos representan secciones rígidas unidas al cuerpo principal. Estas últimas se encuentran formando un ángulo respecto del segmento que se considera como plano de referencia. En este caso no se toman en cuenta las cadenas alquílicas unidas a los extremos de la molécula.

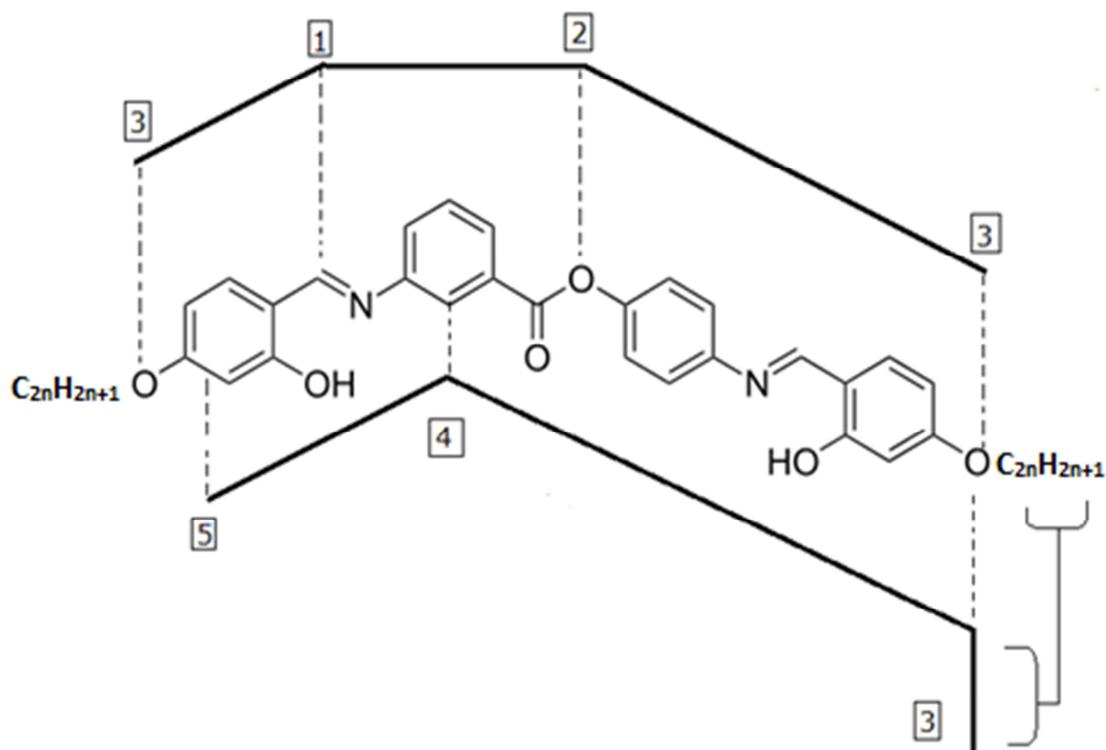


Ilustración 3.7. Ejemplo 1. Representaciones simplificadas para una molécula tipo banana, donde los grupos imino (1), ester (2), éter (3) y un anillo de benceno (4, 5) definen los puntos a partir de los cuales se consideran los segmentos de la molécula.

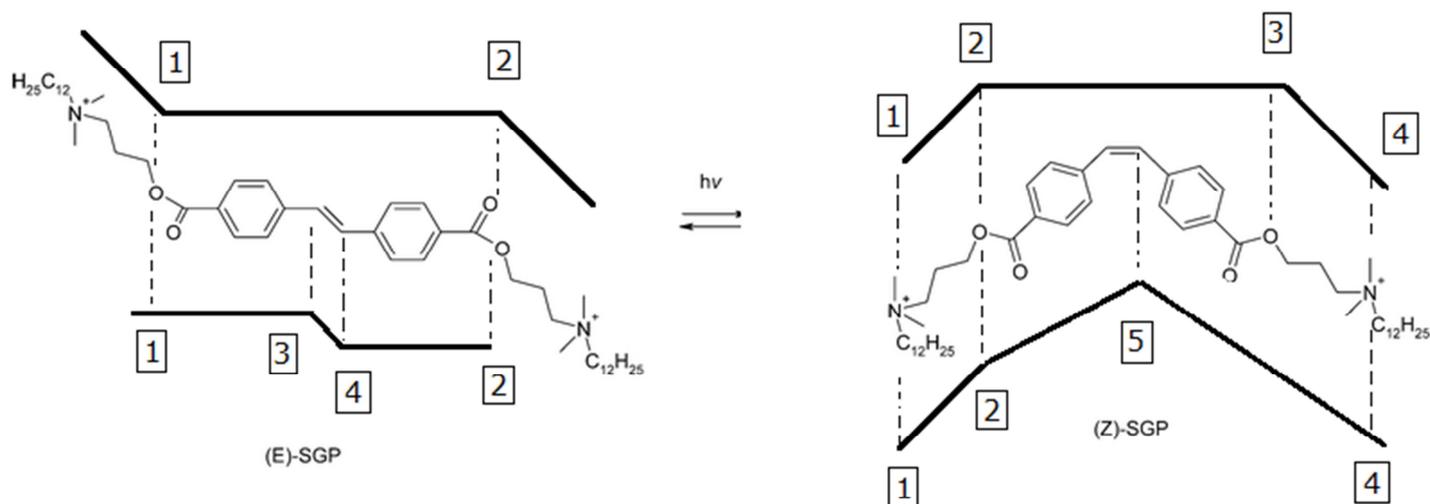


Ilustración 3.8. Ejemplo 2. Representación simplificada para los isómeros cis y trans de una molécula tipo banana.

En las ilustraciones precedentes se muestran los casos considerados. El primer caso se ejemplifica a partir del segmento 1,2 de la ilustración 3.8 (lado izquierdo), donde los brazos se definen a partir de uno de los oxígenos del ester, hasta el nitrógeno del ion amonio. En la misma ilustración del lado derecho, esta situación se puede ver más claramente, ya que en los segmentos (1, 2, 3,4) y (1, 2, 5,4) los brazos se encuentran definidos de manera similar. La ilustración 3.7, ejemplifica el segundo caso. Los segmentos en los que se divide a la molécula coinciden con secciones rígidas de la misma, ya que los enlaces considerados son de esta naturaleza. Para cada ejemplo, se construyen dos modelos simplificados. Por tanto es posible utilizar diferentes conformaciones moleculares para describir de una manera sobre simplificada la geometría de una molécula. Es evidente que la representación será diferente dependiendo de los segmentos en los que se divide a esta.

3.5. Metodología.

A continuación se presenta la tabla que contiene los valores de L/D (relación largo/ancho), para las conformaciones que forman una fase nemática para el modelo tipo zigzag.

Tabla 3.5.1. Valores de L/A para el modelo tipo zigzag.

Ángulo		L/D		
ANG (90°= 0.5)	Grados	A = 0.25	A = 0.33	A = 0.46
0.4 rad	72°	X	X	1.1636
ANG	Δ	A = 0.46		
0.5 rad	0.1	11.5		
0.5 rad	0.2	11.5		
0.5 rad	0.3	11.5		
0.5 rad	0.4	11.5		
0.5 rad	0.46	11.5		

La obtención del valor de L/D se ejemplifica a partir del siguiente diagrama:

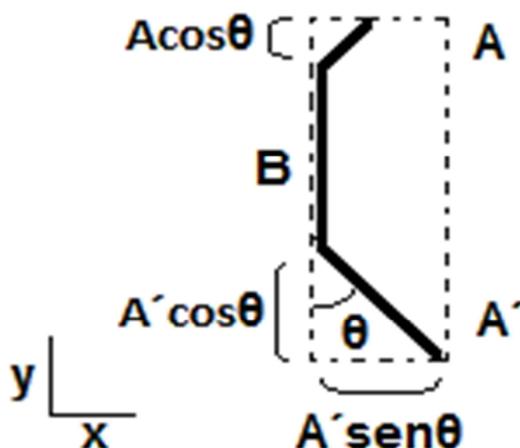


Ilustración 3.9. Diagrama que indica la proyección de los segmentos que conforman el modelo tipo cis para obtener la relación L/D.

En el diagrama anterior se muestra la proyección de los segmentos que forman los brazos del modelo tipo cis (A y A'), con la finalidad de obtener las componentes $A_y = A \cos \theta$ y $A_x = A \sin \theta$. En el caso del modelo estudiado, ambos brazos se encuentran formando un ángulo θ respecto del segmento que define B. Además, la longitud de estos es diferente, de tal forma que se cumple la siguiente relación:

$$A = A - \Delta \quad ; \quad A' = A + \Delta \quad 3.1$$

Como ancho se toma únicamente la componente en X del brazo de mayor longitud. Además, de acuerdo a la expresión que define la longitud unitaria del modelo se tiene despejando B:

$$2A + B = 1 \rightarrow B = 1 - 2A \quad 3.2$$

Tomando la suma de las componentes en Y como el largo y la componente en X como el ancho, la relación L/D queda como sigue:

Componentes en Y: A_y, A'_y, B

Componentes en X: A'_x

$$\frac{L}{D} = \frac{\text{Largo}}{\text{Ancho}} = \frac{A_y + A'_y + B}{A'_x}$$

$$\frac{L}{D} = \frac{A \cos \theta + A' \cos \theta + (1 - 2A)}{A' \sin \theta} = \frac{(A - \Delta) \cos \theta + (A + \Delta) \cos \theta + (1 - 2A)}{(A + \Delta) \sin \theta}$$

$$\frac{L}{D} = \frac{1 + 2A(\cos \theta - 1)}{(A + \Delta) \sin \theta} \quad 3.3$$

La expresión anterior es una medida de la anisotropía de la molécula. Cuando θ es igual a 90° (0.5 rad), la expresión se reduce a:

$$\frac{L}{D} = \frac{1 - 2A}{(A + \Delta)}$$

El valor de L/D para las conformaciones usadas para el modelo tipo cis es el siguiente:

Tabla 3.5.2. L/D para el modelo tipo cis, para tres conformaciones distintas cuando se varia el ángulo.

Ángulo		L/D ($A=0.24$)		
ANG ($90^\circ = 0.5$ rad)	Grados	$\Delta = 0.1$	$\Delta = 0.15$	$\Delta = 0.2$
0.0625 rad	11.25°	14.9369	13.0220	11.5422
0.1111 rad	19.998°	8.3513	7.2806	6.4533
0.125 rad	22.5°	7.4048	6.4555	5.7219
0.25 rad	45°	3.5747	3.1164	2.7622
0.5 rad	90°	1.5294	1.3333	1.1818

Tomando en consideración los resultado de la tabla 3.5.1 y comparándolos con los de la tabla anterior, se espera que para el modelo tipo cis las conformaciones con un valor $L/D < 10$, es decir las conformaciones de ángulo 90° , 45° , 22.5° y $\sim 20^\circ$ puedan formar una fase preferentemente nemática. Mientras que para conformaciones con un valor $L/D > 10$, es decir, las conformaciones con un valor de ángulo de 11.25° , se forme una fase nemática. Para los tres valores de Δ usados, denominados en este caso familias de conformaciones, se fija $A = 0.24$, por lo que de acuerdo a la fórmula $2A + B = 1$, el valor de B es: $B = 1 - 2*(0.24) = 0.52$, en todas las simulaciones. Para cada simulación, se fija un valor de Δ y un ángulo. En este caso la simulación se llevó a cabo en el ensamble Isobárico – Isotérmico para 800 moléculas, utilizando 50000 Pasos Monte Carlo. Se presenta a continuación el diagrama de flujo que indica la metodología seguida durante la simulación así como el tipo de graficas que se obtienen (parámetro de orden vs PMC y densidad vs PMC).

