



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Estudio de un modelo molecular con propiedades líquido
cristalinas”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M.C. Gustavo Roberto Pérez Lemus

TUTOR

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

Instituto de Química (UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Panayiotis Panayotaros

Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas (UNAM)

Dr. Enrique Geffroy Aguilar

Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM)

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. ENERO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Motivación	4
1.2. Objetivos	7
2. Antecedentes	8
2.1. Transiciones de fase	8
2.1.1. Clasificación de las transiciones de fase	9
2.1.2. Parámetros de orden	11
2.1.3. Correlaciones	11
2.2. Convexidad	12
2.3. Quiralidad	12
2.4. Cristales líquidos	13
2.4.1. Historia	14
2.4.2. Clasificación	15
2.4.3. Mesofases en cristales líquidos	16
2.4.4. Confinamiento	22
2.5. Parámetros de orden en cristales líquidos	23
2.5.1. Orden nemático: Aproximación por polinomios de Legendre	23
2.5.2. Orden nemático: Aproximación tensorial	24
2.5.3. Orden esméctico: Parámetro de orden traslacional	25
2.6. Teoría elástica de cristales líquidos	26
2.6.1. Tipos de deformaciones	28
2.6.2. Aproximación a una constante	29
2.6.3. Teoría elástica en 2 dimensiones	29
2.6.4. Transición Kosterlitz-Thouless en nemáticos bidimensionales	30
3. Metodología	31
3.1. Elementos de MonteCarlo	31
3.1.1. Condiciones en los pasos de Monte-Carlo	32
3.2. Elementos de dinámica molecular	33
3.2.1. Potenciales	33
3.2.2. Enlaces	33
3.2.3. Restricciones	34

3.2.4. Cuerpos rígidos	34
3.2.5. Termostato y barostato	36
3.3. Programas de simulación	38
3.3.1. Proyecto 1	38
3.3.2. Proyecto 2	38
4. Proyecto 1	40
4.1. Modelo	40
4.2. Detalles de las simulaciones	41
4.3. Análisis	41
4.3.1. Parámetros de Orden	41
4.3.2. Funciones de correlación	42
4.3.3. Transformada de Fourier	42
4.4. Resultados	43
4.4.1. Fase nemática	43
4.4.2. Fase esméctica	46
4.4.3. Fase tetrática	49
4.4.4. Fase triática	51
4.5. Conclusiones	54
5. Proyecto 2	55
5.1. Modelos	55
5.1.1. Modelo I	55
5.1.2. Modelo II	55
5.1.3. Modelo III	55
5.2. Detalles de las simulaciones	57
5.3. Análisis	59
5.3.1. Parámetros de orden y funciones de correlación	59
5.4. Resultados	61
5.4.1. Modelo I	61
5.4.2. Modelo II	62
5.4.3. Modelo III	66
5.5. Conclusiones	66
5.6. Conclusiones generales	69

Índice de figuras

1.1. Modelos de cristales líquidos quirales bidimensionales.	5
1.2. Ejemplos de jaulas orgánicas.	6
2.1. Susceptibilidad en el modelo de Ising.	9
2.2. Ejemplo de una transición de primer orden.	10
2.3. Ejemplo de una transición de orden continua.	10
2.4. Ejemplos de convexidad y no convexidad.	12
2.5. Ejemplos de objetos quirales.	13
2.6. Ejemplo de cristal líquido termotrópico	15
2.7. Ejemplo de cristal líquido liotrópico	16
2.8. Ejemplo de mesofase nemática.	17
2.9. Ejemplo de mesofase nemática biaxial.	17
2.10. Ejemplo de mesofase colestérica.	18
2.11. Ejemplo de sistema esméctico A.	19
2.12. Ejemplo de sistema esméctico C.	20
2.13. Ejemplo de sistema esméctico C quiral.	20
2.14. Fases azules en cristales líquidos.	21
2.15. Fases columnares en cristales líquidos.	22
2.16. Confinamiento en cristales líquidos.	23
2.17. Tipos de defectos en un nemático.	29
3.1. Esquema del algoritmo en dinámica molecular.	36
3.2. Ejemplo de un sistema simulado con HOOMD-blue.	39
4.1. Diagrama del modelo Lollipop.	40
4.2. Comparación del modelo Lollipop con el modelo quiral correspondiente.	43
4.3. Función de correlación orientacional g_2 para η antes y después de la transición IN.	44
4.4. Constante elástica $\mathcal{K} = \frac{\pi K}{8k_B T}$ para cada factor de empaquetamiento en cada valor de D^*	46
4.5. Función de distribución paralela $D = 1.25$ para presiones antes y después de $p_{NSm}^* = 0.5914$	47
4.6. Función de distribución perpendicular para $D = 1.25$	47

4.7. Función de distribución paralela $D = 1.5$	48
4.8. Función de distribución perpendicular $D = 1.5$ alrededor de la transición p_{NSm}^*	48
4.9. Parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} para cada factor de empaquetamiento η , para los sistemas $D = 1.25$ y $D = 1.5$ con $N = 2016$	49
4.10. Estructura del sistema en la fase tetrática.	50
4.11. Funciones de correlación orientacional del sistema $D = 2.0$	50
4.12. Parámetros de orden orientacional ($S_l, l = 2, 4$) como función de la presión para $D = 2.0$ con $N = 2016$	51
4.13. Parámetros de orden orientacional $S_l, l = 2, 6$ para diferentes presiones con $D = 2.5$ y $N = 2016$	52
4.14. Sistema $D = 2.5$ en la fase isótropa reentrante.	52
4.15. Sistema en la fase triática $D = 2.5, p = 0.71, N = 2016$	53
4.16. Funciones de correlación orientacional del sistema $D = 2.5$ en la fase triática.	53
5.1. Esquema de construcción del Modelo I	56
5.2. Esquema del Modelo II.	56
5.3. Esquema del Modelo III.	57
5.4. Detalles de la construcción de las moléculas usadas en las simulaciones.	58
5.5. Ecuación de estado de la molécula 3, parámetros de orden, desplazamiento cuadrático medio de la molécula 5 y diagrama de fases del Modelo 1.	63
5.6. Mapas de color, Funciones de correlación y estados de arresto dinámico del Modelo I.	64
5.7. Funciones de distribución radial, orientacional y posicional del Modelo II.	65
5.8. Mapas de color de las fases cristalinas del Modelo II.	67
5.9. Mapas de calor y distribuciones orientacionales de la fase Esméctico triática del Modelo III. Diagrama de fases del Modelo III.	68
5.10. Modelo I. Estructura local de las fases Isótropa, esméctica A y el estado arrestado.	70
5.11. Modelo II. Estructura local de las fases para cada molécula.	71
5.12. Modelo III. Fase isótropa y esméctica B para la molécula 3. Fase isótropa, esméctica A y cristal para las moléculas 4, 5 y 6.	72
5.13. Comparación de las fases cristalinas en los modelos II y III.	73

Índice de tablas

4.1. Valores de las transiciones de fase en el sistema estudiado con $N = 1008$. . .	46
---------------------------------------------------------------------------------------	----

Resumen

En la Ciencia de Materiales, un campo que está creciendo aceleradamente dados los avances tecnológicos y científicos es la Ingeniería Molecular. Esta rama de la ciencia de Materiales investiga cómo afectan las propiedades intrínsecas de las moléculas a la formación de materiales derivadas de éstas. Haciendo un estudio exhaustivo de las propiedades moleculares, es posible entender y predecir el comportamiento colectivo de éstas. Uno de los objetivos de la Ingeniería Molecular es poder construir un material con las características deseadas a partir de la configuración de las moléculas que lo forman. Dentro de los materiales con múltiples aplicaciones se encuentran los cristales líquidos, éstos son sustancias que presentan comportamiento como un líquido, es decir fluyen, junto con propiedades anisotrópicas como las que ocurren en un sólido. Estas propiedades pueden ser debidas a correlaciones posicionales, orientacionales o combinación de ambas, las cuales determinan a las fases presentes en los cristales líquidos. Para estos sistemas líquido-cristalinos, la presencia de polaridad y/o quiralidad en su forma molecular genera un comportamiento colectivo muy interesante en sus mesofases y las propiedades de ellas. Una característica que está empezando a analizarse computacionalmente en los modelos de cristales líquidos es la no-convexidad. Esta propiedad geométrica en los modelos de cristal líquido se ha pensado que influye fuertemente en el autoensamblaje de las moléculas[48]. Por tal motivo, en esta tesis se propone estudiar modelos de cristales líquidos donde la no convexidad está en la geometría de las moléculas que forman al cristal líquido. Se hicieron dos proyectos, el primero es un sistema bidimensional basado en un modelo anterior desarrollado en el grupo de la Dra. Jacqueline Quintana del Instituto de Química, UNAM. Este modelo mostró distintas fases de cristal líquido que no eran esperadas[2]. Para este proyecto, se modificó a la molécula, que era quiral, para que dejara de serlo y ver si mantenía la misma formación de fases de cristal líquido. Los resultados mostraron que no tener quiralidad hace que el diagrama de fases presente una mayor variedad de fases, dando indicios de que la no convexidad tiene un peso importante en el autoensamblaje molecular. Los resultados de este proyecto se publicaron en el artículo: *Numerical evidence of liquid crystalline mesophases of a lollipop shaped model in two dimensions*, AIP Advances 7, 125202 (2017). En el segundo proyecto, se construyeron varios modelos de jaulas orgánicas. Una jaula orgánica es una molécula que presenta una porosidad intrínseca, junto con una estructura geométrica que permita acceder a esa porosidad. Dada su naturaleza porosa, estas moléculas presentan una no convexidad que puede ser analizada para ver la formación de fases líquido cristalinas. Los resultados mostraron que la interpenetrabilidad de las jaulas favorece la formación de fases de cristal líquido y que limitando el grado de interpenetrabilidad, se puede favorecer

o suprimir la cristalización al cambiar la configuración local de los vecinos a cada molécula. estos resultados están listos para su futura publicación en un artículo científico.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por el apoyo recibido para la realización de mi doctorado. Al Instituto de Química de la UNAM por la facilidad en la realización de estos proyectos. A la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por apoyarme en este proceso, a los doctores Julio César Armas Pérez y Humberto Híjar por sus comentarios y sugerencias, a mis compañeros de laboratorio, Susy, Denisse y Rafael por sus comentarios. A mi esposa por apoyarme siempre.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Dentro de la Ciencia de materiales se encuentra la rama de la Ingeniería Molecular. Esta rama pretende estudiar, predecir y diseñar materiales a partir del estudio y modificación de las moléculas que forman a un material. Si bien, la relación entre las propiedades moleculares con las macroscópicas es muy compleja, es posible ir descifrando varias relaciones mediante modelos simplificados que permitan ir relacionado características físicas de las moléculas con las correspondientes en las fases que forman. Uno de los métodos para llevar a cabo estos análisis es el de la simulación molecular, la cual podemos decir que tiene dos vertientes que se complementan: una que a partir de datos experimentales intenta modelar lo más fielmente a las moléculas que forman a las sustancias para así poder tener mejores predicciones y la otra parte que plantea ir desde principios básicos y observar cuáles son las características esenciales que provocan determinado comportamiento colectivo. Estas vertientes se retroalimentan para comprender mejor a los sistemas estudiados y sirven como guía en el diseño de materiales con las cualidades buscadas.

Un grupo especial de materiales que se han estudiado en la Ingeniería Molecular son los cristales líquidos. Estos materiales presentan correlaciones de largo alcance como en un sólido junto con la capacidad de fluir como un líquido. Para estos sistemas líquido-cristalinos, la presencia de polaridad y/o quiralidad en su forma molecular genera un comportamiento colectivo muy interesante en sus mesofases y las propiedades de ellas[15].

Para sistemas restringidos a dos dimensiones, la formación de fases en cristales líquidos ha mostrado ser un campo de investigación fructífero e intrigante. Hay estudios computacionales de modelos de cristales líquidos bidimensionales con interacciones solamente repulsivas que muestran que ninguna de las fases esmécticas es termodinámicamente estable [16, 64, 6], sin embargo, al modificar la quiralidad o la polaridad de esos modelos aparecen tales fases [54, 68]. En 2011, Armas *et al.* publicaron una investigación donde analizan las fases líquido-cristalinas presentes en cristales líquidos bidimensionales quirales [2]. Analizaron dos modelos quirales, uno apolar y otro con una polaridad geométrica (la molécula no es simétrica bajo rotaciones de 180 grados en el plano, ver fig. 1.1). Sus resultados muestran que tales sistemas

presentan fases nemáticas y esmécticas. Una pregunta abierta que quedó de la investigación mencionada anteriormente versa sobre si la causa de la formación de fases esmécticas era debida a la quiralidad de las moléculas o si influía además la no convexidad de las moléculas del sistema.

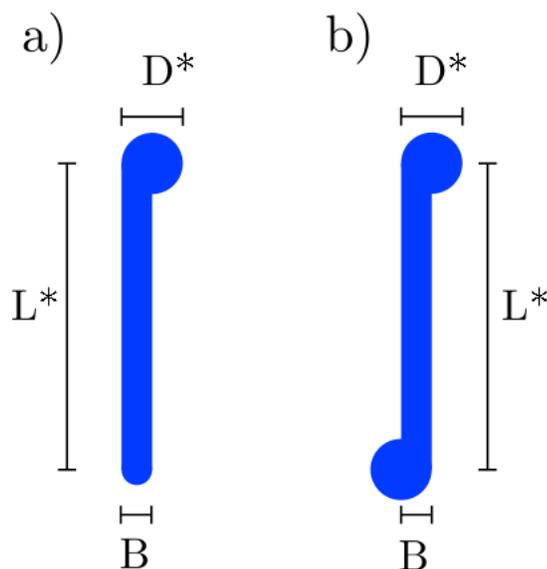


Figura 1.1. Estos son los modelos bidimensionales quirales no convexos estudiados por Armas *et al*[2].

Para sistemas tridimensionales, las fases de cristal líquido presentan de igual manera un comportamiento muy variado y con un gran interés por estudiar. En estos sistemas están presentes tanto la quiralidad como la polaridad geométricas de las moléculas de cristal líquido [31]. Una característica molecular que está empezando a ser estudiada en sistemas tridimensionales y que no tiene un equivalente directo en dos dimensiones es la porosidad molecular. Por ejemplo, dentro del vasto grupo de moléculas con características de cristal líquido, se encuentran las llamadas *macrociclos de forma persistente*[28]. Este tipo de moléculas tiene forma de anillos, lo que les da la posibilidad de formar fases líquido-cristalinas porosas. En 2009 Carlos Avendaño y Erich A. Müller analizaron un modelo molecular en forma de anillo hexagonal encontrando la formación de una fase esméctica[4]. Posteriormente, Avendaño generalizó este modelo en 2016 encontrando de igual manera fases esmécticas para formas de anillos poligonales, circulares y elipsoidales[3]. En este tipo de moléculas también se ha analizado qué influencia tiene que la molécula tenga estructura dentro del anillo o no, ya sea en forma computacional[5] o experimental[69]. Dentro de las aplicaciones de estas moléculas están como sistemas para atrapar y purificar fullerenos[74] o para conducir luz a través de su fase columnar[27]. Relacionadas con este tipo de moléculas no convexas, recientemente se ha comenzado a estudiar un tipo especial de moléculas orgánicas que tienen una estructura tridimensional que permite que moléculas más pequeñas ingresen a su interior,

son las llamadas jaulas orgánicas[25] (ver fig. 1.2). Al igual que los macrociclos nombrados anteriormente, poseen una porosidad intrínseca y están siendo utilizadas en catálisis, segregación y resolución quiral, etc[63]. Se han estudiado sus propiedades en estado líquido[23] o en sólido[63]. De igual manera se han llevado a cabo varios estudios computacionales de este tipo de moléculas[9, 20, 19, 37, 30] pero está pendiente ver si pueden tener propiedades líquido cristalinas y en qué forma afecta ese juego entre simetría, no convexidad y porosidad a sus fases termodinámicas posibles.

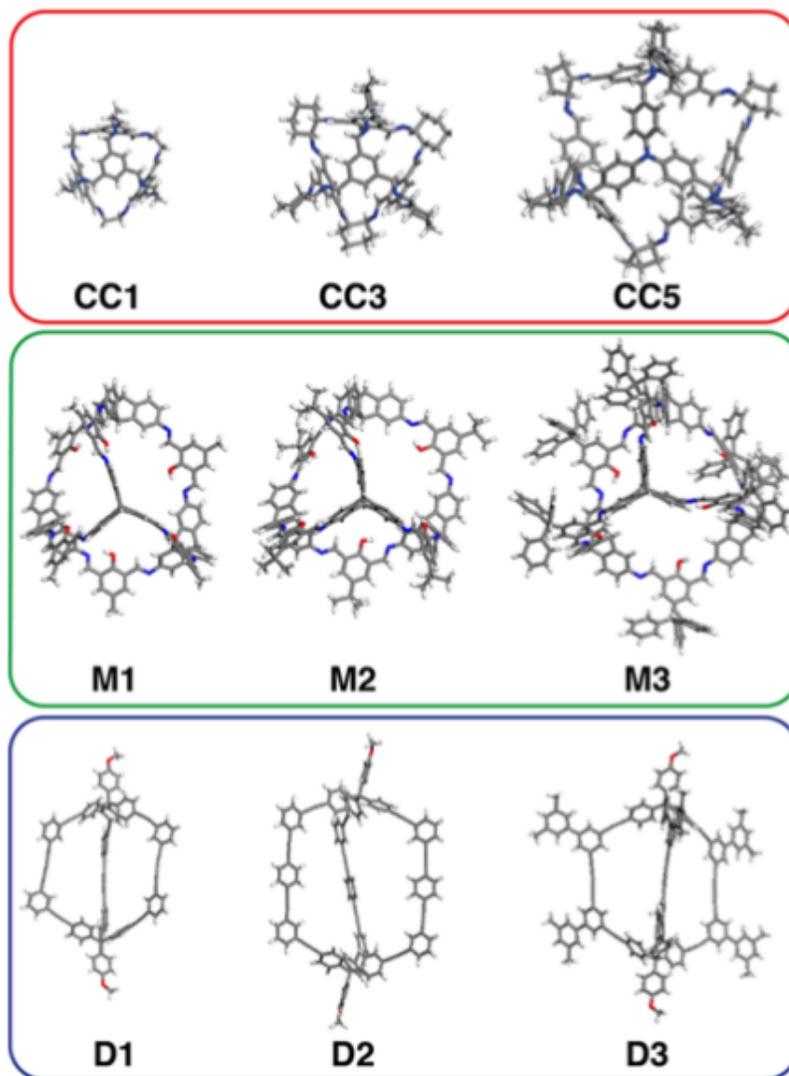


Figura 1.2. Ejemplos de jaulas orgánicas que han sido sintetizadas y usadas como modelos de estudios computacionales. Imagen tomada de [9].

1.2. Objetivos

Esta investigación está dividida en dos partes. En la primera, se propone estudiar modelos moleculares con interacciones puramente repulsivas semejantes a los estudiados por Armas *et al.*[2] (que llamaremos Modelo Lollipop) con la diferencia de que estamos haciendo una molécula no quiral, de esta manera podemos tener una mejor comprensión de qué tanto afecta la no convexidad molecular en la formación de mesofases en mezclas de cristales líquidos bidimensionales no quirales. En esta primera parte usaremos algoritmos de Metrópolis Monte Carlo para estudiar al sistema.

La otra parte de esta investigación propone estudiar modelos moleculares también con interacciones puramente repulsivas semejantes a los estudiados por Avendaño *et al.*[3]. En este caso se trata de un sistema de jaulas repulsivas, donde el objetivo de este segundo proyecto es tener una mejor comprensión de qué tanto afectan la no convexidad y porosidad molecular en la formación de mesofases en cristales líquidos tridimensionales. Esta parte de la investigación se realizará usando dinámica molecular.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Transiciones de fase

Toda sustancia que observamos en la naturaleza podemos decir que tiene un conjunto de propiedades que la distinguen de su entorno y hace posible su observación. Al hacer esa distinción se puede decir que la sustancia está en una fase termodinámica e incluso podemos notar fases diferentes para una misma sustancia; por ejemplo, en una mezcla de hielo y agua se puede distinguir que la mezcla consta de dos fases con propiedades diferentes que las hacen discernibles. Una descripción más formal de una fase termodinámica es *el estado de agregación de la materia que tiene propiedades físicas que la distinguen de su entorno*. Regresando al ejemplo de la mezcla de hielo y agua, podemos advertir de igual manera que existe el proceso que hace que el agua en forma de hielo se transforme a agua líquida y viceversa. A este proceso lo llamamos transición de fase, que podemos definirlo de la siguiente manera: una transición de fase es el proceso en que la materia pasa de un estado de agregación a otro.

En los siglos anteriores se han logrado grandes avances en la comprensión de las transiciones de fases, pero como en todo proceso científico, al dar una solución a cierta pregunta, surgen nuevas interrogantes a partir de esa respuesta, algunas de las cuales llegan hasta terrenos filosóficos; como la duda que plantea Kadanoff en [33]: estrictamente hablando, *las transiciones de fase son imposibles en sistemas finitos, dejando la cuestión de si las transiciones de fase son puros productos de la imaginación humana*. De hecho, la prueba formal de este enunciado se encuentra en el importante artículo de Yang y Lee de 1952[72], el cual explica que para obtener transiciones de fase en un modelo de interacción simple y muy general, se debe considerar un infinito de partículas interactuando en el sistema tomando el límite termodinámico.

Si uno forma conclusiones precipitadas de la cita anterior, se podría afirmar que la simulación molecular es inútil para analizar transiciones de fase, pues no se pueden hacer simulaciones con sistemas infinitos. Pero si uno reflexiona un poco, podemos notar que a través de las simulaciones es posible investigar a las transiciones de fase de una manera sistemática y que nos lleve a buenos resultados a pesar de nuestras limitaciones físicas. La figura 2.1 es un esquema simplificado de cómo funciona la simulación numérica. Este diagrama

describe la transición crítica para el modelo de Ising. Para el punto crítico, la teoría predice una singularidad en la susceptibilidad magnética con un número infinito de espines interactuando. Al realizar las simulaciones con un conjunto finito de espines, lo que se observa en la susceptibilidad magnética es una función continua con un máximo acotado y suave cerca de la temperatura crítica T_C , al aumentar el número de elementos en la simulación, la curva se hace cada vez más aguda (pero no discontinua) en la región de transición y el máximo se desplaza más cerca de T_C . Es considerando el límite $N \rightarrow \infty$ que la singularidad aparece. La virtud de las simulaciones computacionales en este caso, es que nos permiten manejar y obtener resultados de sistemas finitos y relacionarlos fielmente con los sistemas originales que no podían ser abarcados debido a su infinitud (el artículo de Binder describe con mejor detalle este proceso[7]).

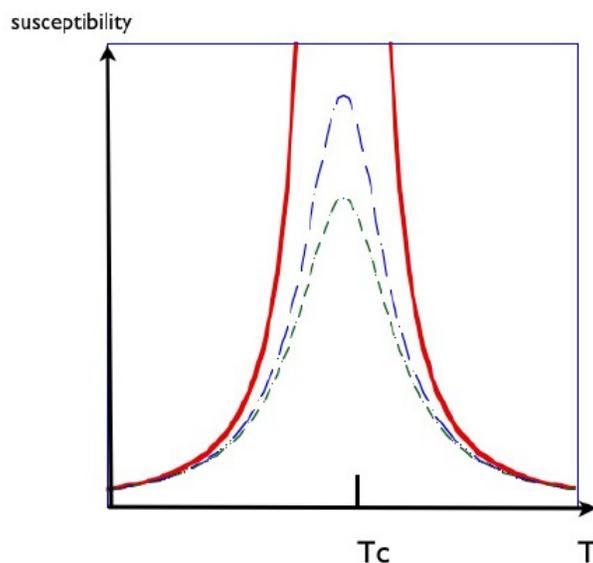


Figura 2.1. Susceptibilidad en el modelo de Ising. Imagen tomada de [34].

2.1.1. Clasificación de las transiciones de fase

La característica principal de las transiciones de fase es el cambio (que puede ser continuo o no) en las propiedades extensivas de la fase que se transforma o la aparición de singularidades en las funciones termodinámicas asociadas a ella.

La clasificación reciente de las transiciones de fase las divide en dos grupos:

1. Transiciones de primer orden: Son las transiciones de fase donde ciertas cantidades termodinámicas como la densidad o la magnetización tienen un salto brusco y discontinuo de sus valores en la transición como función de la temperatura, de la presión u otra variable. En la fig. 2.2 se observan como son esos cambios en las propiedades termodinámicas.

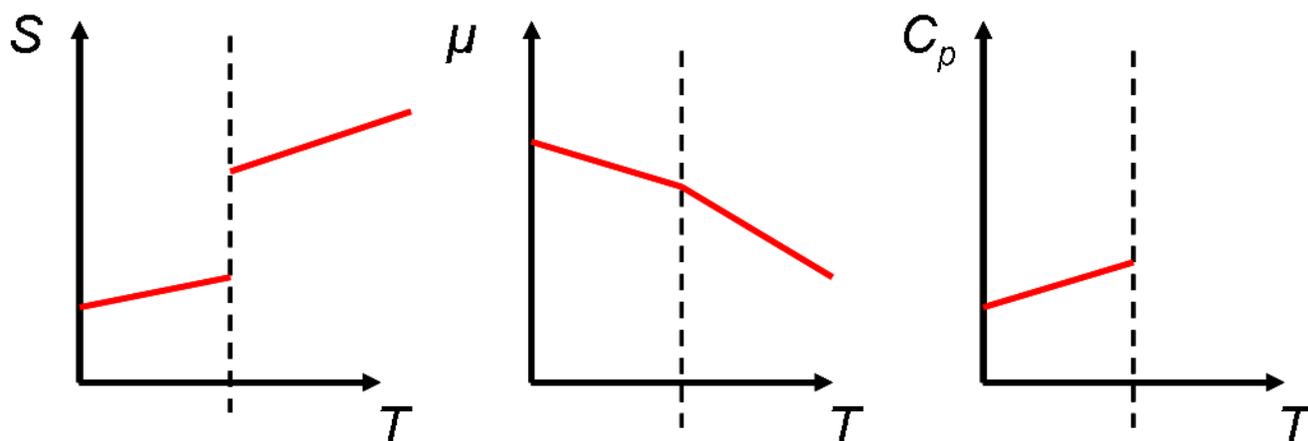


Figura 2.2. Ejemplo de una transición de primer orden. Se observa una discontinuidad en la entropía, el potencial químico no es diferenciable en el punto y el calor específico diverge.

