



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**MESOFASES DE UN MODELO DE ESFERO-
CILINDROS CON CORONA EN 2-D.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

**MICHELE VELÁZQUEZ DE LA ROSA
BECERRA.**



**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA.
2012**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno
Apellido paterno
Apellido materno
Nombre(s)
Teléfono
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Carrera
Número de cuenta

2. Datos del tutor
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

3. Datos del sinodal 1
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

4. Datos del sinodal 2
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

5. Datos del sinodal 3
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

6. Datos del sinodal 4
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

7. Datos del trabajo escrito.
Título

Número de páginas
Año

1. Datos del alumno
Velázquez de la Rosa
Becerra
Michele
(55) 85 80 88 34
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
098176887

2. Datos del tutor
Dra.
Jacqueline
Quintana
Hinojosa

3. Datos del sinodal 1
Dr.
Marco Antonio
Martínez
Negrete

4. Datos del sinodal 2
Dr.
Luis Felipe
Del Castillo
Dávila

5. Datos del sinodal 3
M. en C.
María de Rocío
Chicharro
Serra

6. Datos del sinodal 4
Dr
Jorge Ramón
Soto
Mercado.

7. Datos del trabajo escrito
Mesofases de un modelo de
esfero-cilindros con corona en 2-D.
80
2012

Dedicado a mi eterna guardiana

largamente añorada.

Dean Koontz

“The Book of Counted Sorrows”

Esta tesis esta dedicada a mi Madre

Irma del Carmen Becerra J.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo financiero mediante el cual esta investigación fue realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IN115008, “Estudio de modelos bidimensionales con características anisotrópicas” y al CONACYT a través del proyecto 49824 ‘Transiciones de fases de sistema quirales y líquido cristalinos’.

Agradezco a la Dra. Quintana y a su grupo en particular al Dr. J.C. Armas Perez por haberme proporcionado el código numérico para realizar las simulaciones. Asimismo al Dr. Carlos Mendoza R. por sugerir el problema y por las discusiones científicas. Agradezco a los compañeros del Instituto Química, Victor Duarte, Fidelmar Lechuga y Adrián Martínez.

Agradezco a mis padres Irma y Miguel, ya que sin ellos no lo hubiera podido lograr. Quiero agradecer especialmente a mi Madre. Madre te agradezco infinitamente por haberme dado la vida. Nunca te voy a olvidar.

También quiero agradecer a mi querida familia, es decir, a mis queridos hermanos Miguel, Raquel, Duzko, Oscar y mi amado Mauricio, a mis maravillosos tíos Gloria y Efrain, por supuesto al buen primo Isaac, les agradezco a todos por tener tanto amor para mí.

Quiero agradecerles a mis compañeros de la facultad, especialmente a Leonardo Burgueño, Francisco Jaramillo, Guillermo D’Olivo, Daniel y Azael Morales, les agradezco porque sin su amistad y su apoyo no hubiera durado más de un semestre en la facultad.

Por otro lado quiero agradecerle a mis amigos-compañeros de carrera Adair Chávez, Elfego Ruíz y Alejandro Bravo Dodoli, chicos sin ustedes no se que hubiera echo.

Elfego este trabajo en realidad se concluyo gracias a ti, gracias por todas esas horas de leer la tesis en voz alta haciendo correcciones. Muchas gracias por tu ayuda incondicional, en verdad tengo tanto que agradecerte, que no acabaria nunca. Muchas gracias por ser tan bueno conmigo, por explicarme siempre todo lo que no entiendo, por ser tan buen amigo.

Por último quiero agradecerle a Israel Hernández Saucedo, te quiero agradecer por todo tu amor, por todo tu apoyo, tu compañía, tu comprensión, por tu incondicionalidad, por abrirme las puertas de tu corazón y de tu hogar. Israel gracias por ser mi presente, por ser mi plan de vida. Gracias porque desde que estoy contigo la vida se ha vuelto más sencilla, las alegrías se multiplican y las penas se vuelven insignificantes, te amo.

Índice general

Agradecimientos	III
Objetivos	VII
Introducción	IX
1. Cristales Líquidos	1
1.1. Historia	1
1.2. Cristales Líquidos	3
1.3. Mesofases	4
1.3.1. Fase Isótropa	4
1.3.2. Mesofase Nemática	5
1.3.3. Mesofase Esméctica	6
1.3.4. Mesofase Colésterica	7
1.3.5. Estructura Helicoidal	7
1.4. Parámetro de Orden	9
1.4.1. Parámetro de Orden Nemático en 3D	9
1.4.2. Parámetro de Orden Nemático en 2D	10

1.5. Aplicaciones de los Cristales Líquidos	11
1.5.1. Indicador electro - óptico	11
1.5.2. Otras Aplicaciones	14
2. Modelo de Esferocilindros con Corona	15
2.1. Modelos Moleculares Bidimensionales	15
2.2. Modelo de Esferas Duras	16
2.3. Modelo de Esferocilindros “ <i>Disco-Rectangulos</i> ”	20
2.4. Modelo de Esferocilindros con Corona	23
3. Métodos de Monte Carlo	25
3.1. Integración con Monte Carlo	26
3.1.1. Media de la Muestra de Integración	26
3.2. Integración por Muestreo Ponderado	27
3.3. El Método de Metropolis	30
3.4. El Método Monte Carlo Isotérmico - Isobárico	34
3.5. Detalles de las Simulaciones	37
3.6. Criterios de Equilibrio	40
4. Resultados	41
4.1. Unidades Reducidas	42
4.2. Validación del Código de Simulación	43
4.3. Modelo de Esfero-Cilindros con Corona	47
4.3.1. Esferocilindros con Corona $T = 1.5$ y $T = 0.5$	57
5. Conclusiones	67

Objetivos

Se busca caracterizar los efectos del potencial intermolecular de un sistema de esferocilindros con corona en la formación de mesofases de cristal líquido. Al comprimir al sistema muy lentamente, considerando tres temperaturas, se busca encontrar la transición de fase isotrópica-nemática de los esferocilindros con corona.

La mesofase nemática se va a caracterizar mediante el parámetro de orden nemático que se determinará mediante simulaciones de Monte Carlo-Metropolis. Se calculará además la ecuación de estado para cada una de las temperaturas.

El potencial intermolecular de los esferocilindros con corona consta de dos partes, de un potencial infinitamente repulsivo y de un potencial repulsivo suave. Este potencial repulsivo suave es el causante de que el sistema se vea afectado por la temperatura, debido a esto se explorará el sistema a tres temperaturas diferentes.

De este modo se podrá estudiar como afecta la temperatura a la formación de mesofases de un modelo de esferocilindros con corona.

Introducción

En este trabajo se encuentran los resultados obtenidos del análisis de un modelo molecular bidimensional de esferocilindros con corona, para este modelo se logra caracterizar la mesofase nemática haciendo uso de el método de Monte Carlo-Metropolis.

Este modelo molecular consta de un rectángulo de largo L y ancho D y en cada extremo tiene un medio círculo de diámetro D , este núcleo es impenetrable y esta rodeado por una corona blanda.

El modelo de esferocilindros con corona tiene varios modelos antecesores, por un lado es parte de los modelos con potencial infinitamente repulsivo como el de “esferas duras” [5] y el de “barras duras” [6], por otro lado también tiene como modelo antecesor al modelo de esfera dura rodeada por una corona blanda, este modelo se reporto en los artículos [7], [8].

El modelo de esfera dura con corona se utilizó para poder estudiar que tipo de agregados moleculares son formados al variar la densidad del sistema, para un ensamble con número de partículas, volumen y temperatura constantes NVT [7].

El modelo de esferocilindros con corona es una mezcla de estos dos modelos moleculares, es por esta razón que es un modelo muy innovador. Ya que el modelo de *barras duras* ha sido muy estudiado, ahora se estudiara como se comportan los esferocilindros con la corona y compararán los resultados obtenidos.

Nuestro sistema se trabaja en un ensamble que tiene número de partículas, presión y temperatura constantes, **NPT** *isotérmico -isobárico*, para hacer las simulaciones se uso el método de Monte Carlo - Metropolis, con una caja de simulación de mil partículas.

El hecho de agregar la corona al potencial intermolecular nos introduce una nueva variable termodinámica en el sistema, esta nueva variable es la temperatura. De esta manera se podrá estudiar al sistema a diferentes temperaturas, así se caracterizará la mesofase nemática, ayudandonos del parámetro de orden nemático y de la inspección visual del sistema. Se trabajo al sistema comprimiendolo lentamente a una temperatura constante $T^* = 1$ en unidades reducidas ($T^* = k_B T / \varepsilon$), con $k_B =$ constante de Boltzman y $\varepsilon =$ energía inicial del sistema, de este modo se calculó la ecuación de estado del sistema y se halló a que densidades se encuentra la mesofase nemática. Ya teniendo los datos de la isoterma $T^* = 1$ se toman estos y se les eleva la temperatura a $T^* = 1.5$, también se calculó la ecuación de estado a esta nueva temperatura y se pudo caracterizar la mesofase nemática.

Cuando tomamos los datos de la isoterma a $T^* = 1$, y les bajamos la temperatura a $T^* = 0.5$ encontramos nuevamente la mesofase nemática, pero aquí ocurre que al ir aumentando la presión nos encontramos con una posible transición de fase del nemático al esméctico. Esta posible transición de fase hacia el esméctico en realidad no se pudo caracterizar debido a la falta de un parámetro que nos pueda indicar si es efectivamente una mesofase esméctica o no. Además a temperaturas bajas el sistema tarda mucho en estabilizar por estas razones y por falta de tiempo computacional no se pudo estudiar efectivamente esta transición.

Capítulo 1

Cristales Líquidos

1.1. Historia

Para caracterizar a un componente químico, alrededor de 1880, se medía el punto de fusión de éste. Si la sustancia era pura su temperatura de fusión era la misma, si sucedía lo contrario, entonces se trataba de una mezcla.

En éste año Friedrich Reinitzer trabajaba con derivados de colesterol para determinar sus propiedades químicas y biológicas. Reinitzer se percató de los cambios de color en un derivado de benzoato de colesterol. El encontró que al calentar y fundir esta sustancia, parecía tener dos puntos de fusión. El primer punto de fusión era a los 145.5°C y el aspecto que tenía era el de un líquido lechoso y el segundo era a los 178.5°C a esta temperatura el líquido lechoso se tornaba transparente. Reinitzer enfrió el líquido transparente y paso nuevamente por los cambios anteriores. Estos cambios observados iban acompañados de absorción o emisión de calor y de un cambio abrupto en el volumen, fue así que concluyó que la sustancia exhibía dos transiciones de fase sucesivas. En 1888 Reinitzer buscó ayuda de un físico llamado Otto Lehmann, y entre ellos

intercambiaron cartas y muestras. En 1889 Lehmann examinó el fluido lechoso y reportó que se veían cristales. Después descubrió que este líquido turbio poseía propiedades ópticas y una estructura molecular muy similar a la de los cristales, esta mezcla de propiedades es la causa de que a estas sustancias se les nombre cristales líquidos. Ciertos tipos de materiales orgánicos no solo muestran una transición de sólido a líquido, muestran toda una gama de transiciones en las cuales involucra nuevas fases, las propiedades mecánicas y de simetría de estas fases son intermedias entre las propiedades de los líquidos y de los cristales.

No todas las sustancias forman la mesofase de cristal líquido, las sustancias que muestran la mesofase de cristal líquido son aquellas cuyas moléculas tienen forma elongada o aplanada con forma de disco, es decir, moléculas anisótropas. Al tipo de moléculas elongadas se les conoce como *calamíticas* Fig.1.1, a las moléculas con forma de disco se les conoce como *discóticas* Fig.1.2:

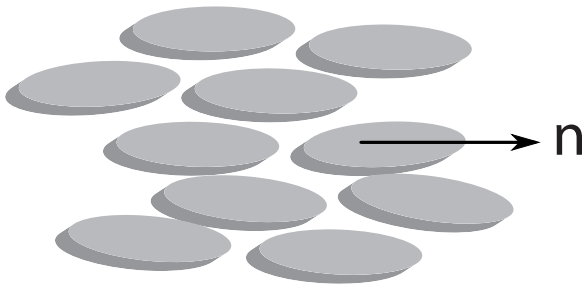


Figura 1.1: Calamíticas

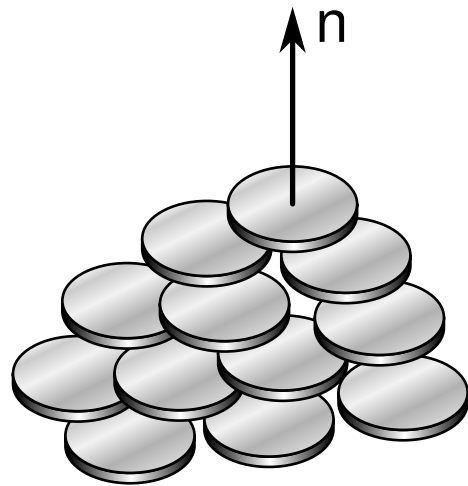


Figura 1.2: Discóticas

1.2. Cristales Líquidos

Ya que los cristales líquidos poseen propiedades que caracterizan a los líquidos y a los sólidos, recordemos algunas de las propiedades básicas que caracterizan a cada una de estas fases. En un cristal las moléculas están dispuestas en forma regular y ordenada, los centros de masa de las moléculas están ubicados en una red periódica tridimensional. En un líquido los centros de gravedad se distribuyen al azar y a diferencia del sólido toman la forma del recipiente que los contiene. Estos dos estados de agregación difieren mucho en sus propiedades mecánicas, por ejemplo, las moléculas de los líquidos ocupan posiciones al azar que varían con el tiempo, en cambio en un sólido las moléculas adoptan formas bien definidas. Pero esencialmente un cristal se diferencia de un líquido por el patrón de difracción de rayos X , ya que el patrón de difracción muestra la forma y la disposición de las moléculas. Los *cristales líquidos* calamíticos pueden tener tres mesofases que son: *nemática*, *esmética* y *colestérica*, de las cuales hablaremos con más detalle en la siguiente sección.

Existen dos formas de inducir la formación de un cristal líquido:

1. Por ejemplo en las moléculas puramente orgánicas como la *p*-azoxianisol (**PAA**) Fig.1.3, la transición de fase es inducida por cambios de temperatura, a este tipo de cristal líquido se les conoce como *termotrópicos*.

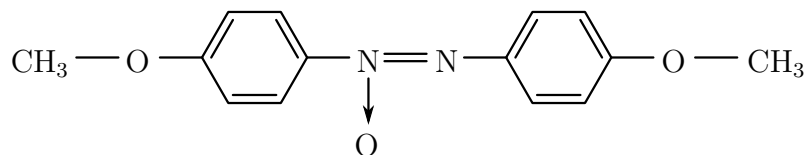


Figura 1.3: Ejemplo de una molécula calamítica, se conoce como **PAA** *p*-azoxianisol

2. Para los cristales líquidos *liotrópicos* la transición de fase se induce induciendo la concentración de las moléculas [4].

1.3. Mesofases

Una mesofase es un estado de la materia entre el líquido y el sólido. Se hace referencia a éste estado intermedio de la materia en la referencia [4], y dice así: *.... cierto tipo de materiales orgánicos no sólo muestran la transición de fase del líquido al sólido, éstos materiales muestran toda una gama involucrando nuevas fases. Las propiedades mecánicas y ópticas son intermedias entre la de los líquidos y los sólidos, por esta razón se les conoce como cristales líquidos.*

Una característica común a todos los cristales líquidos es que las posiciones de las moléculas que los conforman exhiben algún tipo de orden ya sea solamente orientacional u orientacional y posicional en una de sus dimensiones. Se describirán más detalladamente las mesofases a continuación.

1.3.1. Fase Isótropa

Los materiales que se encuentran en fase isótropa son aquellos cuyas propiedades no dependen de la dirección en que se midan. En la fase isótropa las moléculas están dispuestas de forma aleatoria y no exhiben orden de largo alcance. En la fase isótropa la sustancia es poco viscosa. Tampoco existe orden de largo alcance en la posición o en la orientación de las moléculas.

En la fase isotrópa las moléculas no tienen una dirección preferencial ni orden posicional, lo que indica que se pueden mover en cualquier dirección dentro del recipiente que los contiene.

La densidad del sistema no es función de la posición de las moléculas ni del eje molecular “ $\hat{\omega}$ ”.