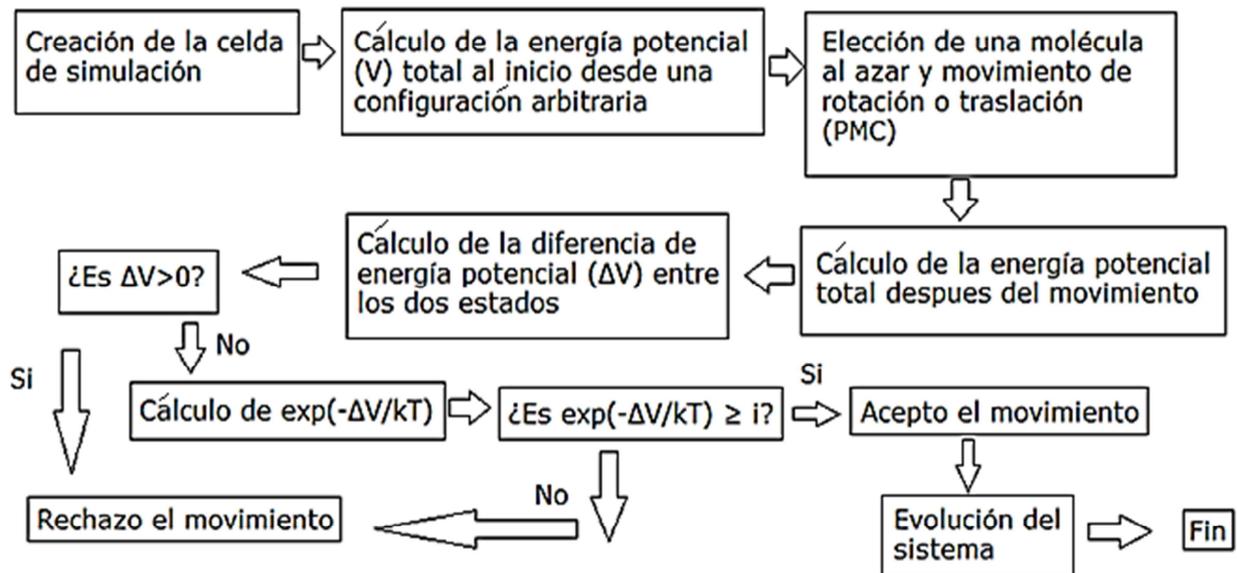


Ilustración 3.10. Diagrama de flujo seguido durante la simulación. Donde i representa un número aleatorio que toma un valor entre 0 y 1.

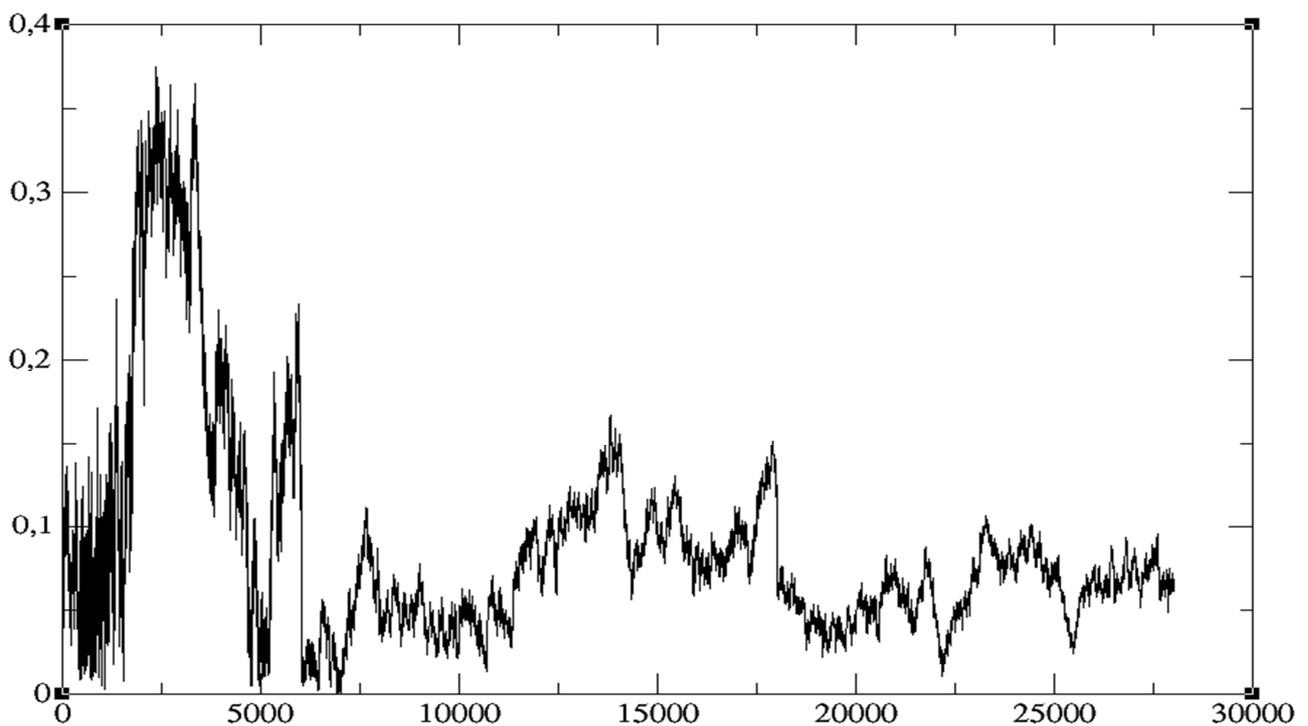


Ilustración 3.11. Ejemplo de una gráfica de parámetro de orden (eje de ordenadas) vs pasos Monte Carlo (eje de abscisas), S vs PMC.

A partir de una gráfica similar a la anterior se obtienen los valores promedio del parámetro de orden y la densidad cuando se ha llegado al equilibrio. En cada etapa de la simulación se permite que el sistema evolucione lentamente, para asegurar que el equilibrio no se vicie al llevar a cabo un cambio brusco en el valor de la presión. Los valores obtenidos se recopilan y se grafican como función de P . Además se obtiene la imagen de la configuración final de cada simulación.

4. Resultados y Análisis.

Se presentan a continuación los resultados para la primer familia de conformaciones, cuando $\Delta = 0.1$. Sólo en este caso se utilizaron valores de presión desde 10 hasta 90 (en unidades reducidas), con el fin de obtener una visión general de la evolución del sistema para cada conformación cuando se aumenta la presión.

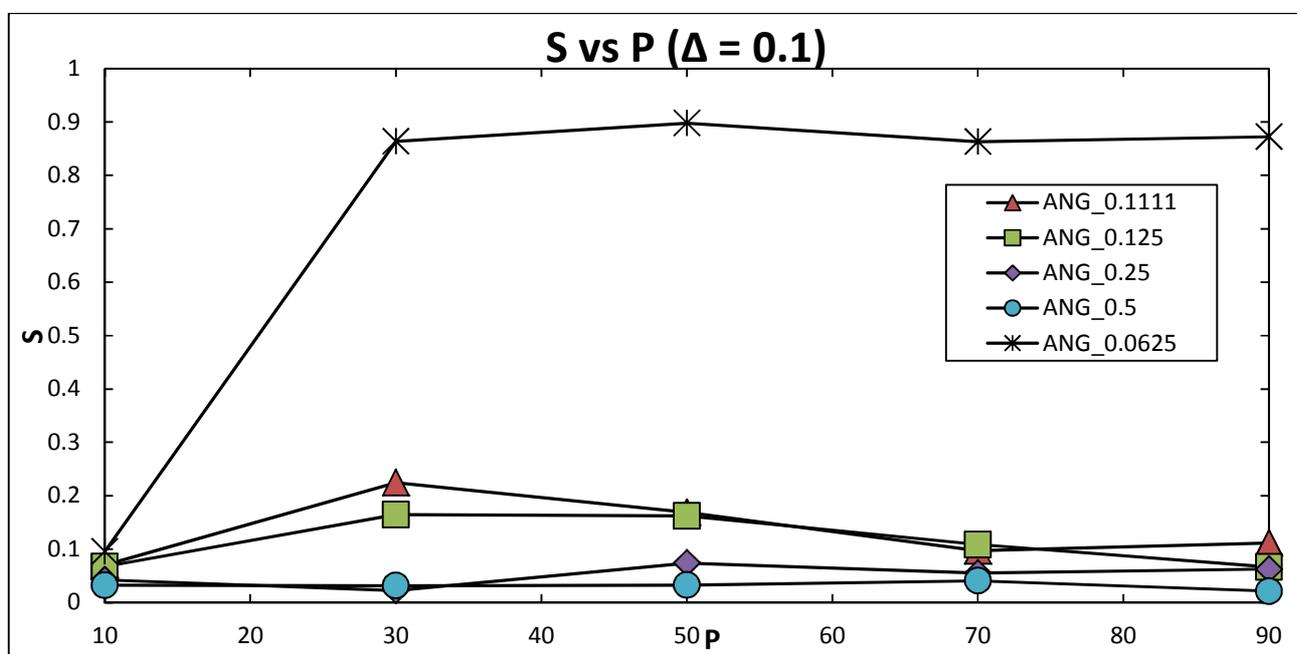
Tabla 4.1. Valores de P, S y densidad para $\Delta = 0.1$.

$\Delta = 0.1$				
Ángulo	P	Densidad	S	Fase
ANG_0.0625 rad	10	4.2	0.095	I
	30	11.5	0.863	N
	50	17.9	0.898	N
	70	24.8	0.863	N
	90	30.8	0.872	N
ANG_0.1111 rad	10	4.1	0.070	I
	30	10.1	0.224	I
	50	12.4	0.168	I
	70	22.7	0.097	I
	90	28.3	0.111	I
ANG_0.125 rad	10	4	0.067	I
	30	9.9	0.164	I
	50	16.8	0.162	I
	70	22.1	0.108	I
	90	26.3	0.066	I
ANG_0.25 rad	10	3.8	0.042	I
	30	8.8	0.022	I
	50	13.5	0.074	I
	70	18.2	0.055	I
	90	23.4	0.062	I

ANG_0.5 rad	10	3.9	0.032	I
	30	6.8	0.031	I
	50	8.7	0.032	I
	70	10.6	0.040	I
	90	11.9	0.021	I

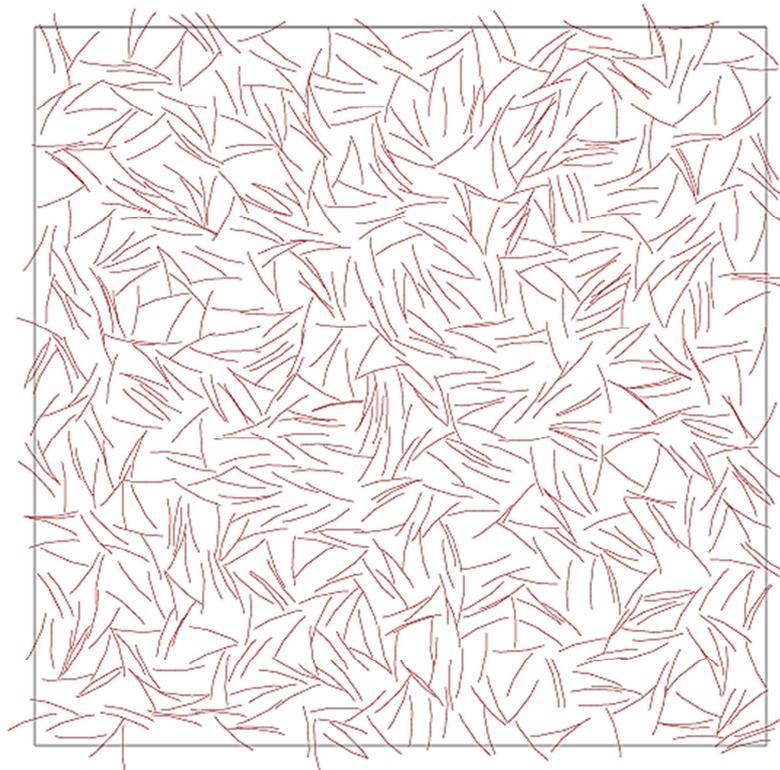
Por una parte, se puede observar que tanto el parámetro de orden como la densidad se ven afectadas cuando se aumenta la presión del sistema. Sólo para la configuración de ángulo 0.0625 rad, 11.25°; se obtiene una fase nemática, mientras que en los demás casos se tienen fases isotrópicas.