2. Transiciones de orden continuas: Son las transiciones de fase donde los cambios en las cantidades termodinámicas extensivas son más suaves y moderados que los discontinuos en las transiciones de primer orden, sin embargo aparecen discontinuidades en las susceptibilidades termodinámicas. A los puntos donde ocurren esas transiciones en los diagramas de fase se les llaman puntos críticos. La fig. 2.3 muestra lo que sucede en una transición de fase continua.

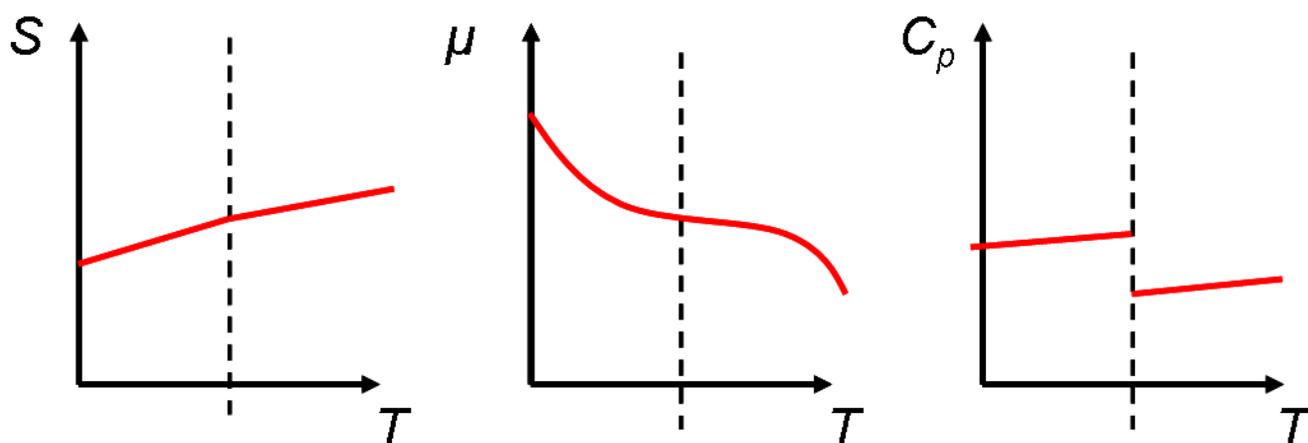


Figura 2.3. Ejemplo de una transición de orden continua. Se observa que la entropía es continua, el potencial químico también y el calor específico es el que presenta la discontinuidad.

2.1.2. Parámetros de orden

En 1937, Lev Landau desarrolló una teoría para describir a las transiciones de fase. En su teoría, una transición de fase ocurre cuando una simetría matemática se rompe en el material formando una fase distinta a la que contenía la simetría, esto se manifiesta con el comportamiento en las fases de una cantidad que llama *parámetro de orden*. Esta propiedad sirve para distinguir cuando hay dos fases coexistiendo o una transformándose en la otra, pues cada una de ellas tiene un valor del parámetro de orden distinto. Por ejemplo, para la fase ferromagnética, el parámetro de orden es el vector de magnetización, para la transición líquido-vapor es la densidad y de forma semejante, para otras transiciones se pueden construir los parámetros de orden adecuados.

2.1.3. Correlaciones

Para observar los cambios que ocurren en una transición de fase podemos usar funciones de correlación entre dos o más puntos del sistema y medir los cambios en éstas durante la transformación a la nueva fase. De esta forma, una transición de fase ocurre cuando el cambio en las correlaciones dentro del sistema se extiende a través de todos los puntos que forman a la fase. Varios tipos de correlaciones pueden ser descritas matemáticamente usando un parámetro de orden. Estas funciones describen como están correlacionadas las fluctuaciones del parámetro de orden en distintos sectores del sistema. La cantidad $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ describe la correlación entre los puntos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . Esta función es el promedio del producto de las fluctuaciones del parámetro de orden en los dos puntos. Para el caso de un sistema homogéneo e isotrópico, esta función sólo depende de la distancia entre ambos puntos $\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|$.

De acuerdo a [34], esta función es la más importante y útil para analizar la situación de un material. En todos los materiales que se encuentran en equilibrio y alejados de una transición de fase, la función g decae exponencialmente con la distancia, es decir, tiene la forma:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C \frac{e^{-\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|/\xi}}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \quad (2.1)$$

Así que el decaimiento depende de la razón de la distancia con el valor de ξ . Esta cantidad se le llama la longitud de correlación y describe el rango de la correlación en los materiales.

En una transición de fase no se espera que las correlaciones decaigan en forma exponencial, pues eso implicaría que fuera de cierta distancia, no hay una relación visible entre los valores del parámetro de orden en puntos alejados más allá de en un sistema, en vez de eso, se espera que durante una transición, las correlaciones tengan una relación más larga en el material, un decaimiento que siga una ley de potencias por ejemplo.

Es por eso que cuando un sistema se acerca a una transición de fase, las correlaciones se empiezan a extender más y más en el sistema y su caída es mucho más suave que la exponencial. En el límite infinito (que es donde suceden realmente las transiciones) las correlaciones se extienden por todo el sistema y pueden incluso hacerse infinitas en el punto crítico. Esto es lo que sucede en las transiciones continuas.

2.2. Convexidad

Una región del espacio se dice que es convexa si la línea que une dos puntos cualesquiera de esa región está totalmente contenida en ella. En caso contrario, la región es no convexa. En la ciencia de Materiales, el estudio computacional de materiales compuestos de partículas no convexas ha ido incrementándose dado el poder de las computadoras recientes y también las propiedades que surgen en tales materiales[48].

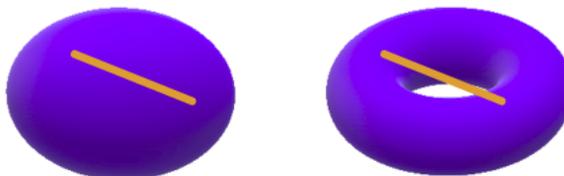


Figura 2.4. Ejemplos de convexidad y no convexidad. La región de la izquierda es convexa mientras que la de la derecha no lo es, dado que hay líneas que no están totalmente contenidas en ella.

2.3. Quiralidad

Se dice que un objeto es quiral cuando no puede ser transformado a su imagen especular mediante traslaciones o rotaciones. A los objetos quirales se les puede definir una lateralidad: izquierda o derecha, por ejemplo, un tornillo es derecho si su cuerda se propaga en sentido de las manecillas del reloj y es izquierdo si lo hace en la dirección contraria. La palabra quiralidad tiene su raíz etimológica en el griego $\chi\epsilon\acute{\iota}\rho$ que significa mano[35], puesto que las manos son un ejemplo cotidiano de la quiralidad.

En el caso de moléculas quirales, si dos isómeros están relacionados por una reflexión especular, se dice que son enantiómeros y se utiliza una nomenclatura basada en la lateralidad. Los enantiómeros pueden ser Levórgicos (L) o sinister (S) y Dextrógiros (D) o Rectus (R)[57].

Para caracterizar la quiralidad de un compuesto, se puede medir el signo de la actividad óptica que presenta la sustancia. Si la solución de un compuesto quiral gira el plano de polarización de la luz incidente en sentido de las manecillas del reloj, el signo de la actividad óptica del compuesto es positiva, en caso contrario es negativa. Este cambio en el plano de polarización de la luz se relaciona con la conformación espacial del enantiómero y permite distinguir entre dos de ellos[35].

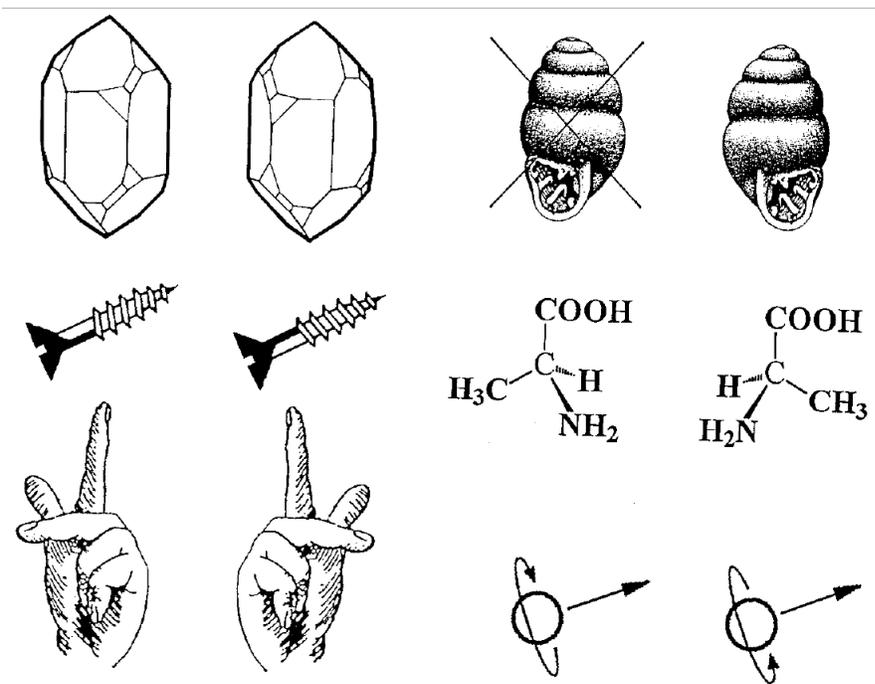


Figura 2.5. Ejemplos de objetos quirales. Se tiene cuarzos, conchas de caracol, tornillos, aminoácidos (S y R-alanina), manos y partículas con espín. Imagen tomada de [36].

En los compuestos biológicos, la quiralidad es un elemento clave, ya que muchas moléculas biológicas deben su comportamiento específico a la configuración espacial y su simetría, desde el caso de compuestos simples con un sólo carbono con cuatro sustituyentes diferentes, hasta la complicada estructura de doble hélice del ADN. La estructura de las fases termodinámicas de un compuesto es afectada naturalmente por las simetrías presentes en los elementos que la constituyen. Por ejemplo, en los cristales líquidos compuestos de moléculas quirales, existen diferentes fases con características muy peculiares, como las fases colestéricas, los esmécticos quirales y las fases azules. La estructura mesoscópica formada por la quiralidad de sus constituyentes induce propiedades mecánicas y ópticas muy interesantes para la fabricación de nanomateriales con aplicaciones en óptica no lineal, fotónica y catálisis asimétrica[45].

2.4. Cristales líquidos

Los cristales líquidos son sustancias que presentan correlaciones de corto alcance, como un líquido común, junto con correlaciones de largo alcance como las que ocurren en un sólido. Estas correlaciones pueden ser posicionales, orientacionales o combinación de ambas, las cuales determinan a las fases presentes en los cristales líquidos. A continuación describiremos someramente la historia de ellos, su clasificación y las fases que presentan.

2.4.1. Historia

La historia del descubrimiento de los cristales líquidos comienza a finales del siglo XIX, cuando un investigador austriaco de nombre Friedrich Reinitzer del Instituto de Fisiología de Plantas de la Universidad de Praga comenzó a interesarse en una serie de compuestos relacionados con el colesterol obtenidos de la zanahoria. Para realizar mejor su investigación, decidió que primero debería analizar al colesterol en sí y derivados que podía obtener en forma pura. Reinitzer dedujo la fórmula química exacta del colesterol (que no se conocía con antes) y analizó varios compuestos derivados del colesterol, entre ellos hubo dos que tenían unas propiedades intrigantes: el acetato de colesterol y el benzoato de colesterol[18].

Ambas sustancias son en estado sólido blancas, pero cuando se funden, comienzan a tomar color. Reinitzer describió esa transformación en el acetato de colesterol de la siguiente manera: “Cuando se enfría el acetato de colesterol fundido, uno se sorprende del bello color que toma antes de endurecerse. Este fenómeno es visto en los tubos capilares usados para medir la temperatura de fusión aunque se aprecia mejor si se pone el acetato entre dos placas de vidrio en una mesa. Un brillante color esmeralda aparece en algunas áreas que rápidamente se expanden en toda la muestra y luego cambian a un color verde azulado, en algunas zonas azul oscuro, luego en verde amarillo, naranja, rojo y finalmente rojo oscuro”.

Para el benzoato de colesterol, el comportamiento era ligeramente diferente: aparecían dos áreas, una de un solo color y la otra multicolorada como en el caso del acetato. Este comportamiento ocurría a temperaturas más bajas que las del acetato. Para ese tiempo no se conocía ese efecto en alguna otra sustancia e incluso Reinitzer descubrió otra propiedad aún más extraña, el benzoato de colesterol poseía dos puntos de fusión.

Para la época de Reinitzer, había serios problemas para determinar la temperatura de fusión de los compuestos derivados del colesterol, los investigadores no habían podido definir el punto de fusión de esas sustancias y solo habían encontrado la formación de una fase amorfa semejante al alquitrán en estos compuestos. Reinitzer fue más cuidadoso en su investigaciones y descubrió que a 145.5 °C el sólido de benzoato de colesterol se transformaba a la fase tipo alquitrán que encontraron sus contemporáneos, pero si seguía aumentando la temperatura esta fase desaparecía a 178.5 °C y aparecía la fase fluida transparente[49]. Reinitzer también analizó las fases con la ayuda de la microscopía de luz polarizada. Encontró que la fase coloreada poseía actividad óptica ya que rotaba el plano de polarización de la luz. El ángulo de rotación era muy alto y dependía de la longitud de onda de la luz usada.

Frente a estas propiedades tan desconcertantes de los compuestos estudiados, Reinitzer acudió a Otto Lehmann, quien era un famoso investigador de cristales. Las muestras fueron enviadas el 14 de marzo de 1888. Pronto Lehmann se dió cuenta que aquella fase intermedia entre el líquido claro y el sólido blanco de la muestra enviada por Reinitzer tenía un tipo de orden diferente a un líquido común. En una de las cartas que intercambiaron, Lehmann acuñó el término de *crystal líquido*: “Los físicos siempre muestran gran interés frente al hecho de que hay cristales cuya ductilidad les permite llamarlos cristales líquidos”. En un cristal normal (como la sal), sus propiedades físicas dependen de la orientación, son anisotrópicas; en cambio, los líquidos ordinarios son isótropos (como el agua), no importa la orientación para sus propiedades. Para un cristal líquido, sus propiedades dependen de la orientación

como en un cristal, pero fluyen como un líquido.

Reinitzer y Lehmann introdujeron nuevas y revolucionarias ideas a la ciencia de finales del siglo XIX, pero fue hasta las primeras dos décadas del siglo XX que empezaron a ser aceptadas por la comunidad científica, el concepto de cristal líquido les parecía sin sentido a varios científicos. Fue Georges Friedel quien utilizó un término que les parecía menos problemático para los científicos: Estados de la materia mesomórficos. La clasificación dada por Friedel a los cristales líquidos como mesofases entre el sólido y el líquido se usa hoy en día: nemática, esméctica y colestérica.

2.4.2. Clasificación

Los cristales líquidos pueden ser clasificados en 2 grupos: cristales líquidos termotrópicos y cristales líquidos liotrópicos [12]. Los cristales líquidos termotrópicos se caracterizan por la dependencia con la temperatura en sus transformaciones de fase, el prototipo típico de estos cristales líquidos está formado por moléculas orgánicas con estructura lineal (fig. 2.6).

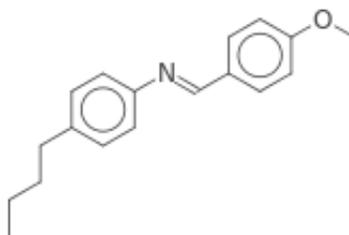


Figura 2.6. Ejemplo de cristal líquido termotrópico: MBBA.

En los cristales líquidos liotrópicos, las transiciones de fase dependen de la concentración (densidad) de los constituyentes. Por ejemplo, soluciones de péptidos forman fases líquido-cristalinas cuando se disuelven en agua en la proporción correcta [56]. Generalmente, las moléculas de estos materiales son muy sensibles a los cambios de temperatura, por lo que las transformaciones de fase no pueden darse a través del aumento o disminución de la temperatura en estos sistemas, ya que variaciones grandes podrían destruir su estructura molecular (como en el caso de proteínas) y por consiguiente, sus propiedades líquido-cristalinas.

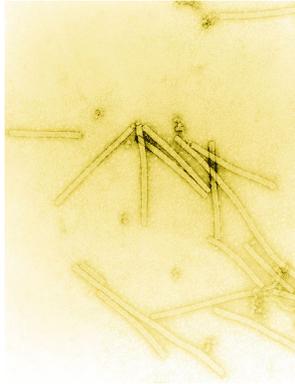


Figura 2.7. Ejemplo de cristal líquido liotrópico: Virus del mosaico del tabaco.

2.4.3. Mesofases en cristales líquidos

Durante la transformación de fase cuando se funde el hielo, notamos en especial que es un proceso directo; es decir, la transición de fase sólida a líquida en el agua no atraviesa por fases intermedias, pero esto no es una regla general para todas las sustancias, pues hay varias de ellas (los cristales líquidos son un grupo de ellas) que entre estas dos fases exhiben más de 1 transición, estas sustancias pasan por fases que no son ni líquidas ni sólidas, las cuales llamamos *mesofases*. A continuación describiremos las mesofases presentes en cristales líquidos tridimensionales basándonos en la clasificación dada por Friedel en 1922[56].

Mesofase nemática

En la fase nemática están presentes dos características fundamentales:

1. En un sistema tridimensional, existe un orden orientacional de largo alcance, es decir, las moléculas tienden a orientarse paralelas unas a otras.
2. La fase nemática es fluida, es decir, no existen correlaciones posicionales de largo alcance en los centros de masas de las moléculas.

En equilibrio térmico, se puede definir una dirección preferencial donde apuntan las moléculas en promedio, el director nemático \hat{n} y éste se puede orientar arbitrariamente en el espacio.

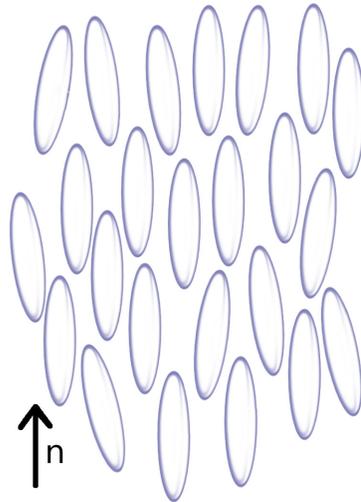


Figura 2.8. Ejemplo de mesofase nemática, la flecha indica la orientación del director nemático.

Mesofase nemática biaxial

En la fase nemática uniaxial (definida anteriormente) todas las direcciones perpendiculares al director nemático son equivalentes, lo que deja como resultado, que la fase tenga una simetría $D_{\infty h}$. Sin embargo, es posible que exista otro director nemático, llamado \mathbf{m} o \mathbf{l} perpendicular a \mathbf{n} , de forma que el sistema tenga dos ejes nemáticos y como consecuencia sea ópticamente biaxial. Esta fase tiene una simetría reducida D_{2h} respecto a la uniaxial y da como consecuencia que las moléculas, en promedio, tengan una forma de paralelepípedo[65].

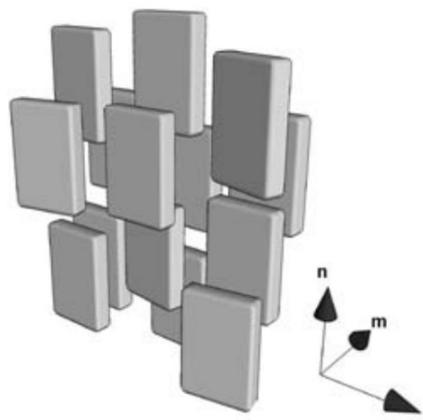


Figura 2.9. Ejemplo de mesofase nemática biaxial, las flechas indican la orientación de los directores nemáticos. Imagen tomada de [65].

Mesofase colestérica

La fase colestérica o quiral nemática es muy similar a la fase nemática en 3D, carece de correlación posicional de largo alcance y en la escala local se puede definir un director nemático del sistema. Sin embargo, a gran escala, el director nemático sigue una hélice de la forma:

$$\begin{aligned}n_x &= \cos(q_0 z + \phi) \\n_y &= \text{sen}(q_0 z + \phi) \\n_z &= 0\end{aligned}$$

donde, tanto la dirección z en el espacio y la fase ϕ son arbitrarias. De esta forma, se puede definir un periodo espacial L en la orientación del director nemático dado por: $L = \frac{\pi}{|q_0|}$. El signo de q_0 distingue entre helicidad izquierda o derecha y su magnitud determina el periodo espacial.

Al comparar las dos mesofases anteriores podemos concluir que ambas pertenecen a una misma familia, ya que podemos definir la fase nemática como una colestérica donde $q_0 = 0$. Las propiedades geométricas de las moléculas del cristal líquido afectan la presencia de una u otra de las fases. Si las moléculas presentan quiralidad, la mesofase presente será colestérica y si carecen de quiralidad (ya sea por la geometría de la molécula o por ser una mezcla racémica), el sistema tendrá una fase nemática.

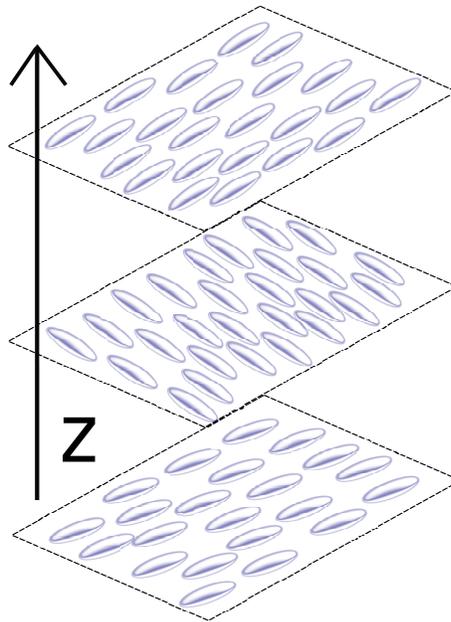


Figura 2.10. Ejemplo de mesofase colestérica, la flecha indica la dirección del eje de rotación del director nemático.

Esméctico A

Existen alrededor de 8 fases esmécticas que han sido descritas en la literatura[56]. En ese trabajo sólo describiremos tres por considerarlas más representativas. La característica en común en todas fases esmécticas es la presencia de correlación posicional en una dimensión, resultando en una estructura de capas del sistema y por ende, con propiedades físicas distintas a las mesofases anteriores.

En la fase esméctica A, las moléculas dentro de cada capa están orientadas paralelamente a la normal de las capas; así mismo, carecen de orden posicional de largo alcance dentro de ellas, por lo que se comportan como un líquido bidimensional. El grosor de las capas para esta mesofase coincide en tamaño con la longitud molecular.

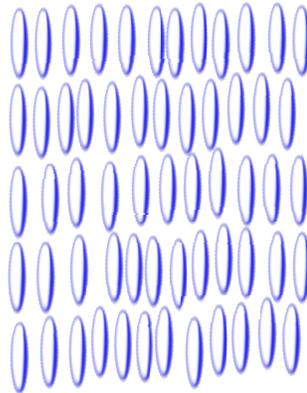


Figura 2.11. Ejemplo de sistema esméctico A, en una vista lateral, se observa como el sistema se agrupa en lajas de moléculas.

Esméctico C

Los análisis de difracción por rayos x en esta fase, muestran que la distancia entre capas resulta ser menor a la longitud molecular. Esto se ha interpretado como evidencia de una inclinación uniforme de las moléculas respecto a la normal a las capas[56]. Como en la fase esméctica A, las moléculas se comportan como un líquido en las capas y pueden difundirse entre ellas, sólo que en menor medida en la mesofase anterior.

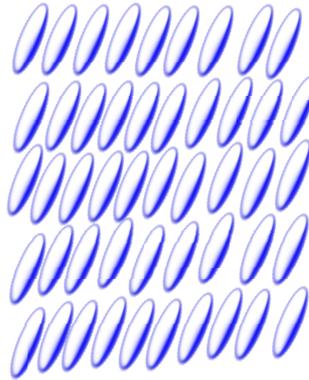


Figura 2.12. Ejemplo de sistema esméctico C, en una vista lateral, se observa como el sistema se agrupa en lajas de moléculas con cierta inclinación.

Esméctico C quiral

Esta fase tiene la estructura de capas como el esméctico C, solo que ahora, existe una rotación en la dirección de orientación de las moléculas en cada capa, generando una hélice como en la fase colestérica.

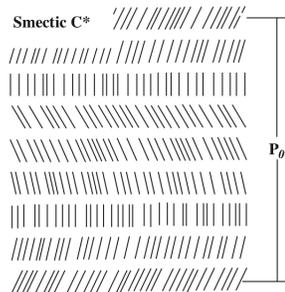


Figura 2.13. Ejemplo de sistema esméctico C quiral, en una vista lateral, se observa como el sistema se agrupa en lajas de moléculas con cierta inclinación, la cual rota en una hélice. Imagen tomada de [8].

Fases azules

Estas fueron las fases coloreadas descritas por Reinitzer al analizar a los compuestos derivados del colesterol en su investigación. Hasta ahora se conocen tres fases la fase azul I, la II y la III. Sus propiedades más interesantes las podemos ilustrar en la siguiente lista[8]:

1. Todas las fases azules aparecen en un rango de temperatura muy angosto entre la fase isotrópica y la nemática colestérica. Se puede ampliar la región de existencia de estas fases utilizando polímeros en solución.

2. La difracción de rayos X muestra una estructura local semejante a un líquido.
3. Las gotas de la fase azul I muestran una estructura facetada típica de un cristal.
4. Las fases azules rotan fuertemente el plano de polarización de la luz.
5. A pesar de las propiedades 3 y 4, las fases azules no presentan birrefringencia, son ópticamente isotrópicas.
6. Las fases azules I y II muestran reflexiones similares a las de los rayos x de un cristal pero en la longitud de onda correspondiente a la de la luz visible. Esto significa una periodicidad tridimensional en la escala micrométrica.
7. El calor específico muestra anomalías en la región de transición de cada fase, esto demuestra que las fases azules no son simples texturas de la fase colestérica, sino fases propias.
8. El espectro de resonancia magnética nuclear de las fases azules es diferente de la fase colestérica.

