



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

## **Partículas Inmersas En Cristales Líquidos**

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

PRESENTA:  
M. en C. Denisse Reyes Arango

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa  
Instituto de Química, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castañares  
UAM Iztapalapa

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis  
Facultad de Ciencias, UNAM

Ciudad Universitaria, CDMX. Marzo 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*Dedicado a  
mi familia*

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Química y al Posgrado en Ciencia de Ingeniería de Materiales por el apoyo recibido durante mis estudios de Doctorado. Así como el apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), beca 443972, y el Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP).

A CONACYT por el proyecto "Efecto de la quiralidad, polaridad y anisotropía en el auto-ensamblaje molecular en dos dimensiones" (No. 285502). A los recursos de supercómputo MIZTLI de DGTIC UNAM y a FENOMECC por patrocinar eventos académicos que contribuyeron a la realización de tu proyecto.

A mi tutora, Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, gracias por todo su apoyo, motivación y paciencia. A los investigadores, Dr. Julio Armas y Dr. Humberto Híjar, por compartir sus conocimientos conmigo.

## Abstract

Los defectos generados en cristales líquidos (CL) pueden modificar las propiedades macroscópicas del mismo y con ello se pueden desarrollar novedosas aplicaciones. Por ejemplo, el diseño de sensores CL, autoensamblado de partículas y dispositivos electro-ópticos rápidos. Como ya se ha estudiado, la formación de estos defectos topológicos puede ser inducida por la interacción entre el CL y una superficie.

El presente trabajo es un estudio, mediante simulaciones, de sistemas de cristal líquido y los defectos que se pueden generar en ellos. Existen diferentes tipos de modelado, dependiendo de la escala del sistema y de las propiedades que se quieran analizar. Para el presente trabajo se utilizarán dos tipos diferentes de métodos de simulación. El primero de ellos, "*Multi-particle collision dynamics*" MPCD es un método estocástico a escalas mesoscópicas. El segundo método está basado en "*Modelo Continuo*", a diferencia del anterior este tipo de simulaciones permite alcanzar escalas macroscópicas.

MPCD es un novedoso método basado en partículas que incorpora efectos de flujo, el cual se ha utilizado para simular líquidos isotrópicos y líquidos nemáticos. En el presente, se ha realizado una implementación del método para el estudio de nanocoloides en solventes nemáticos. Se analizaron los sistemas coloidales nemáticos típicos como: defectos alrededor de una partícula coloidal esférica y la dependencia de la intensidad de anclaje en su superficie, y defectos generados por la interacción de dos coloides esféricos. Una ventaja importante de este método es el estudio de defectos topológicos usando técnicas dinámicas. Los resultados obtenidos concuerdan en gran medida con otros métodos de simulación, como son: dinámica molecular y modelo continuo; además de resultados experimentales.

Posteriormente, bajo simulaciones de modelo continuo se estudio un sistema con partículas huésped de tamaño coloidal y con geometría cilíndrica. Los coloides están decorados de manera tal que las moléculas del nemático cerca de su superficie se alinean tangencialmente y con un ángulo definido respecto al eje principal de la partícula. Este tipo de simulaciones consisten en minimizar el funcional de energía de Ginzburg-Landau, que depende de un parámetro de orden tensorial.

Usualmente se utiliza un esquema de Diferencias Finitas (FD) en una distribución Cúbica Simple (SC) para dicha minimización. En este trabajo, se plantea utilizar un mallado Cúbico Centrado en las Caras (FCC) para el esquema FD. Este nuevo mallado permitirá una mejor aproximación de las superficies, debido a la distribución de los puntos. Como consecuencia, se espera una mejor estimación de las derivadas.

# Contents

<b>1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>I</b>	<b>Marco teórico y antecedentes</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Conceptos básicos</b>	<b>5</b>
3.1	Parámetro de orden nemático . . . . .	5
3.2	Funcional de energía libre . . . . .	7
3.3	Defectos topológicos . . . . .	11
3.3.1	Fases Azules . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Dispersiones coloidales de cristales líquidos</b>	<b>15</b>
4.1	Partícula esférica en un medio de cristal líquido . . . . .	15
4.2	Dos o más partículas esféricas . . . . .	16
4.3	Partículas elongadas en un medio de cristal líquido . . . . .	18
<b>5</b>	<b>Modelado numérico</b>	<b>22</b>
5.1	MPCD-MD híbrido para coloides nemáticos . . . . .	23
5.1.1	Algoritmo . . . . .	24
5.1.2	Unidades de la simulación . . . . .	28
5.2	Modelo Continuo. Minimización de la energía libre . . . . .	29
5.2.1	Energía Libre de Landau - de Gennes. . . . .	30
5.2.2	Energía Libre Elástica . . . . .	33
5.2.3	Condiciones de frontera . . . . .	34
<b>II</b>	<b>Diferencias finitas para una malla tipo FCC</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Cálculo de las primeras y segundas derivadas</b>	<b>37</b>
6.1	Dos dimensiones . . . . .	38
6.2	Tres dimensiones . . . . .	39
<b>7</b>	<b>Sistemas de Cristales Líquidos</b>	<b>42</b>
7.1	Fases azules . . . . .	42
7.2	Celda híbrida . . . . .	46
<b>III</b>	<b>Nanocoloides esféricos inmersos en cristales líquidos. Simulaciones MPCD</b>	<b>49</b>
<b>8</b>	<b>Defectos producidos por una partícula coloidal</b>	<b>49</b>
8.1	Anclaje fuerte . . . . .	49
8.2	Anclaje débil . . . . .	52
<b>9</b>	<b>Defectos producidos por dos partículas</b>	<b>55</b>

<b>IV</b>	<b>Nanotubos inmersos en cristales líquidos. Simulaciones en el continuo.</b>	<b>59</b>
10	Un cilindro inmerso	59
11	Dos cilindros inmersos	62
<b>V</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>68</b>
A	Diferencias finitas	71
	References	73

# 1 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar los defectos generados al sumergir partículas de tamaño coloidal en un medio nemático. Los defectos formados dependerán de diversos factores, entre ellos, el tamaño, la forma y el tipo de anclaje en la superficie de las mismas. Esto se llevará a cabo utilizando dos métodos diferentes de simulación, MPCD (de naturaleza coarse-grained) y modelo continuo (teoría de campo medio).

Los objetivos a desarrollar durante la realización de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Realizar una implementación con el método MPCD para el estudio de nanocoloides en solventes nemáticos. Concretamente, para sistemas con una y dos partículas, los cuales están ampliamente reportados en la bibliografía y fungirán como comparación para evaluar este nuevo algoritmo.
- Estudiar los defectos que surgen al agregar partículas con forma cilíndrica a un medio nemático. El anclaje propuesto genera una propiedad de quiralidad en los cilindros. Se analizarán sistemas con una y dos partículas dispersas. Las simulaciones en esta parte están basadas en modelo continuo.
- Con el fin de hacer una mejor aproximación de las superficies curvas y un mejor cálculo de las derivadas. Se propone utilizar un mallado tipo cúbico centrado en las caras (FCC), en lugar del cúbico simple (SC), para la aproximación con diferencias finitas.