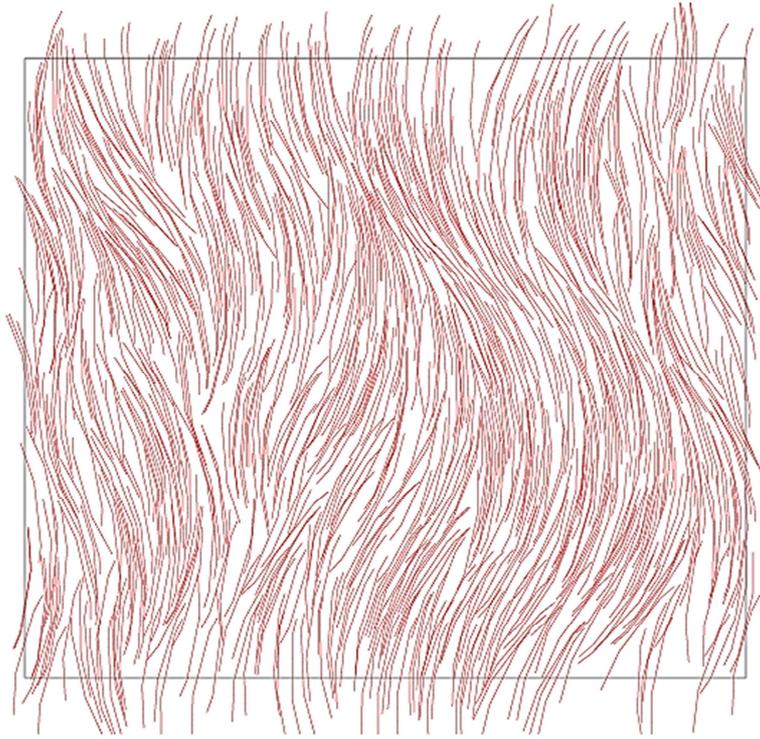
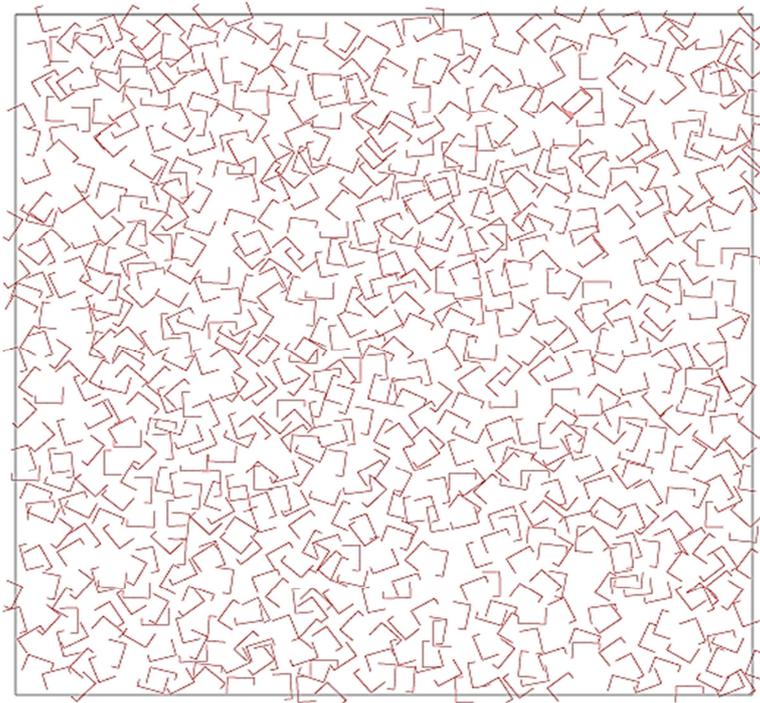
A continuación se muestra la gráfica de S vs P. Sólo en el caso de ángulo 0.0625 rad (11.25°) se obtuvo un cambio evidente del valor del parámetro de orden, pasando de un estado isotrópico para $P = 10$, a un estado nemático cuando $P = 30$. Esto significa que al aumentar el valor de la presión dicha conformación tiende a orientarse preferencialmente.

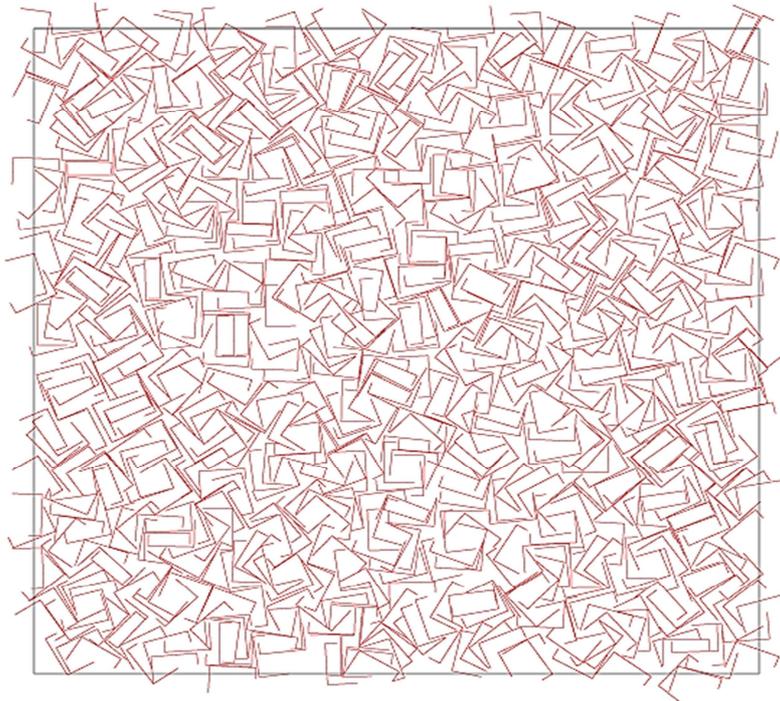


Gráfica 4.1.1. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.1$.

La imagen 4.1.2 (a) y (b), muestran el cambio en la conformación global cuando las moléculas se encuentran orientadas al azar y cuando presentan orden de orientación, esta última representa la fase nemática. Comparando dichas imágenes con las obtenidas para ángulo 0.5 rad (90°), se puede observar que el espacio entre moléculas se reduce considerablemente para ángulo 11.25° , formándose una fase en forma de “hilos” representativa de la fase nemática. Mientras que en el caso de ángulo 45° las moléculas si bien se encuentran más juntas tras la compresión, también parecen “estorbarse” más.

**a**

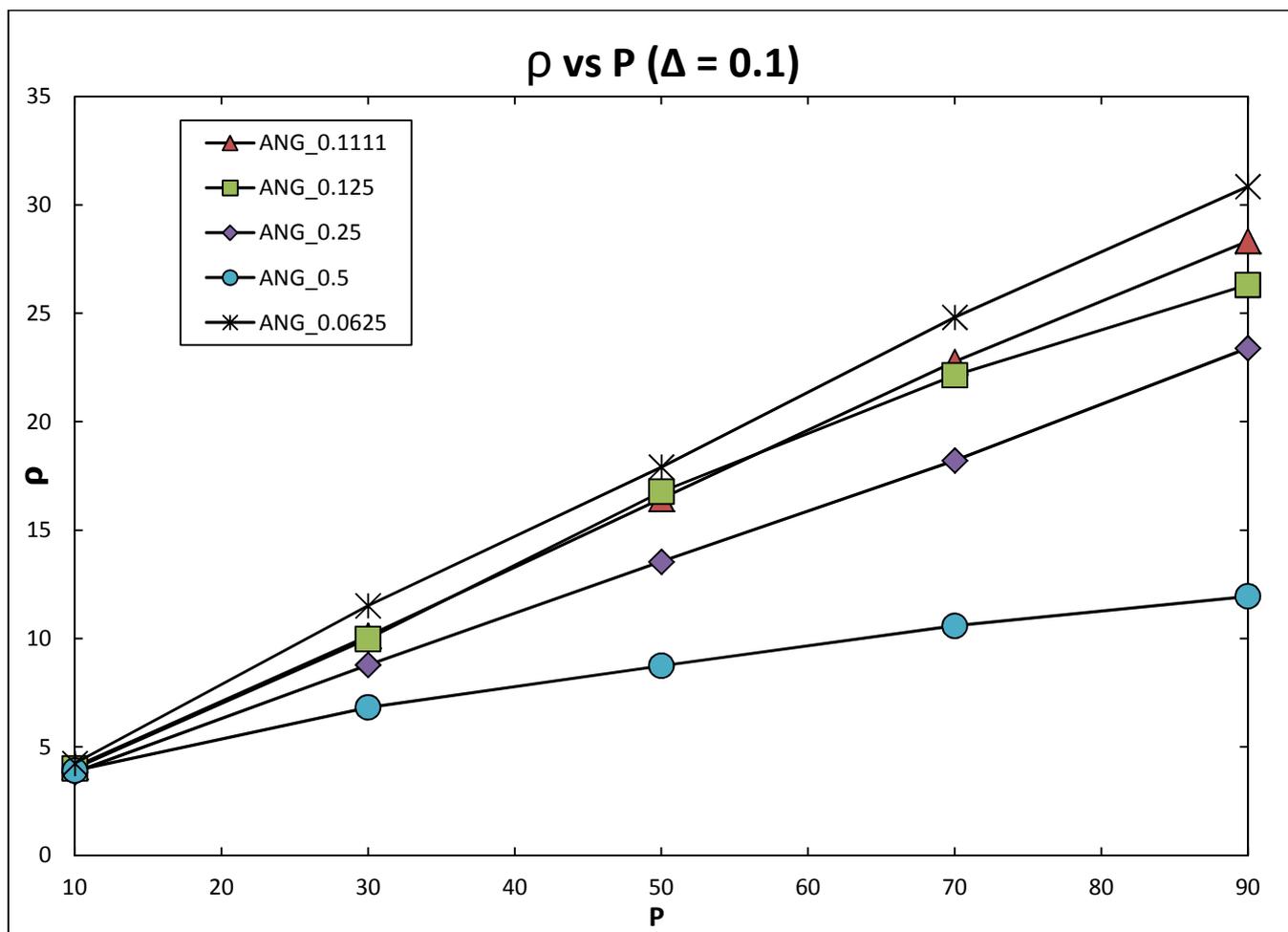
**b****c**



d

Ilustración 4.1. Imágenes de las configuraciones obtenidas para $\Delta = 0.1$.
 (a) Imagen de la configuración inicial ángulo 0.0625 rad a $P = 10$, fase isotrópica.
 (b) Imagen de la configuración final ángulo 0.0625 rad, $P = 90$, fase nemática.
 (c) Imagen de la configuración inicial de ángulo 0.5 rad, fase isotrópica.
 (d) Imagen configuración final de ángulo 0.5 rad, $P = 90$, fase isotrópica.