Las fases azules I y II están formadas por un arreglo tridimensional de hélices de doble giro que generan una red periódica de defectos con dimensiones comparables a las de la luz visible (de ahí su coloración característica).

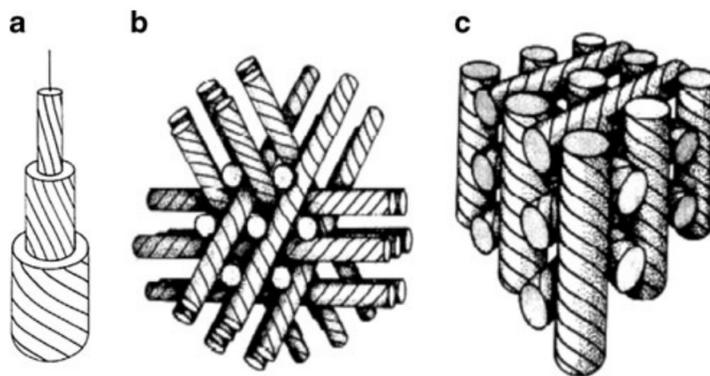


Figura 2.14. Fases azules en cristales líquidos. a) Estructura de doble hélice de las moléculas quirales en la fase azul. b) Estructura cúbica centrada en el cuerpo de la fase azul I. c) Estructura cúbica simple de la fase azul II. Imagen tomada de [8]

Mesofase columnar

La mesofase columnar se caracteriza por la presencia de orden posicional en dos direcciones, dejando una dirección con orden de corto alcance posicional, como si fueran filas de un líquido unidimensional. Esta fase está formada generalmente por moléculas en forma de

disco, aunque es posible formar fases columnares con nanotubos de imogolita [52]. En la fase columnar, la posición de una partícula es casi fija respecto al plano perpendicular al eje de la columna mientras que la posición a lo largo del eje columnar tiene correlaciones de corto alcance. Al igual que en el caso esméctico, la fase columnar puede presentar quiralidad si la molécula lo es, dando como resultado una helicidad a lo largo del eje principal de la columna [36].

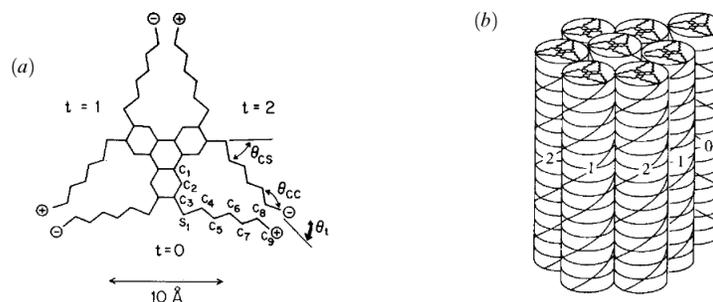


Figura 2.15. Fases columnares en cristales líquidos. a) Estructura molecular del hexakis(4-*tert*-butilfenil)tio-trifenileno. b) Estructura columnar triangular helicoidal formada por la molécula de la izquierda. Imagen tomada de [36].

2.4.4. Confinamiento

En todas las aplicaciones prácticas de los cristales líquidos está presente el confinamiento, ya sea entre dos paredes como en las pantallas de LCD tradicionales o como gotas en suspensión para usarlos como sensores de moléculas biológicas[11]. Una de las propiedades que interesan en el confinamiento es ser capaz de controlar la orientación de las moléculas de cristal líquido en las fronteras del confinamiento. El método más simple y más efectivo para lograr eso es el tratamiento de la superficie para generar la alineación deseada. Entonces la orientación de los cristales líquidos se puede controlar fácilmente modificando las condiciones a la frontera en un dispositivo, en la que los resultados son consecuencia de un balance entre la energía elástica intermolecular del cristal líquido y la energía de anclaje en la superficie para minimizar la energía libre del sistema[59]. A veces, la energía de anclaje no es suficiente para lograr las propiedades deseadas y se tiene que recurrir a un cambio en la topografía de la frontera, maximizando el impacto de la energía de anclaje mediante un aumento de la razón entre la superficie y el volumen del sistema. El efecto de este cambio puede ser tan drástico que incluso sea posible limitar las posibles fases presentes y sus propiedades mecánicas[51].

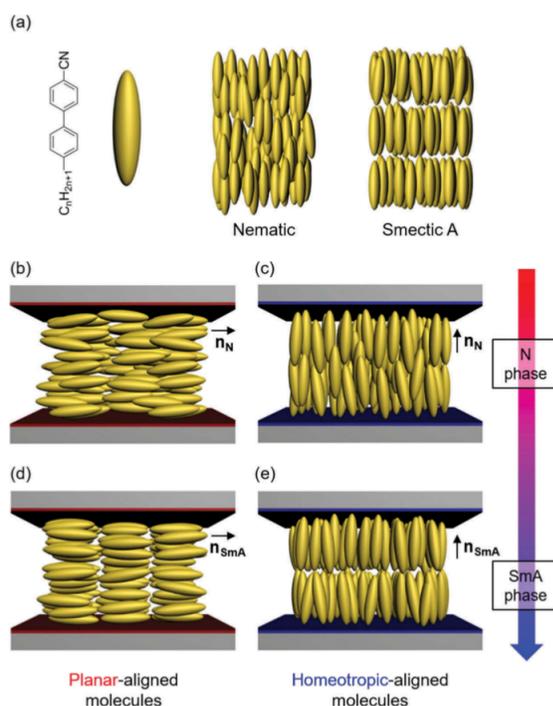


Figura 2.16. Confinamiento en cristales líquidos. a) Estructura molecular de un cristal líquido prolató y la estructura de sus fases nemática y esméctica. b) Las moléculas se alinean paralelas a la superficie dando un alineamiento llamado planar. c) Cuando el alineamiento que se favorece con el sustrato es perpendicular a la superficie se llama homeotrópico. d), e) Al reducir la temperatura del sistema se puede formar la fase esméctica con el alineamiento de las capas inducidas por la condición de anclaje en la superficie. Imagen tomada de [59].

2.5. Parámetros de orden en cristales líquidos

Cuando comparamos un líquido isotrópico con uno nemático, decimos que la fase nemática está "más ordenada" que la isotrópica. Para cuantificar este orden definimos un parámetro en el sistema. Para ciertos sistemas, como los magnéticos, este parámetro es evidente (el vector de magnetización \vec{M}), pero para un nemático esto no es evidente a primera instancia. A continuación describiremos como se construye este parámetro de orden nemático basándonos en el trabajo de [40].

2.5.1. Orden nemático: Aproximación por polinomios de Legendre

Consideremos un sistema de moléculas rígidas cilíndricas en fase nemática. Podemos definir su orientación mediante un vector \mathbf{a} que apunta en la dirección del eje de simetría del cilindro. Por simplicidad, consideremos que el director nemático del sistema es paralelo al eje

z del sistema de referencia del laboratorio. En este sentido, la orientación de una molécula estará dada en términos de los ángulos θ y ϕ :

$$\begin{aligned} a_x &= \text{sen}\theta\text{cos}\phi \\ a_y &= \text{sen}\theta\text{sen}\phi \\ a_z &= \text{cos}\theta \end{aligned}$$

De esta manera, se puede definir una función de distribución orientacional $f(\theta, \phi)$ tal que $p = f(\theta, \phi)d\Omega$ nos da la probabilidad de encontrar una molécula con orientación (θ, ϕ) en un intervalo $d\Omega = \text{sen}\theta d\theta d\phi$.

Las propiedades principales de la función $f(\theta, \phi)$ para el caso de una fase nemática son las siguientes:

1. $f(\theta, \phi)$ es independiente de ϕ , pues la mesofase nemática tiene simetría cilíndrica alrededor del director nemático \mathbf{n} .
2. $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ pues las direcciones \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son equivalentes.

Ya con la función $f(\theta)$ definida para nemáticos, se puede obtener su expansión usando los polinomios de Legendre P_l :

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\text{cos}\theta) \quad (2.2)$$

Notamos que debido a las propiedades de $f(\theta)$, los términos impares de la suma son cero. Ya con los términos pares de la expansión, el siguiente paso es obtener un número que caracterice al sistema. Definimos al parámetro S como el coeficiente de $P_2(\text{cos}\theta)$ de $f(\theta)$:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\text{cos}^2\theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\text{cos}^2\theta - 1) d\Omega \quad (2.3)$$

Este parámetro S cumple con las siguientes propiedades:

1. Para sistemas perfectamente paralelos al director nemático ($\theta = 0, \pi$), $S = 1$.
2. Para sistemas ordenados perpendicularmente $\theta = \pi/2$ y $S = -\frac{1}{2}$.
3. En sistemas desordenados $f(\theta)$ es independiente del ángulo θ y por tanto $\langle \text{cos}^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$ y $S = 0$.

Entonces, S es una medida del alineamiento del sistema.

2.5.2. Orden nemático: Aproximación tensorial

Consideremos el mismo tipo de moléculas que en el análisis anterior, ahora definamos un vector e_z que apunta en la dirección del eje principal de cada molécula. Con los vectores e_z de todas las moléculas, definamos el tensor P^{zz} :

$$P_{zz} = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N e_z^{(i)} \otimes e_z^{(i)} \right) \equiv \langle e_z \otimes e_z \rangle \quad (2.4)$$

Ya teniendo P^{zz} , construimos el tensor de orden de Saupe[40]:

$$Q^{zz} = (3P^{zz} - I)/2 \quad (2.5)$$

Las propiedades de este tensor son las siguientes:

1. Q^{zz} es simétrico y tiene traza cero.
2. Los eigenvectores de Q^{zz} son los mismos que de P^{zz} y si P^{zz} tiene eigenvalor λ , Q^{zz} tiene eigenvalor $\frac{1}{2}(3\lambda - 1)$.
3. Al ser Q^{zz} simétrico, existen los 3 eigenvectores ortogonales y todos sus eigenvalores son reales.

Con estas propiedades podemos encontrar la dirección del director nemático y el parámetro de orden, ya que si tenemos una dirección E_z y un vector unitario v , entonces:

$$v^T(3E_zE_z^T - I)/2v = (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad (2.6)$$

donde θ es el ángulo entre el vector v y E_z , entonces:

$$v^T Q^{zz} v = \langle (3\cos^2\theta - 1)/2 \rangle \quad (2.7)$$

De aquí, observamos que si v es eigenvector de Q^{zz} , entonces $v^T Q^{zz} v = \lambda$ y por propiedades del álgebra lineal [40] v es el director nemático si maximiza el valor de la ecuación 2.7 que resulta ser igual al parámetro de orden S definido en la sección anterior.

Para el caso de que la fase nemática sea biaxial, aparece un nuevo parámetro de orden, que es la diferencia entre los eigenvalores menores de la matriz Q : λ_x y λ_y . Este parámetro se define con la letra $D = \lambda_x - \lambda_y$ y mide que tanto es biaxial la fase [41].

2.5.3. Orden esméctico: Parámetro de orden traslacional

Cuando se tiene una fase esméctica, hay la formación de capas dentro del sistema. Para monitorear la formación de capas, se utiliza el parámetro de orden traslacional τ que se define como:

$$\tau(\mathbf{k}) = \left\langle \left| \frac{1}{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right| \right\rangle \quad (2.8)$$

donde \mathbf{r}_j es la posición del centro de masa de la partícula j , $\mathbf{k} = 2\pi\hat{\mathbf{I}}/d_l$ es el vector recíproco, $\hat{\mathbf{I}}$ es el vector unitario normal a las capas esmécticas y d_l es la distancia entre capas. El parámetro τ corresponde a la amplitud de las capas esmécticas y puede ser visto como el primer coeficiente en la expansión de Fourier de la densidad del sistema[12]. Como en el caso del parámetro de orden nemático, el vector $\hat{\mathbf{I}}$ y la distancia d_l no se conocen *a priori* en el sistema. Para calcular $\hat{\mathbf{I}}$, se busca a un vector que es maximalmente ortogonal

al conjunto de vectores que miden la orientación de las partículas. Este problema se escribe matemáticamente así:

$$\min(|\mathbf{UI}|), \quad \text{sujeto a } |\mathbf{I}| = 1 \quad (2.9)$$

donde \mathbf{U} es la matriz de $N_m \times 3$ que contiene los vectores de orientación de las moléculas, $\hat{\mathbf{u}}_j$ como sus filas. Una vez que se obtiene el vector $\hat{\mathbf{I}}$, la distancia d_l se encuentra como el valor que maximiza a la ecuación 2.8.

2.6. Teoría elástica de cristales líquidos

En un sistema en mesofase nemática ideal, cada molécula apunta en la dirección del director nemático, pero en la realidad, debido a efectos externos y/o impurezas, la orientación de las moléculas varía en cada punto del espacio. Para modelar estos defectos en un sistema, se construye una teoría que cuantifique estas deformaciones.

Una primera aproximación es modelar el sistema como si fuera continuo, es decir, el tamaño de las moléculas no es importante en esta aproximación. Esto se logra suponiendo que en cada punto del espacio se puede definir un director nemático $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ y que las variaciones en la orientación de \mathbf{n} , $\partial_\alpha \mathbf{n}_\beta = \partial \mathbf{n}_\beta / \partial x_\alpha$, son suaves y continuas:

$$a|\partial_\alpha \mathbf{n}_\beta| \ll 1 \quad (2.10)$$

Con a , la longitud molecular.

Podemos definir una densidad de energía libre de las deformaciones de \mathbf{n} , f_d , cuya integral es $F_d = \int_V f_d dV$, la cual se anula cuando $\nabla \mathbf{n} = \partial_\alpha \mathbf{n}_\beta = 0$ y se puede expandir en serie de potencias de $\nabla \mathbf{n}$. Las propiedades que debe cumplir f_d son las siguientes[14]:

1. f_d debe ser par en \mathbf{n} , pues los estados \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son indistinguibles.
2. No hay términos lineales de $\nabla \mathbf{n}$. Los únicos términos de esta forma que son invariantes bajo rotaciones son: $\nabla \cdot \mathbf{n}$ y $\mathbf{n} \times \nabla \mathbf{n}$.
3. Elementos en f_d de la forma $\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})$ con $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ un campo vectorial cualquiera no aparecen en la expresión final de f_d debido a:

$$\int \nabla \cdot \mathbf{u} d\mathbf{r} \equiv \oint \mathbf{u} \cdot d\boldsymbol{\sigma}$$

ya que estamos considerando las propiedades de bulto y no usamos las contribuciones en la frontera del sistema en esta aproximación.

Para obtener la expresión para f_d consideramos todas las posibles derivadas espaciales de \mathbf{n} , éstas forman un tensor de rango 2 $\partial_\alpha \mathbf{n}_\beta$. Como es sabido, un tensor se puede descomponer en un tensor totalmente simétrico y uno antisimétrico. El tensor simétrico tiene la forma:

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \{ \partial_\alpha \mathbf{n}_\beta + \partial_\beta \mathbf{n}_\alpha \} \quad (2.11)$$

Mientras que la parte antisimétrica está relacionada con el rotacional de \mathbf{n}

$$(\nabla \times \mathbf{n})_z = \partial_x \mathbf{n}_y - \partial_y \mathbf{n}_x \quad (2.12)$$

y así sucesivamente con los componentes de \mathbf{n} .

Un tensor simétrico tiene 6 componentes independientes en general, en este caso debido a la restricción en la norma del vector \mathbf{n} , las 6 componentes están relacionadas. Para ver esto, consideramos que localmente el eje z coincide con la dirección del vector \mathbf{n} , de esta forma, todos los gradientes de \mathbf{n}_z se anulan por la identidad:

$$0 = \nabla(\mathbf{n}_x^2 + \mathbf{n}_y^2 + \mathbf{n}_z^2) = 2\mathbf{n}_z \nabla \mathbf{n}_z + 0 = 2\nabla \mathbf{n}_z \quad (2.13)$$

entonces:

$$e_{zz} = 0 \quad (2.14)$$

$$e_{zx} = \frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{n})_y \quad (2.15)$$

$$e_{zy} = -\frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{n})_x \quad (2.16)$$

y también

$$e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_{xx} + e_{yy} = \nabla \cdot \mathbf{n} \quad (2.17)$$

Debido a los requerimientos expresados anteriormente, la función f_d será una función cuadrática de $e_{\alpha\beta}$ y $\nabla \times \mathbf{n}$. Podemos expresar a f_d como:

$$f_d = f_c + f_e + f_{ec} \quad (2.18)$$

donde f_e son los términos de $e_{\alpha\beta}$, f_c de $\nabla \times \mathbf{n}$ y f_{ec} son los términos cruzados. Para f_e el problema es equivalente a encontrar el número de constantes elásticas en un medio de simetría C_∞ alrededor de z . La forma general de f_e es:

$$f_e = \lambda_1 e_{zz}^2 + \lambda_2 (e_{xx} + e_{yy})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \lambda_4 e_{zz} (e_{xx} + e_{yy}) + \lambda_5 (e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \quad (2.19)$$

Usando las propiedades de 2.16, la ecuación anterior se reduce a:

$$f_e = \lambda_2 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \frac{1}{4} \lambda_5 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.20)$$

Usando la identidad:

$$e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} = (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \partial_\alpha (\mathbf{n}_\beta \partial_\beta \mathbf{n}_\alpha) - \partial_\beta (\mathbf{n}_\beta \partial_\alpha \mathbf{n}_\alpha) + \frac{1}{2} (\nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.21)$$

Los términos segundo y tercero de la ecuación anterior se eliminan ya que son divergencias de un campo vectorial. Nos auxiliamos para simplificar términos de la siguiente relación:

$$(\nabla \times \mathbf{n})^2 = (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.22)$$

Entonces f_e es la suma de tres términos de la forma $(\nabla \cdot \mathbf{n})^2$, $(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2$ y $(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2$. Para f_c los términos para un sistema con simetría C_∞ son:

$$f_c = \mu_1(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \mu_2(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.23)$$

Finalmente para f_{ec} la forma de su contribución es:

$$f_{ec} = \nu(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.24)$$

Agrupando los términos de todas las contribuciones, llegamos a la expresión para la densidad de energía:

$$f_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.25)$$

y la energía total del sistema:

$$F_d = \int_V f_d dV \quad (2.26)$$

2.6.1. Tipos de deformaciones

Al observar la ecuación 2.25, notamos que tiene 3 términos, éstos describen deformaciones que puede tener un sistema modelado bajo una teoría continua:

- $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$; deformación tipo "splay".
- $\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$; deformación tipo "twist".
- $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}$; deformación tipo "bend".

Con estas tres deformaciones, se puede describir toda deformación que ocurre en el sistema. Además, es posible que se tengan estados con sólo una de cada deformación, por lo tanto, cada una de las constantes K_i de la ecuación 2.25 deben ser positivas; si no, el estado sin ningún defecto no podría ser el mínimo de F_d .

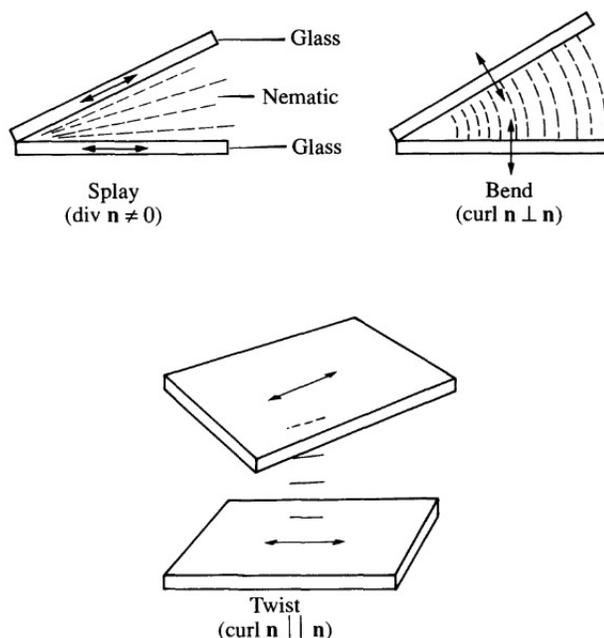


Figura 2.17. Tipos de defectos en un nemático. Imagen tomada de [14].

2.6.2. Aproximación a una constante

La forma completa de la ecuación 2.25 resulta ser muy compleja de resolver, pues no se conoce a priori el valor de cada constante K_i , ya que al ser distintas, la solución se complica bastante. Una buena aproximación si se quiere obtener resultados cualitativos del sistema, es considerar que todas las constantes K_i tienen el mismo valor:

$$K_1 = K_2 = K_3 = K$$

De esta forma, la ecuación 2.25 la reescribimos como:

$$f_d = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (2.27)$$

Y usando la relación dada en 2.22, podemos simplificar la ecuación de la densidad de energía libre:

$$f_d = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (2.28)$$

2.6.3. Teoría elástica en 2 dimensiones

La ecuación 2.25 está dada para 3 dimensiones, si se quiere obtener la expresión para el caso de dos dimensiones, tenemos que observar que el término $\frac{1}{2}K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2$ se anula

debido a la falta de la tercera dimensión. De esta forma, la ecuación 2.25 se reescribe como:

$$f_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (2.29)$$

Luego, reescribiendo el vector \mathbf{n} como:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \cos\theta(\mathbf{r})\hat{x} + \sin\theta(\mathbf{r})\hat{y} \quad (2.30)$$

podemos expresar la ecuación 2.29 de dos formas equivalentes [46]:

$$f_d = \frac{1}{2}K_3(\nabla\theta)^2 + \frac{K_1-K_3}{2}[\sin\theta(\mathbf{r})\partial_x\theta(\mathbf{r}) - \cos\theta(\mathbf{r})\partial_y\theta(\mathbf{r})] \quad (2.31)$$

$$f_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla\theta)^2 + \frac{K_3-K_1}{2}[\cos\theta(\mathbf{r})\partial_x\theta(\mathbf{r}) - \sin\theta(\mathbf{r})\partial_y\theta(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

Ahora, usando la aproximación de una constante ($K_1 = K_3$), la forma final de la densidad de energía libre de Frank para 2 dimensiones queda como:

$$f_d = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 \quad (2.33)$$

cuya forma integral es

$$F_d = \int \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

2.6.4. Transición Kosterlitz-Thouless en nemáticos bidimensionales

Una vez que obtuvimos la expresión para la energía libre F_d de la forma de la ecuación 2.34, podemos observar que el modelo de cristal líquido en 2 dimensiones tiene la misma forma funcional que el modelo XY con el que se predijo la transición Kosterlitz-Thouless[29]. En esta transición, lo que se observa es que la correlación orientacional no decae exponencialmente como en un líquido isotrópico ni tampoco tiene un valor límite no nulo como un nemático en 3 dimensiones. Lo que ocurre es que las correlaciones orientacionales tienen un decaimiento algebraico[29]

$$\langle n(r)n(0) \rangle = \left(\frac{r}{L}\right)^\eta \quad (2.35)$$

Donde $\langle n(r)n(0) \rangle$ es la correlación en los directores nemáticos del sistema.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Elementos de MonteCarlo

Para el primer proyecto la simulación numérica se llevará a cabo utilizando el algoritmo de Metrópolis con el método de Monte-Carlo en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT). El algoritmo de Metrópolis se basa en construir una cadena de Markov para la aceptación de los pasos de integración en el cálculo de alguna propiedad física de un ensamble termodinámico dado. Los elementos de la cadena de Markov se calculan de la siguiente manera: Dado un punto X_i de la cadena, el punto X_j siguiente de la cadena formará parte de ella si se cumple que:

$$r = \frac{P(X_j)}{P(X_i)} \geq \zeta \quad (3.1)$$

Donde ζ es un número escogido al azar y $P(X)$ la probabilidad del estado X, que depende de las condiciones termodinámicas del sistema. El algoritmo de Metrópolis se puede resumir de la siguiente manera:

1. Escoger una partícula del sistema al azar y calcular la configuración del sistema (X).
2. Calcular la nueva configuración del sistema (X') si se hace un desplazamiento o rotación de la partícula.
3. Aceptar o rechazar el paso dado si cumple con el criterio de aceptación dado para el ensamble utilizado ($acc(o \rightarrow n)$).

Para el ensamble isotérmico-isobárico (NPT), el criterio de aceptación viene dado por la siguiente ecuación[9]:

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left(1, \exp^{-\beta[U(s^N, V) - U(s^N, V') + P(V - V') - N\beta^{-1} \ln(V'/V)]} \right) \quad (3.2)$$

Donde:

- $U(s^N, V)$ la energía del sistema.

- V volumen inicial del sistema.
- P Presión del sistema.
- N Número de partículas.
- $\beta = 1/kT$ con T la temperatura y k la constante de Boltzmann.

3.1.1. Condiciones en los pasos de Monte-Carlo

Definido el criterio de aceptación para los pasos de la simulación, describimos ahora cómo se realiza cada uno de los posibles cambios en el sistema para llevar a cabo la simulación.

Desplazamientos y rotaciones

Para realizar un movimiento, se elige una molécula i al azar y se decide si se realiza un desplazamiento o una rotación vía un número aleatorio. Si la elección es un desplazamiento, las coordenadas del centro de masa de la molécula cambian de acuerdo al criterio siguiente: para la coordenada x tenemos que $x_i^f = x_i^i + \chi$ donde χ es un número aleatorio con una distribución uniforme en el intervalo $-\Delta \leq \chi \leq \Delta$; del mismo modo se realiza para la coordenada y $y_i^f = y_i^i + \chi$. Para las rotaciones, el criterio es análogo: $\theta_i^f = \theta_i^i + \chi_\theta$ mediante un número al azar χ_θ distribuido en el intervalo $-\Delta_\theta \leq \chi_\theta \leq \Delta_\theta$.

Cambio de Área

Además de los movimientos de las partículas, se lleva a cabo un cambio de área (compresión o expansión de la caja de simulación) de un valor A a $A' = A + \chi_A$, donde χ_A es un número aleatorio distribuido sobre el intervalo $-\Delta_A \leq \chi_A \leq \Delta_A$.