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

1.3.2. Mesofase Nemática

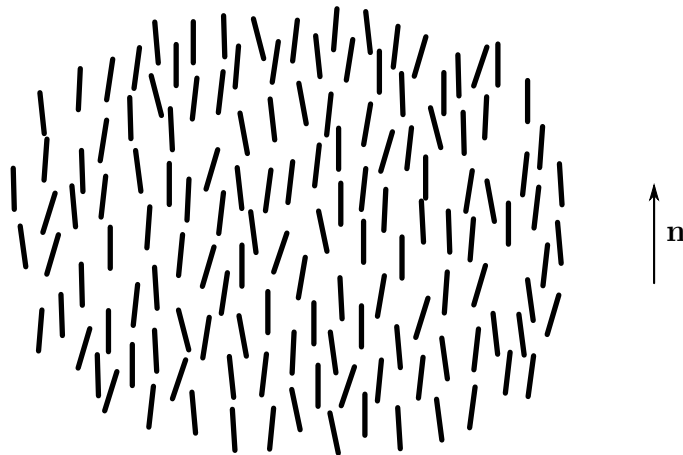


Figura 1.4: Mesofase nemática, con \mathbf{n} como el director nemático

La mesofase más estudiada es la nemática, en ésta mesofase no hay orden posicional de largo alcance, pero si hay orden orientacional, es decir las moléculas tienden a alinearse paralelamente a un eje común. Puede ser caracterizado por un vector unitario conocido como *vector director nemático* $\hat{\mathbf{n}}$, en un nemático el eje óptico también está a lo largo de $\hat{\mathbf{n}}$. En la mesofase nemática la dirección del director nemático $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ es indistinguible. Si abordamos la polaridad desde el punto de vista geométrico, se encuentra que existen moléculas como las barras duras en las que es indistinguible la dirección $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$.

Los nemáticos si tienen orden orientacional aunque no tienen orden posicional ,i.e., las moléculas se alinean preferencialmente a lo largo de un eje común, éste es el vector director nemático $\hat{\mathbf{n}}$. Si se busca describir la densidad del sistema, ésta se expresaría como una función

de la orientación de las moléculas, específicamente se expresará como función del eje molecular:

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

En un nemático ordinario la Función de Distribución Orientacional **FDO** es simétrica respecto al director nemático, por tanto la **FDO** es solo función de $\hat{\omega} \cdot \mathbf{n} = \cos(\theta)$. Debido a que no hay distinción entre $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$, la **FDO** es una función par, *i.e.*, $f \cos(\theta) = f \cos(-\theta)$ [4].

1.3.3. Mesofase Esméctica

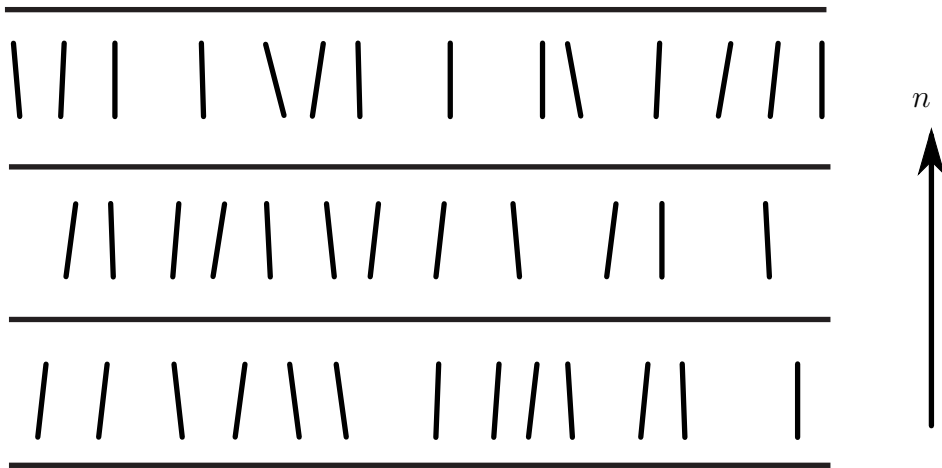


Figura 1.5: Mesofase esméctica

Las moléculas en esta mesofase muestran un grado de orden posicional que no presentan los nemáticos. Los esmécticos tienden a alinearse en capas y el movimiento de las moléculas está restringido a estas capas.

La separación entre planos está bien definida y esta se puede medir con difracción de rayos X. Dentro de cada capa los centros de masa de las moléculas no muestran orden de largo alcance, se puede decir que cada capa es un líquido de dos dimensiones. Para algún tipo de materiales la mesofase esméctica se encuentra a temperaturas más bajas que las del dominio de los nemáticos.

En esta mesofase las moléculas exhiben orden orientacional y posicional en una dirección, por lo tanto, en esta mesofase la densidad de partículas es función de $\hat{\omega}$ y la dirección en que se encuentra la periodicidad de las capas:

$$\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho(\mathbf{z}, \hat{\omega}) \quad (1.3)$$

Con $\hat{\mathbf{z}}$ el vector normal a las capas.

1.3.4. Mesofase Colésterica

Supongase que se tiene un cristal líquido nemático y se le agrega otra cantidad de cristal líquido nemático pero de moléculas quirales, lo que se va a observar es que la estructura molecular se someterá a una distorsión helicoidal. Este tipo de distorsión se encuentra en sustancias como el colesterol puro, por esta razón a la mesofase helicoidal se le conoce como colestérica.

1.3.5. Estructura Helicoidal

Un cristal líquido colestérico es muy similar a un nemático localmente. En esta mesofase nuevamente se tiene que los centros de masa no tienen orden de largo alcance y la orientación molecular muestra una dirección preferencial etiquetada con el vector director nemático $\hat{\mathbf{n}}$. La orientación molecular se muestra en la Fig.1.6, y se muestra que la orientación de $\hat{\mathbf{n}}$ no es constante en el espacio.

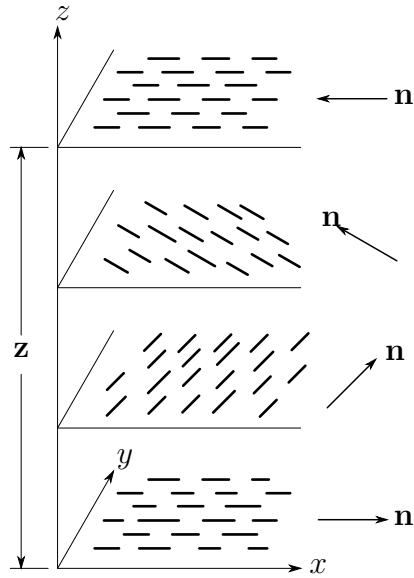


Figura 1.6: Mesofase colestérica

Si se le llama al eje z como el eje helicoidal, entonces tendríamos la siguiente expresión matemática para el director nemático \mathbf{n} [4]:

$$\begin{aligned}
 n_x &= \cos(\alpha z + \phi) \\
 n_y &= \sin(\alpha z + \phi) \\
 n_z &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.4}$$

Con z y ϕ constantes. Se puede observar que la estructura es periódica a lo largo de z y se observa que $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son equivalentes.

1.4. Parámetro de Orden

En un sistema dado se pueden construir cantidades que nos indiquen cuando el sistema presenta una transición de fase, a estas cantidades se les conoce como parámetros de orden. Se puede decir que un parámetro de orden no es una cantidad relacionada con el tipo de orden que hay en el sistema, trata de la existencia de la transición de fase que presenta el sistema.

En la transición líquido-vapor el parámetro que va a indicar la transición de fase va a ser la densidad, otro ejemplo muy común es el caso de los materiales ferromagnéticos, en la transición ferromagnética - paramagnética, el parámetro de orden es la magnetización. Para nuestros fines se estudiará el parámetro que caracterizará la transición isótropa-nemática.

1.4.1. Parámetro de Orden Nemático en 3D

En un líquido isotrópico sabemos que la densidad no depende de la posición \mathbf{r} , ni del eje molecular $\hat{\omega}$, es decir $\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho$. En un nemático mencionamos que hay orden orientacional por tanto la densidad es función del eje molecular, por eso podemos expresarla de la siguiente forma $\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho(\hat{\omega})$ [2].

Aunque el conocimiento de $\rho(\hat{\omega})$ basta para determinar la naturaleza y el grado de orden en el cristal líquido, es conveniente poder caracterizar el orden con una cantidad escalar, más que caracterizarlo con una función.

En este caso el parámetro de orden es orientacional S , por ejemplo es $S = 0$ si se trata de una fase isótropa y $S = 1$ si es un nemático perfecto. La función de distribución de un nemático sólo va a depender de $\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, y sabemos que $\hat{\omega}$ y $\hat{\mathbf{n}}$ son vectores unitarios por tanto se cumple lo siguiente $\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \cos \theta$.

Dado que la **FDO** es periódica se va expresar como una función que depende del coseno del ángulo entre $\hat{\omega}$ y $\hat{\mathbf{n}}$. De esta manera podemos expresar la **FDO** como un desarrollo de polinomios de Legendre *i.e.*, [10]:

$$f(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} S_l P_l(\cos \theta) \quad (\text{para } l \text{ par}) \quad (1.5)$$

En la fase isotrópica todos los coeficientes S_l para $l > 0$ desaparecen. Para la mesofase nemática tenemos que $S_l = 2, 4, \dots$, son distintos de cero.

Los coeficientes S_l con $l \geq 2$ se usan como una medida del orden nemático. Frecuentemente el coeficiente $S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$ se le toma como el parámetro de orden nemático.

Partiendo de la definición, S_2 se puede expresar de la siguiente manera:

$$\langle P_2(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{e}}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \left(\frac{3u^i u^j - I}{2} \right) \cdot \hat{\mathbf{e}} \equiv \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{e}} \quad (1.6)$$

Entonces \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \frac{3u^i u^j - I}{2} \quad (1.7)$$

Este tensor esta dado para el caso de tener 3 dimensiones, ahora veámos como se procede para el caso bidimensional.

1.4.2. Parámetro de Orden Nemático en 2D

Sabemos que los nemáticos de dos dimensiones no existen en la naturaleza ya que no existen moléculas en dos dimensiones, pero el estudio de un nemático en dos dimensiones puede ser una aproximación muy razonable para sistemas cuyos modelos moleculares no son esféricos. Empecemos asumiendo que la función de distribución orientacional para un nemático en dos dimensiones es de la forma [2] :

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos m\theta \quad (1.8)$$

De donde

$$S_m = \int_0^{2\pi} f(\theta) \cos(m\theta) d\theta \equiv \langle \cos(m\theta) \rangle \quad (1.9)$$

Los coeficientes de S_m con $m > 0$ en una fase isotrópica desaparecen, y para una fase nemática S_m con $m > 2$ pueden ser usados como medida del parámetro de orden nemático. La medida del orden orientacional esta asociada al término más significativo, usualmete se toma como parámetro de orden coeficiente S_2 , entonces el parámetro de orden nemático en **2D** es [2]:

$$S = \langle \cos 2\theta \rangle \quad (1.10)$$

En el caso que no se conozca la orientación preferencial, se recurre al tensor de parámetro de orden para dos dimensiones:

$$\mathbf{Q} = (2u^i u^j - I) \quad (1.11)$$

Con u^i y u^j vectores unitarios arbitrarios [9].

1.5. Aplicaciones de los Cristales Líquidos

Con los cristales líquidos se pueden fabricar dispositivos electro-ópticos como las pantallas de relojes de pulsera o pantallas de televisión. También existe un tipo de ventanas que se tornan de transparentes a opacas. Los cristales líquidos también se presentan en los organismos vivos, se ha descubierto que **ADN** forma diversas mesofases líquido cristalinas.

1.5.1. Indicador electro - óptico

La mayoría de las pantallas de cristal líquido funcionan de esta forma. El “display” consta de una placa de cristal líquido nemático de un espesor que varía de $(0.01 - 0.1)mm$, contenido entre dos placas de vidrio, cada placa de vidrio tiene unida a ella un polarizador.

Las placas de vidrio se pulen de tal manera que se le hacen surcos cuyas dimensiones son del tamaño de las moléculas del nemático. De esta manera la dirección preferencial del nemático esta dada por el estriado de la placa de vidrio, si la segunda placa de vidrio se coloca a 90° respecto al pulimento de la primera, esto causara que roten hasta que se vuelven a alinear con el pulimento de la segunda capa, de esta manera toman una configuración torcida o helicoidal como en la Fig.1.7:

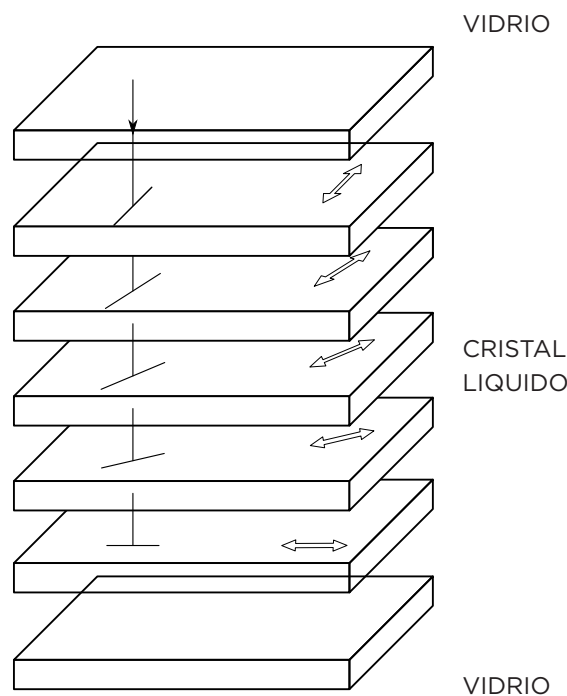


Figura 1.7: Arreglo de las moléculas de cristal líquido en medio de dos placas de vidrio.

De esta manera cuando incide un rayo de luz sobre el display, la luz al penetrar se polariza y sigue la configuración torcida de las moléculas, de modo que al salir por la segunda placa también habrá girado 90° el haz de luz. Si se coloca un espejo después del segundo polarizador la luz se reflejará nuevamente y recorrerá el mismo trayecto pero en sentido inverso, por tanto, el observador verá una celda perfectamente clara. Cuando se quiere formar cifras o palabras en una pantalla, lo que se hace es colocar electrodos entre las placas de vidrio que al conectarse a

una pila producen un campo eléctrico en ciertas regiones del nemático. El campo eléctrico en estas regiones alinea las moléculas destruyendo la configuración torcida que se presenta en ausencia del campo eléctrico.

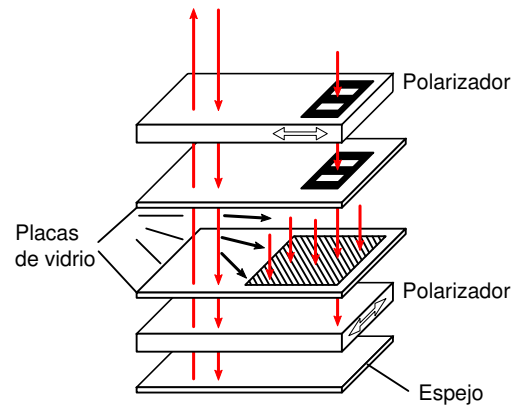


Figura 1.8: Indicador electro óptico

La luz polarizada que sale del primer polarizador se transmite por la placa de vidrio, la luz que pasa a través de los electrodos del vidrio llega al segundo polarizador sin cambiar su dirección de polarización y no puede atravesarlo, entonces esta luz no llegaría al espejo y no regresará al observador, observándose una cifra en negro con un fondo claro. Para formar los números del 0 al 9 se puede lograr con sólo 7 segmentos, cada uno de éstos puede conectarse o desconectarse a un puerto, de esta manera se puede producir un campo eléctrico sólo en unas regiones del nemático. Este es el principio básico con el cuál funcionan las calculadoras, las pantallas de estereos, etc.

1.5.2. Otras Aplicaciones

Otras de las aplicaciones de los cristales líquidos se encuentran en dispositivos fotográficos y para la fabricación de anteojos que al exponerse a la luz natural se vuelven oscuras las micas, principalmete su función es la de polarizar la luz natural y eliminar las longitudes de onda cuya polarización no es la requerida.

Esto se debe a que las moléculas de los cristales líquidos poseen un eje óptico y debido a la relativa baja interacción molecular, la orientación del eje óptico se puede variar con relativa facilidad estos métodos son basados en la capacidad de respuesta de los cristales líquidos a campos externos.

También existe un tipo de ventanas las cuales cambian de claras a opacas, su funcionamiento es el siguiente, se pone una capa de cristal líquido en medio de dos vidrios, al encender el interruptor las moléculas del cristal líquido reaccionan ante el campo eléctrico aplicado y se alinean y esto permite el paso de la luz.

Capítulo 2

Modelo de Esferocilindros con Corona

2.1. Modelos Moleculares Bidimensionales

La mayoría de los sistemas físicos son muy complejos y reproducirlos puede llegar a ser difícil. Por ejemplo, la geometría de las moléculas puede llegar a ser muy complicada al igual que el potencial de interacción, es aquí donde se recurre a hacer aproximaciones. Es en estos casos donde toman tanta importancia los modelos. Ya que lo que se pretende con el modelo es simplificar un objeto o situación física con sus características más representativas.

Normalmente las moléculas de cristal líquido son muy complejas, por eso es importante tomar las características más representativas de las mismas. En la realidad los potenciales intermoleculares pueden llegar a ser muy sofisticados por eso se construyen modelos del potencial de interacción que simplifiquen el problema.