## 2 Introducción

En el año de 1988, el botánico austriaco Friedrich Reinitzer, encontró que ciertos compuestos orgánicos derivados del colesterol presentaban “dos puntos de fusión”. Este fue el descubrimiento de los cristales líquidos. Fue en 1889 cuando el cristalógrafo Otto Lehmann encontró que esta fase presentaba comportamientos entre un sólido y un líquido. Es por ello que le dio el nombre de *cristal líquido* [1].

Un cristal líquido (LC, por sus siglas en inglés), es un estado de la materia que tiene propiedades entre un líquido y un cristal. Es decir, puede fluir, formar gotas, etc., características de un líquido. Además presenta orientación de sus moléculas, anisotropía óptica y otras características típicas de un cristal. Los LCs pueden formar diferentes fases, entre ellas la fase nemática, la esméctica, la colestérica y las fases azules. La transición de fase a LC puede ser inducida por la temperatura (cristal líquido termotrópico) o por la concentración (cristal líquido liotrópico) [2, 3].

En la fase nemática las partículas no cuentan con un orden posicional, sin embargo, esta se caracteriza por tener un orden orientacional de largo alcance en una dirección. Suponiendo que las moléculas tiene forma tipo elipsoidal, los ejes largos moleculares se encuentran alineados en una dirección preferencial. Esta dirección preferencial está definida por un vector  $\hat{n}(\vec{r})$ , denominado *vector director nemático* y se considera de magnitud uno, Fig. 2.1. Debido a la simetría de las moléculas y la fase, las direcciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son indistinguibles. En el caso de moléculas polares, la proporción de dipolos apuntando hacia arriba es prácticamente la misma que de dipolos apuntando hacia abajo. Y en el caso de que se fuerce al sistema a que los dipolos se alineen en una sola dirección, se genera de manera natural una estructura tipo *splay* [4].

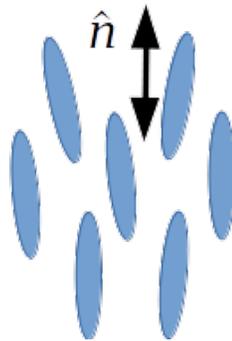


Figure 2.1: Cristal líquido en fase nemática. Partículas con forma elipsoidal orientadas en una dirección preferencial, (vector nemático  $\hat{n}$ ).

Esta fase puede estar formada por moléculas calamíticas (tipo cilindro o vara) o por moléculas discóticas. Algunos compuestos típicos que pueden formar fase nemática son: el 5CB (4-pentil-4-cianobifenilo) a temperaturas entre 24°C y 35°C, el PPA (p-azoxianisol) a temperaturas entre 116°C y 135°C y a temperatura ambiente el MBBA (N-(petoxibencilideno)-p-butilanilana) [1, 2].

La fase colestérica, también llamada fase nemática quiral, al igual que la fase nemática tiene un orden orientacional de largo alcance y un orden posicional de

corto alcance de los centros de masa. La diferencia con la fase nemática es una rotación del director a lo largo de un eje. En cualquier plano perpendicular a ese eje de rotación, las moléculas de CL se alinean a lo largo de una dirección preferencial en ese plano. La distancia medida a lo largo del eje de rotación en la cual el vector director da un giro completo de  $2\pi$  se denota *pitch*.

La fase esméctica, se distingue de la nemática por una estratificación. Las moléculas se ordenan en capas y exhiben tanto orden posicional (en dirección normal a las capas) como orden orientacional. Usualmente esta fase se encuentra a temperaturas más bajas que la nemática. Existen diferentes tipos de fases esmécticas [2, 5], dentro de las más comunes se encuentran: la fase esméctica A, en la cual las moléculas están alineadas en la dirección de estratificación de las capas. La fase esméctica C, en la cual las moléculas forman un ángulo distinto de  $90^\circ$  respecto de las capas. La fase esméctica B, en esta fase existe un orden hexagonal de corto alcance entre las moléculas de las capas.

Estas tres fases mencionadas han sido de las más estudiadas desde el descubrimiento de los cristales líquidos. Sin embargo, desde hace algunos años nuevas fases han llamado la atención de las personas en el medio. Una de estas es la denominada fase azul, BP. Las estructuras tipo BP se obtienen al enfriar un cristal líquido nemático quiral y en ellas se aprecia un alto grado de *twist* [6, 7]. Las fases azules se pueden dividir en tres categorías (BPI, BPII y BPIII) dependiendo de la quiralidad del cristal líquido. Las fases BPI y BPII están construidas a partir de cilindros de doble *twist*, los cuales están ordenados de manera perpendicular y empaquetados en celdas cúbicas. La fase BPIII tiene una estructura similar a la fase isotrópica.

Los defectos generados en medios de CL pueden modificar las propiedades macroscópicas del mismo y con ello se pueden desarrollar novedosas aplicaciones. Por ejemplo, el diseño de sensores LC [8], autoensamblado de partículas y dispositivos electro-ópticos rápidos. Como ya se ha estudiado, la formación de estos defectos topológicos puede ser inducida por la interacción entre el cristal líquido y una superficie.

Dentro de los sistemas que más se han estudiado se encuentra una partícula esférica inmersa en un cristal líquido. Por ejemplo, una dispersión coloidal de gotas de surfactante en cristal líquido genera defectos [9, 10]. La generación de defectos en el sistema aumenta la energía del mismo, por lo que para disminuirla las gotas tienen a ensamblarse, como se muestra en la Fig. 2.2.

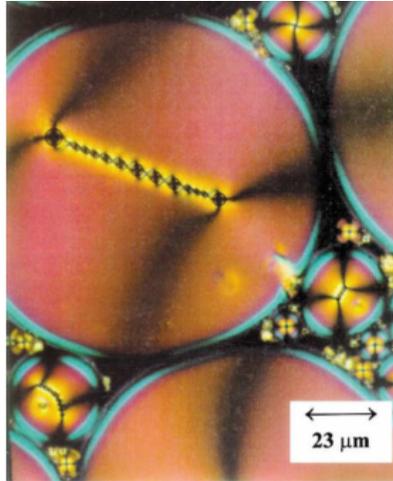


Figure 2.2: Dispersión coloidal de gotas de surfactante en un cristal líquido [9].

El estudio de cristales líquidos mediante modelado numérico puede llevarse a cabo a diferentes escalas dependiendo de las propiedades o características que se quieran analizar. Por ejemplo, para vibración de enlaces moleculares y movimiento intermolecular las escalas necesarias van de 1 a 10 fs, Modelado Atomístico. El orden orientacional y alineamiento de un director nemático para unos cientos de moléculas podría requerir arriba de 10ns (este tiempo puede extenderse considerablemente para sistemas mucho más grandes), modelado *Coarse-Grained*. A escalas de tiempo mayores y también escalas de longitud grandes lo recomendable es utilizar el Modelo Continuo. Cada método tiene sus ventajas y desventajas, por ejemplo, modelos Coarse-Grained son adecuados para sistemas microscópicos pero escalar a orden mesoscópico es muy costoso computacionalmente. El modelado continuo permite analizar sistemas muy grandes, sin embargo, debido a que están basados en teoría de campo medio, es difícil incorporar fluctuaciones para el estudio de los mismos. Hacer un brinco entre la microescala y la escala macroscópica ha sido todo un reto para el estudio de sistemas de CL.