Ajuste en el criterio de aceptación

Un número de intentos de desplazamientos, rotaciones y cambios de área se denotan como ciclo Monte-Carlo (MC) y los valores de Δ , Δ_θ y Δ_A son los cambios máximos permitidos que se ajustan a lo largo de la simulación, de tal manera que aproximadamente 30 % de todas las configuraciones de prueba sean aceptadas. Debido a la polaridad geométrica del modelo, los movimientos rotacionales estándar no son eficientes para muestrear el espacio configuracional. Para solucionar esto, es necesario implementar un movimiento especial MC llamado movimiento orientacional sesgado *orientational bias move*. En este movimiento, el peso probabilístico está dado por un muestreo Rosenbluth[21]; este método ha sido aplicado con éxito a otros sistemas [2]. Este paso MC consiste en desplazar una partícula a la vez que se proponen diferentes orientaciones aleatorias. El criterio de aceptación de este paso está dado por el factor de Rosenbluth $W(r)$ definido por la ecuación:

$$W(r) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta u^{or}(\mathbf{b}_i)} \quad (3.3)$$

donde $u^{or}(\mathbf{b}_i)$ es la energía de la partícula desplazada cuya posición es r y la orientación de prueba es \mathbf{b}_i . Para este trabajo, el valor de $k = 36$.

3.2. Elementos de dinámica molecular

La simulación numérica para el segundo proyecto se llevará a cabo utilizando dinámica molecular continua en los ensambles isocórico-isotérmico NVT e isotérmico-isobárico (NPT). En la dinámica molecular se busca resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un conjunto de partículas, es decir, para cada partícula i -ésima del sistema se tiene:

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i^{tot} \quad (3.4)$$

donde m_i es la masa de la partícula, \mathbf{a}_i su aceleración y \mathbf{F}_i^{tot} la fuerza total que siente la partícula i . Para resolver estas ecuaciones se necesitan las condiciones iniciales del sistema: $\mathbf{r}_i(0)$ y $\mathbf{v}_i(0)$.

3.2.1. Potenciales

Si el sistema es conservativo, la fuerza se puede expresar como el gradiente de un potencial V que depende de las posiciones de todos los átomos:

$$\mathbf{F}_i^{tot} = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.5)$$

La función potencial V se puede descomponer como $V = V_{no-enlace} + V_{intramolecular}$, la parte de no enlace se puede expresar de la siguiente manera:

$$V_{no-enlace}(\mathbf{r}^N) = \sum_i u(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \dots \quad (3.6)$$

donde $u(\mathbf{r})$ es el potencial externo aplicado al sistema, usualmente esta parte no se utiliza cuando se tienen condiciones periódicas de frontera en bulto. También, la serie de v se corta usualmente hasta las interacciones por pares $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, despreciando los términos de orden más altos.

3.2.2. Enlaces

Si consideramos que las partículas tienen estructura interna, es decir, son moléculas, entonces necesitamos considerar interacciones intramoleculares. El modelo más simple de interacción intramolecular contiene los siguientes términos:

$$V_{intramolecular} = \frac{1}{2} \sum_{enlaces} u_{enlaces}(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ángulos-enlace} u_{ángulos-enlace}(\theta_{ijk}) + \frac{1}{2} \sum_{diedros} u_{diedros}(\phi_{ijkl}) \quad (3.7)$$

donde la variable θ_{ijk} mide el ángulo entre dos enlaces sucesivos y por tanto es una función de tres coordenadas:

$$\cos(\theta_{ijk}) = \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{jk} \quad (3.8)$$

donde $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$, el vector unitario de la distancia entre dos átomos de la molécula que forman los enlaces.

La variable ϕ_{ijkl} mide el ángulo diedro y está definido entre tres enlaces conectados, por eso es una función de cuatro coordenadas:

$$\cos(\phi_{ijkl}) = -\hat{\mathbf{n}}_{ijk} \cdot \hat{\mathbf{n}}_{jkl} \quad (3.9)$$

donde $\mathbf{n}_{ijk} = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}$, $\mathbf{n}_{jkl} = \mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}$ y $\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{n}}{n}$ es el vector normal al plano definido por los dos enlaces correspondientes.

3.2.3. Restricciones

En algunos casos, hay enlaces intramoleculares que no son representados con la ayuda de un potencial sino mediante una restricción fija entre la distancia de dos átomos de la molécula. Estas restricciones tiene una representación formal en la formulación analítica de la mecánica, ya sea lagrangiana o hamiltoniana, como funciones analíticas de las posiciones: $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$. De esta forma, las ecuaciones de movimiento cuando se tienen restricciones cambian a:

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i + \lambda \nabla_i g \quad (3.10)$$

donde λ es el multiplicador indeterminado de Lagrange para la restricción g .

3.2.4. Cuerpos rígidos

Un cuerpo rígido es una colección de puntos que mantienen una distancia fija entre cualesquiera par de elementos de la colección sin importar las fuerzas que se apliquen en el cuerpo. En dinámica molecular es posible simular este tipo de objetos con un algoritmo bien definido. A continuación describiremos este procedimiento[47]:

Consideremos un sistema compuesto de n partículas, las cuales pueden o no pertenecer a un cuerpo rígido y se cumple que el total de cuerpos rígidos $N_{rígido} \leq n$. En el sistema de referencia del laboratorio, definimos el centro de masa $\vec{\mathbf{r}}$ y la velocidad $\vec{\mathbf{v}}$ de cada partícula, así como el centro de masa $\vec{\mathbf{R}}$ y la velocidad $\vec{\mathbf{V}}$ de cada cuerpo rígido.

Cada cuerpo rígido b está compuesto por N_b partículas que podemos describir con un índice $C_{bk} = \{C_{b1}, C_{b2}, \dots, C_{bN_b}\}$. El centro de masa del cuerpo b se encuentra en la posición $\vec{\mathbf{R}}_b$ con una velocidad $\vec{\mathbf{V}}_b$, tiene una masa M_b y un momento de inercia \mathbf{I}_b . Además, el cuerpo rígido tiene un momento angular $\vec{\mathbf{L}}_b$ y una orientación definida a través de un cuaternion q_b .

Considerando lo anterior, la posición y velocidad de una partícula en el sistema se puede calcular de la siguiente manera:

$$\vec{\mathbf{r}}_{C_{bk}} = \vec{\mathbf{R}}_b + \mathbf{R}(q_b) \cdot \vec{\mathbf{D}}_{bk}, \quad (3.11)$$

$$\vec{\mathbf{v}}_{C_{bk}} = \vec{\mathbf{V}}_b + \vec{\boldsymbol{\omega}}_b \times \left(\mathbf{R}(q_b) \cdot \vec{\mathbf{D}}_{bk} \right) \quad (3.12)$$

donde \vec{D}_{bk} es el vector que define la posición de la partícula relativa al centro de masa del cuerpo rígido al que pertenece y $\vec{\omega}_b = \mathbf{R}(q_b)\mathbf{I}_b^{-1}\mathbf{R}^T(q_b)\vec{L}_b$ es la velocidad angular del cuerpo rígido respecto a su centro de masa. $\mathbf{R}(q)$ es la matriz de transformación de vectores en el sistema de referencia del cuerpo rígido al sistema de referencia del laboratorio.

La fuerza neta \vec{F} y la torca neta $\vec{\tau}$ que actúan sobre un cuerpo rígido b medidas en el sistema de referencia del laboratorio son las sumas de las fuerzas y torcas causadas por las interacciones intermoleculares del sistema:

$$\vec{F}_b = \sum_{k=1}^{N_b} \vec{f}_{C_{bk}} \quad (3.13)$$

y

$$\vec{\tau}_b = \sum_{k=1}^{N_b} \left[\mathbf{R}(q_b) \cdot \vec{D}_{bk} \right] \times \vec{f}_{C_{bk}} \quad (3.14)$$

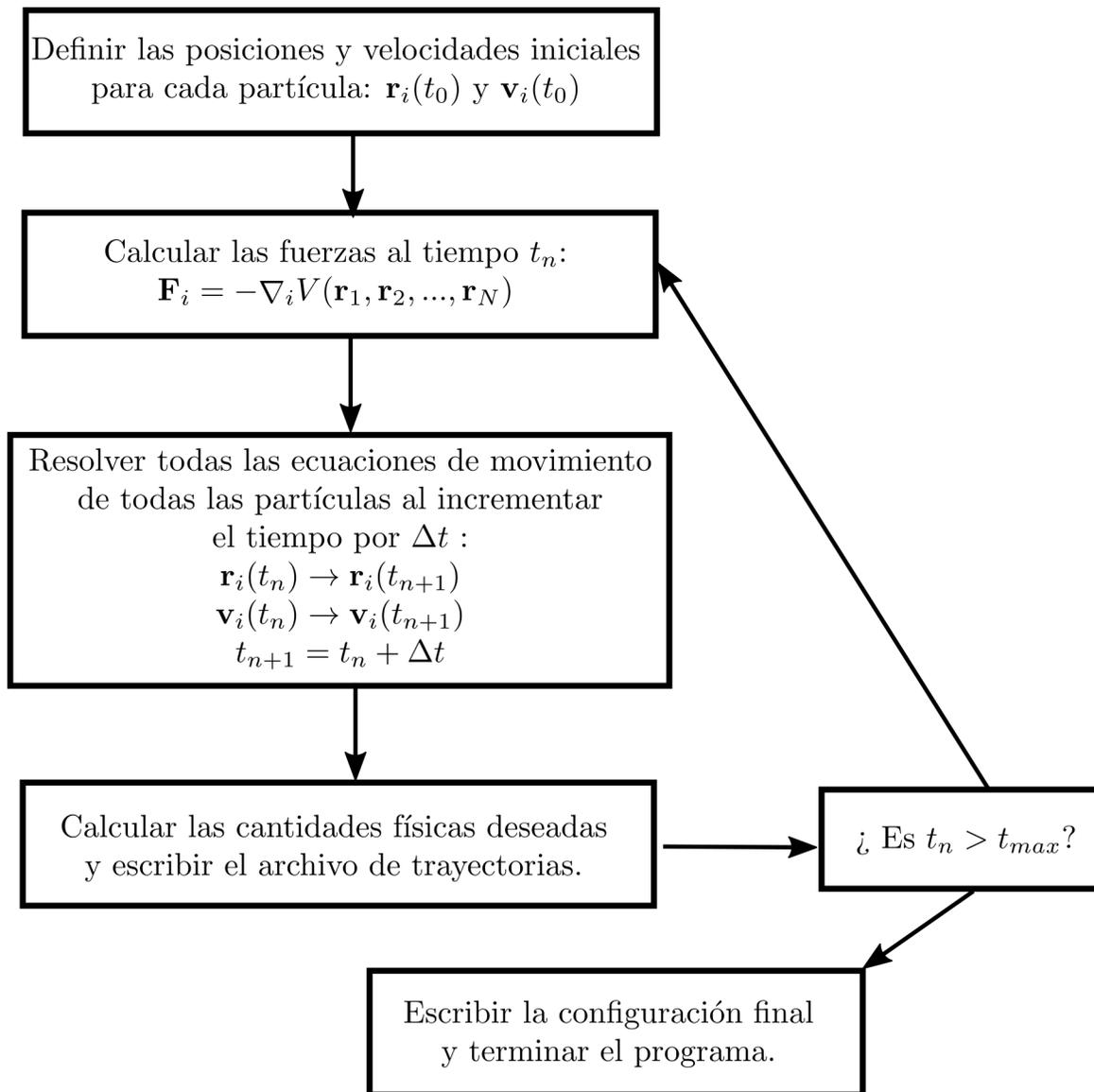


Figura 3.1. Esquema del algoritmo en dinámica molecular. Se muestra en forma general como funciona el algoritmo de dinámica molecular para simular un sistema.

3.2.5. Termostato y barostato

En el esquema de simulación de la fig. 3.1 está expresado el algoritmo general para simular con dinámica molecular un sistema. Resolviendo las ecuaciones de Newton, se obtiene el ensamble NVE (energía constante). Si se quiere resolver la dinámica para sistemas con temperatura y presión constante, se tiene que modificar la forma en la que se resuelven las ecuaciones dinámicas del sistema. Hay muchas formas de hacer estas modificaciones[66], para esta tesis, pondremos el método utilizado por Martyna, Tobias y Klein (MTK)[43], ya que

fue el utilizado para el Proyecto 2.

Algoritmo MTK

El algoritmo de MTK se basa en introducir un conjunto extra de variables en el sistema, estas variables tienen como finalidad inducir fluctuaciones en el volumen y energía en el sistema de forma que se encuentre en el ensamble isobárico-isotérmico (NPT). Este método se condensa en las siguientes ecuaciones de movimiento del sistema:

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= \tilde{\mathbf{F}}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_{\eta_i}}{Q_1} p_\epsilon \\
 \dot{V} &= \frac{dV p_\epsilon}{W} \\
 \dot{p}_\epsilon &= dV (\mathcal{P}^{(int)} - P) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q'_1} p_\epsilon \\
 \dot{\eta}_j &= \frac{p_{\eta_j}}{Q_j}, \quad \dot{\xi}_j = \frac{p_{\xi_j}}{Q'_j} \\
 \dot{p}_{\eta_j} &= G_j - \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} p_{\eta_j} \\
 \dot{p}_{\eta_M} &= G_M \\
 \dot{p}_{\xi_j} &= G'_j - \frac{p_{\xi_{j+1}}}{Q'_{j+1}} p_{\xi_j} \\
 \dot{p}_{\xi_M} &= G'_M
 \end{aligned}$$

donde \mathbf{r}_i y \mathbf{p}_i son la posición y momento de la partícula i del sistema. La presión interna del sistema es:

$$\mathcal{P}^{(int)} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \tilde{\mathbf{F}}_i \right]$$

La variable extra $\epsilon = (1/d)(\ln(V/V_0))$ (con V_0 un volumen de referencia y d la dimensionalidad del sistema) sirve como grado de libertad para el volumen del sistema V . Esta variable tiene como momento conjugado a p_ϵ de acuerdo a la ecuación $\dot{\epsilon} = p_\epsilon/W = \dot{V}/dV$. El parámetro $W = (3N + 1)kT\tau_b^2$ con k la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema y τ_b la escala de tiempo para el volumen. $\tilde{\mathbf{F}}_i$ es la fuerza total que actúa sobre la partícula i , incluyendo fuerzas de restricción en caso de existir, N_f es el número de grados de libertad del sistema, $2dN - N_c$, (N_c son el número de restricciones). Las variables η_j , p_{η_j} , ξ_j y p_{ξ_j} están relacionadas con las M cadenas de termostatos de Nosé-Hoover[66] que se acoplan al sistema, donde las variables η son para las partículas y las ξ para el volumen, pues las escalas de tiempo de las fluctuaciones en el volumen son muy diferentes a las de las partículas. Los

términos G_j están definidos como:

$$G_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{m_i} - dNkT$$

$$G_j = \frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT$$

con Q_j constantes cuyos valores óptimos según Martyna[66] son:

$$Q_1 = dNkT\tau^2$$

$$Q_j = kT\tau^2, \quad j = 2, \dots, M$$

donde τ es el tiempo característico del sistema. Dado que no se conoce *a priori* ese tiempo, en la práctica se escoge el valor de $\tau \geq 20\Delta t$. Los términos G'_j son:

$$G'_1 = \frac{p_\epsilon^2}{2W} - kT$$

$$G'_j = \frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q'_{j-1}} - kT$$

Estas ecuaciones son capaces de reproducir el ensamble NPT[43].

3.3. Programas de simulación

3.3.1. Proyecto 1

Para este proyecto se utilizó un programa escrito por el Dr. Julio César Armas Pérez [57], este programa de Monte Carlo fue modificado para incluir los análisis de este proyecto.

3.3.2. Proyecto 2

En este proyecto de investigación utilizaremos el conjunto de programas de dinámica molecular desarrollados en la Universidad de Michigan, HOOMD-blue[1, 24]. Este programa de código abierto y sin costo fue diseñado para ser implementado directamente en las tarjetas gráficas, lo que le confiere una gran velocidad y la posibilidad de paralelizar el algoritmo, haciendo posible simular sistemas con muchas partículas sin perder velocidad. La página del programa es la siguiente:

<http://glotzerlab.engin.umich.edu/hoomd-blue/index.html>

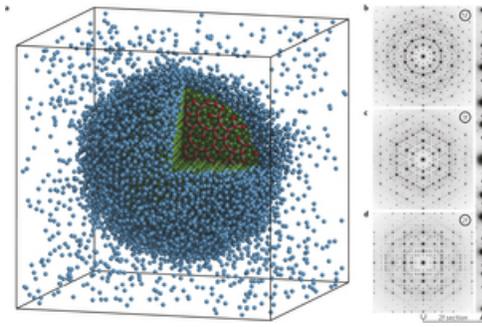


Figura 3.2. Ejemplo de un sistema simulado con HOOMD-blue. Se muestra un sistema de 20,000 partículas simulado con HOOMD-blue, el sistema presenta una fase cuasicristalina[17].

Capítulo 4

Proyecto 1

4.1. Modelo

El modelo que utilizamos aquí es usado para investigar cuáles son los detalles moleculares involucrados en la formación de fases de cristal líquido en dos dimensiones. Dado ese objetivo, lo primero fue comparar los resultados obtenidos con los reportados en [2] donde se encontró que la quiralidad junto con la polaridad contribuyen a la formación de fases nemáticas y esmécticas en dos dimensiones. Este modelo puede ser considerado como una versión idealizada de la molécula reportada en [42], donde solo la forma geométrica es preservada como se muestra en la figura 4.1. Las interacciones moleculares solo son estéricas (repulsivas). El modelo molecular se construye de la siguiente manera:

1. Un semicírculo de diámetro B se une a uno de los lados de un rectángulo de lados $L^* = L/B$ y B .
2. Se añade un círculo de diámetro $D^* = D/B$ en el lado opuesto del semicírculo anterior.

Con los parametros D y L se puede controlar la anisotropía y la polaridad geométrica para producir diferentes fases de cristal líquido, como mostraremos en los siguientes párrafos.

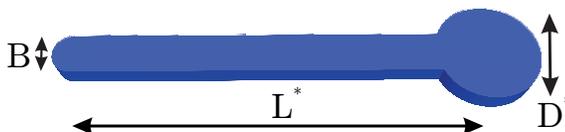


Figura 4.1: Diagrama del modelo Lollipop. La longitud y grosor están definidos por L^* y B , respectivamente, mientras que D^* es el diámetro del disco.

4.2. Detalles de las simulaciones

Simulaciones Monte-Carlo en el ensamble isobárico se llevaron a cabo para calcular propiedades que nos llevaran a distinguir la presencia de fases termodinámicas de cristal líquido en los sistemas. Para calcular funciones de correlación, se usó el ensamble a volumen constante (isocórico) una vez que se haya obtenido la configuración de equilibrio a través del ensamble isobárico. Se utilizaron diferentes tamaños de sistema así como la forma de la caja de simulación.

Los parámetros utilizados son $L^* = 15$ y $B = 1.0$ para todos los casos, mientras que el diámetro D^* de la sección circular de las moléculas se escogió en los siguientes valores: $D^* = 1.25, 1.5, 2.0$ y 2.5 . El número de partículas para las simulaciones fueron $N = 1008, 2016$ y 4032 . La densidad numérica y la fracción de empaquetamiento son $\rho^* = N/(L_x^* \times L_y^*)$ y $\eta = \mathcal{A}\rho^*$ respectivamente donde \mathcal{A} es el área de la molécula, $L_x^* = L_x/B$ y $L_y^* = L_y/B$ son el tamaño de la caja de simulación para los ejes x y y . La presión se definió usando $P^* = k_B T/B^2$, dado que el sistema es atermal, se escogió que $k_B T = 1$.

Para explorar el espacio fase del sistema se realizaron dos procesos; uno de una compresión lenta partiendo de una fase diluida e isotrópica con $p = 0.05$ y $\Delta p = 0.01$ hasta alcanzar $p = 0.71$. La otra ruta fue a partir de una configuración ordenada e ir expandiendo el sistema con los mismos límites e incrementos que el camino descrito anteriormente. Para cada paso de las rutas descritas, se equilibró el sistema con 10^7 ciclos Monte-Carlo, llegando a 10^8 en regiones de alta densidad. Se utilizaron condiciones periódicas en las fronteras, junto con el criterio de mínima imagen para las distancias[21]. Las rotaciones y desplazamientos se ajustaron a una tasa de aceptación del 30 % y se usó el movimiento *orientational bias* desarrollado por Rosenbluth para muestrear eficientemente en sistemas de alta densidad[21].

4.3. Análisis

4.3.1. Parámetros de Orden

Para caracterizar las fases de este sistema se utilizaron diferentes parámetros de orden bidimensionales. Por ejemplo, los parámetros de orden orientacionales:

$$S_l = \text{máx} \langle \cos[l(\theta - \theta_0)] \rangle \quad (4.1)$$

donde θ_0 es el ángulo entre la partícula y el correspondiente director de la fase. Cuando $l = 2$ se tiene al director nemático $\hat{\mathbf{n}} = (\cos(\theta_0), \sin(\theta_0))$ y para los casos $l = 4$ y $l = 6$ se tiene los directores de las fases tetrática y triática.

En caso de tener fases esmécticas, calculamos el parámetro de orden esméctico, Λ_{Sm} [62] el cual se define usando la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{\text{Sm}} = \text{máx} \Lambda(\hat{\mathbf{k}}, d) = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right| \right\rangle \quad (4.2)$$

donde \mathbf{r}_j es la posición de la j -ésima partícula, $\mathbf{k} = (2\pi/d)\hat{\mathbf{k}}$ es el vector de onda, d es la longitud de onda y $\hat{\mathbf{k}}$ es el vector unitario correspondiente al vector de onda.

4.3.2. Funciones de correlación

Para medir las correlaciones orientacionales en el sistema, utilizamos las siguientes funciones de correlación:

$$G_l(r) = \langle \cos(l\Delta\theta) \rangle_r \quad (4.3)$$

donde l es el grado de simetría de la correlación, $\Delta\theta = \theta(0) - \theta(r)$ es la diferencia en orientación de la partícula central y la que se encuentra a la distancia r y $\langle \dots \rangle$ denota un promedio configuracional. En caso de fase esméctica, calculamos las funciones de distribución posicional paralelas y perpendiculares al director esméctico del sistema:

$$g_{\otimes}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\varphi_{\otimes}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)) \right\rangle \quad (4.4)$$

donde δ es la delta de Dirac, $\otimes = \{\parallel, \perp\}$ y $\varphi_{\parallel}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} \cdot \mathbf{s})\mathbf{s}$ son las proyecciones de las posiciones de los centros de masa de las moléculas relativas al director esméctico \mathbf{s} y $\varphi_{\perp}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} \cdot \mathbf{t})\mathbf{t}$ es la proyección perpendicular a \mathbf{s} , así que $\mathbf{s} \cdot \mathbf{t} = 0$.

4.3.3. Transformada de Fourier

Usamos la Transformada de Fourier para caracterizar al sistema:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right| \right\rangle \quad (4.5)$$

con \mathbf{r}_j la posición de la j -ésima molécula y \mathbf{k} es el vector de onda asociado al espacio de Fourier. Esta transformada fue muestreada durante 500 muestras cada 100,000 ciclos de Monte-Carlo.

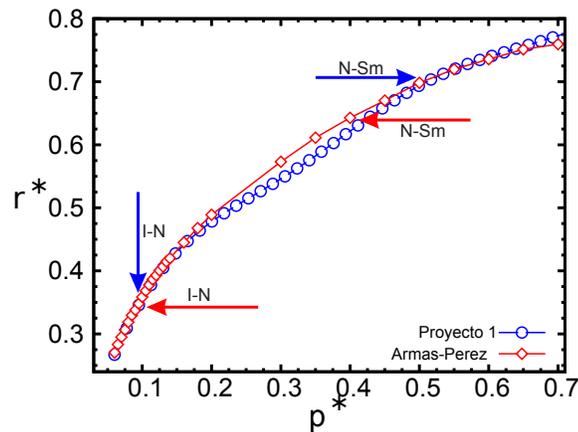
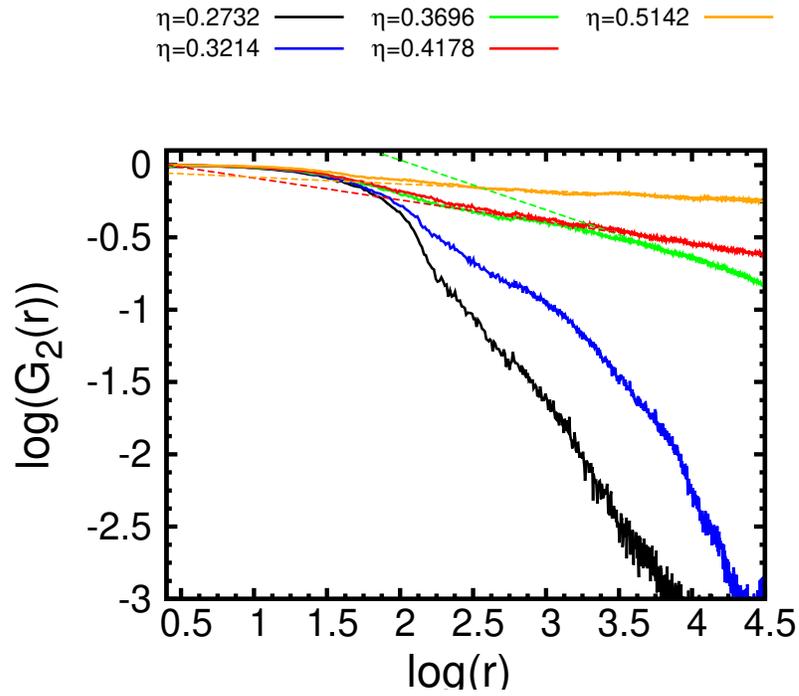


Figura 4.2: Comparación del modelo quiral de [2] y el desarrollado en este trabajo donde se señala con flechas la densidad de transición para las diferentes fases. Los parámetros moleculares para ambos casos son $D^* = 1.5$, $B = 1.0$ y $L^* = 15.0$.