En el caso de que se sobresimplifique el potencial intermolecular o la geometría de la molécula, se pueden obtener resultados erróneos. Por tanto cuando se hace un modelo, que capture las características más importantes tanto de la molécula como del potencial de interacción, se puede tener una representación del fenómeno que nos brinde resultados reales. En este trabajo, el objetivo es poder identificar las mesofases que forman los esferocilindros con corona y de esta manera poder describir qué parte del potencial intermolecular contribuye a la formación de cada fase.

2.2. Modelo de Esferas Duras

El modelo de "Esferas Duras" consiste en esferas con un potencial intermolecular infinitamente repulsivo, como se muestra en la figura 2.1:

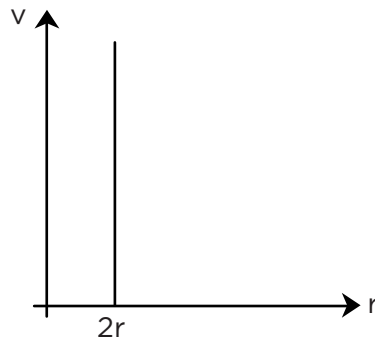


Figura 2.1: Potencial infinitamente repulsivo, para el modelo de esferas duras.

Este modelo se utilizó para describir la transición líquido-sólido. Es decir para tratar de comprender la naturaleza de la transición de fase partiendo de las diferentes características de las fuerzas intermoleculares.

En el caso de las esfera duras el potencial tiene la forma de la Fig. 2.1. Cuando tenemos un potencial intermolecular que es infinitamente repulsivo, la formación de fases a densidades altas va a estar dada por efectos del volumen excluido. Es decir las configuraciones moleculares no van a depender de la energía del sistema ya que esta es 0 ó ∞ , entonces el sistema va a buscar los arreglos moleculares con los que pueda tener acceso al mayor número de configuraciones moleculares posibles.

El volumen o área de exclusión es aquel espacio en el que no puede existir el centro de la otra molécula. Ahora supongamos que tenemos una esfera contenida en una esfera con un volumen fijo v_0 , este volumen va a ser el volumen de exclusión, como se muestra en la Fig. 2.2.



Figura 2.2: Modelo de esferas duras

Mientras las esferas duras no se pueden traslapar, tenemos que el volumen de exclusión si puede intersectarse, como se muestra en la Fig.2.2 .

Cuando se tiene un fluido de esferas duras, la ecuación de estado depende solamente de la dimensionalidad del sistema.

En 1 dimensión la ecuación de estado de un fluido de esferas duras es:

$$p_{ed} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} \quad (2.1)$$

Donde p_{ed} es la presión de esfera dura, b es el diametro de la esfera, N el número de moléculas, k_B la constante de Boltzman y V el volumen, todas éstas constantes.

En un sistema de esferas duras la fuerzas de interacción son infinitamente repulsivas debido a esto vamos a tener que a un volumen fijo, la presión es proporcional a la temperatura.

$$p_{ed} = \frac{Nk_B T}{(V - Nb)} \quad (2.2)$$

Tenemos que N , k_B , V y b son constantes, por tanto la presión si es proporcional a la temperatura.

$$p_{ed} = \alpha T \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{Nk_B}{(V - Nb)} \quad (2.4)$$

Este sistema no presenta ninguna transición de fase, la ecuación de estado para 2 y 3 dimensiones no se conoce analíticamente, pero estudios computacionales [5] proveen evidencia de que en cada caso existe una transición de fase. Es decir existe una transición de un estado de poca densidad y sin orden configuracional a un estado de mayor densidad con orden cristalino.

En la Fig.2.3, tenemos la isoterma de esferas duras T_1 y podemos observar la transición de un estado de poco orden a un estado de mayor orden. La curva T_1 , representa la isoterma de un fluido de esferas duras en $3D$ como función del volumen.

La parte horizontal de la isoterma muestra la transición de fase porque a una misma presión el sistema experimenta un cambio de volumen, lo que ocurre de un líquido con volumen V_{liq} a un sólido de volumen V_{sol} .

Como podemos ver este modelo de potencial de interacción es muy simple pero predice la transición de fase líquido-sólido perfectamente. En resumen con este modelo podemos asegurar que la transición líquido-sólido está principalmente determinada por las fuerzas repulsivas de corto alcance.

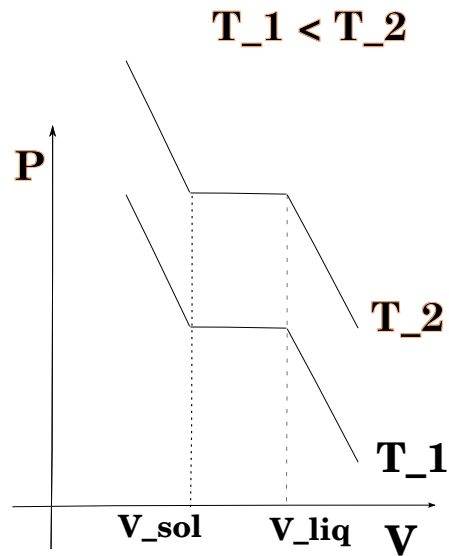


Figura 2.3: Isoterma de un fluido de esferas duras, la transición de fase ocurre de un sistema con volumen V_{sol} , con orden cristalino a un sistema con un volumen V_{liq} , sin orden de largo alcance.

El hecho de que las fuerzas sean repulsivas y de corto alcance va a influir en las posiciones moleculares debido a que existen configuraciones entropicamente favorables. Es decir que las configuraciones que se produzcan sólo van a depender de la entropía, y los arreglos moleculares van a ser aquellos en los que se pueda generar el mayor número de configuraciones posibles.

2.3. Modelo de Esferocilindros “*Disco-Rectangulos*”

Estudios computacionales han mostrado la importancia de los modelos moleculares duros para comprender mejor el comportamiento de los cristales líquidos de sistemas compuestos por moléculas con forma de barra. De acuerdo con la teoría de Onsager se predice que en sistemas con moléculas infinitamente duras y lo suficientemente largas se exhibe orden orientacional si la densidad es lo suficientemene alta [4].

El modelo de disco-rectangulos es un modelo $2D$ y esta definido por un rectángulo de largo L y en cada extremo un medio circulo de diametro D respectivamente.

Para esferocilindros en $2D$ muy alargados tenemos que el parámetro de orden nemático S no sólo depende de la densidad, también depende del tamaño del sistema [5].

Sabemos que la ecuación de estado y el parámetro de orden no son suficientes para determinar en donde se encuentra la transición del isotrópico al nemático [6].

Vamos a mostrar unos ejemplos de las simulaciones para ilustrar lo que se mencionó anteriormente, este sistema se estudió en el ensamble isotérmico - isobárico, en una caja cuadrada, la simulación es un sistema de 1000 partículas a baja densidad y con baja presión (unidades reducidas $P = k_b T / D^2$). Se genera una configuración al azar con las condiciones iniciales mencionadas.

Una vez dada la configuración inicial, se ejecuta la simulación hasta que se encuentre en equilibrio el sistema, se dice que el sistema esta equilibrado cuando el parámetro de orden, la densidad y la energía, no muestran ningun tipo de tendencia, a continuación se muestran unas gráficas de la densidad y el parámetro de orden versus pasos de Monte Carlo **PMC**.

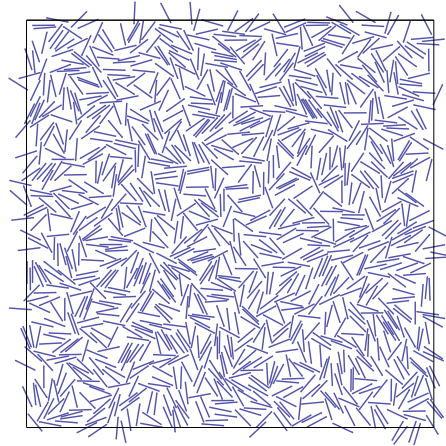


Figura 2.4: Configuración inicial de un sistema de 1000 partículas a una presión $P=0.02$ y una densidad $\rho = 0.015$.

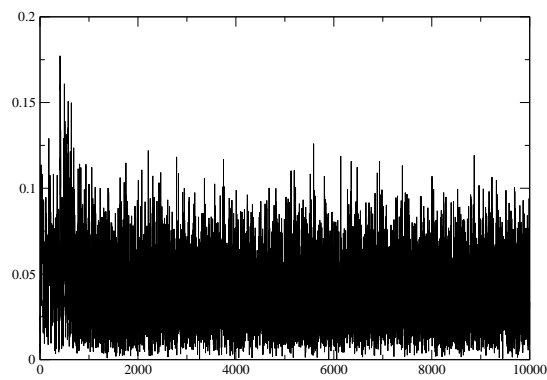


Figura 2.5: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

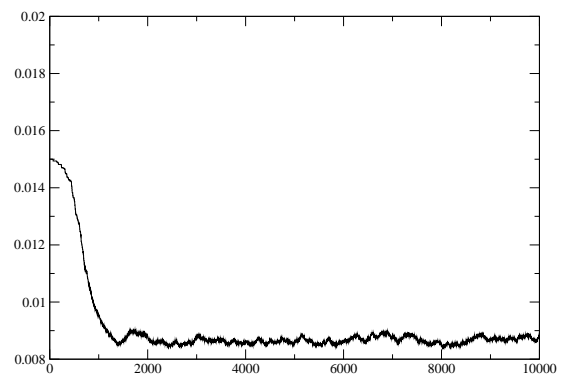


Figura 2.6: Densidad .vs. PMC

Una vez que el sistema ya estabilizó, se va comprimiendo cada vez un poco más con los mismos criterios de estabilización, a continuación se mostrará una imagen de la configuración final a una presión de $P = 0.25$

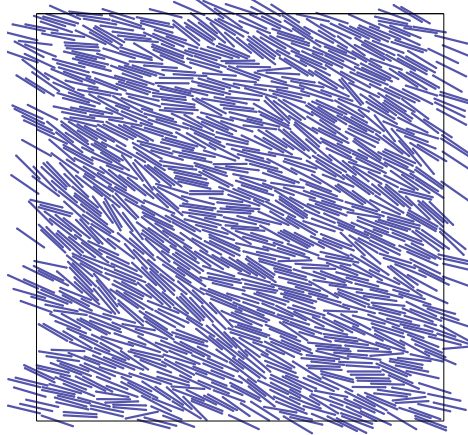


Figura 2.7: Imagen de una configuración de 1000 partículas a una presión $P = 0.25$.

La Fig. 2.7 es una imagen que nos muestra al sistema que se encuentra en una mesofase nemática, pero cabe recordar que se llegó a esta configuración partiendo de un sistema isotrópico como se muestra en la Fig. 2.4, se logró llegar a esta configuración haciendo cambios en la presión, estos cambios fueron tan pequeños que se puede decir que fue un proceso cuasi-estático. Existe evidencia que a altas densidades la fase nemática permanece estable aunque para estas condiciones los tiempos de relajación del sistema son muy largos [6].

2.4. Modelo de Esferocilindros con Corona

El modelo de esferocilindros con corona es un modelo muy innovador ya que es la combinación de el modelo de *disco-rectangulos* con el modelo de esferas duras con corona [8], de este modo se tiene el modelo de una molécula con un centro impenetrable rodeado por una corona blanda.

Este modelo posee un núcleo impenetrable al que se le asocia un potencial infinitamente repulsivo más una corona blanda concéntrica al núcleo con un potencial ligeramente repulsivo. Este modelo sigue siendo apolar como el modelo anterior, en este trabajo se considera la polaridad en el sentido geométrico. Con los antecedentes del modelo de *disco-rectangulos*, a continuación se estudiará la formación de mesofases líquido cristalinas con la intención de observar que cambios introduce al comportamiento la presencia de la corona.

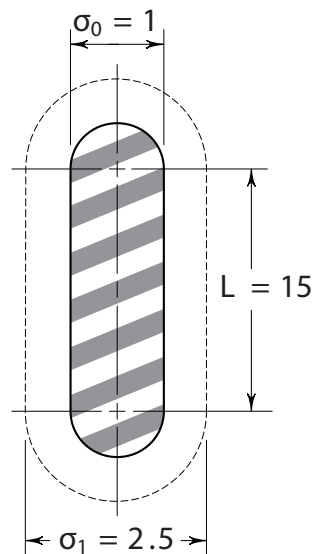


Figura 2.8: Esfero-cilindro con Corona

Como se ve en la Fig. 2.8 los valores asignados para $\sigma_0 = 1$, para $\sigma_1 = 2.5$, el sistema está a una temperatura $T = 1$ cuando comienza la inspección del sistema, después éste se explora a dos temperaturas más y de este modo observaremos el comportamiento del sistema.

Capítulo 3

Métodos de Monte Carlo

Se sabe que muchos de los sistemas físicos, involucran promedios sobre muchas variables, por ejemplo, una partícula puntual en tres dimensiones tiene 6 grados de libertad, 3 que corresponden a las posiciones y tres que corresponden a las velocidades. Ahora si se desea calcular la energía de un sistema con n moléculas, estamos hablando de que se tendrá que evaluar una integral de $6n$ dimensiones lo cual puede ser sumamente enredado, para esto son utilizados los métodos de Monte Carlo, ya que estos son muy eficientes para calcular integrales de muchas dimensiones. La idea básica consiste en no evaluar todos los puntos del intervalo de integración, más bien se evalúan los puntos más representativos de un muestreo aleatorio y se calculan los promedios sobre ellos. La razón por la que los métodos de Monte Carlo son eficientes, es porque el error asociado al método es independiente de la dimensión de la integral. El error asociado va como $N^{-1/2}$, donde N es el número de pasos de Monte Carlo, es decir, entre más pasos de Monte Carlo se realicen más pequeño será el error asociado a la evaluación de la integral, es por esta razón que los métodos de Monte Carlo son muy utilizados para resolver problemas de mecánica estadística y cuántica.

3.1. Integración con Monte Carlo

3.1.1. Media de la Muestra de Integración

Existen muchas versiones del método de Monte Carlo de hecho se llaman los métodos de Monte Carlo. El método más sencillo se le conoce como el método “Aceptar-Rechazar”, es muy básico, no se hará una explicación de este método, porque lo que se busca es explicar porque este método es el indicado para nuestros objetivos, y para ser prácticos abordaremos directo el método conocido como “Media de la Muestra de Integración”. Éste método generalmente es más aplicable y ofrece mayor certeza en el cálculo de las integrales. En este caso la integral de interes es:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (3.1)$$

Podemos escribirla misma integral como:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x) \frac{f(x)}{\rho(x)} dx. \quad (3.2)$$

$\rho(x)$ = funcion de densidad de probabilidad. Se pide un número de intentos τ , cada intento consiste en elegir un número aleatorio ξ_τ de la distribución $\rho(x)$, en el intervalo (x_1, x_2) . Entonces la integral tendría la siguiente forma:

$$F = \left\langle \frac{f(\xi_\tau)}{\rho(\xi_\tau)} \right\rangle_{intentos} \quad (3.3)$$

Donde los brackets $\langle \rangle$ representan el promedio sobre todos los intentos. Una opción simple, seria escojer $\rho(x)$ uniforme, *i.e.*,

$$\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1} \text{ para } x_1 < x < x_2 \quad (3.4)$$

$$\rho(x) = 0 \text{ para } x \leq x_1, \text{ y } x_2 \geq x. \quad (3.5)$$

Para el intervalo (x_1, x_2) . Entonces la integral F puede calcularse como:

$$F = \frac{x_2 - x_1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} f(\xi_{\tau}) \quad (3.6)$$

Para el calculo de integrales en una dimensión el método de Monte Carlo no es muy efectivo comparado con los métodos tradicionales como Simpson o Trapecio. Sin embargo, para las integrales multidimensionales de la física estadística, la técnica de Media de la Muestra de Integración, con una adecuada elección de la $\rho(x)$, es una buena elección.

3.2. Integración por Muestreo Ponderado

La técnica de muestreo ponderado escoje números al azar de una densidad de probabilidad $\rho(x)$, esto permite que la evaluación de la función se concentre en las regiones del espacio que hacen contribuciones importantes a la evaluación de la integral. Considerese un ensamble NVT , y se desea calcular alguna propiedad \mathcal{A} :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \int \rho_{NVT}(\Gamma) \mathcal{A}(\Gamma) d\Gamma. \quad (3.7)$$

Asi el integrando va a ser $\mathcal{F} = \rho_{NVT} \cdot \mathcal{A}$. Muestreando configuraciones al azar de una distribución $\rho(x)$ se puede calcular la integral de la siguiente forma:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \left\langle \frac{\rho_{NVT} \cdot \mathcal{A}}{\rho} \right\rangle_{intentos}. \quad (3.8)$$

Para la mayoría de las funciones $\mathcal{A}(\Gamma)$, el integrando será significativo cuando ρ_{NVT} lo sea. Si escojemos una $\rho = \rho_{NVT}$ se debería tener una buena aproximación de la integral.

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rangle_{intentos}. \quad (3.9)$$

Tal método, en el que se busca que $\rho = \rho_{NVT}$, fue desarrollada originalmente por Metropolis *et.al.*[1953].