En el presente trabajo, se analizaron sistemas de cristal líquido con partículas inmersas en él. Se utilizaron dos tipos diferentes de métodos de simulación. El primero de ellos, "*Multi-particle collision dynamics*" (MPCD) es un método estocástico a escalas mesoscópicas, el cual permite incluir de una manera natural la dinámica en el sistema. El segundo método está basado en "*Modelo Continuo*", a diferencia del anterior este tipo de simulaciones permite alcanzar escalas macroscópicas.

## Part I

# Marco teórico y antecedentes

En el este capítulo, se presentan las bases teóricas para poder modelar un CL nemático. Para caracterizar una fase nemática se necesita definir el parámetro de orden, el cual contiene la información del grado de alineación de las moléculas con respecto a una dirección preferencial. La energía libre, que nos describe las contribuciones energéticas que intervienen en nuestro sistema. Y la generación de defectos en un cristal líquido.

Posteriormente se describen las bases necesarias para el modelado numérico de CL en el esquema de Modelo Continuo. Desde la minimización de la energía libre (Teoría Ginzburg-Landau [11]) hasta la implementación de diferencias finitas para la realización de la simulación. Finalmente se detallan los algoritmos utilizados para el método MPCD.

## 3 Conceptos básicos

### 3.1 Parámetro de orden nemático

La termodinámica de las transiciones de fase en cristales líquidos requieren la introducción de un parámetro de orden estructural que caracterice el grado de alineación de las moléculas [2, 3, 12]. Para es necesario suponer que se tiene un sistema de partículas tipo barra, cuyo eje molecular está en la dirección de un vector unitario  $\hat{u}$ . Por conveniencia se considerará  $\hat{u}$  en coordenadas esféricas,  $\hat{u} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ . El estado de alineamiento de las moléculas se puede describir por una función de distribución  $f(\theta, \phi)d\Omega$ , la cual considera la probabilidad de encontrar un partícula en un elemento de ángulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  alrededor de una dirección  $(\theta, \phi)$ .

Si se considera que nuestro sistema tiene una dirección preferencial de alineación  $\hat{n}$ , el cual será el *vector director nemático* y además que esta dirección coincide con el eje  $Z$  del laboratorio. La función de distribución será independiente del ángulo  $\phi$ , debido a que tanto la fase nemática como las partículas presentan simetría cilíndrica. Hay que notar también, que  $f(\theta)$  es grande para los valores  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$ , ya que las moléculas están orientadas paralelas al eje óptico de la fase. Por otro lado,  $f(\theta)$  presenta un valor mínimo para  $\theta = \pi/2$ . Finalmente, debido a que las direcciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son equivalentes:  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ .

Pero lo que queremos es relacionar el grado de orden con un número. Para ello utilizaremos el segundo polinomio de Legendre,  $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$ , y definiremos un parámetro de orden escalar  $S$ .

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle = \int f(\theta) P_2(\cos \theta) d\Omega. \quad (3.1)$$

Así, si  $f(\theta)$  tiene picos muy pronunciados cerca de  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$  (alineamiento

paralelo al eje óptico),  $\cos \theta = \pm 1$  y  $S = 1$ . Si por el otro lado,  $f(\theta)$  tiene picos en  $\theta = \pi$  (alineamiento perpendicular al eje óptico) se debería obtener  $S = -1/2$ . Finalmente si la configuración fuese completamente aleatoria ( $f(\theta)$  independiente de  $\theta$ ) se tendría  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  y  $S = 0$ . Entonces  $S$  es una medida del alineamiento de las moléculas. Para un nemático convencional, como el 5CB, los valores para  $S$  a temperatura ambiente oscilan entre 0.5 y 0.6.

Este parámetro de orden escalar es microscópico, ya que toma en cuenta la descripción molecular del sistema. Se puede introducir un parámetro de orden macroscópico  $\mathbf{Q}$  (tensorial), el cual es independiente de las características de las moléculas del sistema. Este parámetro tensorial no sólo contiene la información de director nemático (como en el caso del escalar), también posee información en otras dos direcciones. En conjunto estas tres direcciones son perpendiculares entre sí. Por lo que el parámetro de orden tensorial permite el estudio de variaciones del vector director y además el comportamiento biaxial de la fase.

Se puede extraer el parámetro de orden  $S$  a partir de tensores construidos con los vectores que caracterizan a las moléculas del cristal líquido y a partir de ahí construir  $\mathbf{Q}$  [13].  $S$  también se puede obtener a partir de la función de distribución mencionada anteriormente,  $f(\theta)$  [2, 3].

Se puede pensar a  $f(\theta)$  como un desarrollo en términos de los polinomios de Legendre:

$$f(\theta) = \sum_n f_n P_n(\cos \theta) \quad (3.2)$$

con los coeficientes dados por

$$f_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 f(\theta) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{2n+1}{2} \langle P_n(\cos \theta) \rangle. \quad (3.3)$$

Debido a que  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ , sólo los coeficientes pares sobreviven. Desarrollando  $f(\theta)$  hasta  $n = 2$ , obtenemos

$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \langle P_2(\cos \theta) \rangle P_2(\cos \theta),$$

utilizando la Ec. 3.1, correspondiente al parámetro de orden escalar  $S$ , tenemos

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2} + \frac{5}{2} S P_2(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{5}{2} S (3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{5}{2} S (3 (\hat{u} \cdot \hat{n})^2 - 1) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{5}{2} S (3 n_i n_j - \delta_{i,j}) u_i u_j \\ &= \frac{1}{2} + 5 Q_{ij}^u u_i u_j. \end{aligned}$$

De modo que, se puede definir el parámetro de orden tensorial, para un nemático uniaxial, de la siguiente manera

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2} S [3 \hat{n} \hat{n} - \mathbf{I}], \quad (3.4)$$

donde  $\hat{n}$  es el vector nemático,  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad y  $S$  el parámetro de orden escalar. Los valores y vectores propios de este parámetro, describen el nivel y las direcciones de alineación. Las propiedades que presenta este parámetro son[3]:

1.  $\mathbf{Q}$  es un tensor simétrico

$$Q_{ij} = Q_{ji}, \quad (3.5)$$

ya que  $n_i n_j = n_j n_i$  y  $\delta_{ij} = \delta_{ji}$ .