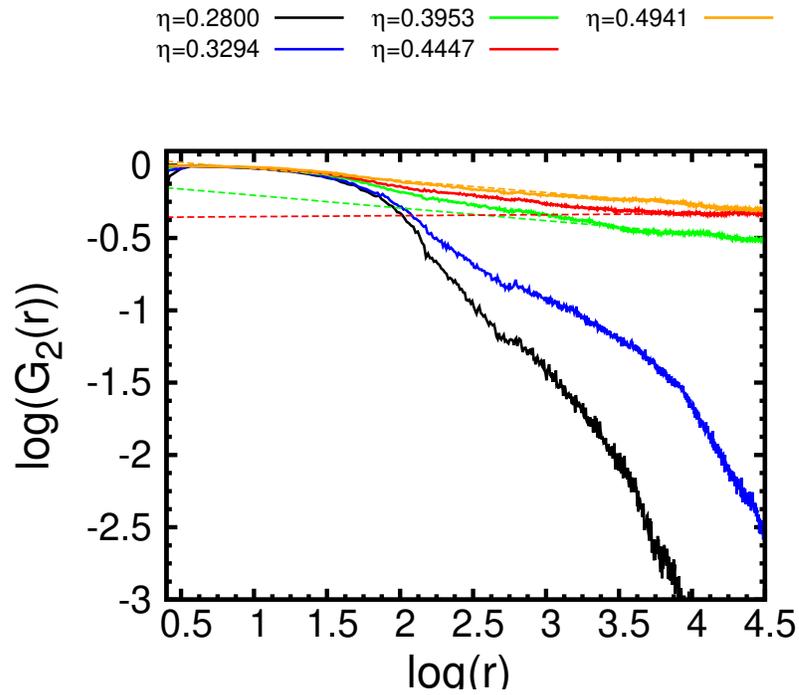
4.4. Resultados

4.4.1. Fase nemática

La fase nemática aparece para todas las moléculas estudiadas, es decir para $D^* = 1.25, 1.5, 2.0$ y 2.5 . Se utilizaron diferentes tamaños de sistema y todos mostraron la fase nemática. De acuerdo a los resultados, dicha fase no mostró histéresis o discontinuidades en las ecuaciones de estado. Esto supone que la transición de fase no es de primer orden. Se midió el decaimiento en las funciones de correlación G_2 y G_4 donde se nota un cambio de un decaimiento exponencial en la fase isotrópica a uno algebraico en la fase nemática.



(a)



(b)

Figura 4.3. Función de correlación orientacional g_2 para η antes y después de la transición IN. a) $D^*1.25$, $N = 1008$. b) $D^*1.5$, $N = 1008$ La línea punteada muestra un decaimiento algebraico.

Esto es signo de un orden de cuasi largo alcance (QRLO) en la fase nemática y una evidencia de una transición tipo Kosterlitz-Thouless (BKT). Para determinar la densidad de transición IN estudiamos la inestabilidad de la fase nemática asumiendo que ésta se puede modelar usando la densidad de energía de Frank en 2D,

$$F = K \int [\nabla\theta(\mathbf{r})]^2 \quad (4.6)$$

donde \mathbf{r} es la posición, θ es el ángulo entre el director local nemático y un eje de referencia y K es la constante de la energía de Frank, donde se hizo la aproximación a una constante. Con esto podremos comparar con [2]. Con esta teoría, las funciones de correlación y los parámetros de orden asumen estas relaciones:

$$G(\mathbf{r}) = c' \mathbf{r}^{-\phi^2 k_B T / 2\pi K}; \phi = 2, 4 \quad (4.7)$$

$$S = c N^{-k_B T / 2\pi K} \quad (4.8)$$

donde c' y c son constantes. Así, la transición BKT ocurre cuando K alcanza su valor crítico:

$$\frac{\pi K_c}{8k_B T} = 1. \quad (4.9)$$

Definimos ahora la razón elástica como $\mathcal{K} = \pi K / 8k_B T$ y de acuerdo con la ecuación (4.9), la fase nemática es inestable cuando $\mathcal{K} < 1$. Para encontrar la densidad crítica hacemos el siguiente procedimiento:

1. Escribimos $b = k_B T / 2\pi K$, de esta manera, reescribimos las ecuaciones 4.7 y 4.8:

$$g_l = c'(\mathbf{r})^{-l^2 b} \quad (4.10)$$

$$S = c N^{-b} \quad (4.11)$$

2. Hacemos un ajuste lineal del logaritmo de la ecuación 4.11, encontramos los valores b_l para cada densidad:

$$\log(g_l) = -l^2 b \log(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

$$m_l = -l^2 b \quad (4.13)$$

3. Obtenemos el valor medio de b :

$$\langle b \rangle = \frac{-m_2/4 - m_4/16}{2} \quad (4.14)$$

4. Usamos la ecuación de Frenkel descrita en [6] para \mathcal{K} : $\mathcal{K} = 1/16 \langle b \rangle$, $\mathcal{K} = \mathcal{K}(\rho)$ el valor de ρ tal que $\mathcal{K} = 1$ es la densidad crítica para cada D^* en nuestro trabajo.

Las transiciones IN están en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Valores de las transiciones de fase en el sistema estudiado con $N = 1008$.

D^*	P_{I-N}^*	η_{I-N}	$P_{I-N}^*[2]$	$\eta_{I-N}[2]$	P_{N-Sm}^*	η_{N-Sm}	$P_{N-Sm}^*[2]$	$\eta_{N-Sm}[2]$	P_{N-Tet}^*	η_{N-Tet}	P_{N-Tri}^*	η_{N-tri}
1.25	0.0976	0.3567	0.0975	0.3589	0.5914	0.7226	0.40	0.6347	-	-	-	-
1.5	0.1023	0.3623	0.1037	0.3671	0.5433	0.6931	0.40	0.6349	-	-	-	-
2.0	0.1078	0.3691	0.1125	0.3816	-	-	0.35	0.6088	0.4700	0.6838	-	-
2.5	0.1181	0.3893	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5800	0.7443

4.4.2. Fase esméctica

Para los valores de $D^* = 1.25$ y 1.5 el sistema exhibe otra transición de fase, una transición nemática-esméctica (N-Sm). Para estudiar la transición, revisamos las funciones de correlación posicionales (g_{\parallel} , g_{\perp}) como en [2]. El criterio para definir la transición es que g_{\parallel} muestre estructura mientras que g_{\perp} no lo haga. La densidad mínima en la que esto ocurre es la que definimos como la densidad de transición, éste método depende de que tan suaves hagamos los incrementos de presión, que en nuestro caso es de $\Delta p = 0.01$. Otro método que usamos, fue realizar un ajuste numérico a los valores del parámetro de orden esméctico como en [62],

$$\Lambda_{Sm} = \frac{1}{2} + \arctan[b(\rho - \rho_{NSm})]/\pi \quad (4.15)$$

donde b y ρ_{NSm} son parámetros ajustables, ρ_{NSm} corresponde al punto de máximo incremento en la pendiente y por tanto al valor de la densidad de transición. La tabla 4.1 muestra las densidades. Las ecuaciones de estado no muestran discontinuidades en la región de transición N-Sm, así que podemos inferir que no se trata de transiciones de primer orden. De las funciones de correlación g_{\parallel} , se observa un decaimiento algebraico de los máximos de la función, la cual es una característica de un orden tipo QLRO.

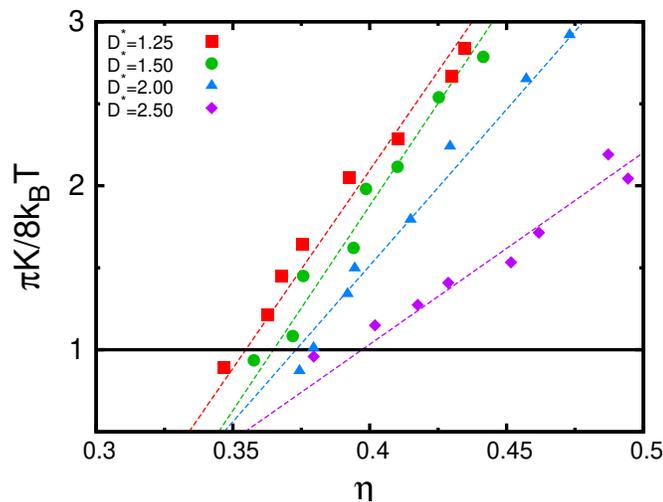


Figura 4.4. Constante elástica $\mathcal{K} = \frac{\pi K}{8k_B T}$ para cada factor de empaquetamiento en cada valor de D^* . La transición IN se obtiene intersectando los ajustes lineales con la recta $\mathcal{K} = 1$.

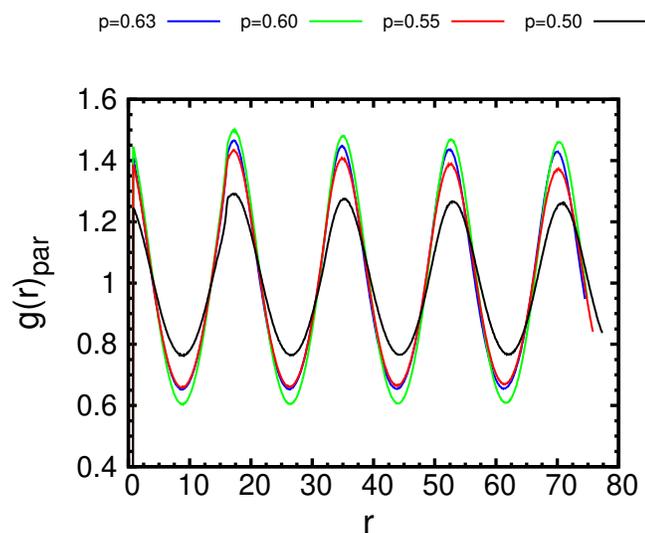


Figura 4.5. Función de distribución paralela $D = 1.25$ para presiones antes y después de $p_{NSm}^* = 0.5914$.

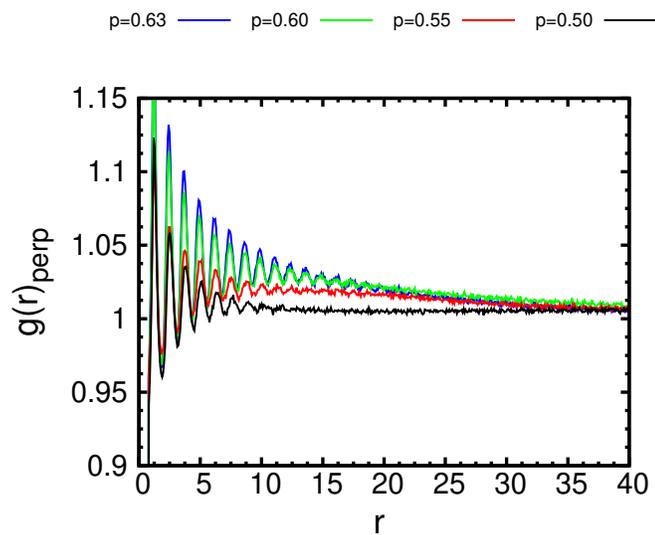


Figura 4.6. Función de distribución perpendicular para $D = 1.25$ con los mismos valores de presión como en la figura anterior.

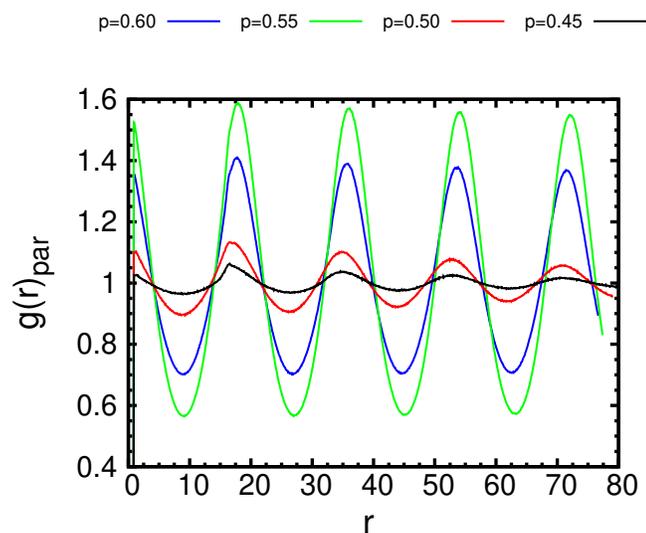


Figura 4.7. Función de distribución paralela $D = 1.5$ para presiones alrededor de $p_{NSm}^* = 0.5433$.

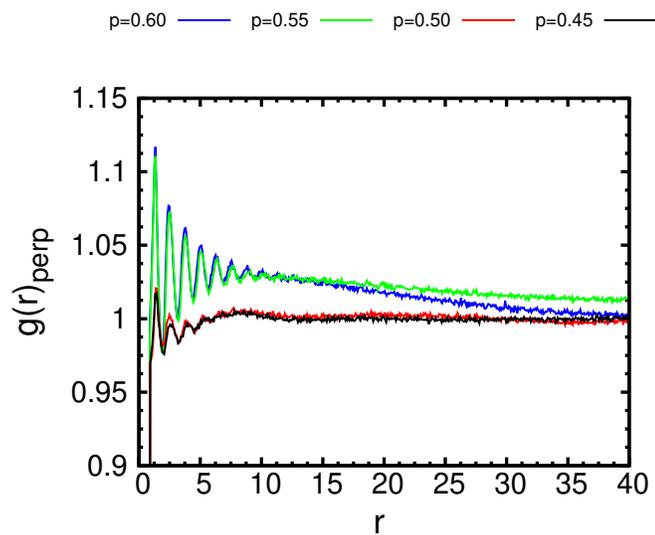


Figura 4.8. Función de distribución perpendicular $D = 1.5$ alrededor de la transición p_{NSm}^* .

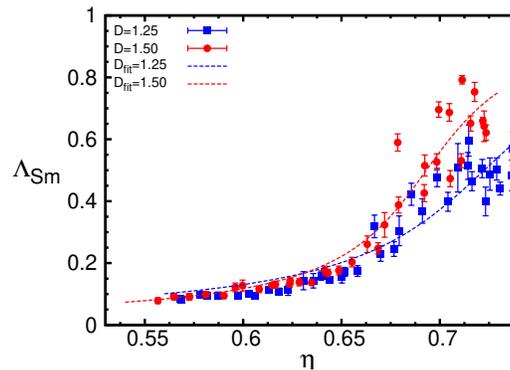


Figura 4.9: Parámetro de orden esméctico Λ_{Sm} para cada factor de empaquetamiento η , para los sistemas $D = 1.25$ y $D = 1.5$ con $N = 2016$. Las líneas continuas son los valores ajustados con 4.15.

4.4.3. Fase tetrática

En la molécula con $D = 2.0$, el diagrama de fases muestra la presencia de una posible fase tetrática. Esta fase emerge directamente de la fase nemática, en la región $P^* \in (0.4, 0.5)$. Esto se ve de los parámetros de orden orientacional S_2 y S_4 (fig. 4.12) donde ocurre un salto en S_4 y una caída en S_2 . En la fig. 4.10 a) se muestra la formación de cúmulos de moléculas alineadas, las cuales se agrupan perpendicularmente a otros cúmulos, de tal forma que la estructura total tiene una simetría de orden 4 en la transformada de Fourier del sistema (fig. 4.10 c). Esta fase posee un orden posicional de corto alcance (fig. 4.10 b) y un decaimiento algebraico en las funciones de correlación orientacional de orden 4 (fig. 4.11).

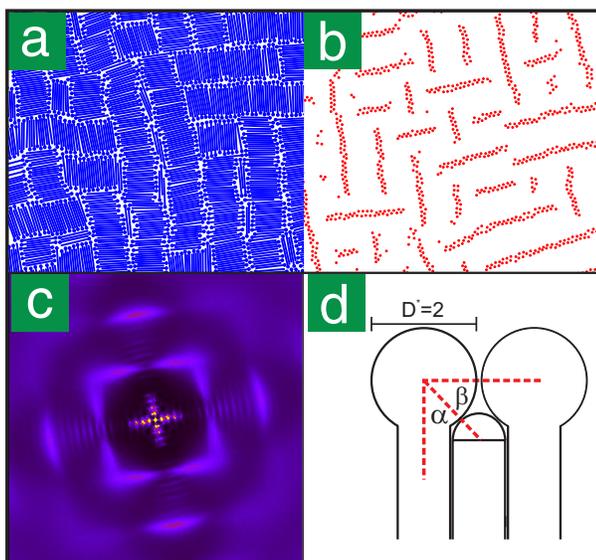


Figura 4.10: a) Estructura del sistema en la fase tetrática, $D = 2.0$, $p = 0.71$, $N = 4032$. b) Los centros de masa de las moléculas muestran un orden posicional de corto alcance. c) La transformada de Fourier muestra la simetría de orden 4 en la fase analizada. d) Esquema de como se empaican las moléculas.

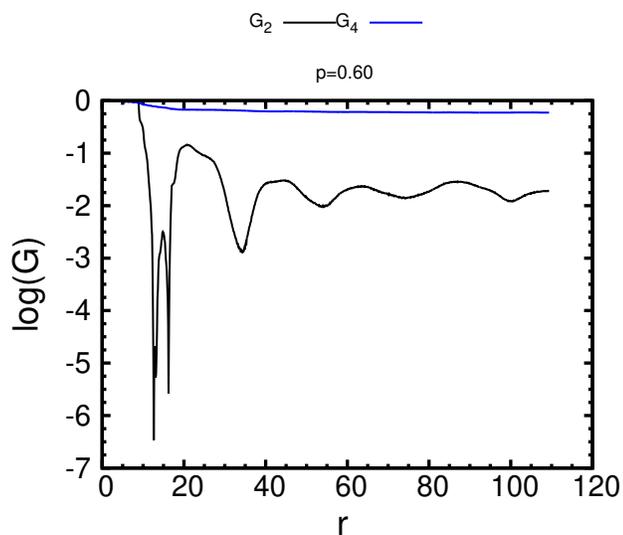


Figura 4.11: Funciones de correlación orientacional del sistema $D = 2.0$, $N = 2016$. Se muestra un orden QLRO en la función G_4 , mientras que la función G_2 muestra un comportamiento oscilatorio.

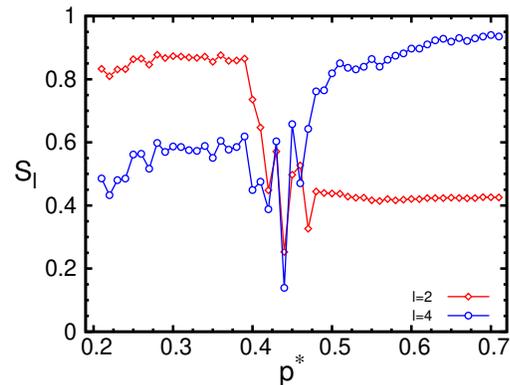


Figura 4.12: Parámetros de orden orientacional ($S_l, l = 2, 4$) como función de la presión para $D = 2.0$ con $N = 2016$. De la gráfica se observa una región, $p^* = (0.4, 0.5)$, donde ocurre la transición al caer abruptamente el parámetro nemático S_2 mientras que el parámetro S_4 crece.

4.4.4. Fase triática

El sistema con $D^* = 2.5$ muestra una fase nemática que termina alrededor de $P^* \approx 0.3$ según el muestreo de su parámetro de orden orientacional (fig. 4.13). Conforme la presión aumenta, el sistema deja de exhibir una fase nemática para mostrar una fase isotrópica reentrante formada por cúmulos de moléculas ordenadas orientacionalmente de forma local pero donde los cúmulos pierden la correlación orientacional entre sí. Este comportamiento vive en la región $p^* \in (0.3, 0.6)$. Se calcularon los parámetros de orden orientacional S_m $m = 2, 4, 6$ y ninguno de ellos mostró algún orden en el sistema así como su transformada de Fourier (fig. 4.14). Al incrementar la presión más allá de esa fase isotrópica, una fase triática emerge del sistema para $p^* \in (0.6, 0.7)$. El sistema presenta cúmulos de partículas, dentro de los cuales las moléculas tienen un orden orientacional de orden 6 (fig. 4.15). Esta fase tiene orden posicional de corto alcance (fig.4.15) y un decaimiento algebraico en las funciones de correlación orientacional de orden 6 (fig. 4.16). Este comportamiento fue encontrado aún con diferentes formas de la caja de simulación: cuadrada, rectangular y con una inclinación de 60, 70 y 80 grados.

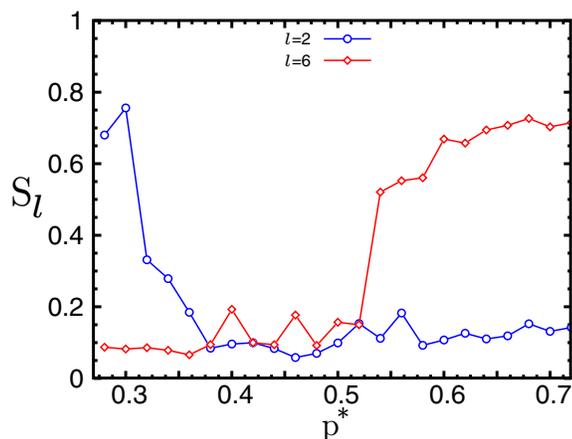


Figura 4.13: Parámetros de orden orientacional $S_l, l = 2, 6$ para diferentes presiones con $D = 2.5$ y $N = 2016$. Para $p^* = 0.3$ la fase nemática desaparece y surge la fase tríptica para $P = 0.65$.

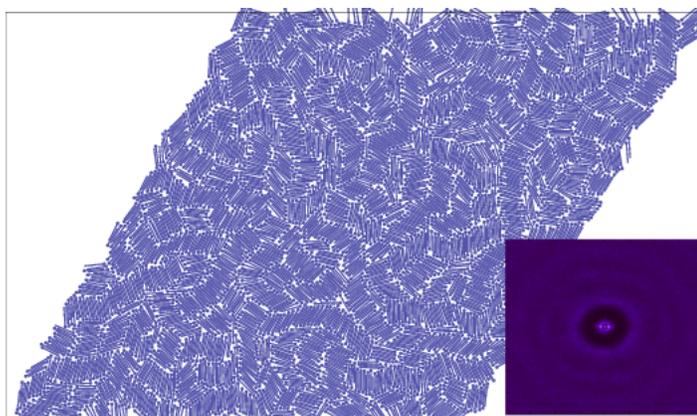


Figura 4.14: Sistema $D = 2.5$ en la fase isotrópica reentrante. Se muestra un sistema en la fase isotrópica reentrante donde hay orden local pero cada cúmulo tiene una orientación independiente de sus vecinos. La transformada de Fourier en la parte inferior derecha muestra que no hay orden posicional de largo alcance en la fase. Las caja de simulación de este sistema tiene un ángulo de 60 grados para mostrar que esta fase no depende de la geometría de la caja.

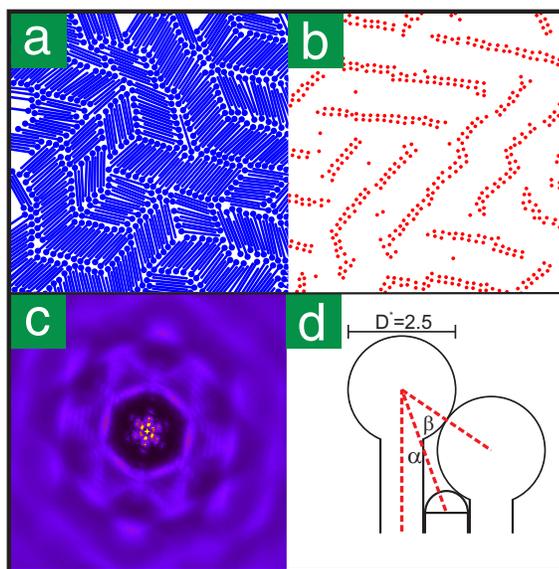


Figura 4.15: a) Imagen del sistema en la fase triática $D = 2.5$, $p = 0.71$, $N = 2016$. b) centros de masas de las moléculas muestran orden posicional local. c) la transformada de Fourier muestra la simetría de orden 6 de la fase. d) Esquema de empaquetamiento molecular.

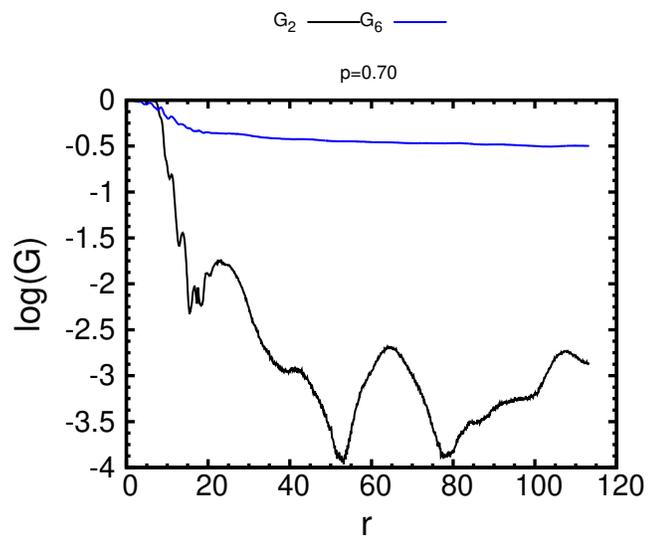


Figura 4.16: Funciones de correlación orientacional del sistema $D = 2.5$, $N = 2016$ en la fase triática. Se muestra un orden QLRO en la función G_6 , mientras que la función G_2 muestra un comportamiento irregular con valores casi nulos a larga distancia.

4.5. Conclusiones

- Al contrario de los sistemas tridimensionales, donde la quiralidad induce la formación de fases diversas en cristales líquidos, para dos dimensiones, el tener una molécula no quiral genera un diagrama de fases más complejo, pues además de las fases nemática y esméctica, este modelo polar no quiral produce fases tetrática, triática y fases isotropas reentrantes. Estas mesofases dependen fuertemente del valor del parámetro D de las moléculas, pues ligeros incrementos de su valor generan la aparición de fases tetrática o triática.
- El tamaño relativo del diámetro D de las moléculas limita la formación de las fases nemáticas, ya que al superar el valor de $D = 2.5$ no es posible encontrar mesofases nemáticas de cristal líquido.
- Con $D = 1.25, 1.5$ es posible encontrar transición esméctica a partir de la fase nemática.
- Para $D = 2.0$ hay indicios de una transición a una fase tetrática, se requieren análisis más finos para determinar con mayor claridad esta transición.
- Para $D = 2.5$, aparece una fase isotropa reentrante después de la fase nemática compuesta de cúmulos de partículas, si se incrementa la presión, este sistema llega a una fase triática con un valor del parámetro de orden $S_6 = 0.7$.

Capítulo 5

Proyecto 2

A continuación mostramos los modelos que serán utilizados en las simulaciones de dinámica molecular de este proyecto. Para observar como la interpenetrabilidad y la simetría molecular afectan la aparición de fases parcialmente ordenadas, se contruyeron tres modelos moleculares usando solamente interacciones repulsivas (potencial WCA[71]). Para cada modelo se utilizaron 4 tipos de moléculas con diferente número de brazos; 3, 4, 5 y 6.