La gráfica que se presenta a continuación muestra la densidad como función de la presión. En esta se puede ver que la conformación de ángulo 0.0625 rad, 11.25° es más compresible que la conformación con un valor de ángulo 0.5 rad; 90° , siendo esta última la conformación que permite una menor compresión. Es decir, el valor de la densidad es mayor para la configuración que forma la fase nemática.



Gráfica 4.1.2. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.1$

A continuación se presentan los resultados para la familia de conformaciones cuando $\Delta = 0.15$, en este caso se observa que la longitud de los brazos al ser diferente es un factor relevante en la formación de una fase nemática. En este caso además de presentarse una fase nemática para ángulo 0.0625 rad, 11.25° , también se encontró una configuración preferencialmente nemática para ángulo 0.1125 rad, $\sim 20^\circ$.

Tabla 4.2. Valores de P, S y densidad para $\Delta = 0.15$.

$\Delta = 0.15$				
Ángulo	P	Densidad	S	Fase
ANG_0.0625 rad	50	17.7	0.884	N
	60	20.7	0.918	N
	80	27.2	0.907	N
	100	33.1	0.892	N
ANG_0.1125 rad	50	17	0.611	N
	60	19.5	0.577	N
	80	25.1	0.560	N
	100	30.1	0.537	N
ANG_0.125 rad	50	16.8	0.197	I
	60	19.8	0.211	I
	80	24.5	0.185	I
	100	30	0.223	I
ANG_0.25 rad	50	13.7	0.099	I
	60	16.4	0.104	I
	80	22.2	0.123	I
	100	25.7	0.125	I
ANG_0.5 rad	50	9.4	0.029	I
	60	10.3	0.035	I
	80	12.9	0.057	I
	100	14.5	0.017	I

Para la conformación de ángulo 0.1125 rad, un punto interesante es la disminución en el valor de S, desde 0.6 hasta 0.5 cuando se aumenta la presión. Una inspección visual de la imagen de la configuración final de dicha conformación, muestra de manera más clara la orientación preferencial de la fase nemática obtenida. En esta imagen además aparecen algunas zonas curvas, razón por la cual el parámetro de orden no presenta un valor mayor a 0.6.

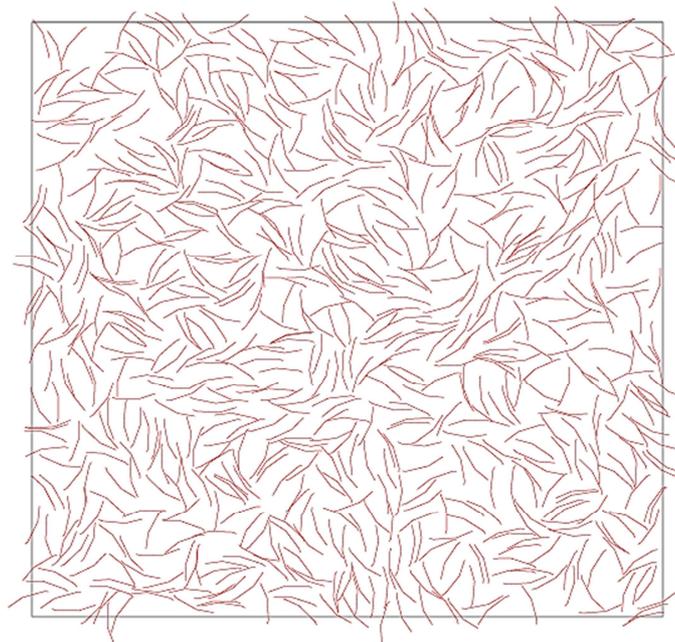
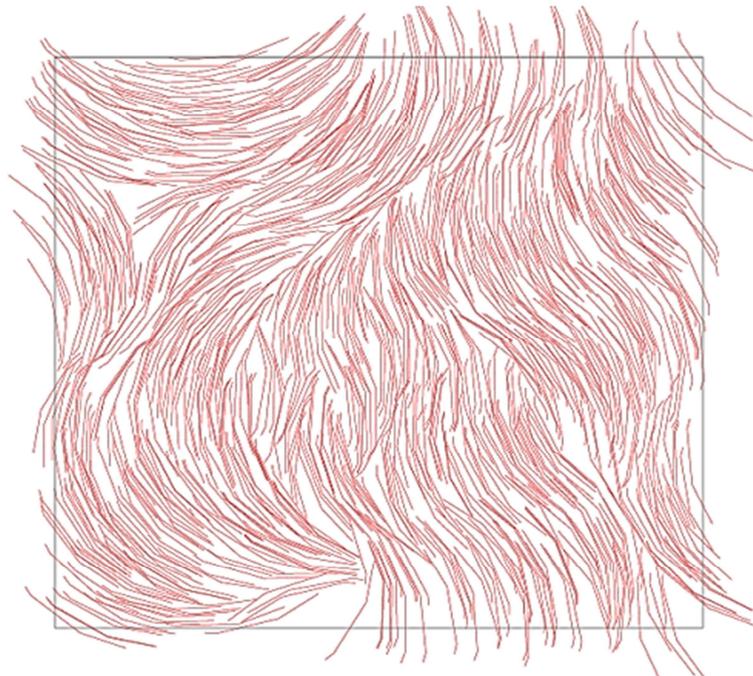
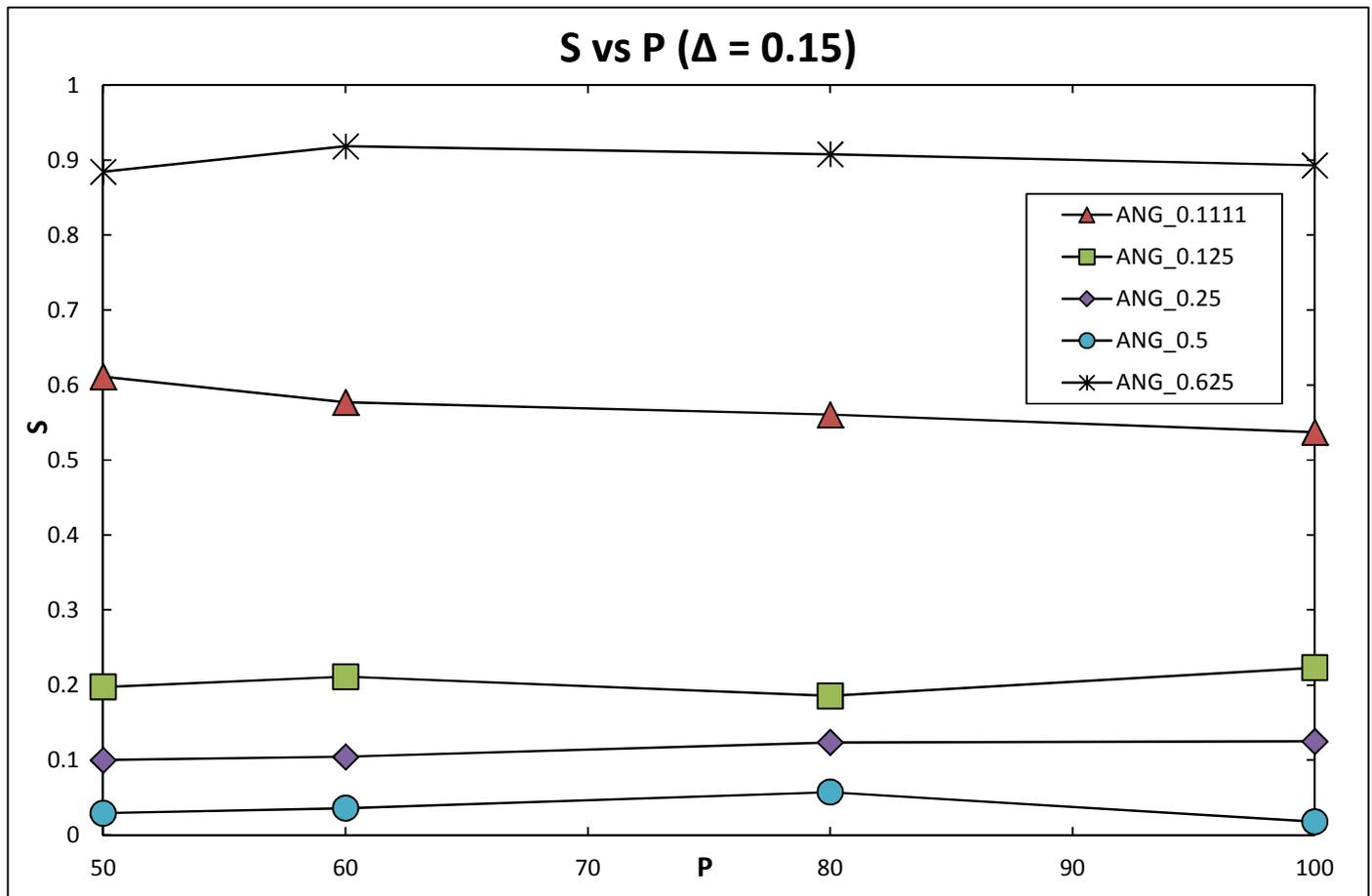
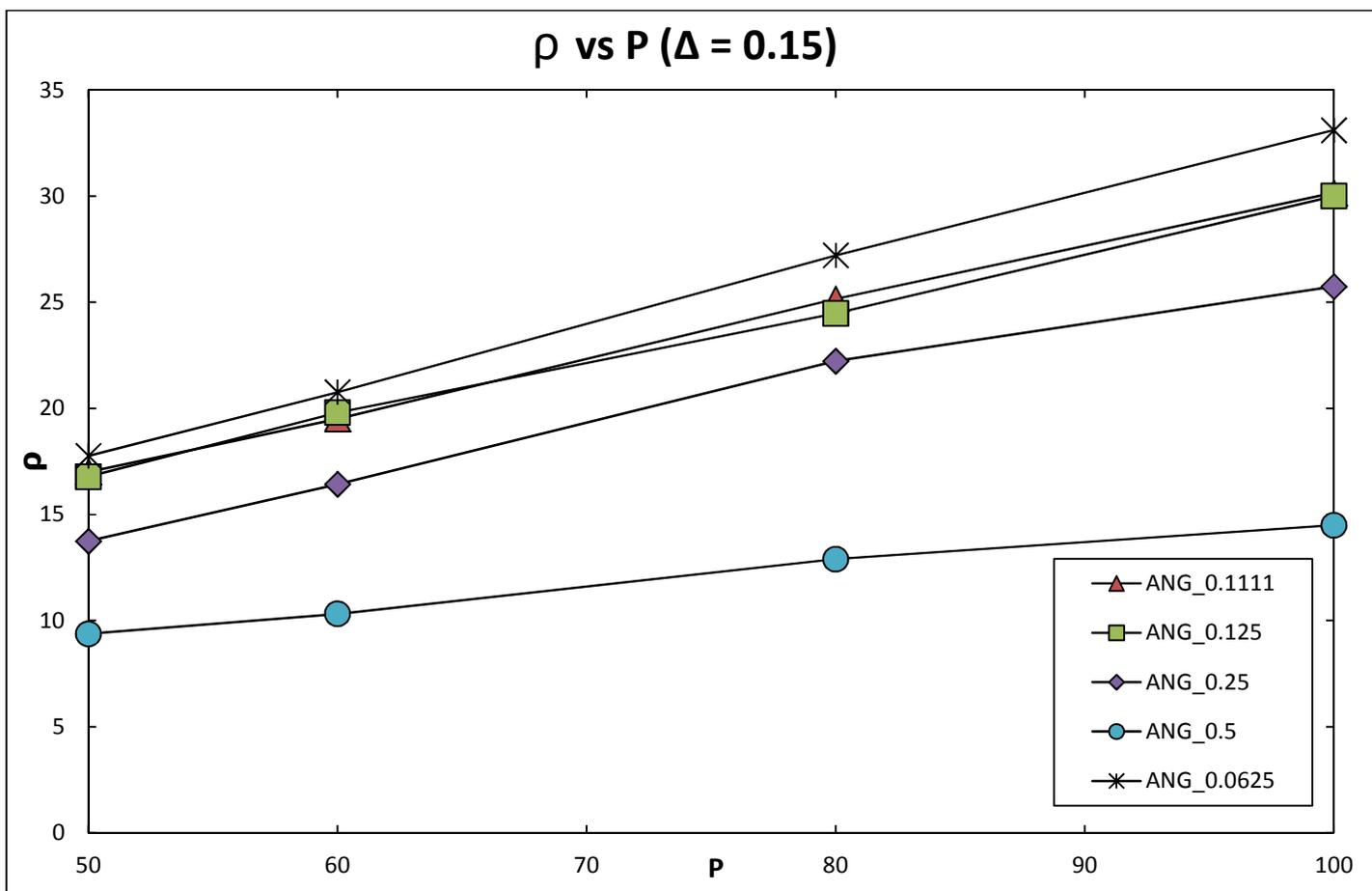
**a****b**