2. Su traza es cero. Considerando que el vector  $\hat{u}$  es unitario, entonces

$$Tr\mathbf{Q} = 3((n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2) - 3 = 0. \quad (3.6)$$

3. Debido a las propiedades (1) y (2), el número de componentes independientes se reduce a cinco

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ q_2 & q_4 & q_5 \\ q_3 & q_5 & (-q_1 - q_4) \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

4. En la fase isotrópica

$$\mathbf{Q}^{\text{iso}} = 0. \quad (3.8)$$

Un nemático biaxial presenta dos ejes de orientación preferencial en lugar de uno. El parámetro de orden tensorial para un nemático biaxial está definido por:

$$\mathbf{Q} = S \left[ \hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I} \right] + \eta \left[ \hat{n}'\hat{n}' - (\hat{n} \times \hat{n}') (\hat{n} \times \hat{n}') \right], \quad (3.9)$$

donde  $\eta$  es la biaxialidad;  $\hat{n}$  y  $\hat{n}'$  son perpendiculares, representan los vectores nemáticos y además definen una base ortonormal  $\{\hat{n}, \hat{n}', (\hat{n} \times \hat{n}')\}$  para la orientación del cristal líquido [14, 15]. Las moléculas que caracterizan este tipo de fases son de tipo banana o V [16].

En un sistema apropiado de coordenadas, se puede diagonalizar  $\mathbf{Q}$  en términos de los valores propios del mismo:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{2S}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S}{3} + \eta & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{S}{3} - \eta \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Si todos los valores propios de  $\mathbf{Q}$  son distintos, entonces se tiene un nemático biaxial. Si hay dos valores iguales, entonces se tiene un nemático uniaxial.

## 3.2 Funcional de energía libre

Para hacer una descripción termodinámica del sistema, es conveniente definir un funcional de energía libre  $F(\mathbf{Q})$ , que depende del parámetro de orden  $\mathbf{Q}$ . Este funcional cuenta con las contribuciones de corto alcance, las elásticas (que incluyen

deformaciones) y la contribución asociada a la interacción entre el cristal líquido y una superficie.

Consideremos un cristal líquido confinado en un espacio  $\Omega$ , cuya frontera está definida por  $\partial\Omega$ . La energía libre será un funcional del parámetro de orden tensorial  $\mathbf{Q}$ , en el cual se considera la suma de las siguientes contribuciones:

- Energía libre de Landau - de Gennes, contribuciones de corto alcance. Para describir la transición nemático-isotrópico (NI).
- Energía elástica (distorsiones, disclinaciones y deformaciones) contribución de largo alcance.
- Energía superficial, contribución debida a la interacción del cristal líquido con las superficies.

Por lo que, la suma de todas las contribuciones está dada por

$$F(\mathbf{Q}) = \int_{\Omega} [f_{LdG}(\mathbf{Q}) + f_E(\mathbf{Q})] dV + \oint_{\partial\Omega} f_s(\mathbf{Q}) dS \quad (3.11)$$

Para la descripción de la energía libre de Landau - de Gennes se hace un desarrollo en serie de potencias, en términos de los invariantes del parámetro de orden tensorial  $\mathbf{Q}$  [2, 12]. Se puede entonces realizar una expansión cuya base es la traza de potencias de  $\mathbf{Q}$ :  $tr(\mathbf{Q}^n)$ , para  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Por lo que:

$$f_{LdG} = f_0 + \frac{A}{2} tr \mathbf{Q}^2 - \frac{B}{3} tr \mathbf{Q}^3 + \frac{C}{4} (tr \mathbf{Q}^2)^2 + \frac{D}{5} (tr \mathbf{Q}^2) (tr \mathbf{Q}^3) + \frac{E}{6} (tr \mathbf{Q}^2)^3 + \dots, \quad (3.12)$$

donde  $A = \alpha(T - T^*)$  y  $T^*$  es la temperatura de transición NI.

Truncando al cuarto término y reajustando a sólo dos parámetros, representación de Doi [17], la expresión para la energía libre de Landau - de Gennes toma la siguiente forma:

$$f_{LdG} = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) tr(\mathbf{Q}^2) - \frac{AU}{3} tr \mathbf{Q}^3 + \frac{AU}{4} (tr \mathbf{Q}^2)^2. \quad (3.13)$$

En esta representación,  $A$  y  $U$  son coeficientes fenomenológicos que en general dependen de la temperatura (o concentración) y la presión.  $A$  representa un factor de escala de la densidad de energía para el modelo.  $U$  determina la transición NI y la magnitud del promedio del parámetro de orden escalar.

La energía libre elástica es de largo alcance y asume que las distorsiones del director no son fuertes. Para cristales líquidos nemáticos la energía libre se puede expresar como:

$$\begin{aligned} f_E = & \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} k_{33} (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 \\ & - \frac{1}{2} (k_{22} + k_{24}) \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times \nabla \times \hat{n}] \\ & + q_0 k_{22} (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

El término con coeficiente  $k_{11}$  representa las deformaciones tipo *splay*, Fig. 3.1 (a). Para el término con  $k_{22}$  las deformaciones corresponden a un *twist*, Fig. 3.1 (b). Las deformaciones tipo *bend* corresponden al término con  $k_{33}$ , Fig. 3.1 (c). El término con el coeficiente  $k_{24}$ , también llamado *saddle-splay*, se hace relevante cuando se tienen estructuras con curvatura, como es el caso de cristales líquidos confinados en gotas o cilindros. El último término representa la quiralidad del sistema, si  $q_0 = 0$  entonces el sistema es no quiral.

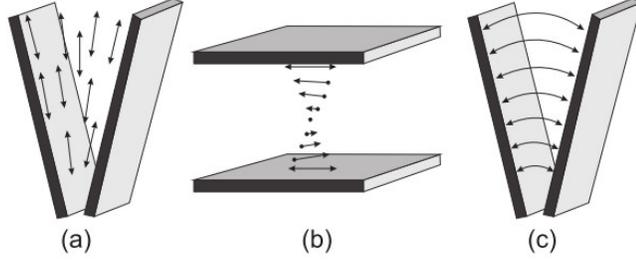


Figure 3.1: Deformaciones principales en un cristal líquido: (a) splay, (b) twist y (c) bend.

La Ec. 3.14 se encuentra en términos del vector director  $\hat{n}$ , pero se necesita una representación de la energía elástica en términos del tensor  $\mathbf{Q}$ . A diferencia de la descripción vectorial, que brinda información en sólo una dirección (aquella correspondiente al director nemático  $\hat{n}$ ), la descripción tensorial posee información en otras dos direcciones perpendiculares a  $\hat{n}$ . Así, se puede expresar la energía libre elástica como

$$\begin{aligned}
 f_E = & \frac{1}{2}L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_l} + \frac{1}{2}L_3 Q_{ij} \frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_i} \frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_j} + \\
 & + \frac{1}{2}L_4 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k}.
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

La equivalencia entre la Ec. 3.14 y la Ec. 3.15 se lleva a cabo mediante una transformación lineal entre los componentes de la representación de Frank-Oseen y los términos de la representación tensorial [18]. Las constantes  $k_{\alpha,\beta}$ , con  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ , están relacionadas con las constantes  $L_\gamma$ , con  $\gamma = 1, 2, \dots, 5$ , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{1}{6S^2} (k_{33} - k_{11} + 3k_{22}), \\
 L_2 &= \frac{1}{S^2} (k_{11} - k_{22} - 3k_{24}), \\
 L_3 &= \frac{1}{2S^2} (k_{33} - k_{11}), \\
 L_4 &= \frac{1}{S^2} k_{24}, \\
 L_5 &= \frac{1}{S^2} 2q_0 k_{22}.
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

El término  $L_5$  corresponde a un sistema con quiralidad, donde el parámetro que caracteriza a la hélice ( $p_{ch}$ ) está relacionado con  $q_0$ ,  $p_{ch} = 2\pi/q_0$ .