Aquí lo difícil es encontrar un método que genere una secuencia de estados aleatorios tales que al final de la simulación cada estado ocurra con una probabilidad aceptable. Para resolver este problema se generara una cadena de Markov de estados. Una cadena de Markov es una secuencia de intentos que satisfacen dos condiciones:

- El resultado de cada intento pertenece a un conjunto infinito de resultados $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n, \Gamma_m, \dots\}$, llamado el espacio fase.
- El resultado de cada intento depende solamente del resultado que lo precede inmediatamente.

Por ejemplo dos estados Γ_m y Γ_n estan ligados por una probabilidad de transición π_{mn} la cual es la probabilidad de ir del estado m al estado n . En el caso de un líquido se contruye una matriz de transición muy grande, los elementos de la matriz de transición se desconocen, pero en el límite la distribución de la cadena tiende a un vector cuyos elementos son $\rho_m = \rho_{NVT}(\Gamma_m)$ para cada punto Γ_m en el espacio fase. Los elementos de la matriz de transición tienen que cumplir la condicion de reversibilidad microscopica:

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}. \quad (3.10)$$

Sumando sobre todos los estados posibles y haciendo uso de que $\sum_m \pi_{nm} = 1$, se dice lo siguiente:

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \sum_m \rho_n \pi_{nm} = \rho_n \sum_m \pi_{nm} = \rho_n. \quad (3.11)$$

Para construir una trayectoria en el espacio fase para un ensamble canónico, se buscará una matriz de transición que satisfaga la condición $\sum_m \pi_{nm} = 1$ y la ec. 3.10 El primero en proponer una técnica para resolver este problema fue Metropolis *et.al.*[1953].

Si los estado m y n son distintos, se consideran tres posibles soluciones:

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} \text{ para } \rho_n \geq \rho_m \text{ si } m \neq n \quad (3.12)$$

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn}(\rho_n/\rho_m) \text{ para } \rho_n < \rho_m \text{ si } m \neq n \quad (3.13)$$

Es importante mencionar que tambien se permite la posibilidad de que el líquido permanezca en el mismo estado:

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{mn}. \quad (3.14)$$

Sea α una matriz conocida como la matriz adjunta de la cadena de Markov, esta matriz satisface ($\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$) el principio de reversibilidad microscópica. Si los estados de un fluído son generados usando matrices de transición, una propiedad cualquiera $\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{corrida}}$, se obtiene promediando sobre todos los intentos τ_{corrida} de la cadena de Markov relacionados con los promedios en el ensamble canónico.

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{corrida}} \quad (3.15)$$

Las simulaciones normalmente se restringen a la parte configuracional del espacio fase y se calcula el promedio de las propiedades configuracionales del fluído, después se añade la parte del gas ideal al término de la simulación. Ya que hay muchas posibles matrices de transición, es útil escojer aquella solución que nos minimize la varianza al calcular una propiedad $\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{corrida}}$, tambien es importante que la matriz de transición haga que la cadena de Markov muestre una porción representativa del espacio fase en un número razonable de movimientos.

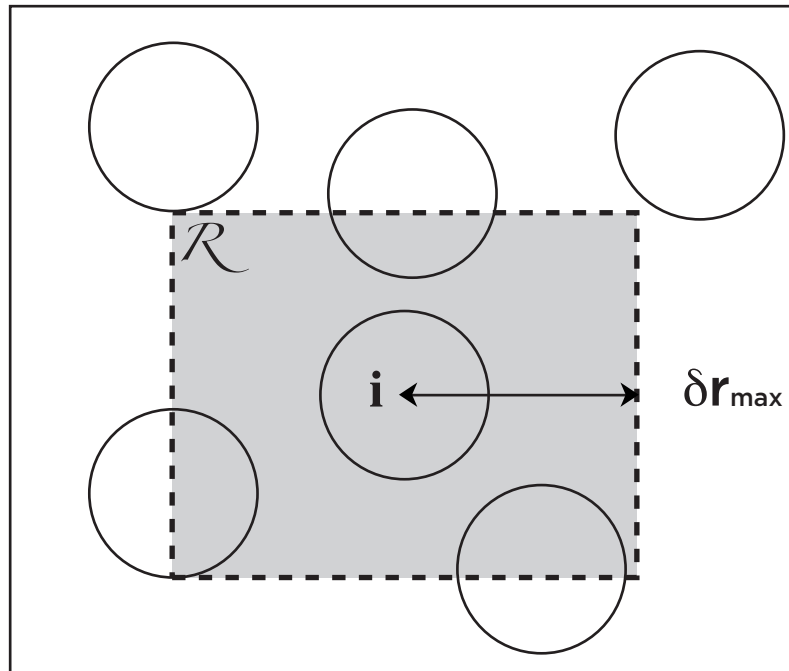


Figura 3.1: El estado n se obtiene del estado m , moviendo un átomo i a cualquier punto de la región sombreada R .

3.3. El Método de Metropolis

Para aplicar la solución de Metropolis a la matriz de transición hay que especificar como va a ser la matriz adjunta α . Esta matriz está construida para tomar al sistema de un estado m y transformarlo en cualquiera de los posibles estados vecinos n y todos ellos con igual probabilidad. Hay una cierta libertad de escoger α aunque sólo existe una restricción, esta es $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$.

Se va a definir a un estado vecino haciendo uso de un diagrama Fig. 3.1 Este diagrama muestra 6 átomos en un estado m . Para construir un nuevo estado n se toma un átomo (i) al azar y se desplaza de su posición original r_i^m a cualquier punto r_i^n dentro del cuadrado \mathcal{R} .

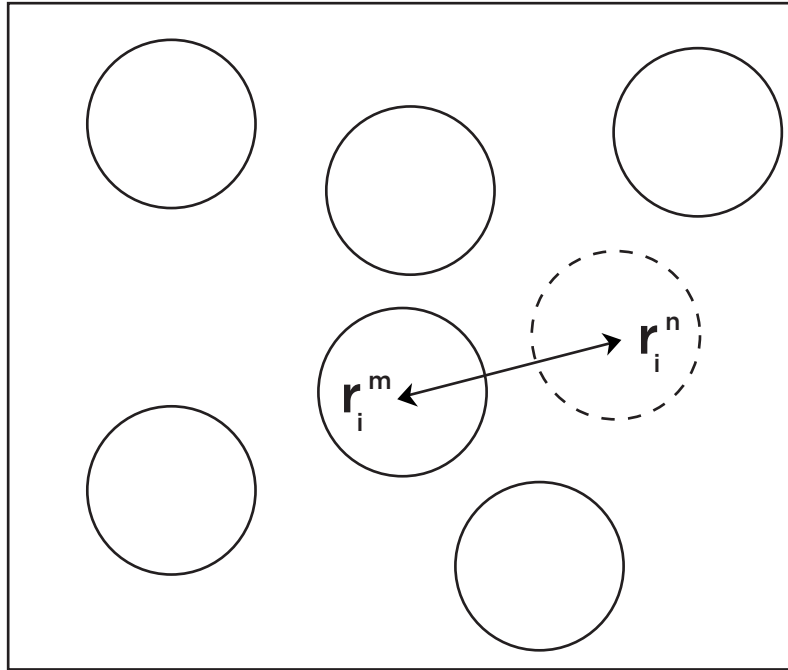


Figura 3.2: El estado n generado del estado m , desplazando un átomo i de la posición r_i^m al r_i^n .

La longitud de cada lado del cuadrado mide $2\delta r_{max}$ y éste cuadrado está centrado en el punto r_i^m . A la hora de la simulación vamos a encontrar muchas nuevas posiciones $N_{\mathcal{R}}$, pero estas posibilidades son finitas, para el átomo i y en el caso de α_{mn} , se simplificará de la siguiente forma:

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{N_{\mathcal{R}}} \text{ para } r_i^n \in \mathcal{R} \quad (3.16)$$

$$\alpha_{mn} = 0 \text{ para } r_i^n \notin \mathcal{R} \quad (3.17)$$

Al hacer un movimiento de Monte Carlo, se elige un átomo al azar y se desplaza aleatoriamente. El desplazamiento máximo δr_{max} es un parámetro ajustable el cual va a determinar el tamaño del cuadrado \mathcal{R} y controla la convergencia de la cadena de Markov.

Un elemento apropiado para la matriz de transición dependerá de las probabilidades relativas del estado inicial m y del estado final n , hay dos casos por considerar.

Si la diferencia de energía de un estado a otro $\delta\mathcal{V}_{nm} = \mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m \leq 0$, entonces $\rho_n \geq \rho_m$ y la ecuación 3.12 se aplicara en este caso. Si $\delta\mathcal{V}_{nm} > 0$, entonces $\rho_n < \rho_m$ y se aplica la ecuación 3.13. El siguiente paso en un movimiento de Monte Carlo es determinar $\delta\mathcal{V}_{nm}$, para calcular $\delta\mathcal{V}_{nm}$, el cambio en la energía potencial se obtiene calculando la energía del átomo i con todos los demas átomos antes y después del movimiento.

$$\delta\mathcal{V}_{nm} = \left(\sum_{j=1}^N v(r_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N v(r_{ij}^m) \right) \quad (3.18)$$

Si el movimiento genera una baja en la energía ($\delta\mathcal{V}_{nm} \leq 0$), entonces la probabilidad del estado n es mayor que la del estado m y la nueva configuración se acepta. El método para escojer movimientos de prueba asegura que la probabilidad de transición es $\pi_{mn} = \alpha_{mn}$ y satisface la ecuación 3.12.

Si el movimiento genera un aumento en la energía ($\delta\mathcal{V}_{nm} > 0$), entonces el movimiento se acepta con una probabilidad ρ_n/ρ_m de acuerdo con la ecuación 3.13. Esta razón puede ser expresada como el factor de Boltzman:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta\mathcal{V}_n)}{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta\mathcal{V}_m)} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{V}_n) \exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm})}{\exp(-\beta\mathcal{V}_m)} = \exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm}) \quad (3.19)$$

Para aceptar un movimiento de prueba con probabilidad $\exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm})$, se genera un número al azar ξ en el intervalo $[0,1]$ con igual probabilidad todos los números generados en dicho intervalo.

El número al azar se compara con $\exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm})$. Si el número ξ es menor que $\exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm})$ el movimiento se acepta, si ocurre lo contrario, se rechaza el movimiento, este procedimiento se ilustra en la Fig.3.3.

Vamos a ilustrar lo antes mencionado. Durante la simulación supongase que se genera un aumento en la energía y genera una diferencia de energía $\delta\mathcal{V}_{nm}$.

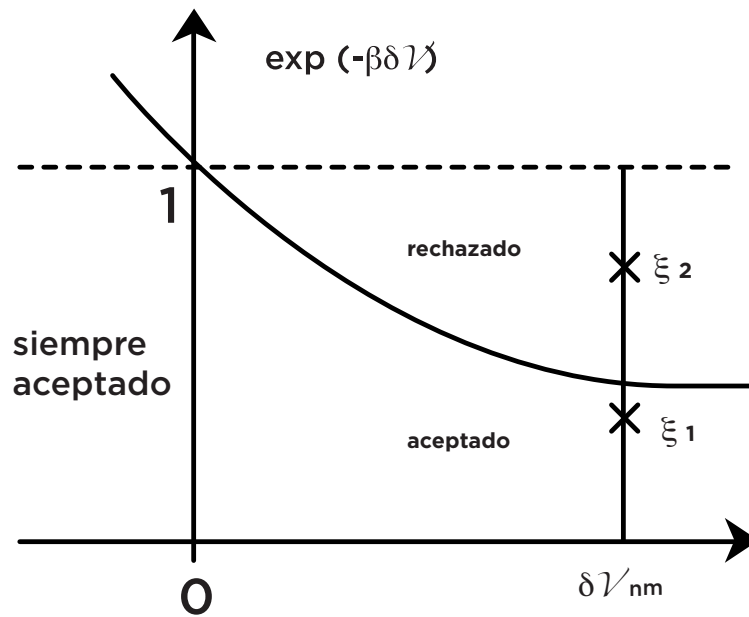


Figura 3.3: Criterio de aceptación para un movimiento de prueba en una simulación de Monte Carlo.

Para esta diferencia de energía. Si se escoje un número aleatorio ξ_1 vease la Fig.3.3, el movimiento se acepta. Si se escoje un número aleatorio ξ_2 el movimiento se rechaza.

Cuando el movimiento se rechaza, el sistema permanece en el estado m de acuerdo con la probabilidad de transición de la ecuación 3.14 π_{mm} . En este caso el átomo se mantiene en la vieja posición y la vieja posición se cuenta como un nuevo estado en la cadena de Markov. Este procedimiento puede resumirse en que se acepta cualquier movimiento cuya probabilidad se encuentre en el $\min(1, \exp(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm}))$. La técnica del Muestreo Ponderado sólo genera estados al azar que hacen una contribución sustancial a los promedios en los ensambles.

3.4. El Método Monte Carlo Isotérmico - Isobárico

Los métodos de Monte Carlo no se crearon para resolver problemas de física estadística. Se crearon para resolver integrales multidimensionales, difíciles de evaluar por los métodos tradicionales.

Las ventajas de usar el método de Monte Carlo es que se adapta muy bien para calcular promedios en cualquier ensamble [3]. Las simulaciones en NPT se usan para calcular la ecuación de estado de un sistema termodinámico, como es el caso de modelos donde la energía potencial del sistema es calculada numéricamente para cada nueva configuración.

Es conveniente usar el método de Monte Carlo NPT para simulaciones de configuraciones en la vecindad de las transiciones de fase, ya que a presión constante el sistema es libre de encontrar estados donde la energía libre del sistema es mínima. La simulación original NPT fue desarrollada para esferas y discos duros, pero McDonald [1969-1972] [3], extendió la técnica para potenciales continuos tipo Lennard-Jones para mezclas. Este ensamble se pensó que era particularmente apropiado para simular mezclas. Aunque este método también es muy usado para la simulación de fluidos de un solo componente y en el estudio de la transición de fase. Vale la pena recalcar que en este ensamble no se logran ver las dos fases coexistiendo en la misma celda de simulación.

En el ensamble NPT el promedio configuracional de una cierta propiedad \mathcal{A} está dado por:

$$\langle \mathcal{A}_{NPT} \rangle = \frac{\int_0^\infty \exp(-\beta PV) V^N dV \int \mathcal{A}(\mathbf{s}) \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{s})) d\mathbf{s}}{Z_{NPT}}. \quad (3.20)$$

En la ecuación 3.20 tenemos que V es el volumen del fluido, notese que en la ecuación se hizo uso de un conjunto de coordenadas escaladas $\mathbf{s} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N)$, donde:

$$\mathbf{s} = L^{-1} \mathbf{r}. \quad (3.21)$$

En este caso la ec. 3.20 es una integral sobre un cubo unitario y el factor V^N esta dado por el elemento de volumen $d\mathbf{r}$. El algoritmo de Metropolis se implementa generando una cadena de Markov de estados cuya distribución es proporcional a:

$$\exp(-\beta(PV + \mathcal{V}(\mathbf{s}) + N\ln V) \quad (3.22)$$

Entonces un nuevo estado es generado desplazando una molécula al azar y/o haciendo un cambio de volumen V_m a V_n :

$$\mathbf{s}_i^n = \mathbf{s}_i^m + \delta s_{max}(2\xi - \mathbf{1}) \quad (3.23)$$

$$V_n = V_m + \delta V_{max}(2\xi - \mathbf{1}) \quad (3.24)$$

Mientras que ξ es un vector cuyos componentes también son generados al azar en el intervalo (0,1) y $\mathbf{1}$ es el vector (1,1,1). δs_{max} y δV_{max} gobiernan los cambios de las coordenadas escaladas de las partículas, también el cambio del volumen de la caja de simulación.

Una vez que el estado nuevo n se ha generado se calcula $\delta\mathcal{H}$:

$$\delta\mathcal{H}_{nm} = \delta\mathcal{V}_{mn} + P(V_n - V_m) - N\beta^{-1}\ln(V_n/V_m). \quad (3.25)$$

$\delta\mathcal{V}_{nm}$ esta cercanamente relacionada con el cambio de entalpía generada de estar en un estado m a un estado n . Como ya habíamos mencionado los movimientos serán aceptados con una probabilidad igual al $\min(1, \exp(-\beta\delta\mathcal{H}_{nm}))$, usando las técnicas que se explicaron en la sección anterior. Una diferencia importante entre éste ensamble y el ensamble canónico se tiene cuando un movimiento envuelve un cambio en el volumen la densidad del líquido cambia.

En general, un cambio de volumen en la simulación es computacionalmente más costoso que desplazar una molécula. Para el desplazamiento de una molécula se tiene que calcular $2(N - 1)$ interacciones por pares, para el cálculo del potencial $\delta\mathcal{V}_{nm}$. En general un cambio de volumen en un fluido requiere un calculo de todas las $\frac{1}{2}N(N - 1)$ interacciones.