Ilustración 4.2. Configuración inicial (a) y configuración final (b) para ángulo 0.1125 rad ($\sim 20^\circ$).



Gráfica 4.1.3. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.15$

En la gráfica anterior, podemos ver que en general para todas las configuraciones el valor de S no varía de manera relevante cuando se aumenta la presión. Esta tendencia se obtiene debido a que en este caso se llevó a cabo la simulación en un intervalo de presión entre 50 y 90. Por otra parte, la gráfica de la densidad vs P , confirma que las configuraciones más anisotrópicas permiten una mayor compresión, por tanto, la densidad del sistema en tales casos es mayor que para aquellos sistemas con un valor menor de L/D o conformaciones menos anisotrópicas; que son en general menos compresibles.



Gráfica 4.1.4. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.15$

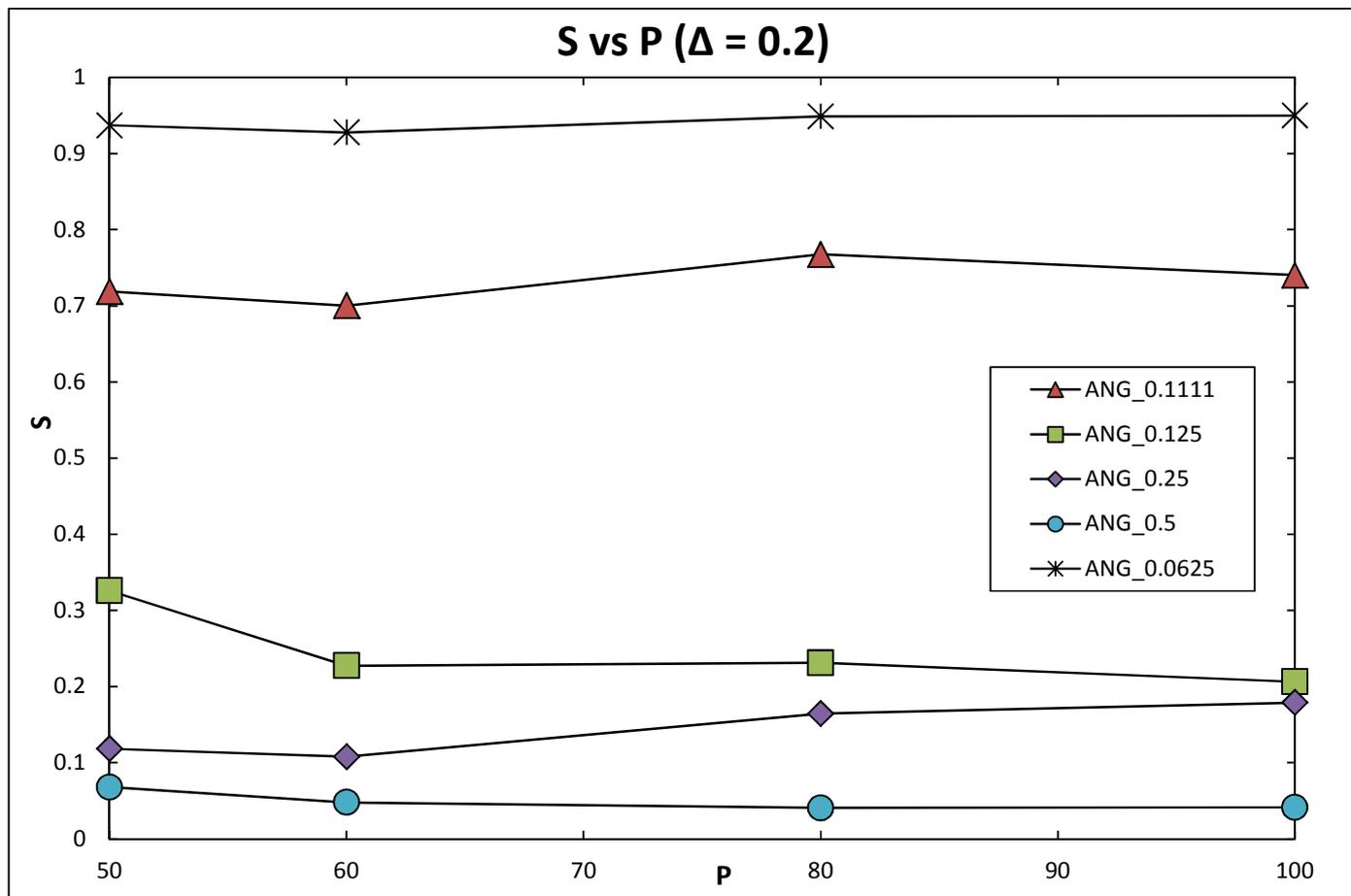
Por último se muestran los resultados para $\Delta = 0.2$, en este caso, se obtienen fases nemáticas para dos conformaciones distintas. Además, vale la pena mencionar que en este caso el valor del parámetro de orden difiere en ~ 0.4 unidades entre la conformación de ángulo 0.1111 rad, $\sim 20^\circ$ donde $S = 0.7$ y la conformación cuando el ángulo es 0.125 rad, 22.5° , donde se obtiene un valor de $S = 0.3$. Es decir, el cambio en el valor del ángulo entre una conformación y otra, ocasiona que en el primer caso se obtenga una fase nemática, mientras que en el segundo se obtiene una fase isotrópica.

Tabla 4.3. Valores de P, S y densidad para $\Delta = 0.2$.

$\Delta = 0.2$				
Ángulo	P	Densidad	S	Fase
ANG_0.0625 rad	50	18.2	0.937	N
	60	21.1	0.927	N
	80	27.2	0.948	N
	100	32.3	0.95	N
ANG_0.1111 rad	50	17.2	0.718	N
	60	19.8	0.700	N
	80	25	0.767	N
	100	29.7	0.740	N
ANG_0.125 rad	50	16.7	0.326	I
	60	19.7	0.227	I
	80	24.9	0.231	I
	100	30.2	0.206	I
ANG_0.25 rad	50	14.7	0.118	I
	60	16.9	0.108	I
	80	22.1	0.164	I
	100	26.3	0.179	I
ANG_0.5 rad	50	11.3	0.067	I
	60	13.2	0.047	I
	80	16.6	0.040	I
	100	19.5	0.041	I

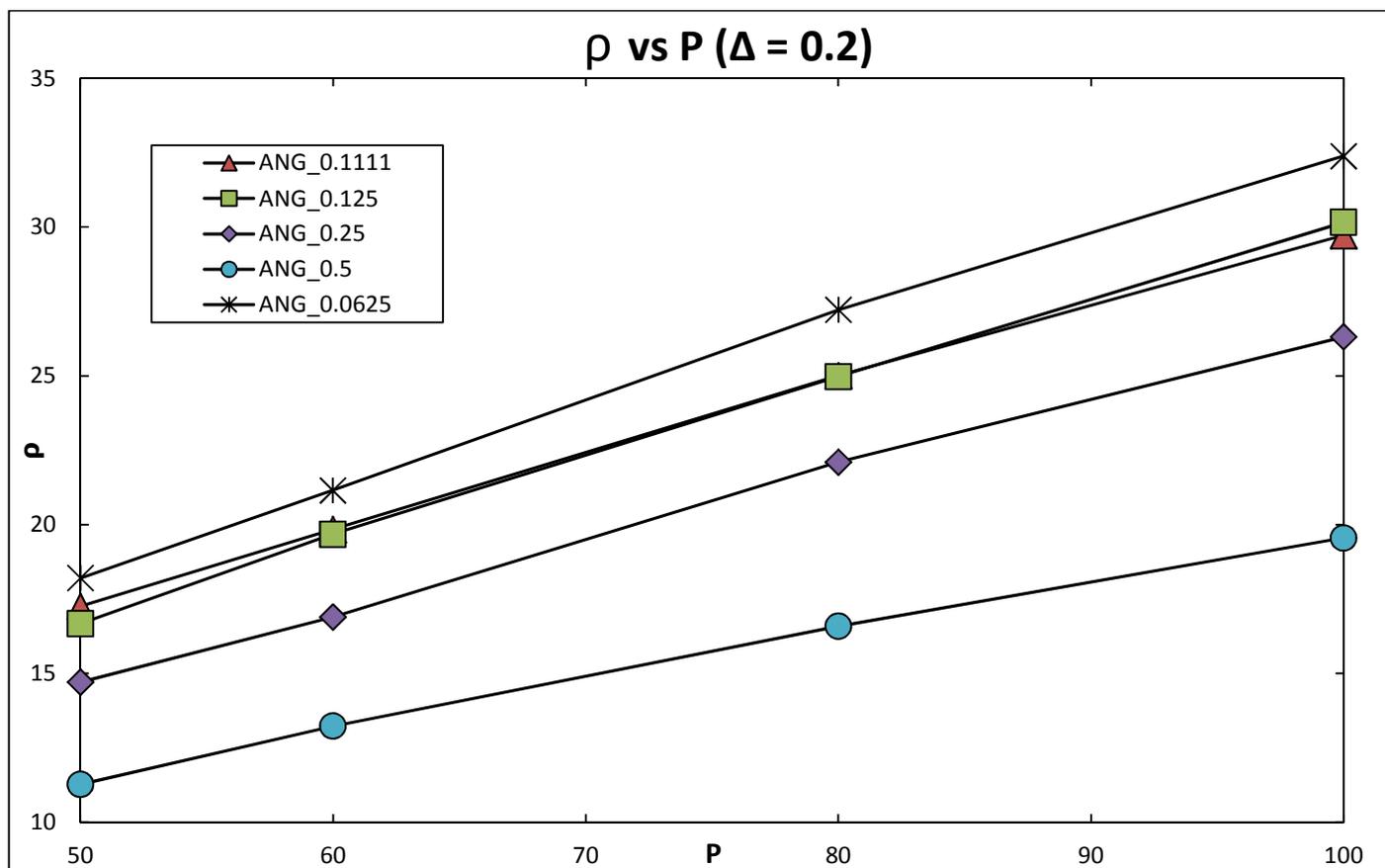
En este caso, la gráfica del parámetro de orden como función de la presión, no muestra ningún cambio relevante, a excepción de la tendencia en la disminución del valor del parámetro de orden para la conformación de ángulo 0.125 rad (22.5°), es decir, al aumentar la presión, el valor del parámetro de orden disminuye. Las imágenes de las configuraciones muestran una fase curva. Estas

configuraciones curvas en general no se encuentran caracterizadas por un parámetro que defina el tipo de arreglos que forman.