Cabe mencionar que se puede hacer una primera aproximación para modelar el cristal líquido, considerando que las constantes  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  y  $k_{33}$  son iguales y además haciendo el término  $k_{24} = 0$  (aproximación conocida como: energía libre elástica a una constante). Por lo que los únicos términos que sobreviven son los correspondientes a las constantes  $L_1$  y  $L_5$ . Basta con estos dos términos para modelar un cristal líquido con quiralidad bajo condiciones de frontera periódicas [19, 20].

La energía libre superficial se debe a la interacción del cristal líquido con las fronteras e interfaces, Fig. 3.2. Para superficies binarias, el anclaje puede ser unidireccional, en este caso las moléculas de cristal líquido se alinean en una dirección en específico. El caso particular de una dirección perpendicular a la superficie se denomina anclaje homeotrópico. El anclaje también puede ser planar degenerado, en donde las moléculas del cristal líquido pueden orientarse en alguna dirección arbitraria, pero contenida en el plano superficial.

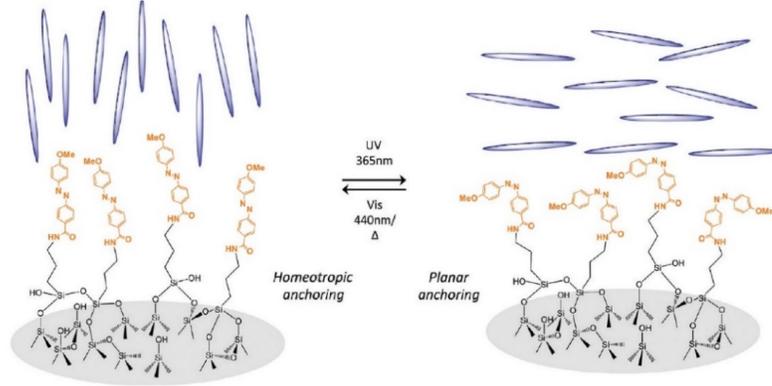


Figure 3.2: Cuando las moléculas de cristal líquido interaccionan con una superficie, se pueden generar diferentes tipos de anclaje. Entre los más estudiados se encuentra el anclaje homeotrópico (*homeotropic anchoring*) y el anclaje planar (*planar anchoring*).

Un anclaje unidireccional está descrito por la densidad de energía de *Rapini-Papoular*:

$$f_{S,RP}[\mathbf{Q}] = \frac{1}{2}W(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)^2, \quad (3.17)$$

donde  $W$  es la intensidad del anclaje y  $\mathbf{Q}_0 = S[\hat{\nu}_0\hat{\nu}_0 - \frac{1}{3}\mathbf{I}]$ , con  $\hat{\nu}_0(\vec{x})$  el vector correspondiente a la dirección preferencial de orientación del cristal líquido en la superficie, en el punto  $\vec{x}$ . Por ejemplo, cuando el cristal líquido se encuentra en contacto con moléculas de un surfactante, el anclaje que se presenta es homeotrópico y puede ser descrito por la Ec. 3.17.

El anclaje planar degenerado está descrito por un término de 4° orden, energía de *Fourier-Galatola*:

$$f_{S,FG}[\mathbf{Q}] = \frac{1}{2}W_1 (\overline{\mathbf{Q}} - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp})^2 + \frac{1}{4}W_2 (\overline{\mathbf{Q}} : \overline{\mathbf{Q}}_{\perp} - S^2)^2, \quad (3.18)$$

donde  $\overline{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q} + S\mathbf{I}/3$ ,  $\overline{\mathbf{Q}}_{\perp} = \mathbf{P} \cdot \overline{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{P}$  es el tensor de proyección en la superficie y  $\mathbf{P} = \mathbf{I} - \hat{\nu}\hat{\nu}$ . Un ejemplo de orientación planar se da cuando el cristal líquido está en contacto con agua.

Existen dos longitudes características de los cristales líquidos. La primera de ellas es la longitud de correlación nemática  $\xi_N$ , la cual nos describe la longitud mínima donde un grupo de moléculas de LC presenta comportamiento de nemático. La segunda corresponde a la longitud de extrapolación superficial  $\xi_S$ , la longitud a la cual la deformación debida a la interacción superficial se puede extrapolar de manera lineal.

$$\xi_N = \sqrt{L_1/A}, \quad \xi_S = L_1/W.$$

Los parámetros utilizados para las simulaciones realizadas en este proyecto se reescalarán por estas cantidades. Así el funcional de energía libre adimensionalizado tiene la forma:

$$\hat{F}(\mathbf{Q}) = \frac{F(\mathbf{Q})}{A\xi_N^3}. \quad (3.19)$$

### 3.3 Defectos topológicos

Los defectos topológicos juegan un papel importante en las propiedades de los materiales como por ejemplo, la respuesta mecánica de los metales. En dos dimensiones son fundamentales para la transición de fases a bajas temperaturas, las cuales están caracterizadas por un rompimiento de simetría.

Un defecto topológico está caracterizado por una región específica (un punto o una línea, por ejemplo) donde el orden es destruido y existe un cambio en las variables elásticas del sistema. Lo que además se considera un rompimiento de simetría del sistema. Dicho de una manera más formal, un defecto se caracteriza por una singularidad en el parámetro de orden. En el caso de cristales líquidos nemáticos, a los defectos topológicos que se producen se les denominan disclinaciones [21, 22].

Comenzaremos diciendo que un medio ordenado es una región del espacio descrita por una función ( $s(\vec{r})$ ) que asigna a cada punto del espacio un valor (valor del parámetro de orden). En el caso de un medio uniforme  $s(\vec{r})$  es constante, es decir, el parámetro de orden tiene el mismo valor en cualquier parte del medio. Si el medio es no uniforme, entonces el parámetro de orden varía continuamente a través del espacio, excepto en algunas regiones: puntos aislados, líneas o superficies, a los cuales denominaremos *defectos*.

Supongamos ahora que tenemos un sistema de espines en 2D, sistema XY. El parámetro de orden es un vector (en este caso unitario), cuya dirección es arbitraria. Es decir, puede tomar cualquier dirección en el plano XY. Entonces el parámetro de orden tendría la forma  $s(\vec{r}) = \cos(\varphi(\vec{r}))\hat{u} + \sin(\varphi(\vec{r}))\hat{v}$ , donde  $\hat{u}$  y  $\hat{v}$  son dos vectores ortonormales en el plano.