5.1. Modelos

5.1.1. Modelo I

Cada brazo es construido utilizando 15 esferas de diámetro σ , cuyas tangentes externas describen una semicircunferencia de diámetro D , (fig. (5.1)). Después, este brazo es replicado y rotado con un ángulo $2\pi/n$ alrededor del eje \mathbf{D} como se muestra en la figura 5.1, el valor de n depende de la simetría de la jaula, es decir n toma los valores de 3, 4, 5 y 6. En cada replicación, las esferas de los extremos de la circunferencia son eliminados para evitar la duplicación de sitios interactuantes en la molécula.

En los otros dos modelos, lo que se hace es modificar la interpenetrabilidad de las moléculas sin afectar la simetría de las mismas (figs. 5.2 y and 5.3).

5.1.2. Modelo II

En este modelo, a las moléculas del modelo 1 se le añaden 4 esferas por brazo, las cuales yacen equiespaciadas en la línea recta que va del centro de masa de las moléculas al punto medio de los brazos (fig. 5.2).

5.1.3. Modelo III

En este caso modificamos al Modelo 1 añadiendo una esfera de diámetro $\sigma_{cm} = 3.0$ en el centro de masa de la molécula (fig. 5.3).

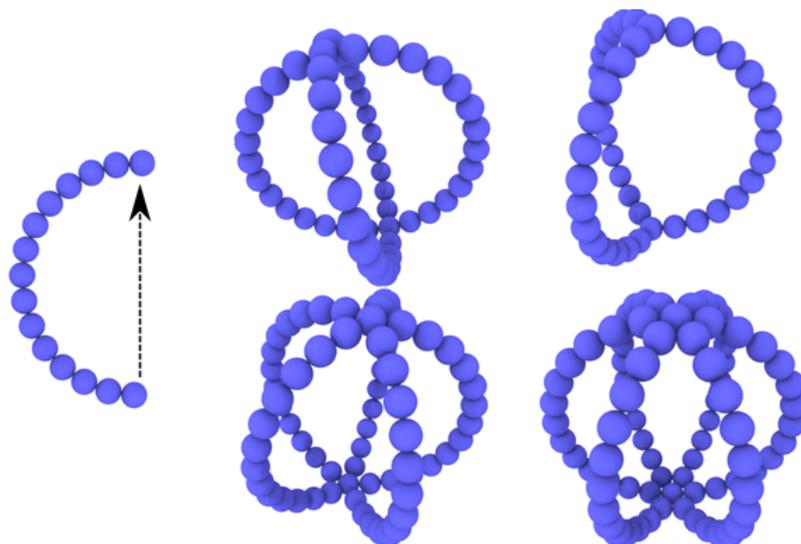


Figura 5.1: Esquema de construcción del Modelo I. Izquierda: Un medio círculo formado por 15 esferas, ésta es la unidad que se replica para formar a las jaulas. Derecha: Las 4 moléculas formadas replicando la unidad de la izquierda. Para la molécula con 3 brazos se tiene un total de 41 esferas, para la de 4 brazos, 54, para 5 brazos, 67 y para la de 6 brazos 80.

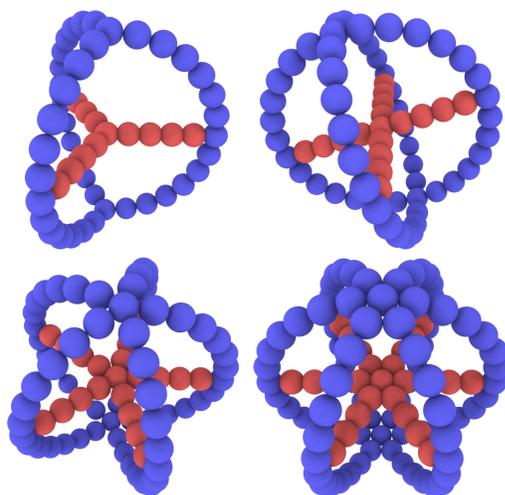


Figura 5.2: Esquema del Modelo II. En rojo están las esferas que se añadieron para limitar la interpenetrabilidad de las jaulas. Con esta estructura, el modelo se vuelve similar al estudiado por Vanakaras y Photinos[67].

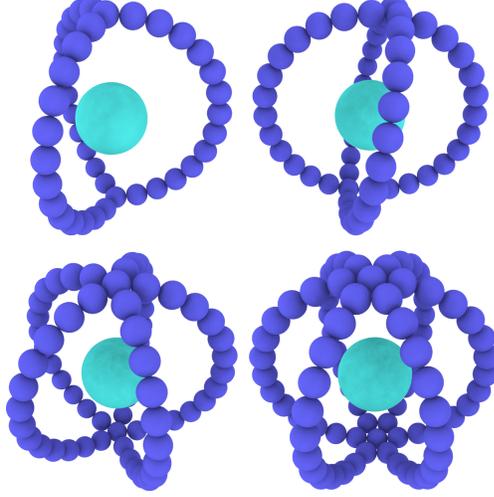


Figura 5.3: Esquema del Modelo III. Añadimos una molécula huésped en el centro de masa de la jaula del modelo I fig. (5.1). Debido a ella, la interpenetrabilidad de la molécula está restringida.

5.2. Detalles de las simulaciones

Las simulaciones se llevaron a cabo en el ensamble NPT usando el software Hoomd-Blue [1, 24, 17]. Para modelar a las esferas que forman parte de las jaulas se usó el potencial WCA:

$$V_{\text{wca}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + \epsilon & r \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (5.1)$$

con los parámetros $\sigma = 1.0$ y $\epsilon = 1.0$. Las distancias medidas en los análisis se reescalaron con el parámetro $D = \sigma / \left(\sin(\pi/28) \right) + \sigma$, el cual es el diámetro de la esfera que circunscribe a las jaulas (ver Fig. 5.4). La razón detrás de esta elección es que nos permite medir el grado de interpenetrabilidad de las jaulas, es decir, cuando la distancia entre dos jaulas sea $r^* = r/D < 1$, entonces se tendrá interpenetrabilidad. Las propiedades del sistema están dadas en las unidades Lennard-Jones (LJ): temperatura $T^* = k_B T / \epsilon$, presión $p^* = P\sigma^3 / (k_B T)$ y el tiempo $t^* = t\sqrt{\epsilon / (m\sigma^2)}$. Para la densidad, ésta está dada relativa a la distancia D , como $\rho^* = ND^3 / V$. La constante de Boltzmann es k_B , ϵ la profundidad del pozo del potencial LJ, σ es la distancia cuando el potencial LJ se anula, m es la masas de las jaulas, N es el número de moléculas y V es el volumen de la caja de simulación. Se usaron cajas cúbicas para todas las moléculas estudiadas. La temperatura se fijó a $T^* = 1.25$ para todas las simulaciones, pues con ese valor se reproduce bien el comportamiento de esferas duras con el potencial WCA [3]. El tiempo de integración se fijó a $\Delta t^* = 0.004$. El espacio fase del sistema se muestreó incrementando (o disminuyendo) linealmente la presión del sistema en la región de interés usando 5×10^8 pasos de integración para cada molécula en cada modelo. Esta interpolación lineal es posible usando el paquete *variant* de HOOMD-Blue. Para calcular las funciones de

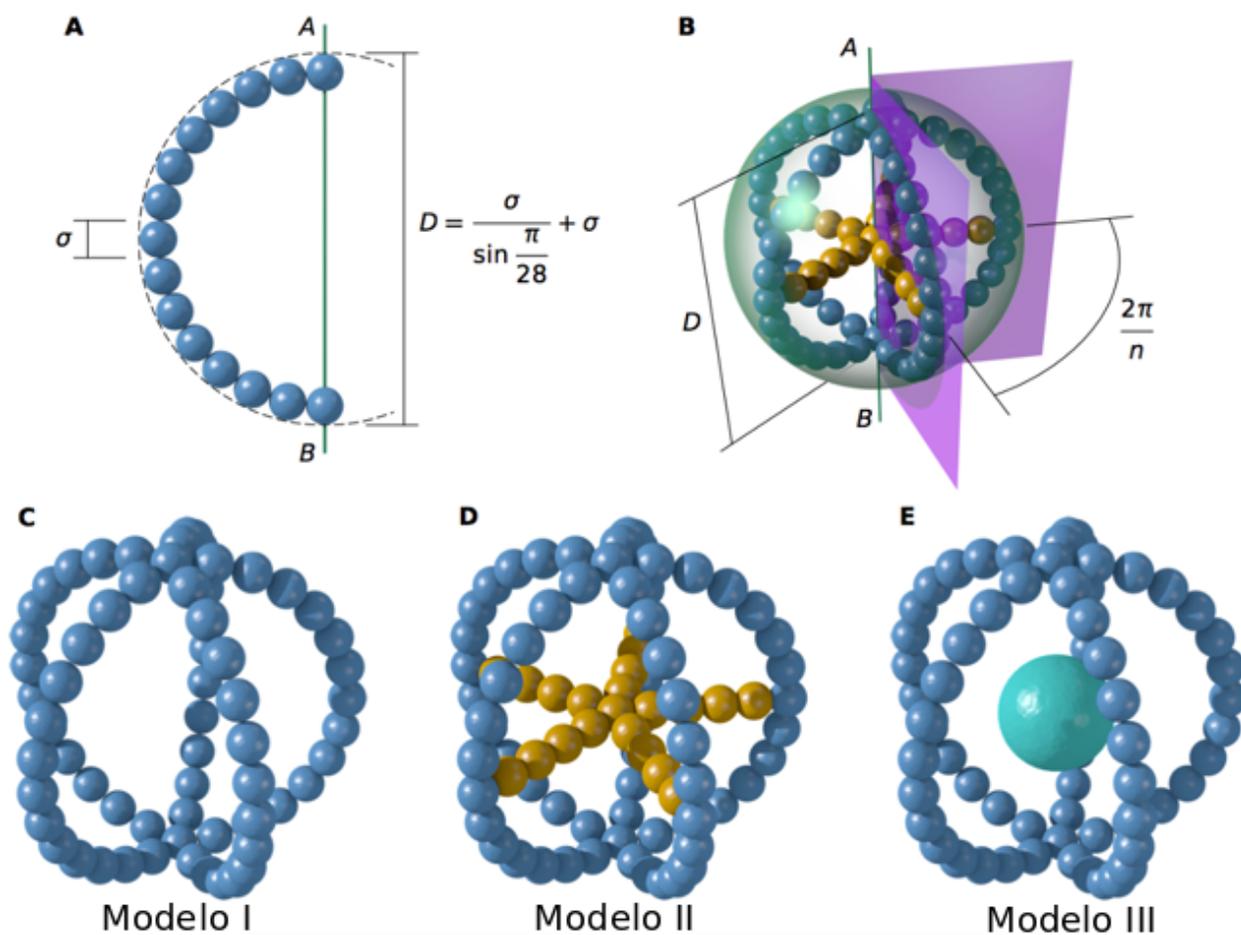


Figura 5.4: Detalles de la construcción de las moléculas usadas en las simulaciones. (A) Medio círculo formada por 15 esferas, esta es la unidad a replicar para formar la molécula. (B) Para la molécula 5, los 5 medio círculos son fusionados a $2\pi/5$ entre cada vecino. el número total de esferas es 67. (C) Molécula 5 del Modelo I (D) Molécula 5 del Modelo II. Se añaden esferas a la mitad de cada círculo para limitar la interpenetrabilidad. (E) Molécula 5 del Modelo III. Segmento \overline{AB} indica al director molecular.

correlación se usó el ensamble NVT, donde el muestreo se realizó durante 3×10^7 pasos.

5.3. Análisis

5.3.1. Parámetros de orden y funciones de correlación

Para estudiar el tipo de orden en las fases de los sistemas, se utilizaron diferentes funciones de correlación: funciones de distribución radial en 1D y 2D, funciones de distribución posicional paralelas y perpendiculares a los directores esméticos, así como diferentes parámetros de orden: nemático, esmético y parámetros de orden de enlace.

Recordando del capítulo 2, el tensor de orden nemático se calcula de la siguiente manera:

$$\mathbf{Q} = (1/N) \left((3/2) \sum_{i=1}^N u^{(i)} \otimes u^{(i)} - (1/2)\mathbf{I} \right) \quad (5.2)$$

el cual tiene los siguientes eigenvalores $\lambda_+ = S$, $\lambda_0 = -(1/2)S + \mathcal{T}$ y $\lambda_- = -(1/2)S - \mathcal{T}$. S es el parámetro escalar nemático y \mathcal{T} es una medida de la biaxialidad del sistema (si es diferente de cero, el sistema presenta biaxialidad). Para calcular esa posible biaxialidad, definimos $\Delta = |\lambda_0 - \lambda_-|$ usando los eigenvalores del tensor nemático. La función de correlación nemática, $P_2(r^*)$ se obtiene a partir del segundo polinomio de Legendre:

$$P_2(r^*) = \left\langle (3/2) \left(u_0^{(i)} \cdot u_{r^*}^{(j)} \right)^2 - 1/2 \right\rangle \quad (5.3)$$

donde $u_0^{(i)}$ es el vector de orientación de la molécula en el origen y $u_{r^*}^{(j)}$ es el vector de orientación de la molécula situada a una distancia r^* del origen. esta magnitud es promediada en el ensamble.

Para cuantificar la formación de la fase esmética, utilizamos el parámetro de orden nemático, el cual está dado por:

$$\tau(\mathbf{k}) = \left\langle \left| (1/N_m) \sum_{j=1}^{N_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right| \right\rangle, \quad (5.4)$$

donde \mathbf{k} , corresponde al valor máximo de τ , que provee la dirección del director esmético.

La función de distribución posicional tridimensional $g(\mathbf{r})$, está definida como:

$$g(\mathbf{r}^*) = 1/(\rho N) \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}^* - (\mathbf{r}_i^* - \mathbf{r}_j^*)) \quad (5.5)$$

donde $\delta(\mathbf{r}^*)$ es la función delta de Dirac. Esta función de correlación se puede aplicar en diferentes situaciones; por ejemplo, en el caso de una fase esmética, la función $g(\mathbf{r}^*)$ se puede calcular usando el eje z paralelo al director esmético. En este caso, $g(x^*, y^*, 0)$ mide el orden posicional dentro de las capas esméticas perpendiculares al director esmético, de esta forma, $g(0, y^*, z^*)$ permite observar si hay alguna correlación posicional en el plano que contiene al director esmético. En una fase cristalina, \mathbf{r}^* se puede orientar respecto a los ejes del cristal. Ahora bien, una forma de orientar los ejes de la \mathbf{r}^* que resulta útil es la

siguiente: La función de correlación local $g_{\text{loc}}(\mathbf{r}^*)$, que es calculada como la función $g(\mathbf{r}^*)$ descrita anteriormente, ecuación (5.5), pero que las coordenadas \mathbf{r}^* son las relativas a cada molécula en lugar de un sistema de referencia de toda la fase:

$$g_{\text{loc}}(\mathbf{r}^*) = 1/(\rho N) \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}^* - (\mathbf{r}_{i,\text{loc}}^* - \mathbf{r}_{j,\text{loc}}^*)). \quad (5.6)$$

En este caso, el eje z es el director molecular relativo a cada molécula, así, $g_{\text{loc}}(x^*, y^*, 0)$ mide la correlación posicional en el plano perpendicular al director molecular.

También utilizamos las funciones de distribución posicional paralela (g_{par}) y perpendicular ($g_{\text{perp}}(r^*)$) descritas en [10]. La $g(r^*)$ es calculada usando cascarones esféricos para medir correlaciones posicionales en el sistema:

$$g(r^*) = 1/(4\pi r^{*2} \rho N) \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \delta(r^* - |\mathbf{r}_i^* - \mathbf{r}_j^*|). \quad (5.7)$$

La $g_{\text{par}}(r^*)$ es computada usando cilindros rellenos paralelos al director esméctico:

$$g_{\text{par}}(r^*) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \left[\delta(r^* - r_{ij,\parallel}^*) \theta(\sigma_0 - r_{ij,\perp}^*) / (2N\rho\pi\sigma_0^2 h) \right] \right\rangle, \quad (5.8)$$

donde $\theta(x)$ es la función de Heaviside, ρ es la densidad numérica del sistema, $r_{ij,\parallel}^* = \|\mathbf{r}_{ij}^* \cdot \mathbf{k}\|$ es la distancia del centro de masa de la molécula paralela al director esméctico \mathbf{k} y $r_{ij,\perp}^* = \|\mathbf{r}_{ij}^* - \mathbf{r}_{ij,\parallel}^*\|$ es la distancia perpendicular al director esméctico. Los parámetros σ_0 y h se usan para discretizar el volumen de la caja de simulación.

La $g_{\text{perp}}(r^*)$ se mide utilizando cascarones cilíndricos para medir correlaciones posicionales perpendiculares al director esméctico:

$$g_{\text{perp}}(r^*) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \left[\delta(r^* - r_{ij,\perp}^*) \theta(L/2 - r_{ij,\parallel}^*) / (2N\rho\pi r L h) \right] \right\rangle \quad (5.9)$$

donde L es el grosor del cilindro hueco utilizado para discretizar el volumen.

El número de coordinación se calcula como la integral de la $g(r^*)$,

$$N(r^*) = \int_0^{r^*} 4\pi r^2 \rho g(r) dr. \quad (5.10)$$

Este número nos dice cuántos vecinos tiene una molécula a cierta distancia.

Para investigar el orden posicional dentro de los posibles planos del sistema, utilizamos funciones de correlación de orden de enlace bidimensionales así como los parámetros de orden de enlace bidimensionales. El parámetro de orden de enlace local se calcula de la siguiente manera:

$$\varphi_l(\mathbf{r}^*) = (1/N_b) \sum_{k=1}^{N_b} e^{il\theta_{bk}} \quad (5.11)$$

donde θ_{bk} es el ángulo entre un eje arbitrario dentro del plano esméctico o cristal y la proyección en ese mismo plano del enlace entre la partícula localizada en \mathbf{r}^* y sus vecinos. N_b

es el número de primeros vecinos y l es el entero que describe el orden del enlace, éste puede tomar los valores de $l = 1, 2, 3, \dots$. El orden de enlace global se determina de esta manera:

$$\Psi_l = (1/N) \left| \sum_{j=1}^N \varphi_l(\mathbf{r}_j^*) \right|. \quad (5.12)$$

La función de correlacion de orden de enlace es calculada por:

$$G_l(r^*) = \text{Re} \langle \varphi_l^*(0) \varphi_l(r^*) \rangle. \quad (5.13)$$

El parámetro orientacional molecular bidimensional se usa para revisar si hay orden orientacional dentro de las capas esmécticas. Se calcula como sigue:

$$\chi_l = (1/N) \left| \sum_{j=1}^N e^{il\theta_{\text{ord}}} \right|, \quad (5.14)$$

donde θ_{ord} es el ángulo entre un eje arbitrario dentro de la capa esméctica y la proyección de uno de los brazos de la molécula en ese plano. Debido a la simetría de las jaulas, $\theta_{\text{ord}} = \theta_{\text{ord}} \bmod(2\pi/n)$, donde n define la simetría de la molécula correspondiente. La función de correlación orientacional molecular se calcula usando la siguiente ecuación:

$$G_{l,\text{orient}}(r^*) = \text{Re} \langle e^{-il\theta_{\text{ord}}}(0) e^{il\theta_{\text{ord}}}(r^*) \rangle. \quad (5.15)$$

5.4. Resultados

5.4.1. Modelo I

Al ir incrementando la presión del sistema desde una fase poco densa e isotrópica, las cuatro moléculas de este modelo presentan una transición de fase de primer orden de una fase isotrópica a una esméctica A. El orden de la transición se confirmó de varias maneras. Primero, la discontinuidad en la ecuación de estado, $\rho^* = \rho^*(p^*)$, donde aparece histéresis dependiendo de la ruta de simulación. Fig. 5.5A muestra la ecuación de estado para la molécula con la simetría 3. Esto se complementa con el parámetro de orden escalar S y el esméctico τ como función de la densidad, los cuales muestran un cambio abrupto y simultáneo, Fig. 5.5B. Este brinco simultáneo de los parámetros esméctico y nemático implican que hay una transición directa de la fase isotrópica a la esméctica sin que aparezca una fase nemática intermedia. La estructura de estas fases se analizó con las funciones de correlación descritas anteriormente. Fig. 5.6 enseña la función definida en Ec. (5.5) donde los casos en los planos $g(x^*, y^*, 0)$ y $g(0, y^*, z^*)$ se muestran. En estas figuras, se muestra que no hay orden posicional de largo alcance en las capas esmécticas (como ocurre en un esméctico A) y que la distancia entre capas es del orden del parámetro D , como era esperado dada la forma molecular. Como lo han mostrado Hajime Tanaka y colaboradores [61], la estructura local de las moléculas es de importancia considerable en el estudio de líquidos. Dada la naturaleza bidimensional de la fase esméctica, (se puede considerar a un esméctico A como formado por capas de líquidos bidimensionales), entonces un estudio de la estructura local de la fase es de gran

ayuda para comprender su formación. Dada su forma geométrica, es de esperarse que los primeros vecinos de cada molécula estén en el plano perpendicular al director molecular, así que se calcula la función de correlación local $g_{\text{loc}}(x^*, y^*, 0)$ que se puede ver tanto en la figura 5.6 para la molécula 5 como en la 5.10 para todas las moléculas en las fases encontradas. La figura 5.6 muestra diferencias significativas entre las fases isotrópica y esméctica A en la configuración local del plano $x-y$ molecular. En la fase isotrópica la región de mayor correlación se ubica en la línea que bisecta cada brazo de las moléculas a una distancia que le permite rotar libremente, imagen de la izquierda en Fig. 5.6. En la fase esméctica en cambio, las posiciones de mayor correlación se encuentran paralelas a los brazos moleculares (Fig. 5.6), ahí se pueden acomodar dadas las restricciones del volumen. En la figura 5.10 se puede ver que este comportamiento se mantiene en todas las moléculas del Modelo 1.

Si se sigue aumentando la presión en las simulaciones, el sistema llega a un estado dinámico arrestado, aún con tasas de incremento muy bajas. En la Fig. 5.5C mostramos el desplazamiento cuadrático medio para la fase esméctica A donde se muestra cuando ocurre el arresto dinámico. Finalmente el diagrama de fases del sistema se muestra en la figura 5.5D.

5.4.2. Modelo II

Este modelo presenta varias diferencias respecto al anterior. Una de importancia es que la molécula 3 no presenta alguna transición de fase para todas las densidades estudiadas. Este es el único caso en el que no aparece una transición de fase. En la molécula 4, la transición de fase que ocurre es desde una fase isotrópica a una cristalina sin la presencia de una fase esméctica. Esto se comprobó buscando con varias tasas de compresión y todas mostraron la transición directa de isotrópica a cristal. Para las moléculas 5 y 6, vuelve a aparecer la fase esméctica A y en lugar de un arresto dinámico, aparece una fase cristalina para ambas moléculas. Las funciones de distribución radial, $g(r^*)$, se muestran en la Fig. 5.7A para todas las moléculas en la fase de más alta densidad. Ahí se puede ver que a excepción de la molécula 3, todas presentan una fase con mucha estructura, como se mencionó antes. Complementando a lo anterior, en la Fig. 5.7B se comparan las funciones de distribución orientacional P_2 . La que corresponde a la molécula 3 muestra un comportamiento antinemático para los primeros vecinos, como consecuencia, esto previene el ordenamiento posicional como en los demás casos (donde es paralelo) y puede explicar que se mantenga la fase isotrópica en el sistema. Para todas las moléculas, la $g(r^*)$ tiene un primer pico en $r^* < 1$, lo que muestra interpenetración.

Para las moléculas que presentan cristalización (4, 5 y 6), calculamos el número de coordinación, $N(r^*)$ Ec. (5.10), para los primeros vecinos, $N(r_{\text{min}}^*)$ donde r_{min}^* es el primer mínimo de la función de distribución radial. El resultado es aproximadamente 4 para todas esas moléculas. La evidencia muestra que esos 4 primeros vecinos pertenecen a un mismo plano. En la primera columna de la Fig. 5.8 mostramos el plano que corresponde para los primeros vecinos y las siguientes columnas muestran las funciones $g(x^*, y^*, 0)$ y $g(x^*, 0, z^*)$. El plano de primeros vecinos para las moléculas 4 y 6 tiene una simetría de orden 4, como puede verse en la columna central de la Fig. 5.8, mientras que la tercera columna, que muestra el plano perpendicular a los primeros vecinos, muestran que las capas tienen una estructura alternada, esto se interpreta como que el cristal tiene una estructura tetragonal centrada en

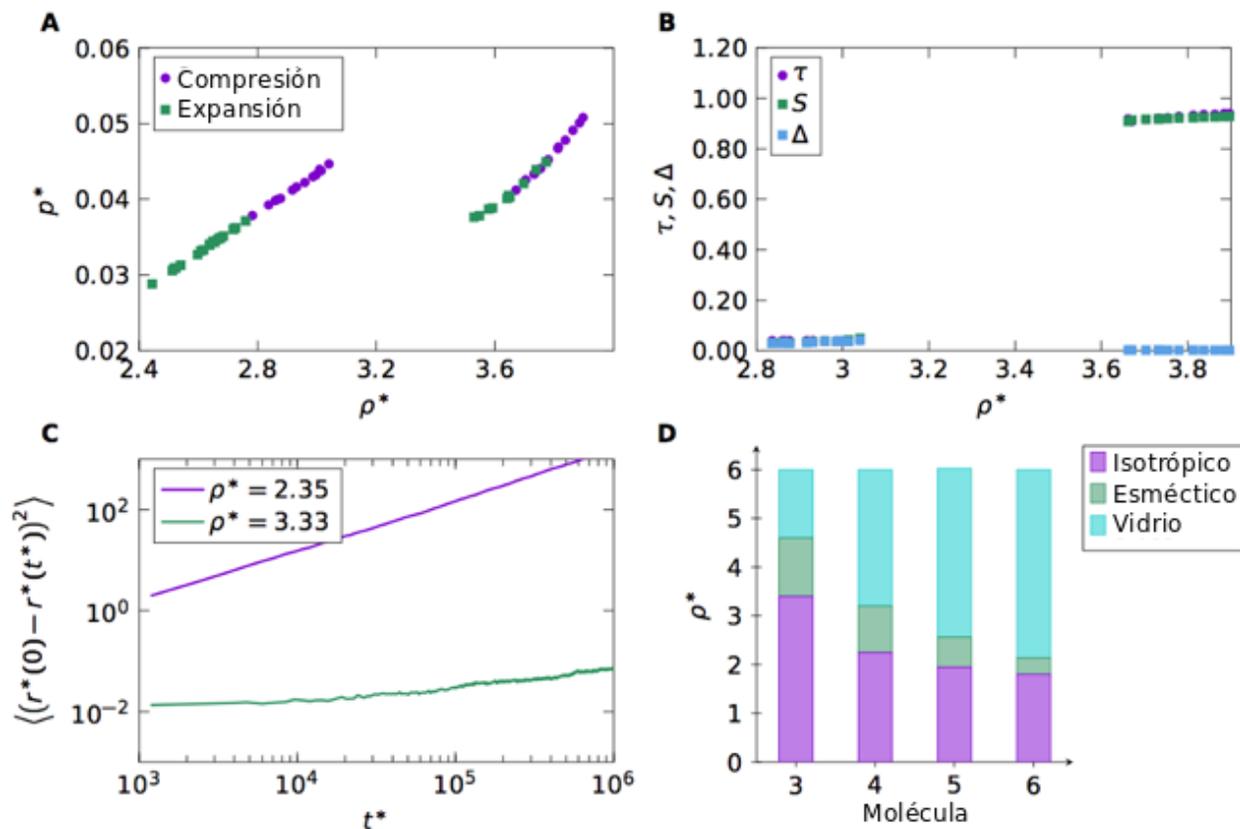


Figura 5.5: (A) Modelo I. Ecuación de estado de la molécula 3. Se muestran las rutas de compresión y expansión para notar la histéresis. (B) Parámetros de orden nemático S t esméctico τ junto con el valor de Δ para la molécula 3. (C) Desplazamiento cuadrático medio de la molécula 5 del Modelo I. $N = 2048$. (D) Diagrama de fases del modelo I.