Gráfica 4.1.5. Parámetro de orden como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.2$

De la misma manera que para las dos familias de conformaciones anteriores, la gráfica de densidad como función de la presión para $\Delta = 0.2$ presenta una tendencia de aumento en el valor de la densidad al aumentar el valor de la presión.



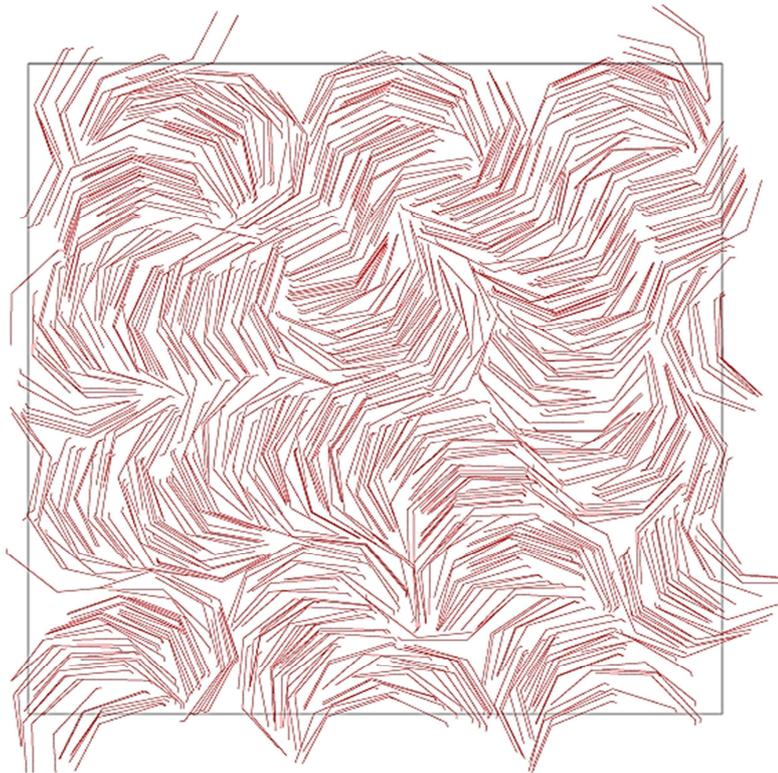
Gráfica 4.1.6. Densidad como función de la presión para diferentes valores de ángulo cuando $\Delta = 0.2$.

En general, para las tres familias de conformaciones, el valor del parámetro de orden no presenta una tendencia clara de variación al aumentar la presión. Esta propiedad toma valores en un intervalo de 0 y 0.9 aproximadamente. En el caso de la densidad, se encuentra que esta crece cuando se incrementa el valor de la presión. En resumen, las configuraciones nemáticas obtenidas presentan un valor de densidad mayor que las configuraciones isotrópicas. Para las tres familias de conformaciones se obtiene una fase nemática para ángulo 0.0625 rad (11.25°). Sólo cuando $\Delta = 0.15$ y 0.2, se obtiene además una fase nemática para ángulo 0.1111, $\sim 20^\circ$ y 0.1125 rad, 20.25°. En estos casos los valores de L/D son: 7.281 y 6.453, respectivamente. Para las conformaciones restantes, independientemente del valor de Δ y el ángulo usado, se encuentran en todos los casos fases isotrópicas.

4.1. Análisis de la Configuración Molecular Global.

Como se mencionó con anterioridad, algunas de las conformaciones moleculares utilizadas generan fases curvas. Las conformaciones moleculares con un valor de ángulo de 0.125 rad (22.5°) y 0.25 rad (45°), para los tres valores de Δ utilizados son representativas de este tipo de arreglos.

Las imágenes de las configuraciones finales muestran que las moléculas se agregan en secciones curvas con forma de “bucle” en la caja de simulación cuando el valor de ángulo es 0.125 rad , 22.5° y 0.25 rad , 45° . En estos casos se obtienen valores del parámetro de orden inferiores a 0.4.



a

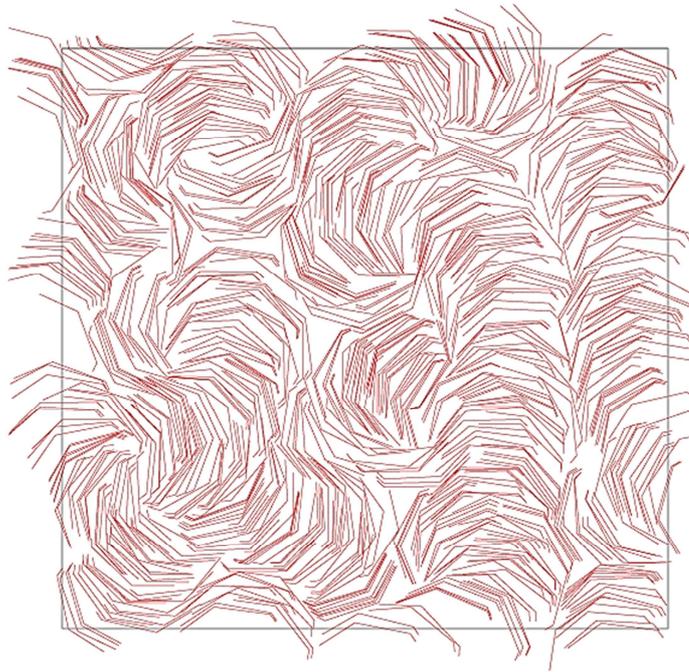
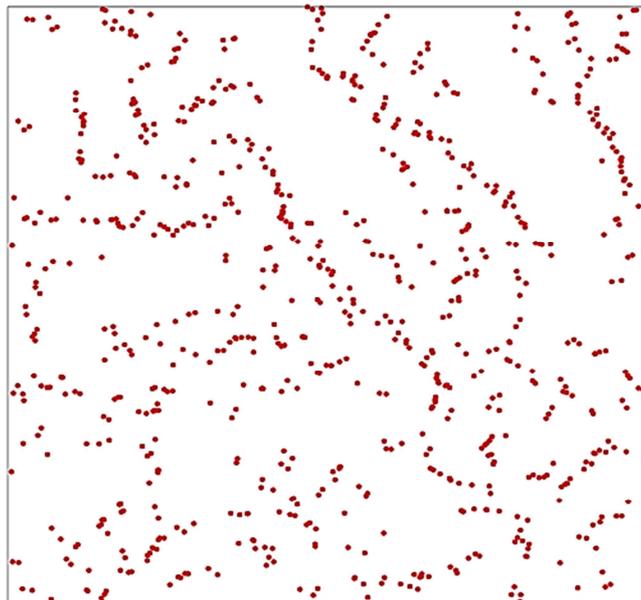
**b**

Ilustración 4.3. Imagen de la configuración final para ANG 0.25 rad, $\Delta = 0.2$ (a) y ANG 0.25 rad (b), $\Delta = 0.15$.

**a**

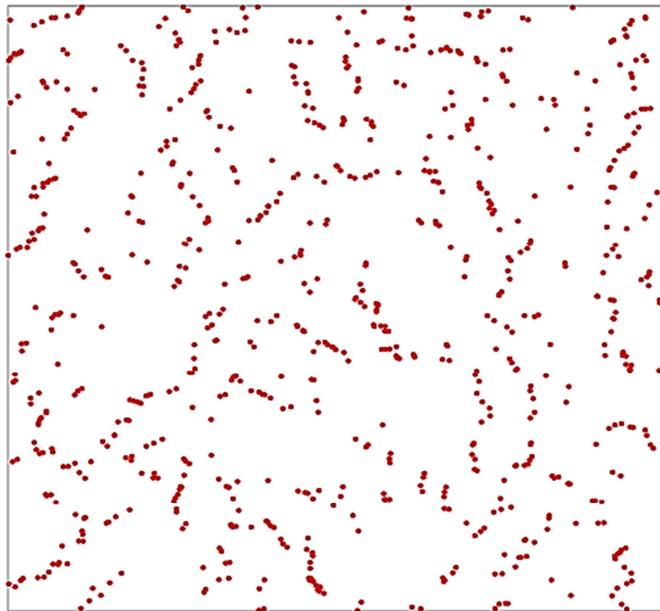
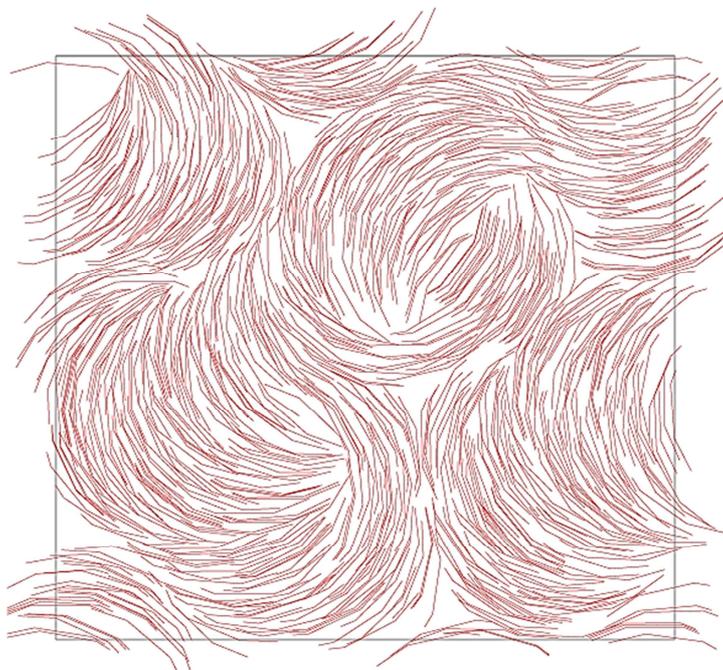
**b**

Ilustración 4.4. Imagen de la proyección de los centros de masa para ANG 0.25 rad, $\Delta = 0.2$ (a) y ANG 0.25 rad (b), $\Delta = 0.15$.