Al ir promediando sobre los estados en la cadena de Markov es posible hacer el calculo de propiedades mecánicas tales como el volumen, la entalpía, y otras varias propiedades relacionadas con las fluctuaciones del sistema.

Lo que la simulación en este ensamble tiene en común con la simulaciones en el ensamble **NVT**, es que usando éste método, la simulación sólo muestrea las regiones del espacio que son más importantes.

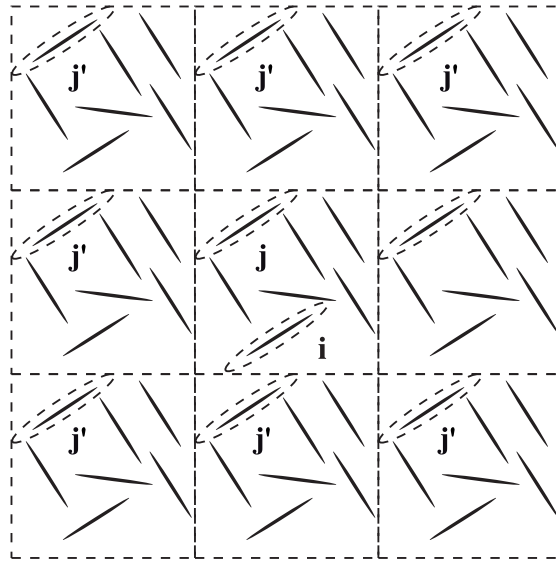


Figura 3.4: La caja de simulación está rodeada por réplicas periódicas para evitar los efectos producidos por los bordes o fronteras de la caja de simulación

3.5. Detalles de las Simulaciones

En las simulaciones un intento de cambio de volumen o en nuestro caso un cambio de área, es comparable en costo computacional a hacer N desplazamientos y/o rotaciones.

Es decir, existe el caso en el que al cambiar el área de la caja, queden algunas moléculas fuera de la caja de simulación, entonces las posiciones moleculares se tienen que reescalar al nuevo tamaño de la caja y esto es hacer N desplazamientos moleculares; es por eso que se dice que un cambio de área es computacionalmente igual de costoso que hacer N desplazamientos y/o rotaciones, en la simulación. Usualmente en las simulaciones se hace un cambio de área por un número de desplazamientos y/o rotaciones igual al número de moléculas que hay en la caja de simulación.

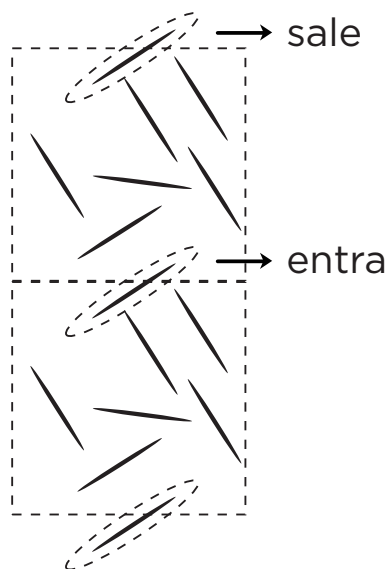


Figura 3.5: Condiciones periódicas a la frontera.

Ahora tomemos en cuenta los efectos de frontera en la caja de simulación, estos se pueden evitar estableciendo las *condiciones periódicas a la frontera*, este criterio consiste en hacer replicas exactas de la caja de simulación y colocarlas alrededor de la caja “verdadera” vease Fig. 3.4. De este modo si tenemos que se sale una molécula de la caja de simulación, existe otra molécula que entra por el lado opuesto, esto se hace para garantizar que el número de moléculas permanezca constante dentro de la caja de simulación, Fig. 3.5.

Otro detalle sobre las simulaciones es el método de la mínima imagen, este método consiste en tomar un par de moléculas de la caja de simulación, vamos a etiquetarlas como \mathbf{i} y \mathbf{j} , ahora se toman las moléculas imagen de las replicas y se etiquetan con \mathbf{j}' , como se muestra en la Fig. 3.4, el criterio para escoger cuál va a ser la interacción molecular por pares, va a ser aquella cuya distancia intermolecular \mathbf{r}_{ij} o $\mathbf{r}_{ij'}$ sea la más pequeña [9], Fig 3.6.

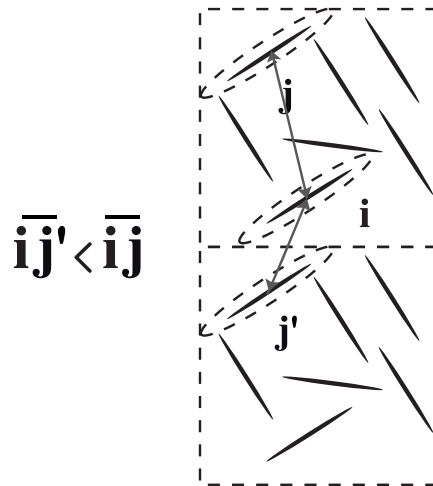


Figura 3.6: La interacción molecular por pares que se tomará es aquella cuya distancia intermolecular cumpla r_{ij} o $r_{ij'}$

En las simulaciones realizadas se trabajó con un sistema de 1000 partículas, se podría decir que es un número pequeño comparado con el número de Avogadro que es del orden de 10^{23} moléculas, aquí cabe mencionar que el número de moléculas está limitado para las simulaciones computacionales debido al costo computacional en cuanto a memoria requerida y tiempo de cómputo; pero aunque los sistemas simulados no sean de talla macroscópica, los resultados obtenidos son suficientemente buenos para describirnos el comportamiento cuantitativo de un sistema. Hay ocasiones que el cálculo de algún parámetro o una función que caractericen al sistema toman tiempos muy largos de estabilización, como se verá en el capítulo siguiente.

3.6. Criterios de Equilibrio

En las simulaciones se consideran tres criterios para saber cuando una configuración esta en equilibrio, cuando las propiedades que describen al sistema no muestran ninguna tendencia creciente o decreciente en función de los pasos de Monte Carlo, los promedios configuracionales de dichas propiedades son prácticamente constantes excepto algunas fluctuaciones. Nuestros criterios son el parámetros de orden, la densidad y la energía, la mayoría de las veces la energía del sistema es la primera en equilibrar por lo mismo hay que poner especial atención en los otros dos criterios, vamos a mostrar algunas graficas dque corresponden a el parámetro de orden nemático y a la densidad. Vamos a poner los mismos ejemplos que se usaron en la última sección del capítulo 2. .

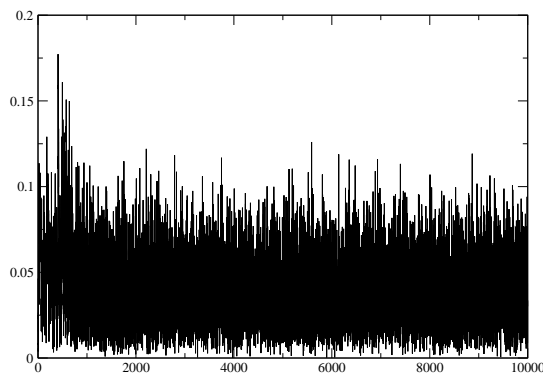


Figura 3.7: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

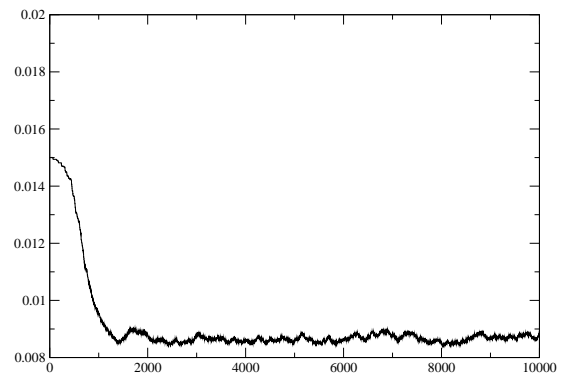


Figura 3.8: Densidad .vs. PMC

Cuando vemos que el parámetro de orden y la densidad no muestran ninguna tendencia como en la Fig.3.7 y la Fig.3.8, de esta manera cuando el parámetro de orden y la densidad fluctúen, pero sin mostrar ninguna tendencia creciente o decreciente se puede asumir que el sistema esta en “equilibrio”.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se describirán cualitativamente las mesofases del sistema obtenidas mediante las simulaciones de Monte Carlo. Para poder calibrar el código de simulación se reprodujeron los datos obtenidos en el artículo [6], al comparar los resultados obtenidos se prosiguió a hacer las simulaciones con nuestro modelo de esferocilindros.

Cabe mencionar que en las simulaciones se hace uso de unidades reducidas las cuales son adimensionales, los criterios de equilibrio que se usaron para estas simulaciones son los que se expusieron en el capítulo anterior, estos criterios son necesarios, pero no son suficientes para asegurar que el sistema está en equilibrio.

Al caracterizar las mesofases de nuestro sistema encontramos que este tuvo problemas de equilibrio los cuales se corrigieron en el caso de la temperatura alta, también sucedió lo mismo en la temperatura baja, pero a esta temperatura ya no se pudo corregir el error ya que los tiempos de equilibración son muy largos y esta fue la misma razón por la que no se pudo caracterizar si el sistema estaba en una región de transición. Todas las simulaciones se trabajaron en el ensamble isotérmico - isobárico con $N = 1000$ moléculas.

4.1. Unidades Reducidas

Cuando se trabaja con simulaciones numéricas se utilizan unidades reducidas. Estas son unidades adimensionales de cantidades como la presión, la temperatura, etc. Estas unidades se expresan en términos de otras unidades tales como la energía ϵ , la longitud σ y la masa μ .

Con estas unidades se logrará adimensionalizar las unidades de las que dependa cada simulación. El valor de estas unidades dependerá del tipo de potencial que se este modelando.

Usando las unidades fundamentales, podemos calcular los valores de las unidades reducidas de cantidades como la densidad, la presión, etc., por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 \text{densidad } \rho^* &= \rho\sigma^3 \\
 \text{temperatura } T^* &= k_B T / \epsilon \\
 \text{energía } E^* &= E / \epsilon \\
 \text{presión } P^* &= P\sigma^3 / \epsilon \\
 \text{tiempo } t^* &= (\epsilon / m\sigma^2)^{1/2} t \\
 \text{fuerza } f^* &= f\sigma / \epsilon
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Las unidades reducidas nos permiten trabajar con cantidades que son del orden de 10^{-3} y 10^3 en el caso de tener unidades en el **SI** o **cgs**, para nuestros objetivos se construyeron las unidades adimensionales.

4.2. Validación del Código de Simulación

Para poder determinar si el código brinda resultados reales se reprodujeron los datos de la referencia [6] sección III, en esta sección se tiene un modelo de esferocilindros cuyo diámetro $d = 1$ y largo $L = 15$, en un ensamble NPT , se toma una configuración inicial a una presión $P = 0.02$, el sistema se fue comprimiendo esperando que en cada punto llegue al equilibrio, la compresión llego hasta una presión de $P = 0.25$.

Se encuentra que la región donde se tiene la fase isotrópica se presenta a baja presión y baja densidad, también se tiene que en esta región el sistema llega al equilibrio en pocos pasos de Monte Carlo. Mostraremos a continuación con las gráficas de densidad y parámetro de orden lo que se menciona sobre el equilibrio a bajas presiones.

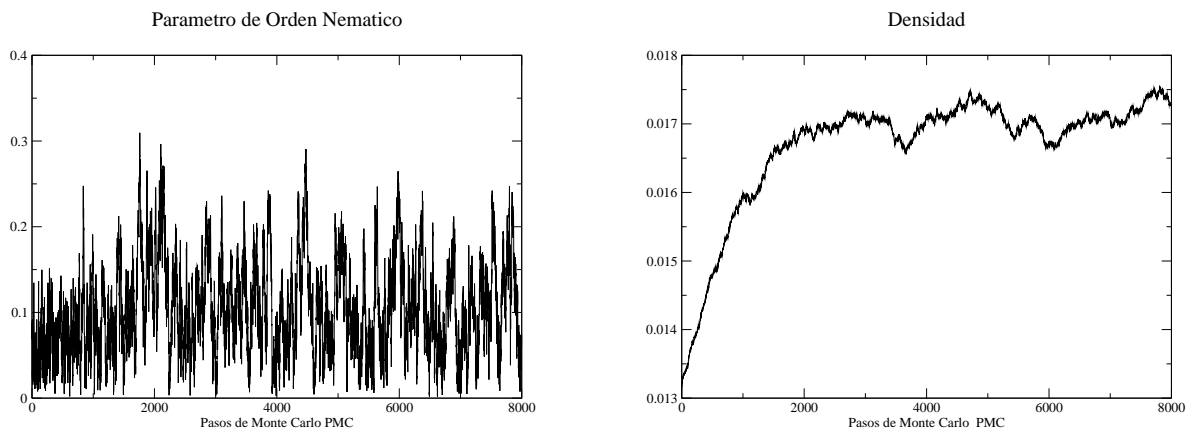


Figura 4.1: Gráficas para el parámetro de orden nemático y densidad, para un ensamble NPT , con $N = 1000$ moléculas a una presión de $P = 0.06$, el sistema requirió de 80000 pasos de Monte Carlo (PMC), se tiene una densidad $\rho \approx 0.01710$ y un parámetro de orden nemático $S = 0.10595$.

A continuación se mostrarán algunas imágenes de las configuraciones moleculares a diferentes presiones, la primera será la perteneciente a una fase isotrópica y la segunda nos mostrará una

fase nemática, esto es con el objetivo de apreciar las diferencias entre una fase y otra. Más adelante se compararán las ecuaciones de estado de los resultados que se obtuvieron mediante las simulaciones de Monte Carlo con los resultados de la referencia [6].

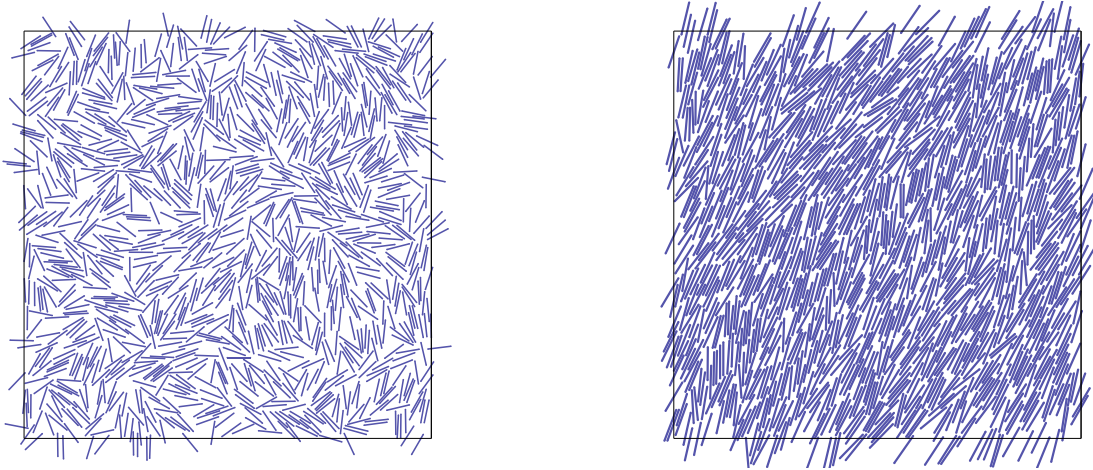


Figura 4.2: La imagen correspondiente a una fase isotrópica en la figura de la izquierda, cuya densidad es $\rho \approx 0.01710$ y un parámetro de orden nemático $S = 0.10595$, son las mismas condiciones que en las graficas anteriores. La imagen de la derecha corresponde a una fase nemática, con densidad $\rho \approx 0.0348363$ y parámetro de orden $S = 0.927682$.

Se mostrarán los criterios de equilibrio para una configuración cuya presión es $P = 0.25$. Se pueden dar cuenta que conforme se va aumentando la presión también aumenta la densidad, y por tanto mientras más denso es el sistema tarda más PMC para equilibrarse.