Para caracterizar los defectos formados en el sistema XY, observemos las imágenes en la Fig. 3.3. La función  $s(\vec{r})$  es continua en todas partes, excepto en el punto  $\vec{r} = \vec{r}_0$ , es decir, hay una singularidad en  $\vec{r}_0$ . Y además el parámetro de orden está bien definido para puntos lejos de  $\vec{r}_0$ . Consideremos cualquier círculo centrado en  $\vec{r}_0$ , el campo  $s(\vec{r})$  es bien conocido en el contorno completo. Mientras  $s(\vec{r})$  es continuo en el círculo, el ángulo total del vector que representa a  $s(\vec{r})$ , sumado a través de todas las configuraciones en el contorno, debe ser un múltiplo entero de  $2\pi$ . Este entero, al cual denominaremos  $k$  es conocido como *índice*.  $k$  toma un valor positivo si el sentido del giro del parámetro de orden es al contrario de las manecillas del reloj y es positivo si es en sentido de las manecillas del reloj.

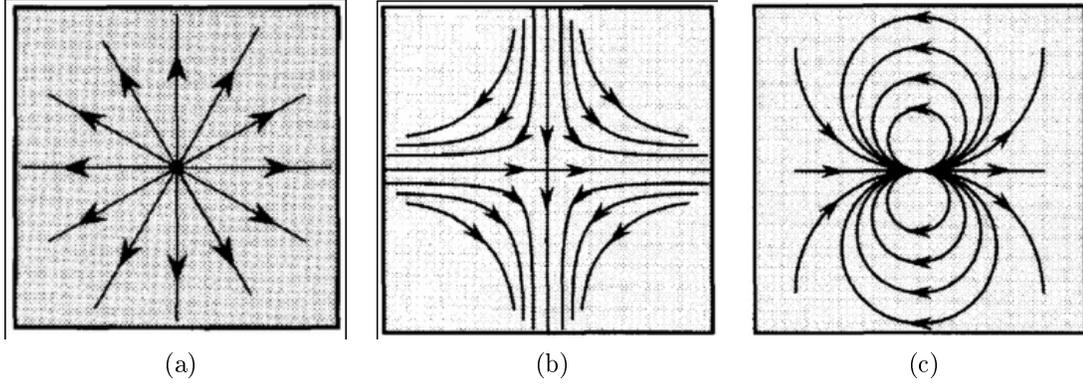


Figure 3.3: Defectos puntuales para un sistema de espines XY correspondientes a (a)  $k = 1$ , (b)  $k = -1$  y (c)  $k = 2$  [22].

Así, para la Fig. 3.3(a) el vector gira  $2\pi$  al regresar al punto inicial, en sentido contrario de las manecillas del reloj, por lo que  $k = 1$ . Para la Fig. 3.3(b) el vector gira  $2\pi$  pero ahora en sentido de las manecillas del reloj, entonces  $k = -1$ . Y para la Fig. 3.3(c), el vector gira en total un ángulo de  $4\pi = 2(2\pi)$ , por lo que  $k = 2$ . Entonces es este entero  $k$  el que caracteriza que tipos de defectos se pueden encontrar en un sistema de espines XY. En el punto  $\vec{r}_0$  no es posible definir el índice, por lo que en  $\vec{r}_0$  se localiza el defecto.

¿Qué pasa ahora en el caso de un LC nemático? Pensemos primero en medio nemático en dos dimensiones. Debido a que las direcciones positiva y negativa del vector director son equivalentes ( $\hat{n} \rightarrow -\hat{n}$ ), entonces los puntos identificados con  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$  también lo son (puntos diametralmente opuestos). Los defectos en LC nemáticos están caracterizados entonces por el índice  $k = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \dots$ , retomando que en un contorno cerrado se debe de cumplir que el ángulo total de  $s(\vec{r})$  debe ser  $2k\pi$ . En la Fig. 3.4 se muestran las líneas tangentes para las disclinaciones con  $k = \pm 1/2$ .

En tres dimensiones, la caracterización es ligeramente diferente. Primero haremos hincapié en que no existen defectos lineales topológicamente estables para un parámetro de orden vectorial en tres dimensiones, ya que es posible desenrollar cualquier curva cerrada, es decir, cualquier camino que comienza e inicia en el mismo punto ( $k$ 's enteros), en la superficie de la esfera[21, 22]. Esta superficie representa el

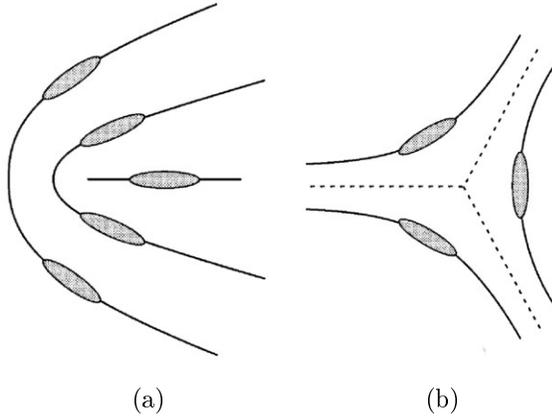


Figure 3.4: Disclinaciones en un nemático en dos dimensiones. (a)  $k = 1/2$  y (b)  $k = -1/2$  [22].

espacio del parámetro de orden, en el cual se encuentran todos los valores posibles de  $s(\vec{r})$ , para un cristal líquido nemático en tres dimensiones. En donde, además los puntos diametralmente opuestos corresponden a la misma configuración, Fig. 3.5(a).

Por lo que, se espera que para un nemático en tres dimensiones el índice sea fraccionario y no entero  $k = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$ . Todos los caminos proporcionados por  $k$  fraccionario, comienzan en un polo y después de rodear la esfera un cierto número de veces, terminan en su antipodal. Sin embargo, cualquier camino puede ser deformado en uno con un índice  $1/2$ , comenzado y terminando en sus puntos antipodales, Fig. 3.5(b). Entonces existe uno y sólo uno defecto lineal estable en un cristal líquido nemático.

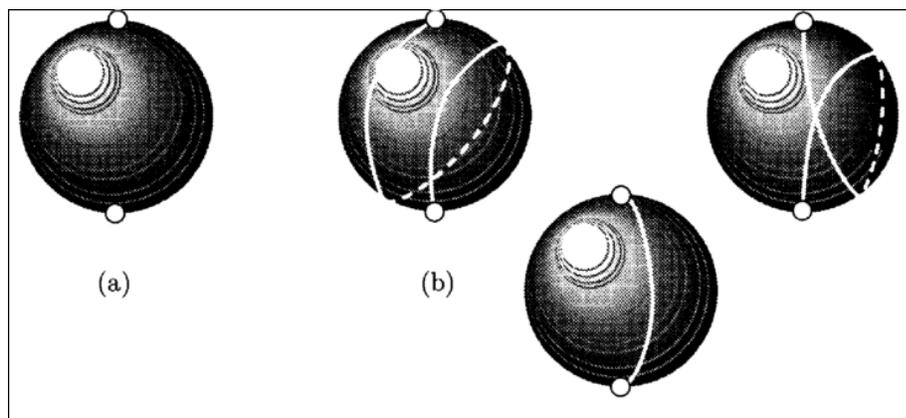


Figure 3.5: (a) Espacio del parámetro de orden, superficie de una esfera con sus puntos antipodales identificados, para un nemático en tres dimensiones. (b) Distorsión de un camino con  $k = 3/2$  a uno con  $k = 1/2$  [22].