**a**

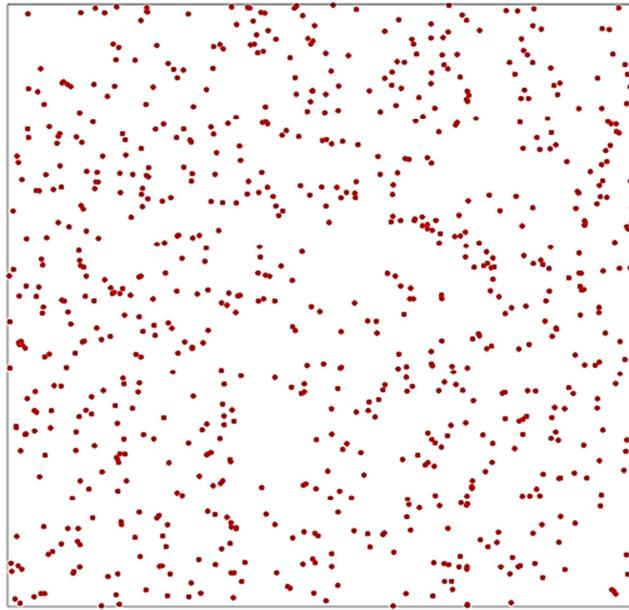
**b**

Ilustración 4.5. Imagen de la configuración final (a) y proyección de los centros de masa (b) para $\Delta = 0.1$, ANG 0.125 rad.

Un análisis visual de la configuración final que muestra los puntos de los centros de masa, demuestra que no hay un ordenamiento preferencial, dado que los puntos se encuentran distribuidos al azar.

Ya que no se tiene una forma de caracterizar el tipo de fase curva mostrada anteriormente, el análisis de dichas fases se encuentra incompleto por el momento. Sin embargo se puede llevar a cabo una comparación con los resultados del modelo tipo zigzag, estudiado en una etapa anterior de la investigación.

Tabla 4.4. Resumen de fases obtenidas del modelo tipo cis y zigzag para ángulo 0.5 rad, 90° y $\Delta = 0.2$.

$\Delta = 0.2$		
Presión	cis	zigzag
	A = 0.24	A = 0.25
30		I
40		C
50	I	Smd
60	I	Sm
80	I	
100	I	

Los resultados de la tabla anterior muestran las fases obtenidas para la conformación del modelo tipo cis y zigzag cuando el valor de ángulo es 0.5 rad, 90° y $\Delta = 0.2$ en ambos modelos. Sólo la longitud del brazo es diferente, esta difiere en 0.01 unidades. Por tanto, se puede considerar que se tienen los mismos valores de parámetros moleculares para ambos modelos y estos sólo difieren en relación a la disposición geométrica de los brazos respecto del segmento B. La comparación entre los resultados obtenidos se lleva a cabo para un valor de presión de 60, ya que para este punto se tienen además las imágenes de la configuración final y la proyección de los centros de masa del modelo tipo zigzag. En este último caso se obtiene una fase que presenta orden de orientación, presentando un valor del parámetro de orden de 0.9 aproximadamente, así como orden de posición (ilustración 4.17d), ya que la imagen de la proyección de los puntos de los centros de masa, muestra que las moléculas se ordenan en capas bien definidas separadas entre sí. Es decir, cuando la presión es 60 y se utilizan los valores de parámetros moleculares indicados con anterioridad, el modelo tipo zigzag forma un arreglo esméctico, denominado en este caso fase Sm.

En el caso del modelo tipo cis, cuando la presión es 60 se obtiene una fase isotrópica. Sin embargo, una inspección visual de la imagen de la proyección de los puntos de los centros de masa, muestra que las moléculas presentan cierta relación entre sí, ya que algunos de los puntos que representan dicha proyección se encuentran formando secciones lineales.

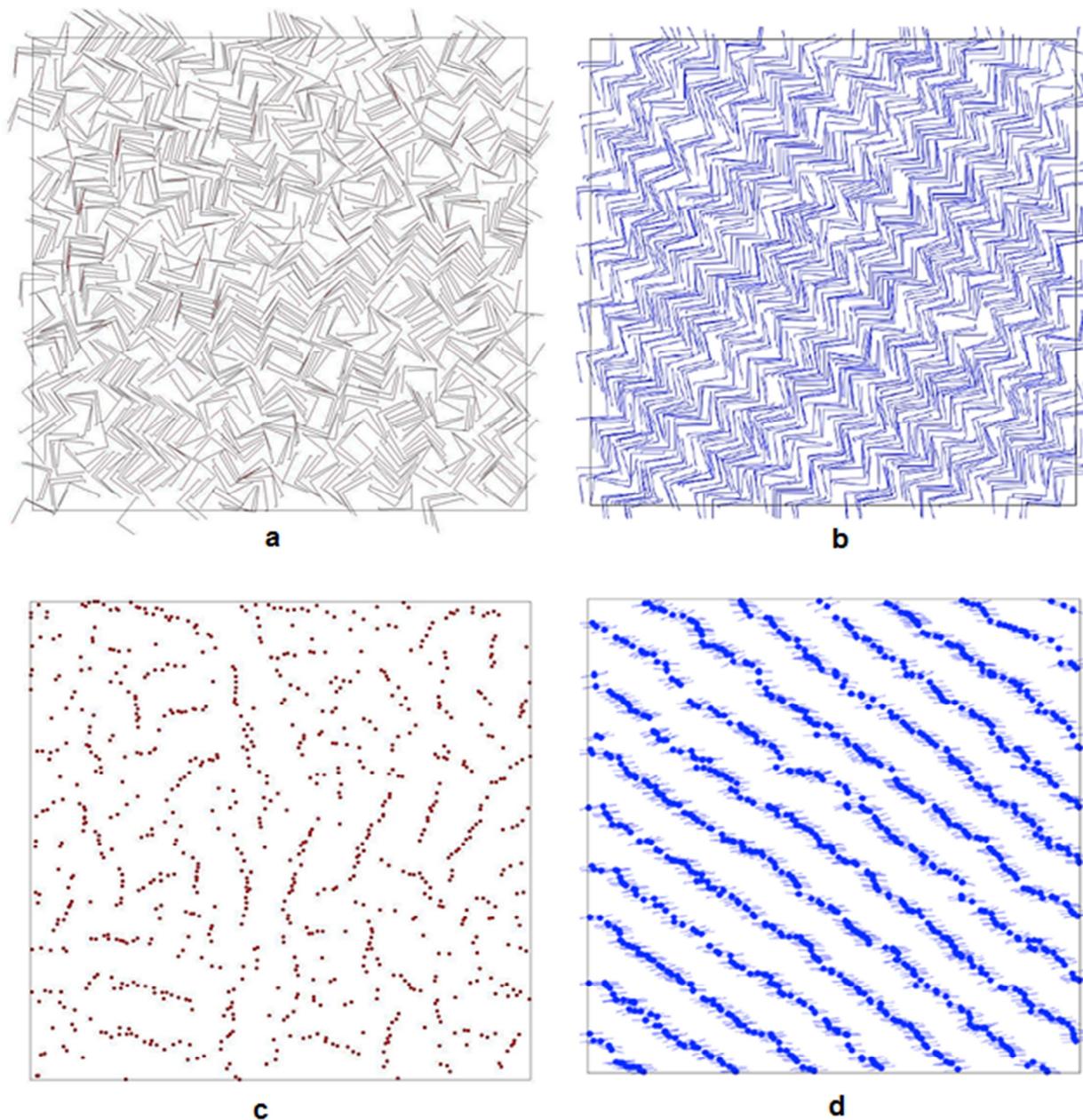


Ilustración 4.6. Configuración final para el modelo tipo cis (a) y el modelo tipo zigzag (b) cuando $P=60$. Proyección de los puntos de los centros de masa de la configuración final cuando $P=60$ para el modelo tipo cis (c) y el tipo zigzag (d).

En el caso del modelo tipo cis cuando se aumenta la presión hasta un valor de $P = 90$, la relación entre los puntos de los centros de masa de las moléculas es aún más evidente. En este caso los agregados de moléculas se encuentran

formando secciones lineales mejor definidas que para $P = 60$. El valor del parámetro de orden en este último caso es cercano a 0. Aun cuando se presente cierta relación entre los puntos de los centros de masa, la configuración global es la de una fase isotrópica.

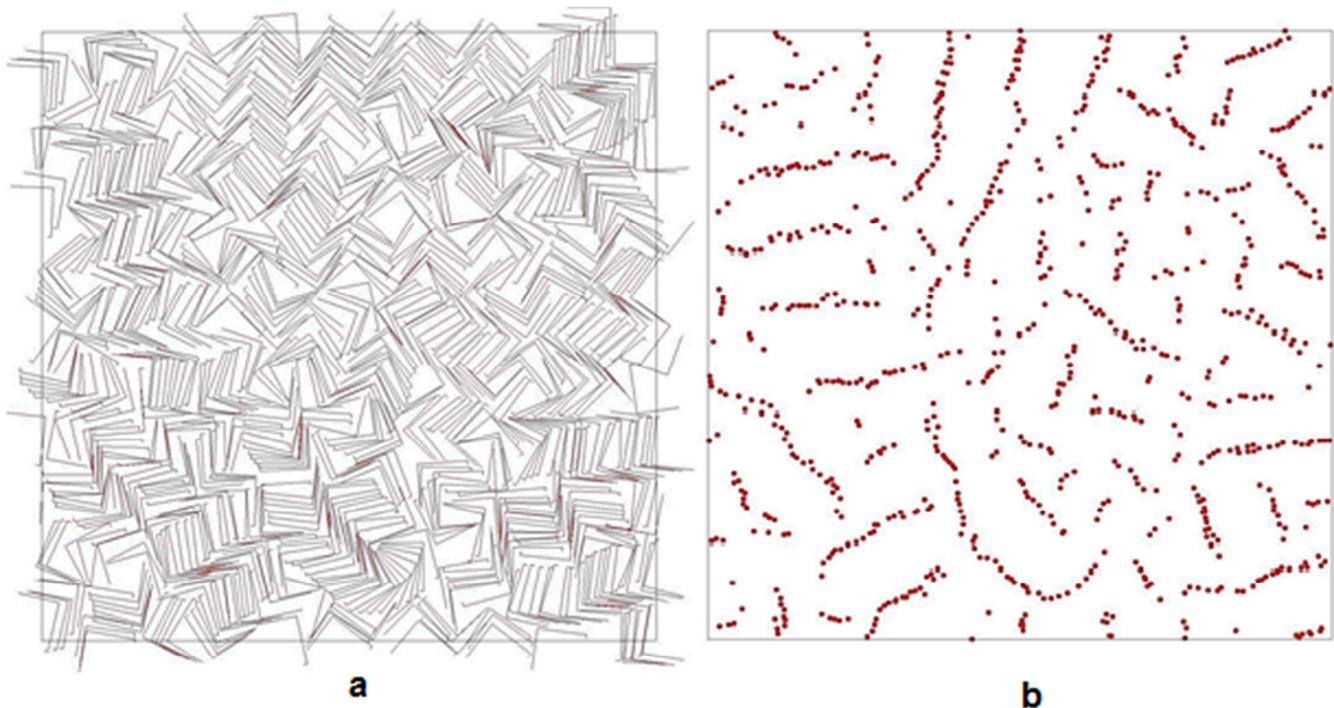


Ilustración 4.7. Configuración final (a) y proyección de los puntos de los centros de masa (b) para el modelo tipo cis cuando $P = 90$.

Para las conformaciones analizadas en esta sección, en los intervalos de presión estudiados, se tiene que la disposición geométrica del modelo tipo zigzag favorece tanto la aparición de orden de orientación, como orden de posición. Mientras que la geometría del modelo tipo cis, no presenta ninguna clase de orden.

5. Conclusiones.

Los resultados obtenidos comprueban que existe una relación entre la densidad del sistema y el valor del parámetro de orden como función de la presión. Debido a que el modelo sólo consta de interacciones repulsivas, la presión es la única variable termodinámica relevante. Por una parte se observa que la densidad aumenta al aumentar el valor de la presión, para las conformaciones moleculares utilizadas. Por otra parte, el parámetro de orden no presenta una tendencia única de su dependencia con la presión. Es decir, para las conformaciones moleculares donde la anisotropía es considerable, S aumenta al aumentar la presión, mientras que para las conformaciones menos anisotrópicas, el valor de S disminuye al aumentar P .