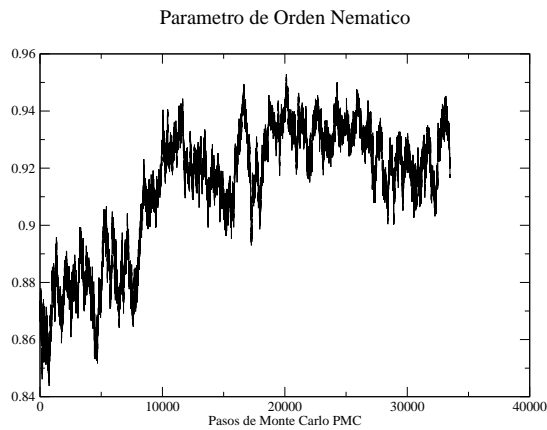


Figura 4.3: Parámetro de Orden Nematico .vs. PMC

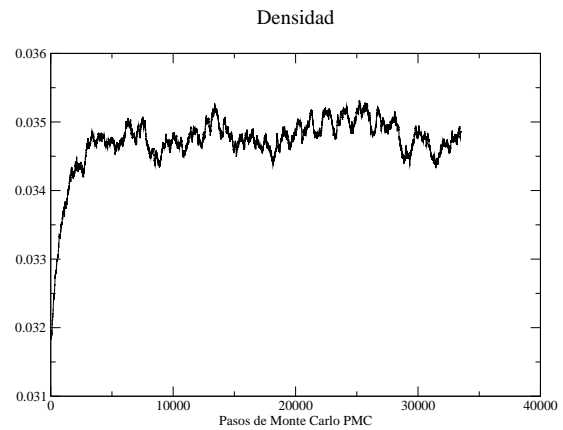


Figura 4.4: Densidad .vs. PMC

Como se puede apreciar, en estas últimas simulaciones el sistema toma muchos PMC para equilibrarse, esto se confirmara en la sección siguiente cuando se muestren los resultados de las simulaciones para nuestro modelo molecular.

Se mostrará la ecuación de estado de las simulaciones que llevamos a cabo y la compararemos con la ecuación de estado de la referencia [6], con el objetivo de verificar que el código nos brinde resultados reales.

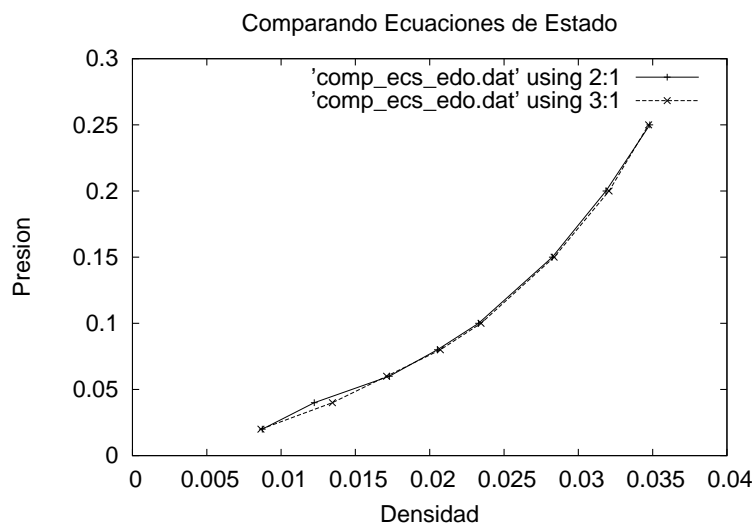


Figura 4.5: Aquí se puede comparar las ecuaciones de estado, la primera ecuación grafica muestra la ecuación de estado que se obtuvo en el artículo de la referencia [6], y la segunda ecuación es la que nosotros calculamos

Se puede observar que no distan mucho los resultados del artículo [6], con los resultados obtenidos en nuestra simulación, de esta manera logramos calibrar nuestro código, para después nosotros reproducir los resultados para nuestro modelo molecular.

4.3. Modelo de Esfero-Cilindros con Corona

En esta sección trataremos de identificar las mesofase por las cuales pasó el sistema. Primero se le pidió al código que generara una configuración inicial al azar, las condiciones iniciales son temperatura $T = 1$, el diámetro de la parte dura de la molécula es $\sigma_0 = 1$, el diámetro de la parte suave de la molécula es $\sigma_1 = 2.5$, y el valor asignado para $\varepsilon = 1$. Cuando se tiene el sistema con poca presión y baja densidad, el sistema equilibra rápidamente, como se muestra en la Fig. 4.6, es la imagen de la configuración inicial a una presión $P = 0.002$.

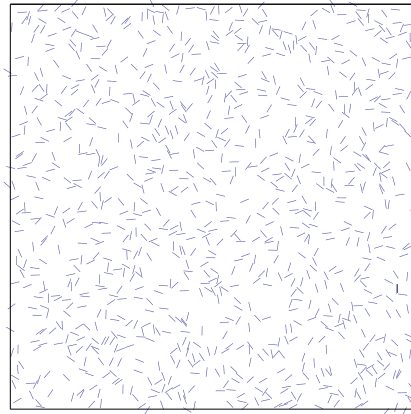


Figura 4.6: Imagen de la configuración inicial a una presión $P = 0.002$.

Una vez obtenida la configuración inicial, se ejecuta la simulación y esta evoluciona hasta que llega a el equilibrio. Cuando el sistema ya esté en equilibrio se continua con la compresión. A continuación mostraremos una imagen de la configuración una vez que ha llegado al equilibrio al igual mostraremos la graficas del parámetro de orden nemático y de la densidad.

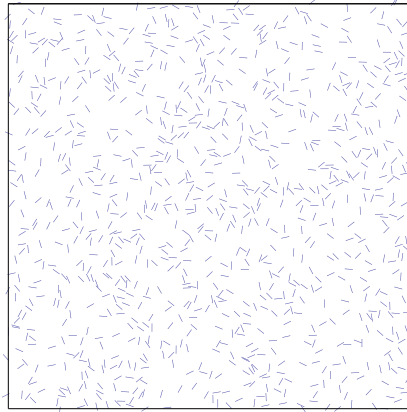


Figura 4.7: Imagen de la configuración final para la presión $P = 0.002$, con parámetro de orden $S = 0.0297323$ y densidad $\rho = 0.00158342$

Mostraremos las graficas de Parámetro de Orden y Densidad .vs. PMC, para la presión $P = 0.002$. Se puede ver que el sistema para estas condiciones iniciales estabiliza rápidamente.

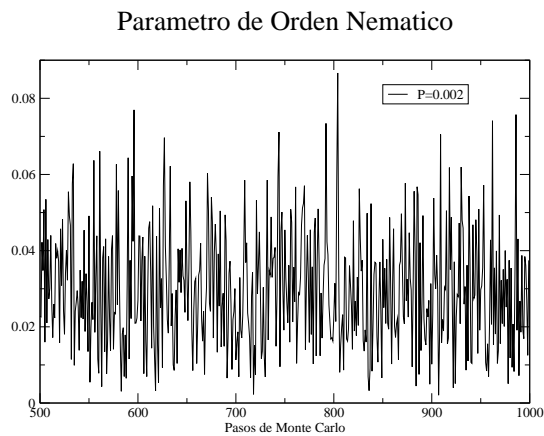


Figura 4.8: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

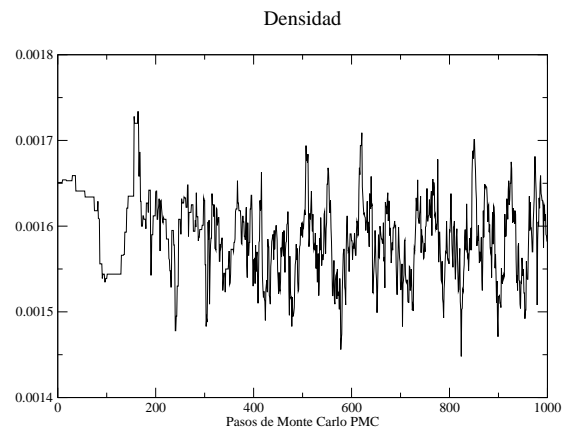


Figura 4.9: Densidad .vs. PMC

Esta simulación equilibrio con 10,000 PMC, como ya habiamos mencionado estas simulaciones equilibran rápido ya que la presión y la densidad son muy bajas.

Este proceso de compresión se hizo muy lento, la compresión empezó a una presión $P = 0.002$ y poco a poco se fue aumentando hasta que se llegó a una presión $P = 0.60$, en cada compresión se esperó a que el sistema estuviera “equilibrado”.

A continuación se mostrara una imagen que ilustra una fase isotrópica, para corroborar esta inspección visual se echara mano del parámetro de orden nemático.

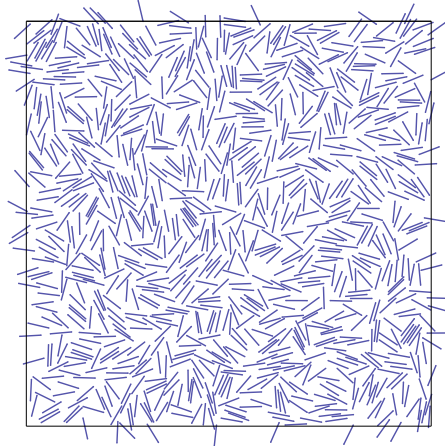


Figura 4.10: Imagen del sistema a una presión $P = 0.05$, con $N = 1000$ partículas a una temperatura $T = 1$.

En base al parámetro de orden podemos decir que el sistema a esta presión, está en una fase isotrópica. Se puede observar que el sistema se equilibró con 100,000 PMC.

El valor del parámetro de orden para esta presión es muy bajo $S = 0.0724644$ y la densidad es $\rho = 0.0123499$, estos resultados confirman lo que nos indicó la inspección visual. Nuestro sistema permaneció en fase isotrópica hasta la densidad $\rho = 0.024545$ donde ya se encuentra la mesofase nemática.

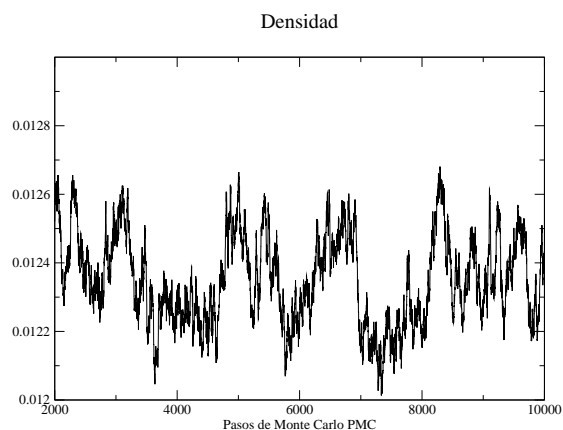
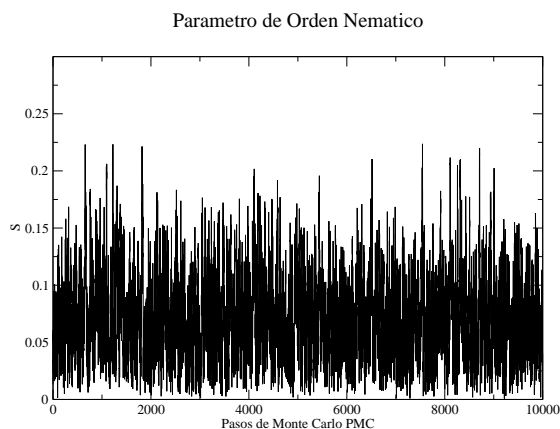


Figura 4.11: Parámetro de Orden Nemático .vs.
PMC

Figura 4.12: Densidad .vs. PMC

En la siguiente imagen correspondiente a la densidad $\rho = 0.024545$ y una presión $P = 0.16$ ilustraremos la mesofase nemática con $S = 0.728006$, para un sistema con $N = 1000$ moléculas.

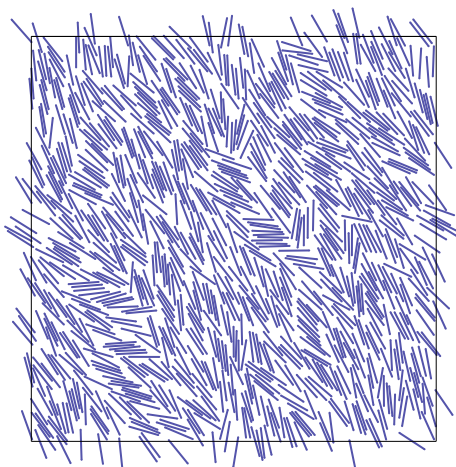


Figura 4.13: Imagen de una configuración a una presión $P = 0.16$, con $N = 1000$ partículas a una temperatura $T = 1$.

Se muestran las gráficas de el parámetro de orden y de la densidad .vs. PMC, correspondientes a una mesofase nemática, a una presión de $P = 0.16$.

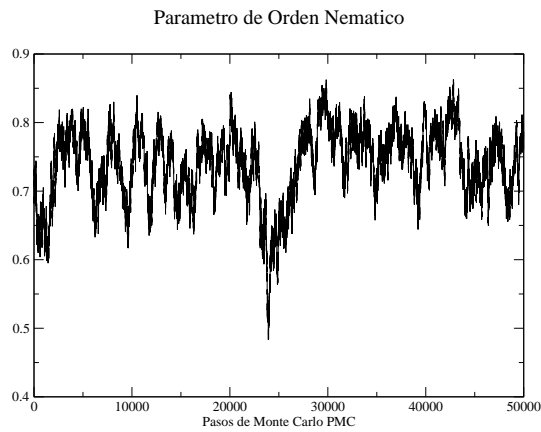


Figura 4.14: Parámetro de Orden Nemático .vs.
PMC

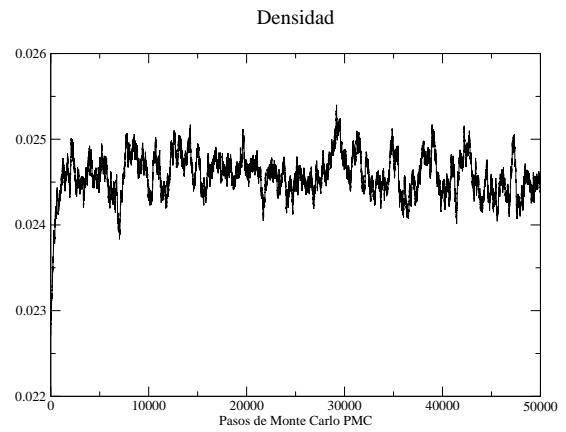


Figura 4.15: Densidad .vs. PMC

Otra presión representativa para esta simulación es la correspondiente a la presión $P = 0.36$, Fig. 4.16, aquí podemos observar que nuestro sistema está tendiendo a una mesofase nemática perfecta, es decir, el parámetro de orden es $S = 0.950071$ y con una densidad $\rho = 0.0352628$, en las siguientes imagenes del sistema lograremos observar cualitativamente como éste tiende a un nemático perfecto.

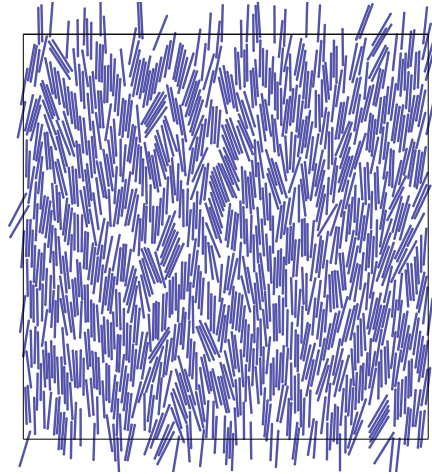


Figura 4.16: Imagen de configuración a una presión $P = 0.36$, con $N = 1000$ partículas a una temperatura $T = 1$.

Se muestran las gráficas del parámetro de orden y densidad para la presión $P = 0.36$.

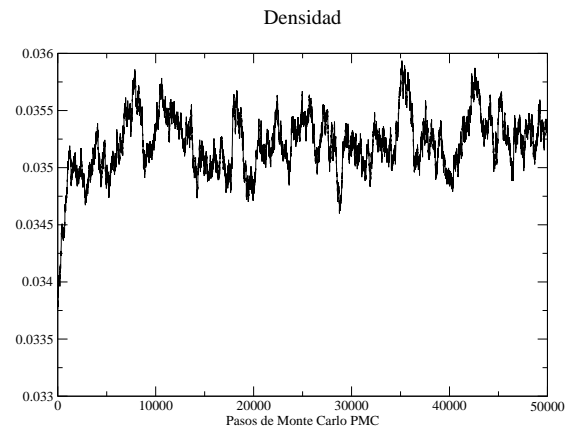
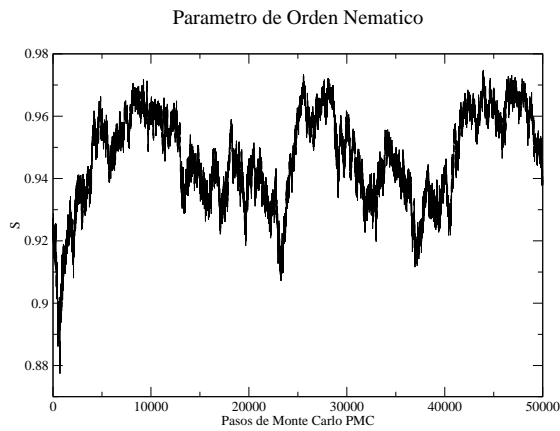


Figura 4.17: Parámetro de Orden Nematico .vs.

Figura 4.18: Densidad .vs. PMC

PMC

El valor del parámetro de orden nematico a la presión de $P = 0.52$ es $S = 0.992151$, en esta presión casi se puede observar una mesofase nematica bien formada, el valor de la densidad a esta presión es $\rho = 0.040893$. Para corroborar la inspección visual se mostrarán las gráficas del parámetro de orden nematico y la densidad & PMC.