Experimentalmente se han observado disclinaciones con índices  $k = 1$  y  $k = 1/2$  en cristales líquidos nemáticos bajo luz polarizada. El defecto  $k = 1$  existe sólo en la superficie, mientras que el defecto  $k = 1/2$  se encuentra en el bulto. Esto confirma

el análisis realizado anteriormente.

### 3.3.1 Fases Azules

Existe un tipo de fase de LC llamada “fase azul”, BP por sus siglas en inglés. Las cuales están formadas por un arreglo de defectos en tres dimensiones. Las estructuras tipo BP se obtienen al enfriar un cristal líquido nemático quiral y en ellas se aprecia un alto grado de *twist* [6, 7]. Las fases azules se pueden dividir en tres categorías (BPI, BPII y BPIII) dependiendo de la quiralidad del cristal líquido. Las fases BPI y BPII están construidas a partir de cilindros de doble twist, los cuales están ordenados de manera perpendicular y empaquetados en celdas cúbicas, Fig. 3.6 (a). La fase BPIII tiene una estructura similar a la fase isotrópica.

Una característica importante de las fases azules es la selectiva reflexión a la luz incidente. La primera observación de estas fases fue la que le dio el nombre, debido a que exhibía un color azul al ser observada bajo un microscopio óptico polarizado. Sin embargo, la coloración que presentan estas fases varía dependiendo del parámetro pitch del cristal líquido quiral. En la Fig. 3.6 (b), se muestra la imagen de microscopio óptico polarizado de una fase azul, en donde se observa una variedad de colores para estas fases y no sólo el color azul.

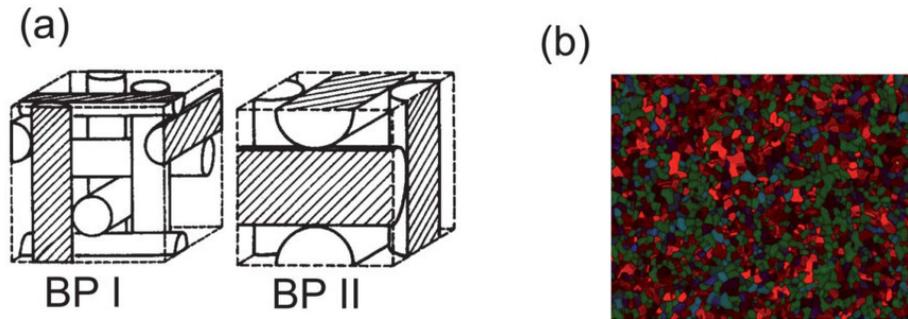


Figure 3.6: (a) Arreglo esquemático de cilindros de doble twist que forman la BPI y BPII. (b) Imagen de microscopio óptico polarizado de un cristal líquido en fase azul [23].

Debido a sus propiedades han surgido una gran número de aplicaciones, dentro de las que se encuentran los termómetros de cristal líquido, diseño de sensores [24, 8], dispositivos ópticos [25, 26, 27, 28]. Una de las aplicaciones más relevantes ha sido el uso de LC en dispositivos electrónicos, tecnología de dispositivos de cristal líquido (LCD) [29]. Generalmente este tipo de tecnología utiliza un cristal líquido con fase nemática.

Investigaciones recientes se han incrementado en el área de dispositivos con fases azules (BPLCDs)[30, 28], debido a que presentan respuestas en tiempos muy bajos, de sub-milisegundos e isotropía óptica. Estas fases pueden tener una gran aplicación en moduladores de luz rápidos o cristales fotónicos sintonizables. Sin embargo, dado que el rango de temperaturas en el cual las fases azules son estables, es corto (entre  $0.5^{\circ}\text{C}$  y  $1^{\circ}\text{C}$ ), se hacen imprácticas las aplicaciones.

Es por ello que se han buscado maneras de estabilizar las BP en rangos de temperatura mayor [7, 31, 32]. Dentro de las estrategias más utilizadas están la adición de polímeros o nanopartículas al BPLC [31, 20]. Con ellas se ha logrado estabilizar BPLC en un rango de hasta 60°C [33].

## 4 Dispersiones coloidales de cristales líquidos

Las dispersiones coloidales, son sistemas en los cuales se dispersan partículas de tamaño coloidal en un fluido. Las dimensiones de un coloide pueden ir desde unos cuantos nanómetros hasta el orden de decenas de micras. Las dispersiones coloidales se caracterizan por tener un área de interfase muy grande, lo que permite modificar las propiedades del medio de dispersión, como por ejemplo la viscosidad. La sangre, la mayonesa, la pintura son algunos ejemplos de dispersiones coloidales que nos encontramos cada día.

La interacción de partículas coloidales en un medio de cristal líquido nemático posee la notable propiedad de tener una contribución atractiva y repulsiva. La parte atractiva proveniente de las interacciones estéricas entre los coloides, mientras que la parte repulsiva surge de los defectos topológicos inducidos por partículas dispersas y la distorsión elástica del campo director nemático [10, 34]. Un equilibrio inteligente de estas dos contribuciones proporciona la línea de estudio para la estabilización coloidal y la construcción de estructuras fascinantes para aplicaciones específicas. Por ejemplo, estructuras de auto-ensamblaje como en las interfaces [35, 36], estructuras periódicas de dos y tres dimensiones [37] que también tienen aplicaciones potenciales para cristales fotónicos [37, 38, 39].

### 4.1 Partícula esférica en un medio de cristal líquido

El caso más sencillo que se nos puede ocurrir es el de una sola partícula esférica inmersa en el cristal líquido nemático, la cual induce un anclaje homeotrópico. Es decir, las moléculas de cristal líquido que se encuentran cerca de la superficie del coloide se orientan en dirección perpendicular a la misma. Este sistema ha sido estudiado desde el punto de vista teórico [40, 41], de simulaciones [37] y experimental [42]. En general se han observado tres configuraciones de defectos: un defecto tipo anillo de Saturno (*Saturn ring*), un defecto tipo erizo (*dipole*) y una configuración anillo superficial (*surface ring*), los cuales se pueden observar en la Fig. 4.1.