Por otra parte, se encuentra que la anisotropía de la molécula, definida como largo sobre ancho (L/D), es una condición necesaria, pero no suficiente para que se logre la transición de fase nemática. Cuando el valor de L/D es mayor a 10 se forma una fase nemática para los tres valores de Δ usados, sin embargo, cuando se tiene un valor de L/D menor a 10, la formación de la fase nemática depende, tanto del ángulo de inclinación de los brazos respecto del segmento B , como de la longitud de los mismos.

La comparación entre los resultados obtenidos del modelo tipo cis y del modelo tipo zigzag, para las conformaciones analizadas, muestra que el cambio en la disposición geométrica de los brazos, respecto del segmento B , ocasiona que se obtengan diferentes tipos de arreglos moleculares. El modelo tipo zigzag forma arreglos que presentan orden de orientación y orden de posición. Mientras que para el modelo tipo cis, sólo las conformaciones de mayor anisotropía forman arreglos que presentan orden de orientación. Las conformaciones restantes, forman arreglos moleculares curvos que no se caracterizaron en este trabajo.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, pueden servir de base para una etapa posterior de la investigación en la que se caractericen el tipo de fases curvas obtenidas.

Anexo.

Algunos Aspectos de la Química de las Moléculas Consideradas.

La construcción del modelo a partir de los átomos que la conforman, es una manera útil de definir al mismo al sólo considerar aspectos geométricos. Sin embargo es necesario tomar en cuenta algunos aspectos de la química de las moléculas consideradas, debido a los efectos que pueden ocasionar en el comportamiento colectivo de las moléculas. A continuación se discute de manera breve algunos de estos puntos.

La distribución electrónica de los átomos que conforman la molécula, cuando hay anillos de benceno, así como dobles y triples enlaces en la constitución de la molécula, puede representar un factor importante en la formación de arreglos moleculares. Esto debido a que al existir segmentos con una densidad de carga que no es uniforme, el efecto estérico, es decir, la repulsión que se genera entre las nubes electrónicas de los diferentes grupos de átomos que conforman la molécula, puede ocasionar que se obtenga una nueva variedad de arreglos moleculares. Se ha investigado esta situación en el caso del nemático polar.

En el caso en el que se consideran las cadenas alquílicas como parte de los segmentos rígidos de las moléculas, se debe aclarar que estas cadenas compuestas únicamente por átomos de carbono e hidrogeno a través de enlaces sencillos (todos los átomos presentan una configuración electrónica sp^3), son de naturaleza dinámica. Es decir, la estructura de la cadena no es rígida, presentando una flexibilidad similar a la de una cuerda, ocasionando que la máxima extensión de la misma dependa de la disposición geométrica que esta adopte. Un ejemplo del efecto que tiene la extensión de la cadena alquílica en la geometría de la molécula, se presenta en el caso de algunos mesógenos sanídicos [42] (ver ilustración 1.3). En el ejemplo, el segmento dodecil se encuentra casi al centro de la molécula y la disposición que adopta la cadena cambia el área del rectángulo, haciendo que este sea más o menos ancho. Es claro a partir de este ejemplo, que

la extensión de la cadena alquílica es un factor importante en la anisotropía de una molécula.

Por último, para una misma molécula es conveniente estudiar las diferentes formas en las que se puede dividir en segmentos a esta, con el fin de tener un conjunto de conformaciones moleculares adecuadas para describir a la misma. Sin embargo es necesario tomar en cuenta la simetría de la molécula definida por el grupo puntual al que pertenece. Esto con el fin de que las conformaciones moleculares concuerden con la simetría de la molécula que se desea estudiar. De esta manera el uso de modelos simplificados para el estudio de moléculas que forman fases de cristal líquido, puede hacerse extensivo a otras moléculas diferentes al 8-OPIMB.

Bibliografía.

1. 2-D Density-modulated Structures in Asymmetric Bent-core Liquid Crystals. Pocięcha, D. Vaupotic, N. et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2007. Vol. 18. pp. 881-885.
2. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Landau, D., Binder, K., Ed. Cambridge University Press. 2nd. 2005. Cap. 1.
3. Approaches to Mimic the Metallic Sheen in Beetles. Lenau, T., Aggerbeck, M., Nielsen, S., *Proc. of SPIE Optics & Photonics 2009*. Vol. 7401 p. 74017.
4. Aspectos Líquido Cristalinos del Modelo de Agujas Dobradas. Jimena Saucedo Zugazagoitia. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2006.
5. Blue Phases. Crooker, P.P., Chirality in Liquid Crystals. Kitzerow, HS & Bahr, C. (Eds), Springer. 2001. Cap 7. pp. 186-223.
6. Características e Identificación de los Cristales Líquidos Liotrópicos. Ricardo C. Pasquali, Carlos Bregni, Rosa Serrao. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas* (2006). Vol. 37. No. 002. pp. 38-53.
7. Computer Simulation of Liquids. Allen, M., Tildesley, D. Ed. Oxford University Press. 1991. Cap. 2, 4 y apéndice B.
8. Cristales Líquidos. E. Velasco. Department of Theoretical Condensed Matter Physics. Faculty of Science. Universidad Autónoma de Madrid. España. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/evelasco/doctorado04-05/Cristales_Liquidos1.pdf (8-03-13)
9. Definitions of Basic Terms Relating to Low-Molar-Mass and Polymer Liquid Crystals. Baron. M.; *Pure Appl. Chem*. 2001. Vol. 73, No. 5, pp. 845-895.
10. Diccionario de Química Física. Acosta, J. M., Ediciones Díaz de Santos. 2005. pp. 24.
11. Effect of Chemical Structure On the Liquid Crystallinity of Banana-shaped Molecules. Thisayukta, J., Nakayama, Y. & Watanabe, J. *Liquid Crystals*. 2000. Vol. 27. No. 9. pp. 1129-1135.

12. Estructura de las Principales Fases Líquido Cristalinas Liotrópicas. Ricardo C. Pasquali, Carlo Bregni, Rosa Serrao, *Acta Farm. Bonaerense*. 2005. 24(3) pp. 453-457.
13. Formación de Mesofases Isótropa, Nemática y Esméctica para un Modelo Bidimensional. Emilio Castello Deffis. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. 2010.
14. Guía Básica para la Simulación de Monte Carlo. López Aguí. Aenor Ediciones. 2008. pp. 16-29.
15. Handbook of Liquid Crystals. Corrie T. Imrie and Geoffrey R. Luckhurst. Demus Dietrich Ed. Vol. 3. Chapter 10. Wiley. (2008). pp. 799-833.
16. Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics. Collings, P., Hird, M. Ed. Taylor & Francis. 1997. Cap. 1.
17. Introduction to Liquid Crystals. Denis Andrienko. International Max Planck Research School. http://www.mpip-ainz.mpg.de/~andrienk/teaching/IMPRS/liquid_crystals.pdf. (04-10-2012).
18. Líquidos Exóticos. Leopoldo García-Colin Scherer. Rosalío Rodríguez Zepeda. *La Ciencia para Todos* 104. Fondo de Cultura Económica. 1995. Capítulo 3.
19. Low Temperature Enantiotropic Nematic Phases from V – shaped, Shape-persistent Molecules. Lehmann, M.; Seltmann, J.; Beilstein *J. Org. Chem.* 2009, 5, No. 73. <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/single/printArticle.htm?publicId=1860-5397-5-73> (27-01-13).
20. Nematic Liquid Crystals: Defects. Lavrentovich, O. D.; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier 2001. pp. 6071-6076.
21. Observation of a Biaxial Nematic Phase in Potassium Laurate-1-Decanol-Water Mixtures. Yu, L. J., Saupe, A. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 1000–1003.
22. Onsager's Spherocylinders Revisited. Frenkel, D. *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91. No. 19. pp. 4912-4916.
23. Physics of Liquid Crystals. Michael J. Stephen, Joseph P. Straley. *Rev. Mod. Phys.* 1974. Vol. 46. No. 4.

24. Química Orgánica. Allinger N. L, ed. Reverte. 1979. pp. 192-193.
25. Relationships between Molecular Structure and Physical Properties in Bent-Core Mesogens. Weissflog, W. et al. Phil. Trans. R. Soc. A. 2006. Vol.364. pp. 2657-2679.
26. Role of Molecular Shape on Bent-Core Liquid-Crystal Structures. Bailey, C. & Jákli, A. Physical Review Letters. 2007. Vol. 99. 207801.
27. Statistical Mechanics. McQuarrie, D. Ed. University Science Book. 2000. pp. 81-83, 255-257, 600-602.
28. Bent Core Liquid Crystals. Their Mysterious and Attractive World. Hideo Takezoe. Yoichi Takanishi. Japanes Journal of Applied Physics. Vol. 45. No. 2A, 2006, pp. 596 – 625.
29. Statistical Theories of Nematic Liquid Crystals. Madhusudana, N. V., Bull. Mater Sci. 1981. Vol. 3, No. 2. pp. 119 -131.
30. Supramolecular Structures and Columnar Mesophase Induction in Nondisoid Pyrazoles by Complexation to Rhodium (I). Raquel Giménez, Anabel Elduque, José Antonio López, et. al. Inorg. Chem. 2006, Vol. 45, No. 25, 10363-10370.
31. Textures of Liquid Crystals. Dierking, I., Ed. Wiley-VCH 2003. pp. 33-39, 51-52.
32. The Chemistry of Liquid Crystals. Gray, G. W.; Phil. Trans. R. Soc. Lond 1983. A 309, 77 – 92.
33. The “Fourth” Phase of Matter. Shruti Mohanty. Resonance. 2003.
34. Transición Orientacional en Modelos de Cristales Líquidos. Cuesta Ruiz, J. A. Tesis de Doctorado. 1992. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid. Cap. 1 y 2.
35. Two-dimensional Chiral Model for Liquid Crystals, Bent Hard Needles: A Monte Carlo Simulation. Peón, J., Saucedo-Zugazagoitia, J., Pucheta-Mendez, F. J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. 104908.
36. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. Daan Frenkel. Berend Smit. Academic Press. 2002. Cap. 3.

37. Termodinámica Estadística de Sistemas Reales. Tuñón, I., Ortí, E., Gómez, C., Pascual-Ahuir, J. L., Monzó, I. Universitat de Valencia. Departamento de Química Física. Curso: Química Física Avanzada 2009/2010. pp. 43-47. http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/2tema_2_sist_reales.pdf (5-03-13).
38. Física Estadística. Landau, L. D., Lifshitz, E. M., Vol. 5. Ed. Reverte. 2da ed. pp. 128-130, 313-314, 522-527.
39. Elementos de estadística de no equilibrio y sus aplicaciones al transporte en medios desordenados. Cáceres, M. O., Editorial Reverté. 2003. pp. 5, 7,8, 289, 290.
40. Graphical Representation of Stereochemical Configuration. Brecher, Jonathan. Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 10, pp. 1897-1970, 2006.
41. Structural properties of hockey stick-shaped particles in two dimensions. J.A., Martínez-González, S. Varga, P. Gurin, J. Quintana-H. Journal of Molecular Liquids (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.11.020>.
42. <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro3.html> (14 - 05 - 2013). Universidad de Cambridge, departamento de ingeniería, centro de materiales moleculares de fotónica y electrónica.