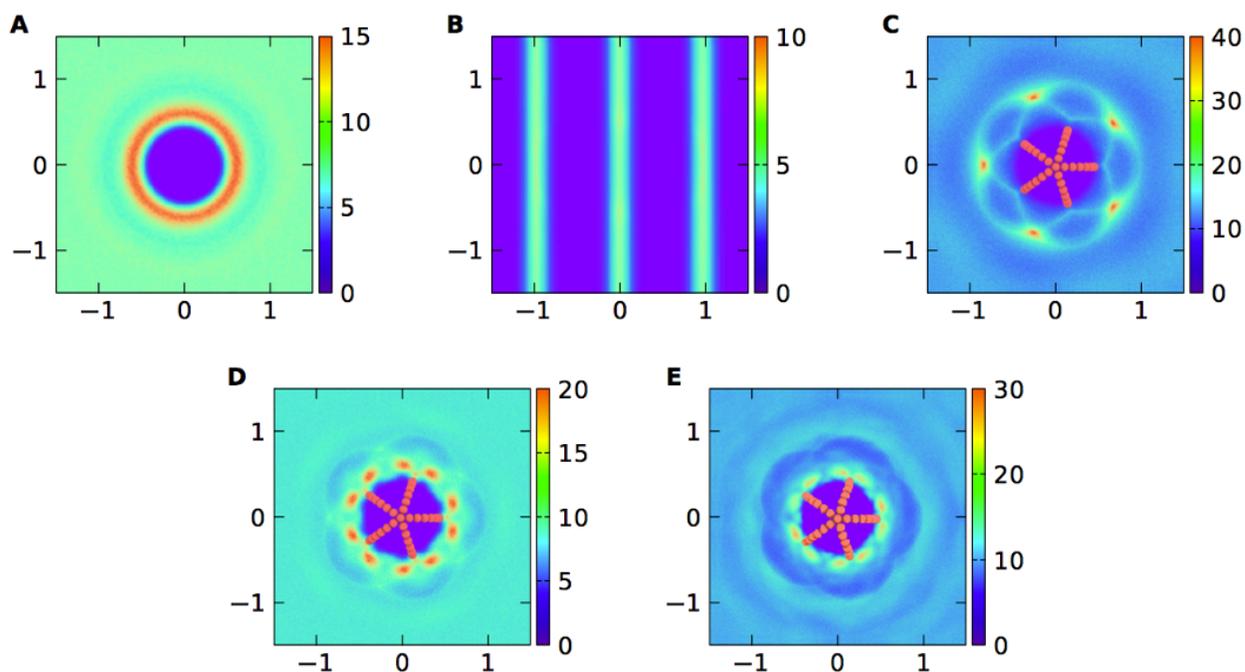


Figura 5.6: Modelo I. Mapas de color de la molécula con simetría 5. **(A y B)** Funciones de correlación en la fase esméctica $g(x^*, y^*, 0)$ y $g(0, y^*, z^*)$. **(C)** Funciones de correlación local $g_{\text{loc}}(x^*, y^*, 0)$ en el plano molecular xy para la fase isotrópica con $\rho^* = 1.57$. **(D)** La misma función que en (C), pero para la fase esméctica con $\rho^* = 2.25$. **(E)** Estado de arresto dinámico $\rho^* = 3.33$. Se añade la proyección de la molécula en el plano xy por claridad. El número de moléculas es $N = 2048$ para todos los casos.

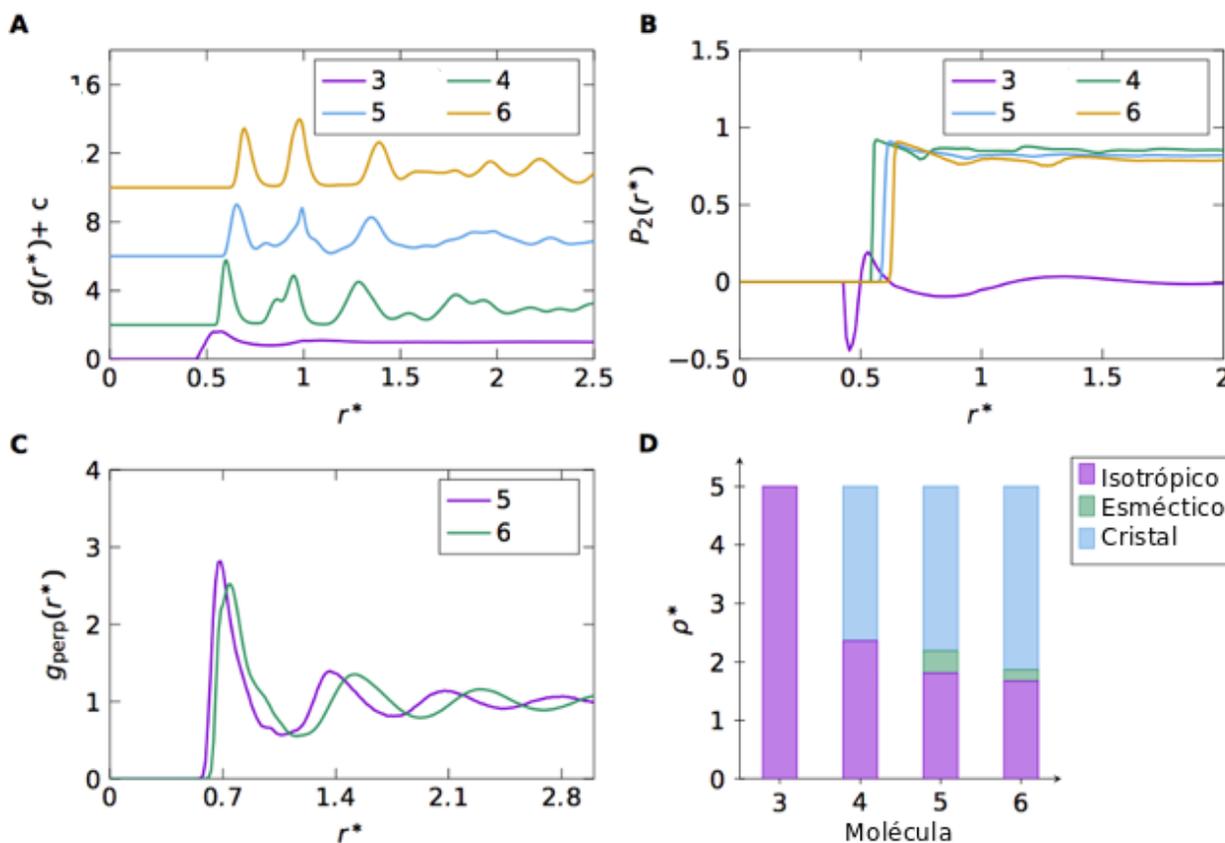


Figura 5.7: Modelo II. **(A)** Función de distribución radial para todas las moléculas en este modelo. Para la molécula 3 se observa en la $g(r^*)$ un comportamiento isotrópico, mientras que las demás tienen una estructura posicional. $3 \rho^* = 3.82$, $4 \rho^* = 2.74$, $5 \rho^* = 2.35$ y $6 \rho^* = 2.06$. $N = 4096$. **(B)** Función de distribución orientacional $P_2(r^*)$ con las mismas densidades que en (A). **(C)** Función de distribución posicional perpendicular al director esméctico para las moléculas 5 ($\rho^* = 1.98$) y 6 ($\rho^* = 1.70$) en la fase esméctica A. **(D)** Diagrama de fases de este modelo.

el cuerpo. Para el caso de la molécula 5, este tiene una estructura centrada en las caras con una simetría de orden 2, lo que se interpreta como un cristal ortorrómbico centrado en las caras. Se añade también la estructura local de las moléculas del Modelo II.

La molécula de orden 4 tiene una configuración en los planos similar a la encontrada experimentalmente en nano cruces confinadas en 2D[75] y en simulaciones computacionales de cruces no convexas en 2D [53], las cuales tienen quiralidad en el plano. Si revisamos la columna izquierda de la Fig. 5.8, para el caso de la molécula 4, parece ser que presenta la misma quiralidad que en los casos descritos en las referencias anteriores, sin embargo, esta quiralidad solo existen en 2D, mientras que en nuestro sistema al ser en 3D, esta quiralidad no se conserva por existir la rotación a través de la dimensión extra que tiene nuestro sistema. La molécula 6 exhibe un empaquetamiento similar al encontrado en nanopartículas con brazos [44]. La molécula 5 exhibe un empaquetamiento muy cercano al hexagonal encontrado en [53]. El diagrama de fases se muestra en la figura 5.7D. En la Fig. 5.11 se muestra la configuración local de las moléculas.

5.4.3. Modelo III

Todas las moléculas de este modelo presentan una transición isotropa-esméctica, mientras que las moléculas 4, 5 y 6 tienen una transición a una fase esméctica A, la molécula 3 tiene una fase esméctica B triática. En la Fig. 5.9A se muestran los centros de masa de las figuras junto con los enlaces a primeros vecinos para mostrar esa estructura hexagonal. En las figuras 5.9B y 5.9C las funciones de correlación $g(x^*, y^*, 0)$ y $g(x^*, 0, z^*)$ muestran una estructura esméctica. En la Fig. 5.9D la función de enlace orientacional de orden 6 (6-Fold) en el plano muestra un comportamiento similar al de un esméctico B[55]. La fase también muestra un orden orientacional molecular de orden 6 (6-fold) con decaimiento de cuasi-largo alcance, mientras que la función de correlación orientacional de orden 3 (3-fold) tiene una correlación negativa para $r^* < D$ indicando una configuración local antiparalela en el plano para los primeros vecinos. Este tipo de ordenamiento ha sido encontrado experimentalmente en sistemas de nano triángulos confinados a 2D[76]. Ellos llamaron a este tipo de fase, cristal líquido triático. De esta forma, las simulaciones de este proyecto exhiben la existencia de este tipo de ordenamiento para fases esmécticas. Por lo anterior es que se decide llamar a esta fase, un cristal líquido esméctico B triático. Para las demás moléculas, éstas se transforman a una fase esméctica A si se aumenta la densidad desde una fase isotropa. Al incrementar la densidad desde la fase esméctica, estas moléculas sufren una cristalización. El diagrama de fases se muestra en la figura 5.9E y la estructura local en cada fase, se muestra en la figura Fig. 5.12. Las estructuras cristalinas en los Modelos II y III tienen muchas semejanzas para cada molécula. Esto se puede ver en las figuras 5.13) y 5.12.

5.5. Conclusiones

- Los modelos moleculares estudiados en este proyecto no presentan fase nemática intermedia entre la transición isotropa y esméctica. Se observó en las simulaciones que

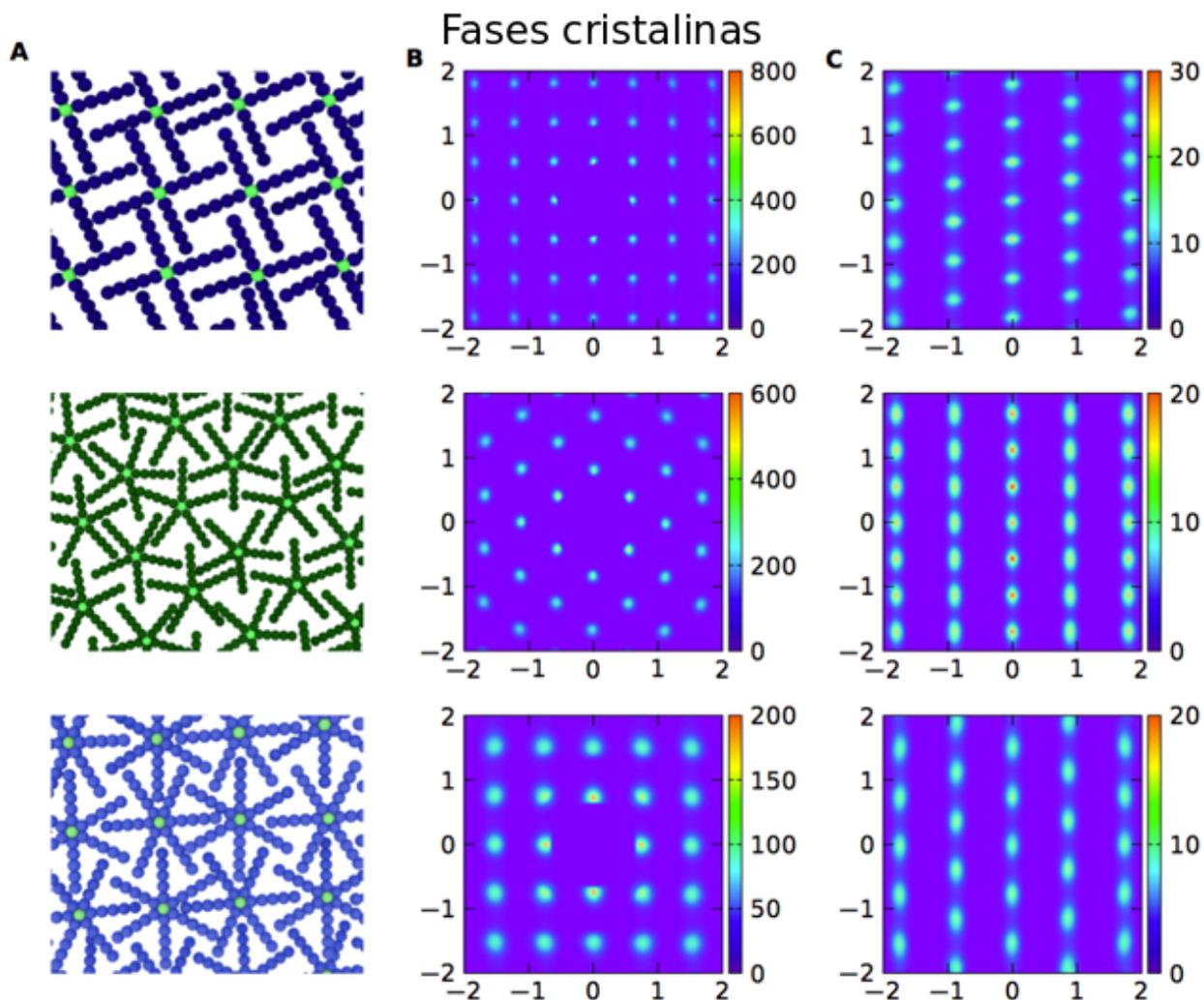


Figura 5.8: Modelo II, moléculas con simetría de orden 4, 5 y 6 en su fase cristalina. (A) Solo se muestran las esferas de la estructura interna de las jaulas para mayor claridad de su ordenamiento. (B y C) $g(x^*, y^*, 0)$ y $g(x^*, 0, z^*)$ donde se ven las simetrías de las fases cristalinas. Las densidades son las mismas que en Fig. 5.7A, pero $N = 4096$.

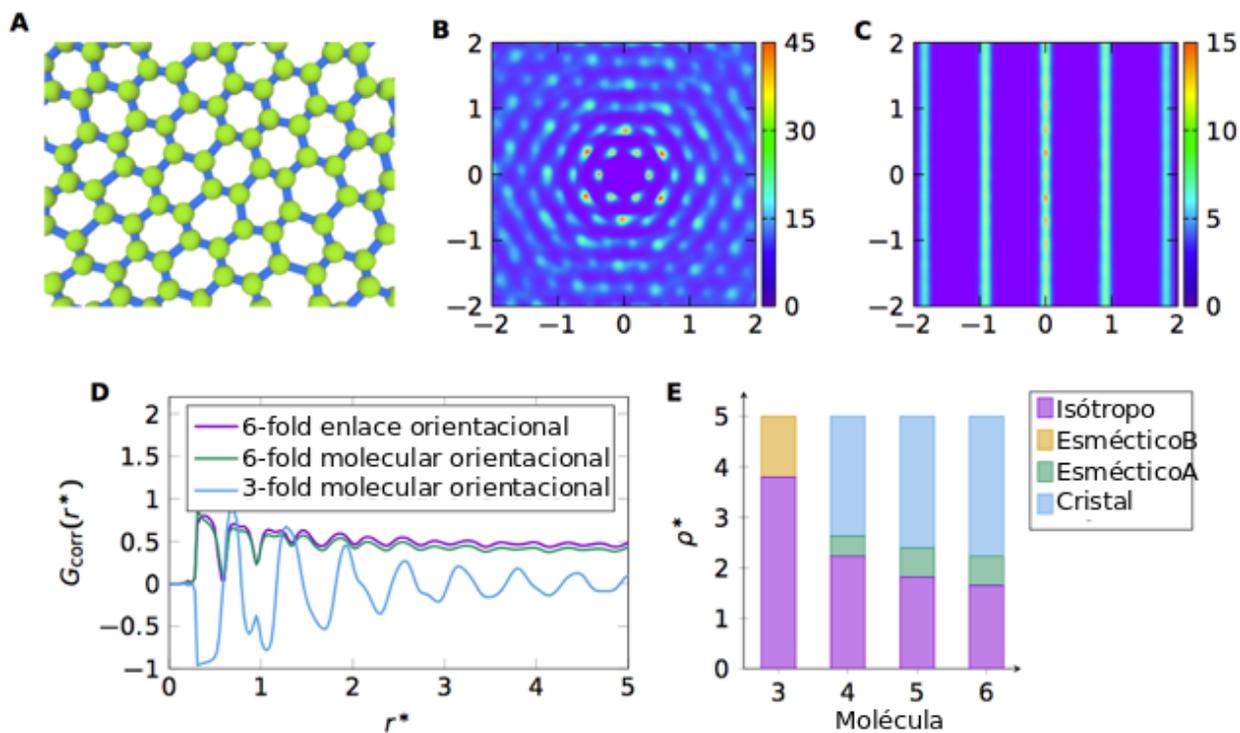


Figura 5.9: Modelo III, molécula 3. (A) Centros de masa de las moléculas en los planos esmécticos. Se añadieron líneas en los enlaces de primeros vecinos para mostrar la estructura hexagonal. (B) Función $g(x^*, y^*, 0)$ donde se muestra la simetría hexagonal de la fase. (C) Función $g(x^*, 0, z^*)$ donde se muestra que la correlación posicional entre capas es de corto alcance. (D) Función de distribución orientacional de los planos esmécticos. (E) Diagram de fases del Modelo III.

debido a la interpenetración de las moléculas, cuando el sistema llega a la densidad donde empieza a ocurrir alineamiento entre vecinos, se produce al mismo tiempo un ordenamiento posicional en una dimensión, el entremezclado de las jaulas hace que el movimiento paralelo al eje molecular esté limitado, lo que induce la formación de capas esmécticas.

- Todas las moléculas del modelo I forman una fase esméctica A, pero resultan difíciles de cristalizar al aumentar la presión y se quedan en diferentes estados de arresto dinámico. Esto ocurre debido a que si bien la interpenetrabilidad de las jaulas induce ordenamiento posicional, ésta no induce un ordenamiento orientacional de los brazos de las moléculas lo suficientemente fuerte para inducir orden orientacional dentro de las capas y por tanto que haya cristalización. Para los otros dos modelos, sí está presente la cristalización porque la interpenetrabilidad ha sido limitada y esto favorece el ordenamiento orientacional dentro de las capas.
- En la molécula 3 del modelo II, no hay presencia de alguna fase ordenada debido a que la máxima interpenetración en este sistema ocurre cuando los vectores de orientación molecular no son paralelos, esto es, el valor de la función de correlación orientacional P_2 es negativo para los primeros vecinos. La consecuencia de este alineamiento local es que no haya un ordenamiento en capas como ocurre en los demás casos, lo que provoca que no haya ordenamiento posicional de largo alcance y la fase se mantenga isotrópica durante todo el rango de presión estudiado.

5.6. Conclusiones generales

Ambos proyectos versan sobre la influencia que tiene la no convexidad molecular en la formación de fases de cristal líquido, tanto en sistemas bidimensionales (Proyecto 1) como tridimensionales (Proyecto 2). Los resultados obtenidos muestran que la no convexidad tiene un peso importante en la formación de esas fases, ya que induce una orientación y posición más o menos definida para los primeros vecinos de cada molécula, es decir, la no convexidad define una configuración local óptima que da como resultado una fase de cristal líquido. Consideramos que futuros estudios en la no convexidad molecular servirán para comprender y diseñar materiales con las características deseadas, siguiendo la ruta que plantea la llamada ingeniería molecular.

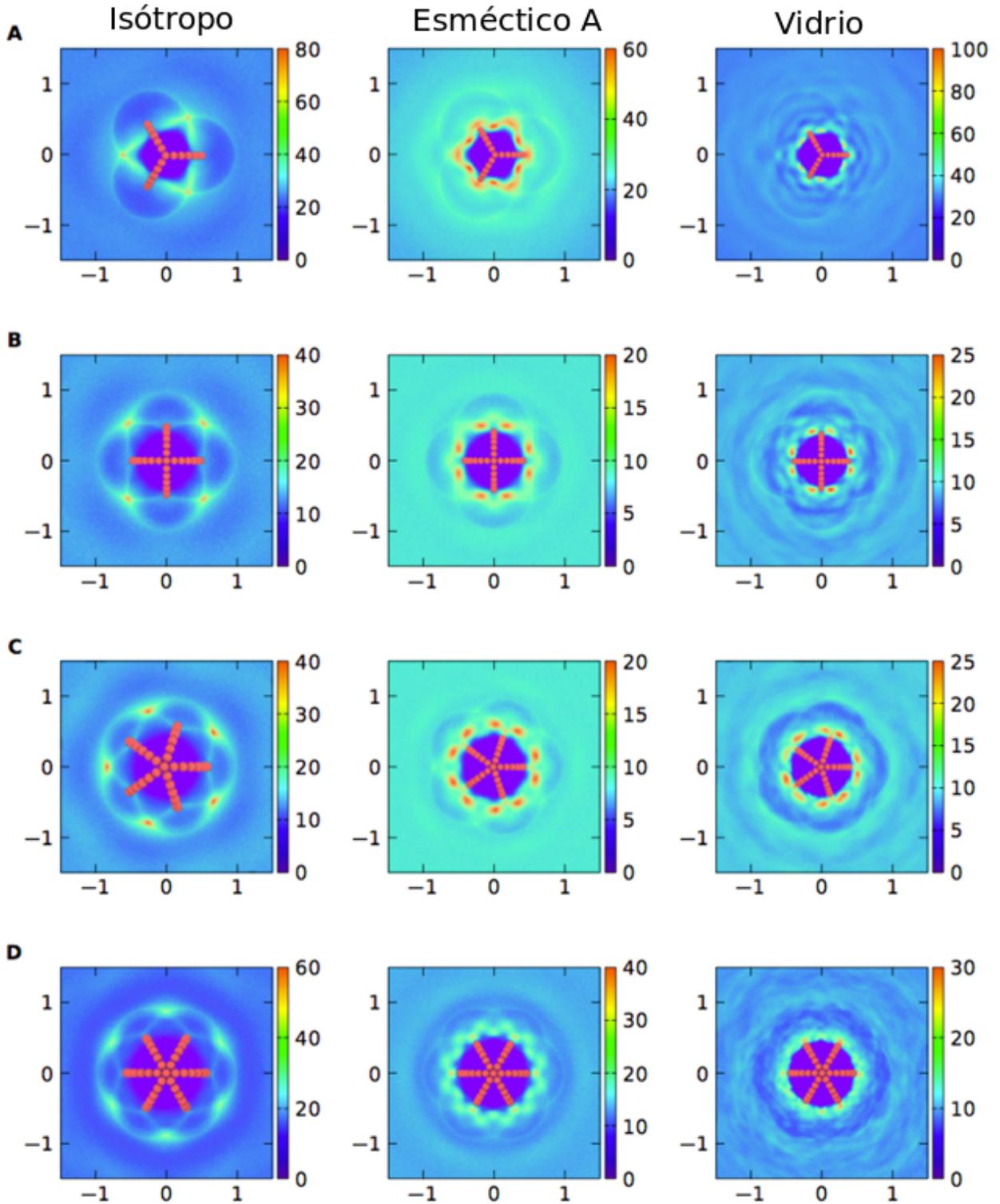


Figura 5.10: Modelo I. La estructura local se muestra para cada fase y cada molécula. (A) 3-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 2.89$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 4.13$, $\rho_{\text{glass}}^* = 4.88$. (B) 4-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.89$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 2.96$, $\rho_{\text{glass}}^* = 3.52$. (C) 5-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.57$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 2.25$, $\rho_{\text{glass}}^* = 3.33$. (D) 6-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.50$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 2.01$, $\rho_{\text{glass}}^* = 2.76$. $N = 2048$.