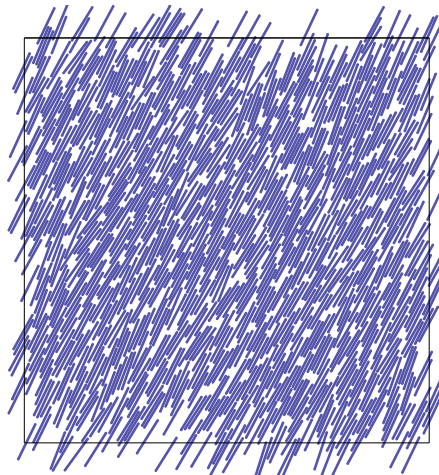


Figura 4.19: Imagen de la configuración a una presión $P = 0.52$, con $N = 1000$ partículas a una temperatura $T = 1$.

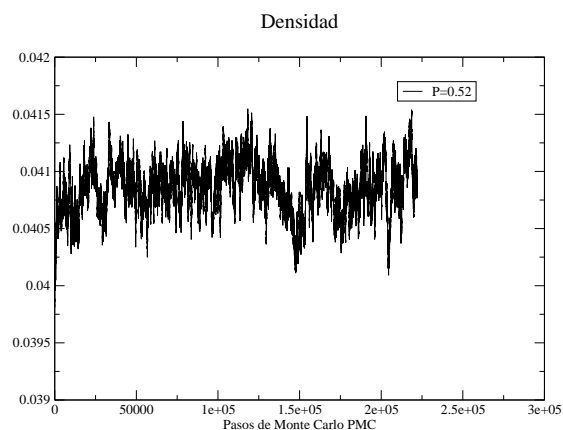
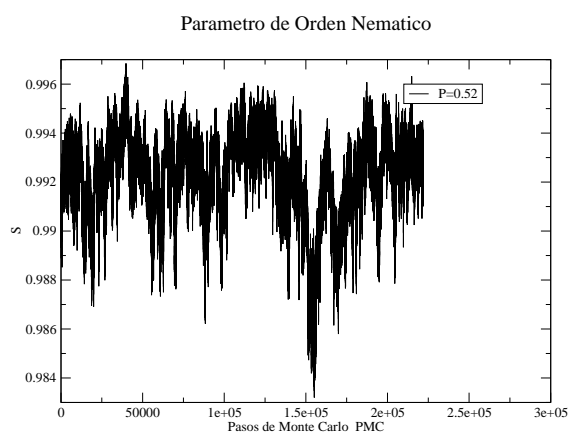


Figura 4.20: Parámetro de Orden Nemático & PMC

Figura 4.21: Densidad .vs. PMC

En la siguiente imagen Fig.4.24, se muestra una mesofase nemática bien formada a la presión $P = 0.60$.

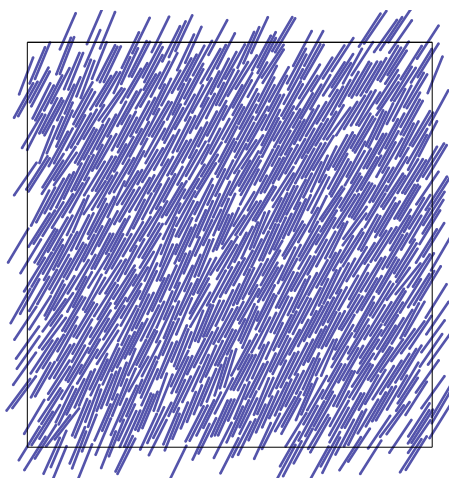


Figura 4.22: Imagen de una configuración a una presión $P = 0.60$, con $N = 1000$ partículas a una temperatura $T = 1$.

El parámetro de orden $S = 0.995074$ y la densidad $\rho = 0.0420873$ correspondiente a la presión $P = 0.60$ nos corroboran que estamos en una mesofase nemática perfecta. La presión

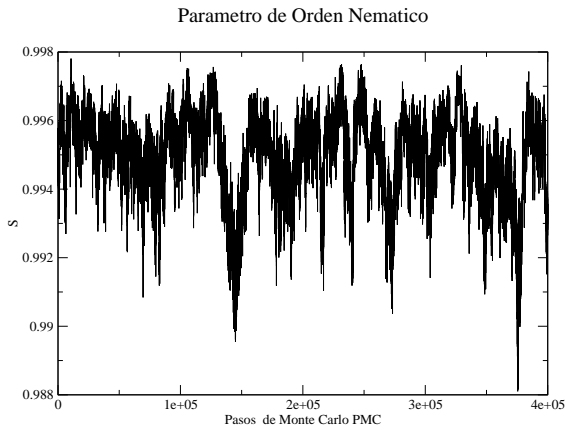


Figura 4.23: Parámetro de Orden Nemático .vs.

PMC

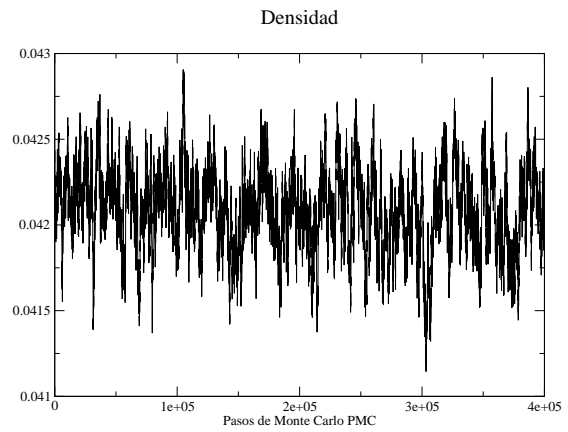


Figura 4.24: Densidad .vs. PMC

$P = 0.60$ fue la última a la que se sometió el sistema, ahora mostraremos la ecuación de estado para los *esferocilindros con corona*, y la compararemos con la ecuación de estado de los *disco-rectángulos*, que se calculó para calibrar el código.

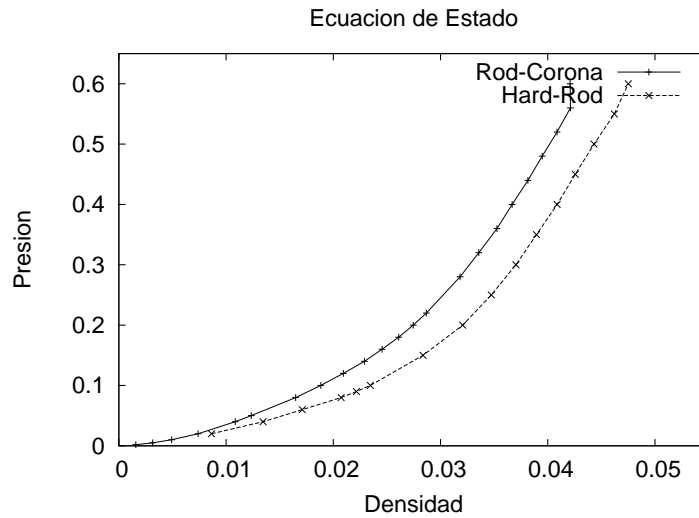


Figura 4.25: Ecuación de estado para un sistema en 2D de $N = 1000$ *disco-rectángulos*, cuya razón $L/D = 15$, para una simulación en NPT , la ecuación de estado correspondiente a la línea punteada es de los *disco-rectángulos*, la ecuación de estado de la línea continua corresponde a los *esferocilindros con corona*.

En la Fig.4.25, podemos ver como los dos sistemas, el de los *esferocilindros con corona* y el de los *disco-rectángulos*, a presión baja se comportan similar. Al aumentar la presión vemos como se van separando las ecuaciones de estado, esto se debe a la presencia de la corona. El sistema va a requerir de mayor presión para compensar los efectos de la corona que es ligeramente repulsiva y esto va a implicar que la densidad no aumente tan rápidamente como lo hace el sistema de los *disco-rectángulos*.

Una vez comparados los resultados de las ecuaciones de estado, vamos a poner especial atención en los puntos que conforman la ecuación de estado de los *esferocilindros con corona*. La segunda parte de la simulación consistió en tomar cada uno de los puntos de la ecuación de estado de la Fig.4.25 y se elevó la temperatura a $T = 1.5$, a esos mismos puntos de la ecuación de estado de la Fig.4.25, se les bajó la temperatura a $T = 0.5$.

4.3.1. Esferocilindros con Corona $T = 1.5$ y $T = 0.5$.

Vamos a retomar el potencial de interacción de la Fig. 4.26. Este potencial es el de un disco con corona, aunque funciona de la misma forma si se toma a r como una distancia perpendicular al centro de la barra. Cuando se decidió poner al sistema a la temperatura $T = 1$, sucede que se le esta dando energía a éste y esta energía iba a determinar el tamaño del escalón en el potencial de interacción. Esto se hizo con el objetivo de poner a competir por igual a la parte dura con la parte suave del potencial.

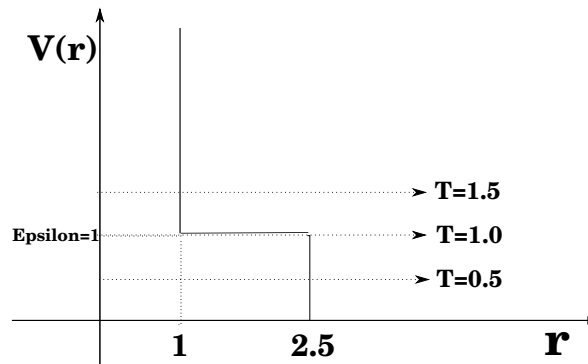


Figura 4.26: Potencial de Interacción, las líneas horizontales corresponden a las diferentes temperaturas a las que se estudio el sistema.

De la ecuación de estado para los *esferocilindros con corona* de la Fig. 4.25, se tomaron los datos de simulaciones que ya habían equilibrado y se les aumento la temperatura a $T = 1.5$, se le dio suficiente energía al sistema como puede verse en la Fig. 4.26. En la formación de mesofases la parte del potencial que más va a influir es la parte dura del potencial. Es decir, el sistema tiene suficiente energía, como para no responder a la presencia de la corona.

El otro aspecto del sistema que se exploró al enfriarlo fue la formación de mesofases por efectos de la corona. En la Fig. 4.26, se observa que a temperatura baja influye más la presencia de la corona ya que el sistema no tiene mucha energía, las moléculas se van a acomodar en las configuraciones en las que se aproveche mejor el área del sistema, *i.e.*, en los arreglos moleculares en los cuales se va a minimizar el área excluida.

Se van a comparar las ecuaciones de estado del sistema, de las tres temperaturas a las que se le sometió.

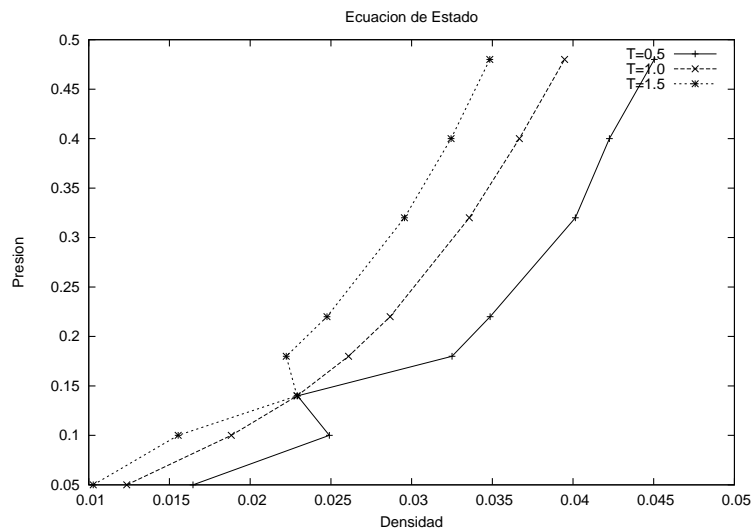


Figura 4.27: Ecuaciones de estado para un sistema de $N = 1000$ esfero-cilindros con corona en un ensamble NPT , cada ecuación de estado corresponde a una temperatura diferente

En la Fig. 4.27, se ve que las dos ecuaciones de estado correspondiente a la temperatura $T = 1.5$ y $T = 0.5$ se unen en un punto de la ecuación de estado correspondiente a la temperatura $T = 1$. Cuando se hizo la inspección visual del sistema se apreció que a temperaturas bajas probablemente el sistema estaba pasando por una transición de fase, esto se corroborara más adelante.

Al hacer la inspección visual del sistema a temperaturas altas $T = 1.5$, no se veía que el sistema estuviera pasando por una transición de fase.

Se tomaron dos rutas para resolver el problema. La primera opción fue tomar los datos de una presión antes de que el sistema tuviera ese brinco abrupto. Se tomaron los datos de la presión $P = 0.12$ y se comenzó la compresión muy lentamente hasta llegar a la presión de $P = 0.20$.

La otra opción fue empezar desde una configuración inicial a la temperatura $T = 1.5$, con una densidad de $\rho = 0.002$ a la presión de $P = 0.10$ y desde allí se comenzó la compresión hasta llegar a la presión de $P = 0.20$. Ahora vamos a mostrar los resultados de las nuevas simulaciones y los compararemos con los datos de la primera simulación, se mostrará la ecuación de estado para las simulaciones:

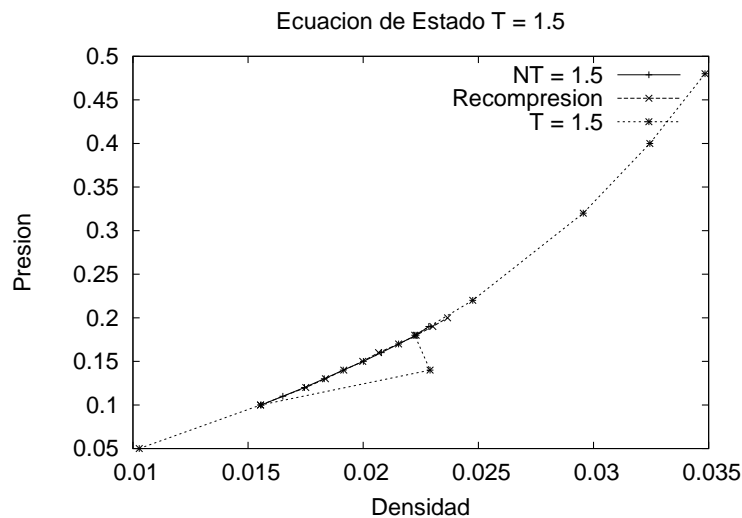


Figura 4.28: Ecuaciones de estado para un sistema de $N = 1000$ esfero-cilindros con corona en un ensamble NPT , cada ecuación de estado corresponden a un proceso diferente

La línea continúa correspondiente a $\mathbf{NT} = 1.5$ que es el caso donde se comenzó desde la configuración inicial, la etiqueta que corresponde a la **Recompresion** es la línea punteada con cruces en los puntos, los datos que corresponden a la primera simulación con $\mathbf{T} = 1.5$ son los de la línea punteada pero con asteriscos, además que es la ecuación de estado con más puntos.

Los resultados nos indicaron que el problema que se obtuvo en la primera simulación de la temperatura $T = 1.5$, fue un problema de equilibración, es decir, se comprimio muy rápido el sistema, entonces esto iba a implicar que iba a tomar muchos **PMC** para equilibrar. Esto se resolvió haciendo una compresión más suave, como podemos ver en la Fig. 4.28.

Ahora vamos a mostrar algunas imagenes de la simulación a la $\mathbf{T} = \mathbf{0.5}$, correspondiente a las presiones donde la ecuación de estado tiene un brinco. Como ya se había mencionado al hacer la inspección visual de las simulaciones encontramos que a unas presiones el sistema esta en una transición de fase. Vamos a comenzar con una imagen de una configuración a una presión $P = 0.14$ donde se nos muestra una mesofase nemática normal.

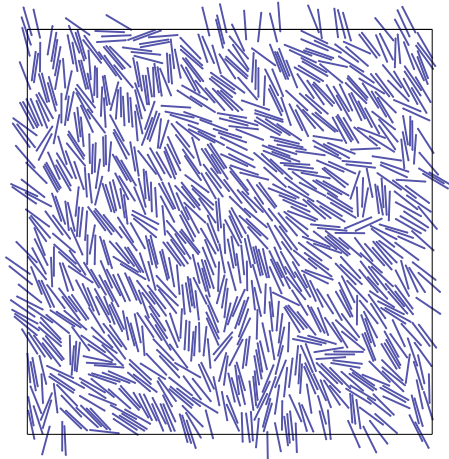


Figura 4.29: Imagen de un sistema de $N = 1000$ esferocilindros con corona en un ensamble NPT , a la temperatura $T = 0.5$ y a la presión $P = 0.14$

Se mostraran las gráficas del parámetro de orden y densidad .vs. PMC, estas gráficas nos corroboraran la inspección visual, de que estamos en una mesofase nemática. El valor para el parámetro de orden nemático es $S = 0.668364$ y el valor para la densidad es $\rho = 0.0229234$.