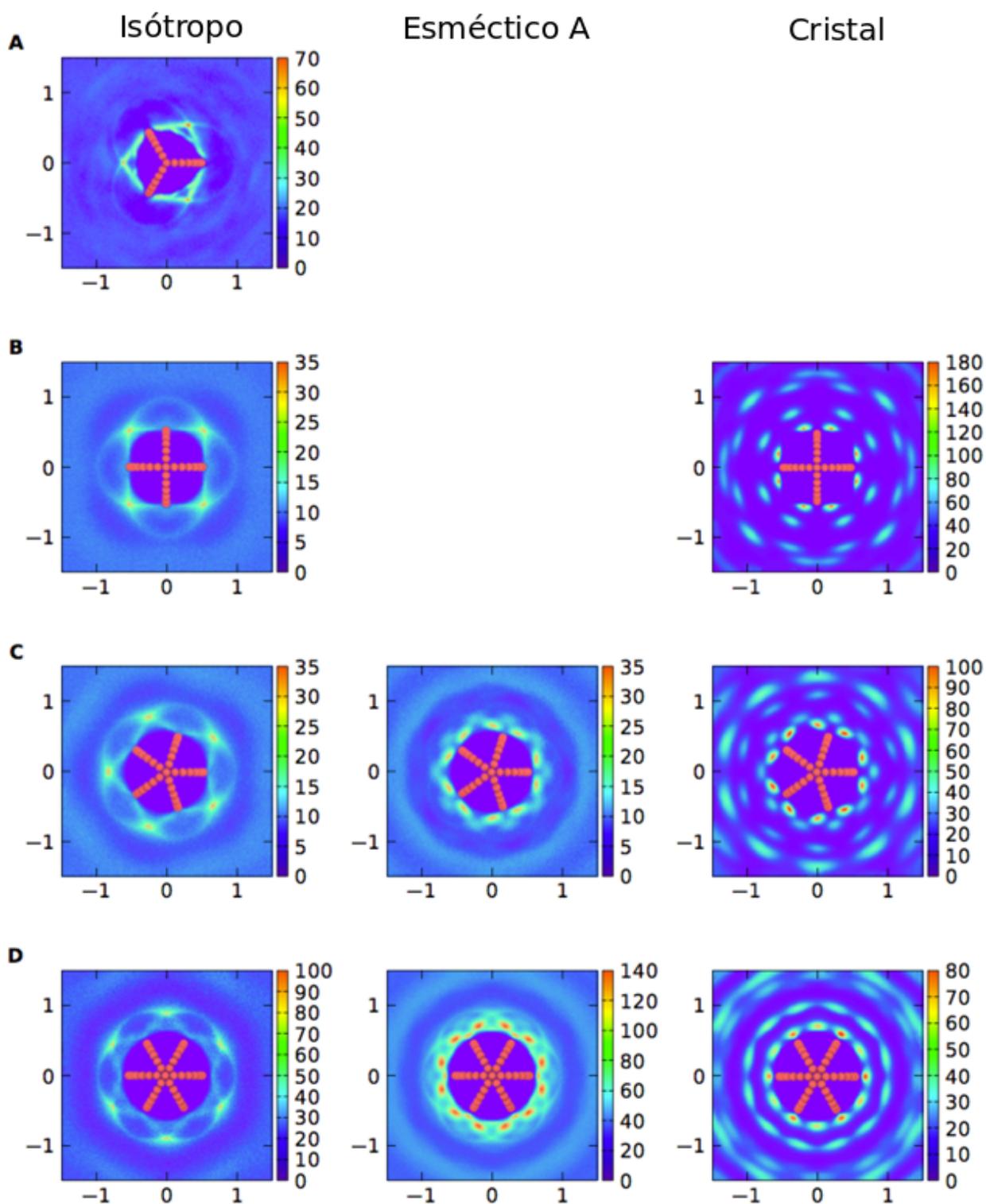


Figura 5.11: Modelo II. Estructura local de las fases para cada molécula. (A) 3-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 3.82$. (B) 4-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 2.02$, $\rho_{\text{crys}}^* = 2.74$. (C) 5-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.47$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 1.98$, $\rho_{\text{crys}}^* = 2.35$. (D) 6-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.40$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 1.70$, $\rho_{\text{glass}}^* = 2.06$. $N = 1024$.

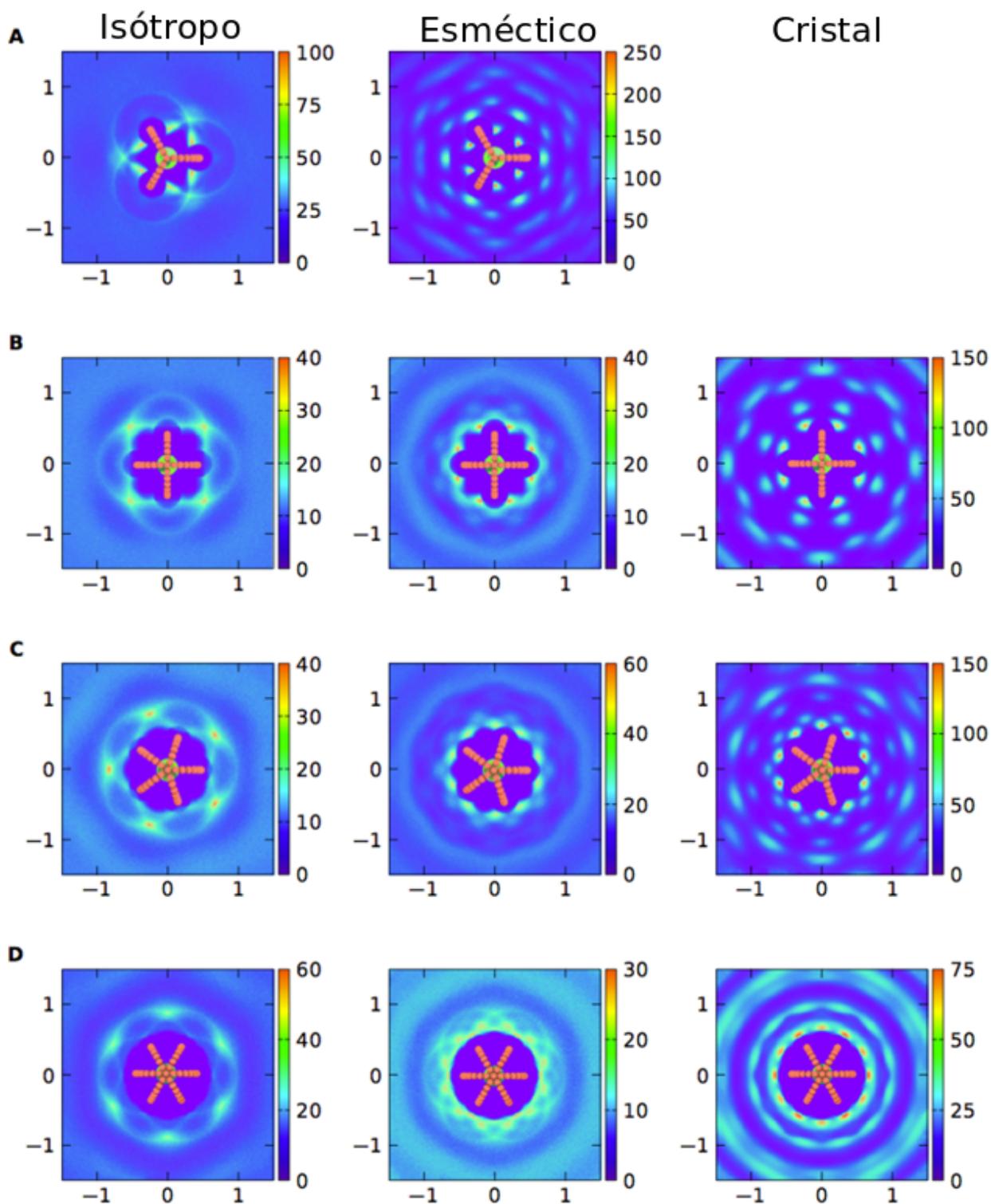


Figura 5.12: Modelo III. Se muestra la estructura local. (A) 3-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 3.33$, $\rho_{\text{SmB}}^* = 4.31$. (B) 4-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 2.06$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 2.45$, $\rho_{\text{crys}}^* = 2.94$. (C) 5-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.67$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 2.06$, $\rho_{\text{crys}}^* = 2.55$. (D) 6-fold: $\rho_{\text{iso}}^* = 1.37$, $\rho_{\text{SmA}}^* = 1.76$, $\rho_{\text{crys}}^* = 2.15$. $N = 1024$.

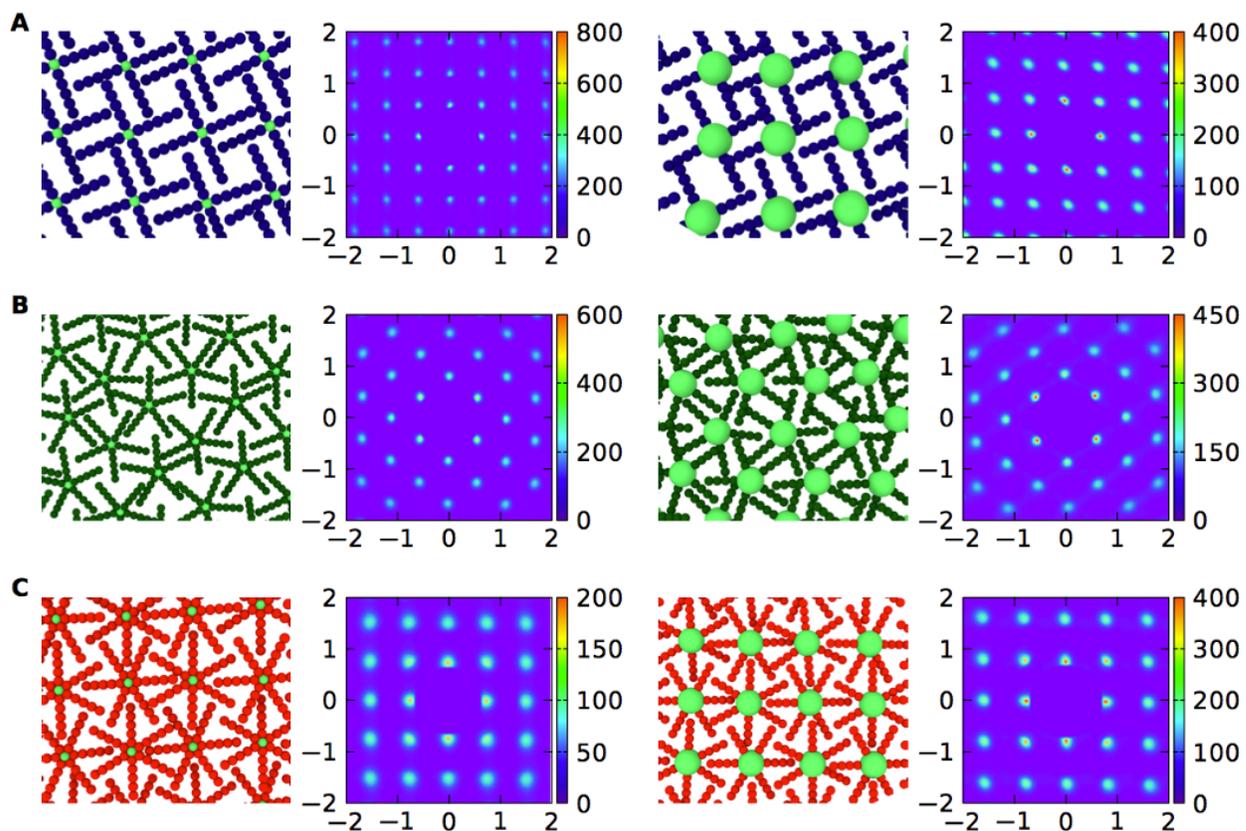


Figura 5.13: Comparación de las fases cristalinas en los modelos II y III. Funciones de correlación $g(x^*, y^*, 0)$ en los planos de los primeros vecinos donde vemos las similitudes. Moleculas (A) 4, (B) 5 y (C) 6. Modelo II $N = 4096$ y modelo III $N = 1024$.

Bibliografía

- [1] Joshua A. Anderson, Chris D. Lorenz, and A. Travasset. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units. *Journal of Computational Physics*, 227(10):5342 – 5359, 2008.
- [2] Julio C. Armas-Pérez and Jacqueline Quintana-H. Numerical evidence for nematic and smectic behavior of two-dimensional hard models. *Phys. Rev. E*, 83:051709, May 2011.
- [3] Carlos Avendaño, George Jackson, Erich A. Müller, and Fernando A. Escobedo. Assembly of porous smectic structures formed from interlocking high-symmetry planar nanorings. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(35):9699–9703, 2016.
- [4] Carlos Avendaño and Erich A. Müller. Liquid crystalline and antinematic behavior of shape-persistent macrocycles from molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. E*, 80:061702, Dec 2009.
- [5] Carlos Avendano and Erich A. Muller. Liquid crystalline behavior of a coarse-grained model of shape-persistent macrocycles with flexible attractive chains. *Soft Matter*, 7:1694–1701, 2011.
- [6] Martin A. Bates and Daan Frenkel. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 112(22):10034–10041, 2000.
- [7] K Binder. Phase transitions in reduced geometry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43(1):33–59, 1992.
- [8] Lev M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Materials. Springer Netherlands, 2011.
- [9] Alexandre Burgun, Peter Valente, Jack D. Evans, David M. Huang, Christopher J. Sumbly, and Christian J. Doonan. Endohedrally functionalised porous organic cages. *Chem. Commun.*, 52:8850–8853, 2016.
- [10] E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski. Molecular aspect ratio and anchoring strength effects in a confined Gay–Berne liquid crystal. *Mol. Phys.*, 112(8):1149–1159, 2014.

-
- [11] Rebecca J. Carlton, Jacob T. Hunter, Daniel S. Miller, Reza Abbasi, Peter C. Mushenheim, Lie Na Tan, and Nicholas L. Abbott. Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 1(1):29–51, 2013. PMID: 24795857.
- [12] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [13] M. A. Cohen Stuart. Supramolecular perspectives in colloid science. *Colloid and Polymer Science*, 286(8):855–864, Aug 2008.
- [14] Pierre Gilles de Gennes. *The Physics of Liquid Crystals*. Monographs in Physics. Oxford University Press, 1974.
- [15] Ingo Dierking. Chiral liquid crystals: Structures, phases, effects. *Symmetry*, 6(2):444–472, 2014.
- [16] Aleksandar Donev, Joshua Burton, Frank H. Stillinger, and Salvatore Torquato. Tetratic order in the phase behavior of a hard-rectangle system. *Phys. Rev. B*, 73:054109, Feb 2006.
- [17] Michael Engel, Pablo F. Damasceno, Carolyn L. Phillips, and Sharon C. Glotzer. Computational self-assembly of a one-component icosahedral quasicrystal. *Nature Materials*, 14(1):109–116, 2015.
- [18] Sergey Ermakov, Alexandr Beletskii, Oleg Eismont, and Vladimir Nikolaev. *Liquid Crystals in Biotribology. Synovial Joint Treatment*. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Springer International Publishing, 2016.
- [19] Jack D. Evans, David M. Huang, Maciej Haranczyk, Aaron W. Thornton, Christopher J. Sumby, and Christian J. Doonan. Computational identification of organic porous molecular crystals. *CrystEngComm*, 18:4133–4141, 2016.
- [20] Jack D. Evans, David M. Huang, Matthew R. Hill, Christopher J. Sumby, David S. Sholl, Aaron W. Thornton, and Christian J. Doonan. Molecular design of amorphous porous organic cages for enhanced gas storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14):7746–7754, 2015.
- [21] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: for Algorithms to Applications*. Academic Press, 1996.
- [22] A. J. Gallant, J. K. H. Hui, F. E. Zahariev, Y. A. Wang, and M. J. MacLachlan. Synthesis, structure, and computational studies of soluble conjugated multidentate macrocycles. *J. Org. Chem.*, 70(20):7936–7946, 2005.
- [23] Nicola Giri, Mario G. Del Pópolo, Gavin Melaugh, Rebecca L. Greenaway, Klaus Rätzke, Tönjes Koschine, Laure Pison, Margarida F. Costa Gomes, Andrew I. Cooper, and Stuart L. James. Liquids with permanent porosity. *Nature*, 527:216, 2015.

-
- [24] Jens Glaser, Trung Dac Nguyen, Joshua A. Anderson, Pak Lui, Filippo Spiga, Jaime A. Millan, David C. Morse, and Sharon C. Glotzer. Strong scaling of general-purpose molecular dynamics simulations on {GPUs}. *Computer Physics Communications*, 192:97–107, 2015.
- [25] Tom Hasell and Andrew I. Cooper. Porous organic cages: soluble, modular and molecular pores. *Nature Reviews Materials*, 1:16053, 2016.
- [26] S. Höger, J. Weber, A. Leppert, and V. Enkelmann. Shape-persistent macrocycle with intraannular alkyl groups: some structural limits of discotic liquid crystals with an inverted structure. *Beilstein J. Org. Chem.*, 4(1):1–8, 2008.
- [27] Pramiti Hui and Rajadurai Chandrasekar. Light propagation in high-spin organic microtubes self-assembled from shape persistent macrocycles carrying oxo-verdazyl biradicals. *Advanced Materials*, 25(21):2963–2967, 2013.
- [28] Sigurd Höger. Shape-persistent macrocycles: From molecules to materials. *Chemistry – A European Journal*, 10(6):1320–1329, 2004.
- [29] Henrik Jeldtoft Jensen. The kosterlitz-thouless transition. Department of Mathematics Imperial College.
- [30] Shan Jiang, Kim E. Jelfs, Daniel Holden, Tom Hasell, Samantha Y. Chong, Maciej Haranczyk, Abbie Trewin, and Andrew I. Cooper. Molecular dynamics simulations of gas selectivity in amorphous porous molecular solids. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47):17818–17830, 2013. PMID: 24156758.
- [31] A. Jákli. Liquid crystals of the twenty-first century – nematic phase of bent-core molecules. *Liquid Crystals Reviews*, 1(1):65–82, 2013.
- [32] A. Jákli. Liquid crystals of the twenty-first century – nematic phase of bent-core molecules. *Liquid Crystals Reviews*, 1(1):65–82, 2013.
- [33] L. P. Kadanoff. More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories. *Journal of Statistical Physics*, 137:777–797, December 2009.
- [34] Leo P Kadanoff. Phases of matter and phase transitions; from mean field theory to critical phenomena. *J. Phys.: Cond. Matt*, 12:1496, 2009.
- [35] Heinz Kitzerow and Christian Bahr, editors. *Chirality in Liquid Crystals*, chapter Introduction, pages 1–27. Partially Ordered Systems. Springer-Verlag New York, 1st edition, 2001.
- [36] Heinz Kitzerow and Christian Bahr, editors. *Chirality in Liquid Crystals*, chapter Columnar Liquid Crystals, pages 355–374. Partially Ordered Systems. Springer-Verlag New York, 1st edition, 2001.

-
- [37] Xian Kong and Jianwen Jiang. Amorphous porous organic cage membranes for water desalination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(3):1732–1740, 2018.
- [38] Matthias Lehmann, Shin-Woong Kang, Christiane Kohn, Sonke Haseloh, Ute Kolb, Dieter Schollmeyer, QingBing Wang, and Satyendra Kumar. Shape-persistent v-shaped mesogens-formation of nematic phases with biaxial order. *J. Mater. Chem.*, 16:4326–4334, 2006.
- [39] B. J. Lemaire, P. Davidson, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov, D. Stoenescu, and J. P. Jolivet. Physical properties of aqueous suspensions of goethite (α -FeOOH) nanorods. *The European Physical Journal E*, 13(3):309–319, 2004.
- [40] Robert J. Low. Measuring order and biaxiality. *Eur. J. Phys.*, 23:111–117, 2002.
- [41] Geoffrey R. Luckhurst. *Biaxial Nematic Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [42] S. Mahlstedt, D. Janietz, C. Schmidt, A. Stracke, and J. H. Wendorff. Novel donor-acceptor triple mesogens incorporating disc-like and rod-like molecular sub-units. *Liquid Crystals*, 26(9):1359–1369, 1999.
- [43] Glenn J. Martyna, Douglas J. Tobias, and Michael L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [44] K. Miszta, J. de Graaf, G. Bertoni, D. Dorfs, R. Brescia, S. Marras, L. Ceseracciu, R. Cingolani, R. van Roij, M. Dijkstra, and L. Manna. Hierarchical self-assembly of suspended branched colloidal nanocrystals into superlattice structures. *Nat. Mater.*, 10:872, 2011.
- [45] L. Morales-Anda and H. H. Wensink. Helical buckling in columnar assemblies of soft discotic mesogens. *Phys. Rev. E*, 91:052502, May 2015.
- [46] David R. Nelson and Robert A. Pelcovits. Momentum-shell recursion relations, anisotropic spins, and liquid crystals in $2 + \epsilon$ dimensions. *Phys. Rev. B*, 16:2191–2199, Sep 1977.
- [47] Trung Dac Nguyen, Carolyn L. Phillips, Joshua A. Anderson, and Sharon C. Glotzer. Rigid body constraints realized in massively-parallel molecular dynamics on graphics processing units. *Computer Physics Communications*, 182(11):2307 – 2313, 2011.
- [48] Carlos Avenda no and Fernando A. Escobedo. Packing, entropic patchiness, and self-assembly of non-convex colloidal particles: A simulation perspective. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 30:62 – 69, 2017.
- [49] Nobelprize.org. Liquid crystals. nobel media ab 2014. web. 24 feb 2017. [http : //www.nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/](http://www.nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/).

-
- [50] Hale Ocak, Marco Poppe, Belkız Bilgin-Eran, Gurkan Karanlık, Marko Prehm, and Carsten Tschierske. Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes. *Soft Matter*, 12:7405–7422, 2016.
- [51] Christian Ohm, Niko Haberkorn, Patrick Theato, and Rudolf Zentel. Template-based fabrication of nanometer-scaled actuators from liquid-crystalline elastomers. *Small*, 7(2):194–198, 2011.
- [52] Erwan Paineau, Marie-Eve M. Krapf, Mohamed-Salah Amara, Natalia V. Matskova, Ivan Dozov, Stéphan Rouzière, Antoine Thill, Pascale Launois, and Patrick Davidson. A liquid-crystalline hexagonal columnar phase in highly-dilute suspensions of imogolite nanotubes. *Nature Communications*, 7(10271), 2016.
- [53] N. Pakalidou, D. L. Cheung, A. J. Masters, and C. Avendaño. Macroscopic chiral symmetry breaking in monolayers of achiral nonconvex platelets. *Soft Matter*, 13:8618–8624, 2017.
- [54] Jorge Peón, Jimena Saucedo-Zugazagoitia, Fabian Pucheta-Mendez, Raúl A. Perusquía, Godehard Sutmann, and Jacqueline Quintana-H. Two-dimensional chiral model for liquid crystals, bent hard needles: A monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 125(10):–, 2006.
- [55] P. S. Pershan. *Structure of Liquid Crystal Phases*. World Scientific, 1988.
- [56] E. B. Priestley, Peter J. Wojtowicz, and Ping Sheng, editors. *Introduction to liquid crystals*. Plenum Press, 2nd edition, 1979.
- [57] Julio Cesar Armas Pérez. Estudio del empaquetamiento bidimensional del modelo p-q por el método de monte carlo. Master’s thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [58] Riccardo Rosso. Excluded area computations for non-convex molecules. *Molecular Physics*, 106(21-23):2487–2506, 2008.
- [59] Seong Ho Ryu and Dong Ki Yoon. Liquid crystal phases in confined geometries. *Liquid Crystals*, 43(13-15):1951–1972, 2016.
- [60] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1452–1455, Sep 1986.
- [61] H. Tanaka. Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization. *Eur. Phys. J. E*, 35(10):113, 2012.

-
- [62] Raffaele Tavarone, Patrick Charbonneau, and Holger Stark. Phase ordering of zig-zag and bow-shaped hard needles in two dimensions. *The Journal of Chemical Physics*, 143(11), 2015.
- [63] Tomokazu Tozawa, James T. A. Jones, Shashikala I. Swamy, Shan Jiang, Dave J. Adams, Stephen Shakespeare, Rob Clowes, Darren Bradshaw, Tom Hasell, Samantha Y. Chong, Chiu Tang, Stephen Thompson, Julia Parker, Abbie Trewin, John Bacsá, Alexandra M. Z. Slawin, Alexander Steiner, and Andrew I. Cooper. Porous organic cages. *Nature Materials*, 8:973, 2009.
- [64] Derek A. Triplett and Kristen A. Fichthorn. Monte carlo simulation of two-dimensional hard rectangles: Confinement effects. *Phys. Rev. E*, 77:011707, Jan 2008.
- [65] Carsten Tschierske and Demetri J. Photinos. Biaxial nematic phases. *J. Mater. Chem.*, 20:4263–4294, 2010.
- [66] Mark E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, 2010.
- [67] A.G. Vanakaras and D.J. Photinos. The smectic phase of spherical-fan-shaped molecules. a computer simulation study. *Chemical Physics Letters*, 341(1):129 – 134, 2001.
- [68] Szabolcs Varga, Péter Gurin, Julio C. Armas-Pérez, and Jacqueline Quintana-H. Nematic and smectic ordering in a system of two-dimensional hard zigzag particles. *The Journal of Chemical Physics*, 131(18):–, 2009.
- [69] Joscha Vollmeyer, Ute Baumeister, and Sigurd Höger. The influence of intraannular templates on the liquid crystallinity of shape-persistent macrocycles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10:910–920, 2014.
- [70] J. D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [71] John D. Weeks, David Chandler, and Hans C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [72] C. N. Yang and T. D. Lee. Statistical theory of equations of state and phase transitions. i. theory of condensation. *Phys. Rev.*, 87:404–409, Aug 1952.
- [73] Kang Sub Yim, Gerald G. Fuller, Achim Datko, and Claus D. Eisenbach. Isotropic-nematic phase transitions of lyotropic, two-dimensional liquid crystalline polymer solutions. *Macromolecules*, 34(20):6972–6977, 2001.
- [74] Chao Yu, Yinghua Jin, and Wei Zhang. Shape-persistent arylene ethynylene organic hosts for fullerenes. *The Chemical Record*, 15(1):97–106, 2015.

- [75] K. Zhao and T. G. Mason. Self-organized chiral colloidal crystals of Brownian square crosses. *J. Phys. Condens. Matter*, 26(15):152101, 2014.
- [76] Kun Zhao, Robijn Bruinsma, and Thomas G. Mason. Local chiral symmetry breaking in triatic liquid crystals. *Nat. Commun.*, 3:801, 2012.