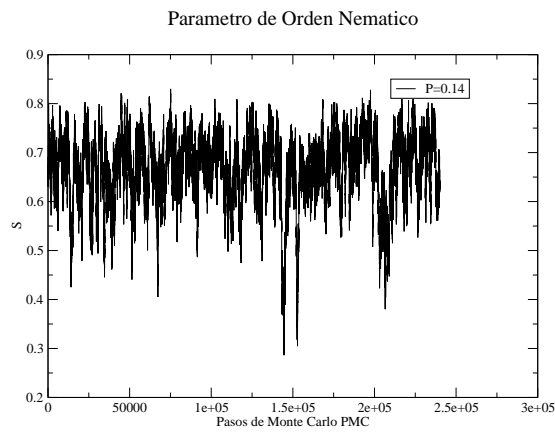


Figura 4.30: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

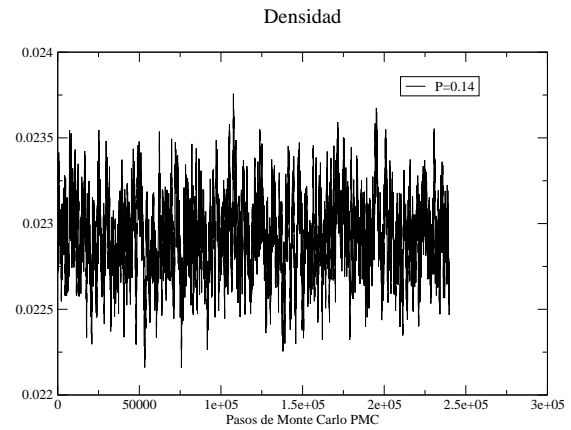


Figura 4.31: Densidad .vs. PMC

La siguiente presión a la que se sometió el sistema fue $P = 0.18$, en esta presión se encontró que el sistema estaba tardando mucho en equilibrar, la imagen nos mostrará la configuración del sistema.

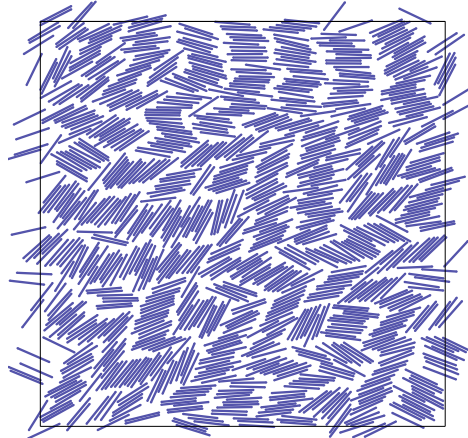


Figura 4.32: Imagen de un sistema de $N = 1000$ esferocilindros con corona en un ensamble NPT , a la temperatura $T = 0.5$ y a la presión $P = 0.18$

Las siguientes gráficas nos muestran el parámetro de orden nemático y la densidad, como se puede observar, a esta presión el sistema en vez de aumentar el parámetro de orden disminuyó $S = 0.507403$ y el valor de la densidad que se obtuvo $\rho = 0.0324823$.

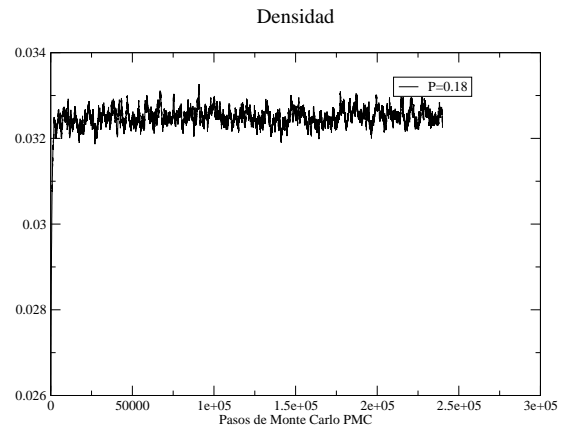
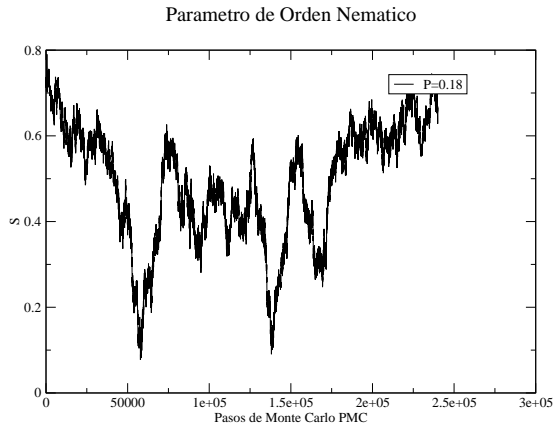


Figura 4.33: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

Figura 4.34: Densidad .vs. PMC

La siguiente imagen corresponde a una presión $P = 0.22$, en esta presión sucedió lo mismo que en la simulación anterior, incluso el parámetro de orden es del orden que el anterior.

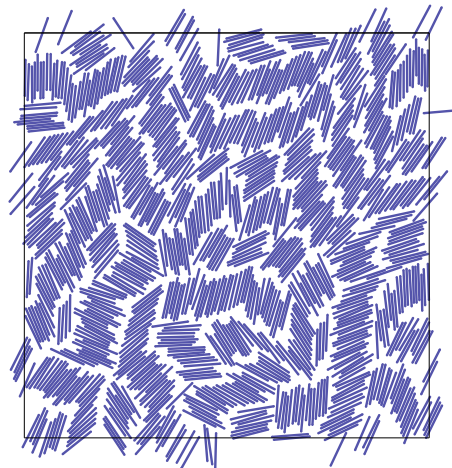


Figura 4.35: Imagen de un sistema de $N = 1000$ esferocilindros con corona en un ensamble NPT , a la temperatura $T = 0.5$ y a la presión $P = 0.22$

Se aprecia que la configuración actual es muy similar al de la presión anterior, el valor del parámetro de orden nemático es $S = 0.336934$, que es del orden de valor anterior, y para la densidad ocurre lo mismo, $\rho = 0.034843$.

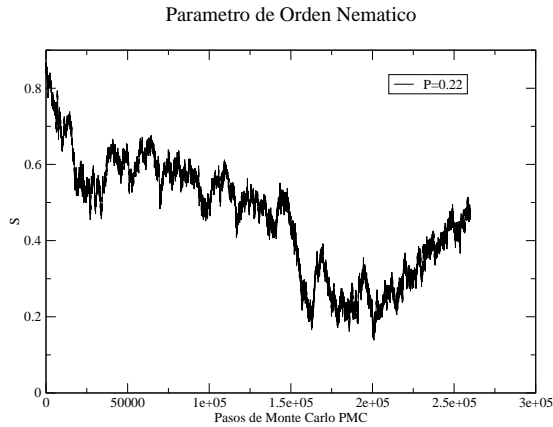


Figura 4.36: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

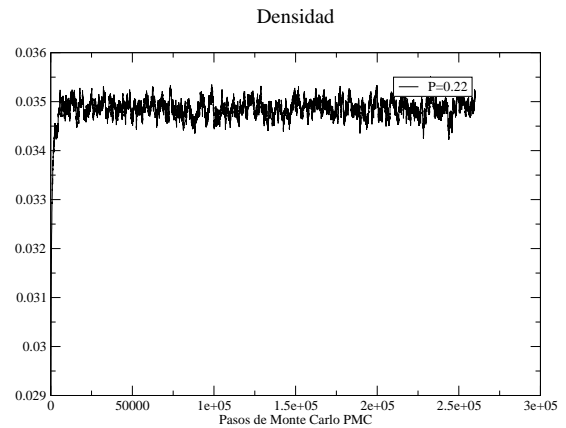


Figura 4.37: Densidad .vs. PMC

Tomando en cuenta los resultados de las últimas dos presiones, se puede pensar que el sistema está en una región de transición, para estar realmente seguros se tendría que hacer lo mismo que se hizo para la temperatura $T = 1.5$, *i.e.*, volver a comprimir el sistema pero esta vez más lentamente.

Esta última imagen que se mostrará, corresponde a una presión de $P = 0.32$, en esta simulación los resultados cambian mucho, ya que el valor del parámetro de orden aumenta drásticamente.

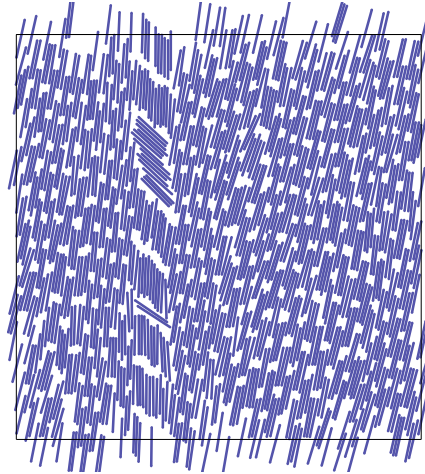


Figura 4.38: Imagen de un sistema de $N = 1000$ esferocilindros con corona en un ensamble NPT , a la temperatura $T = 0.5$ y a la presión $P = 0.32$

El valor del parámetro de orden nemático para esta presión es $S = 0.93817$ el valor es muy cercano a 1, pero la densidad no aumento mucho respecto de los valores de las presiones anteriores, el valor de $\rho = 0.0401458$.

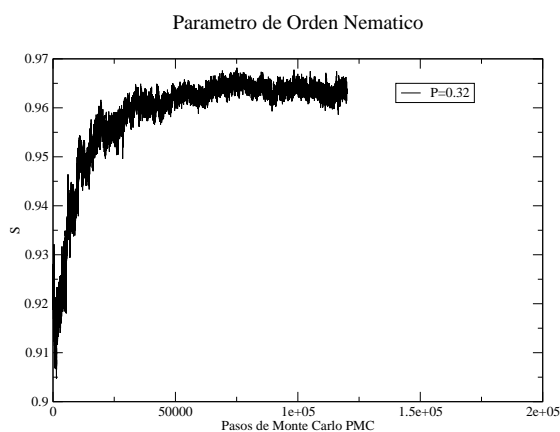


Figura 4.39: Parámetro de Orden Nemático .vs. PMC

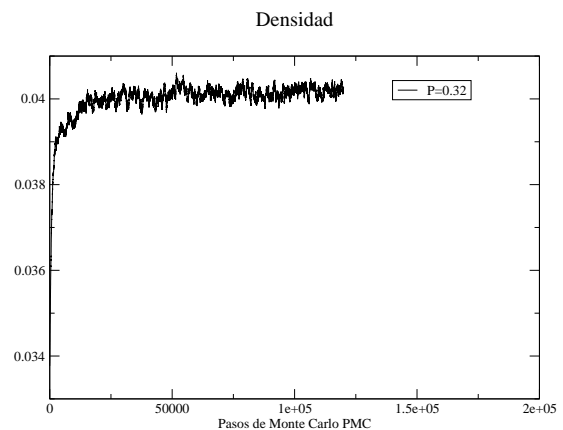


Figura 4.40: Densidad .vs. PMC

En el caso de las simulaciones a la temperatura $T = 0.5$, no se pudo volver a recomprimir el sistema, ya que los tiempos de equilibración del sistema son muy largos. Por ejemplo, la última simulación que se hizo a presión $P = 0.48$ con $PMC = 1000000$ tardó un tiempo total de CPU 244.81095 horas.

Ahora mostraremos las ecuaciones de estado de todas las temperaturas que se calcularon para el sistema de esferocilindros.

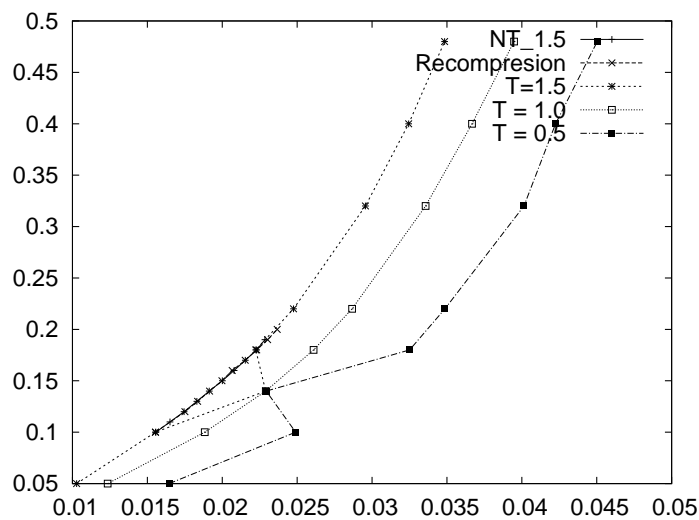


Figura 4.41: Sistema de $N = 1000$ esfero-cilindros en el ensamble NPT , las ecuaciones de estado correspondientes a las simulaciones realizadas para el sistema

En la simulación correspondiente a la temperatura $T = 0.5$, se puede apreciar que el sistema pudiera estar pasando por una transición de fase, en el artículo [6], menciona que sistemas de esfero-cilindros muy anisotrópicos exhiben orden orientacional a muy altas densidades y que la mesofase esméctica puede formarse para sistemas de partículas que interactúan sólo por efectos del volumen excluido.

Capítulo 5

Conclusiones

Es importante mencionar que uno de los objetivos de este trabajo fue explorar las mesofases por las cuales puede pasar el sistema de esferocilindros con corona. Esta inspección en el sistema se hace de manera cualitativa, en este caso logramos caracterizar a nuestras mesofases con el parámetro de orden nemático y con la densidad.

A temperatura $\mathbf{T} = 1.5$, el sistema se comporta muy similar al sistema de *disco-rectangulos*, es decir, a la temperatura $\mathbf{T} = 1.5$ se le ha dado suficiente energía al sistema, para que éste pueda despreciar los efectos de la corona y se comporte como un sistema de *disco-rectangulos*.

Se descubrió que el error del sistema se debió a la falta de equilibración y se pudo corregir el error, ya que a temperaturas altas el sistema no tarda mucho en equilibrarse. Sería bueno poder aumentar la densidad del sistema para ver si este puede formar la mesofase esméctica.

A temperatura $\mathbf{T} = 1.0$, en el sistema compiten por igual la parte dura y la parte suave del potencial intermolecular. Se puede apreciar que al aumentar la densidad el sistema paso de la mesofase isotrópica a la nemática.

También se encontró una mesofase nemática bien formada, en la referencia [6], se encuentra que el sistema de *disco-rectangulos* a densidades altas se puede encontrar la mesofase nemática perfecta, en este caso podría ser un buen trabajo a futuro explorar el sistema a densidades más altas y si éste también presenta la mesofase esméctica.

A temperatura $\mathbf{T} = \mathbf{0.5}$, se puede apreciar en la ecuación de estado que a esta temperatura la densidad aumenta más rápido, esto se debe a que el sistema al no tener mucha energía, va a buscar empaquetarse de la forma entrópicamente más favorable, de acuerdo a los resultados obtenidos podríamos decir que quizá si se favorezca la formación de la mesofase esméctica a temperaturas bajas.

Aunque en los resultados obtenidos para la temperatura $\mathbf{T} = \mathbf{0.5}$, encontramos un problema de equilibración, si se aumentara la presión muy lentamente se podrían evitar este problema, pero en este trabajo no se pudo resolver el problema como en el caso de la temperatura $\mathbf{T} = \mathbf{1.5}$, y esto se debió al tiempo y al costo computacional.

Sería un buen trabajo a futuro poder hacer una exploración más detallada y poder caracterizar lo que sucede en la zona de las presiones $P = 0.10 - 0.22$, ya que podríamos descifrar si en esa zona existe una región esméctica o solamente existe una transición del nemático al sólido. En éste caso también se tendrá que deducir un parámetro de orden esméctico para nuestro modelo molecular.

Bibliografía

- [1] D. Frenkel, B. Smit, “*Understanding Molecular Simulations*” Academic Press. London (1996).
- [2] D. Frenkel, “*Statistical Mechanics of Liquid Crystals*” Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam (1991).
- [3] M. P. Allen, D.J. Tildesley, “*Computer Simulations of liquids*” Clarendon Press. Oxford (1987).
- [4] P.G. De Gennes, J. Prost, “*The Physics of Liquid Crystals*” Claderon Press. Oxford (1993).
- [5] B. Widom, *Science*, **157**, 375 – 381 (1967).
- [6] M. A. Bates, D. Frenkel, *Journal of Chemical Physics*, **112**, 10034 – 10041, (2000).
- [7] G. Malescio, G. Pellicane, *Physics Review*, **E70**, 021202, (2004).
- [8] Jesus E. Bata Quintero, “*Formación de Patrones en Sistemas Coloidales Bidimensionales con Interacciones de Corto Alcance*”, Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM, (2009).
- [9] José Adrian Martinez Gonzalez, “*Estudio de la transición de fase Isotropía - Nemática en un modelo molecular bidimensional: La teoría de Onsager y el Método de Monte Carlo.* ” Tesis, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, (2009).

- [10] Arfken George, Weber Hans, "*Mathematical Methods for Physicist*", 5^a edición, Harcourt Academic Press (2001).