Obtener una configuración u otra depende del tamaño de la partícula y de la intensidad del anclaje. Se induce un defecto tipo anillo de Saturno (*Saturn ring*) cuando se tiene una partícula pequeña, del orden de cientos de nanómetros, y con un anclaje fuerte en la superficie de la misma. Este defecto es un disclinación alrededor de la partícula en la zona de ecuador y tiene un índice  $-1/2$ . Si se incrementa el tamaño de la partícula, esta disclinación se transforma en un defecto tipo erizo (*dipole*). Se puede observar que es posible una transformación continua de la configuración anillo de Saturno a la configuración dipolo. Finalmente, si la intensidad del anclaje es pequeña, independiente del tamaño de la partícula, se observa una

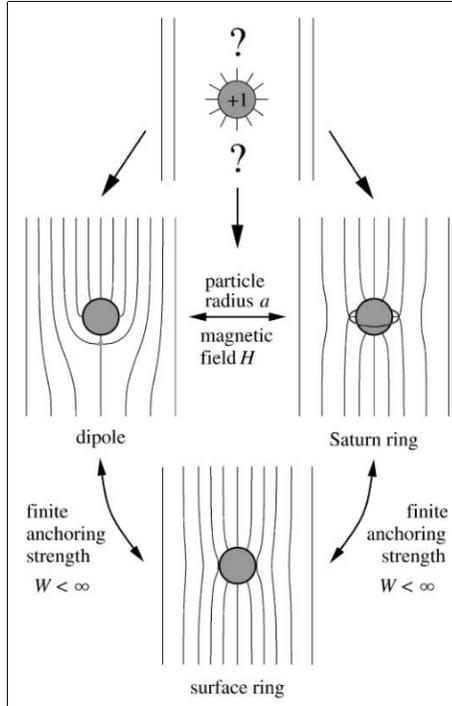


Figure 4.1: Partícula esférica en un medio de cristal líquido. La superficie posee condiciones de anclaje homeotrópico. Dependiendo de la intensidad del anclaje y del tamaño de la partícula se pueden observar tres estructuras diferentes: la configuración de dipolo, también conocida como defecto tipo erizo (*dipole*); la configuración de anillo de Saturno (*Saturn ring*), donde la partícula está rodeada de una disclinación con un índice  $-1/2$ ; y finalmente la configuración de anillo superficial (*surface ring*) [10].

configuración anillo superficial (*surface ring*), en donde la disclinación se adhiere a la superficie de la partícula [10]. Para casos donde la intensidad del anclaje es muy pequeña, se ha observado que las moléculas de cristal líquido tienden a orientarse tangencialmente a la superficie del coloide [43].

## 4.2 Dos o más partículas esféricas

Con el fin de entender el comportamiento de las dispersiones coloidales en cristal líquido, es necesario estudiar en primer lugar las interacciones entre dos coloides. Para cuantificar esta interacción se calcula un potencial de interacción que depende de las distancias entre ellos. Analicemos primero el caso en el cual se tiene una configuración de anillo de Saturno y posteriormente el defecto tipo dipolo.

Tasinkevich et al [44] realizaron estudios de simulaciones tipo Landau-de Gennes para un sistema de dos partículas esféricas en un medio de LC nemático. En la Fig. 4.2 se observa el potencial efectivo como función de la distancia entre las partículas para distintos ángulos relativos entre ellas, ángulo  $\theta = 0, \pi/4$  y  $\pi/2$  entre el eje Z y la línea que une los centros de las partículas. Cuando las partículas están

alineadas un ángulo  $\theta = \pi/2$ , se presentan tres configuraciones diferentes. Las cuales están representadas en los recuadros de la Fig. 4.2, y en donde los anillos azules corresponden a las iso-superficies del valor del parámetro de orden  $S$ .

A distancias grandes las distorsiones en el campo del director nemático, generadas por cada una de las partículas, no interactúan entre sí y por lo tanto el potencial efectivo tiende a cero. Al ir acercando las partículas, estas deformaciones en el campo empiezan a interactuar por consiguiente los defectos se ven modificados. A distancias relativamente cortas los anillos se tuercen, caso (3). A distancias más cortas la configuración pasa de dos defectos a uno sólo, el cual se conoce como defecto tipo 8, caso (2). Finalmente cuando las partículas están muy cerca esta última se transforma en un defecto tipo tres anillos, caso (1), dos de los cuales rodean a las partículas y un tercero que se genera entre ellas, el cual es además perpendicular a los otros dos.

En la Fig. 4.2, también se puede observar que para  $\theta = \pi/2$  y  $\pi/4$  el potencial efectivo adquiere valores negativos para distancias muy cortas (líneas azul y roja). Esto indica, que en un sistema donde estas partículas interactúan las configuraciones a distancias cortas serán más favorables energéticamente, por lo que estas configuraciones surgirán de manera espontánea. Mientras que para el caso de  $\theta = 0$ , a distancias cortas el potencial efectivo se incrementa (línea negra). En este caso, para llevar al sistema a distancias cortas será necesario añadir energía.

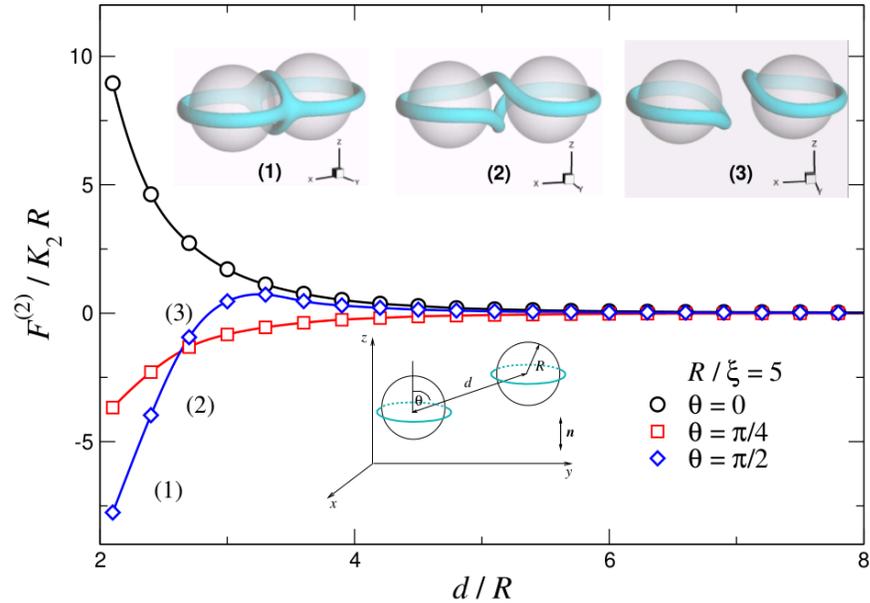


Figure 4.2: Potencial de interacción efectivo entre dos partículas esféricas como función de la distancia  $d$ . Las superficies de las mismas presentan una intensidad de anclaje fuerte. Tres diferentes configuraciones de defectos se presentan en la figura, donde los anillos azules representan las iso-superficies del valor del parámetro de orden  $S$ . En este caso el radio de las partículas es  $R/\xi_N = 5$ , en un sistema de tamaño  $L_x \times L_y \times L_z = 30R \times 30R \times 30R$  [44]

Para un configuración tipo dipolo, el comportamiento es bastante similar. Musevick et al [45] presentan un estudio para dos partículas con defecto tipo dipolo en dos casos distintos, Fig. 4.3. Primero, cuando los dipolos se encuentran orientados en la misma dirección Fig. 4.3 (a) y segundo, cuando se encuentran orientados frente a frente Fig. 4.3 (b). En ambos casos las partículas tienden a atraerse para disminuir la distorsiones del campo del director nemático y así disminuir la energía total del sistema, en la Fig. 4.3 (c) se presenta el potencial de interacción entre los coloides. Al igual que en el caso anterior, a grandes distancias este potencial tiende a cero.

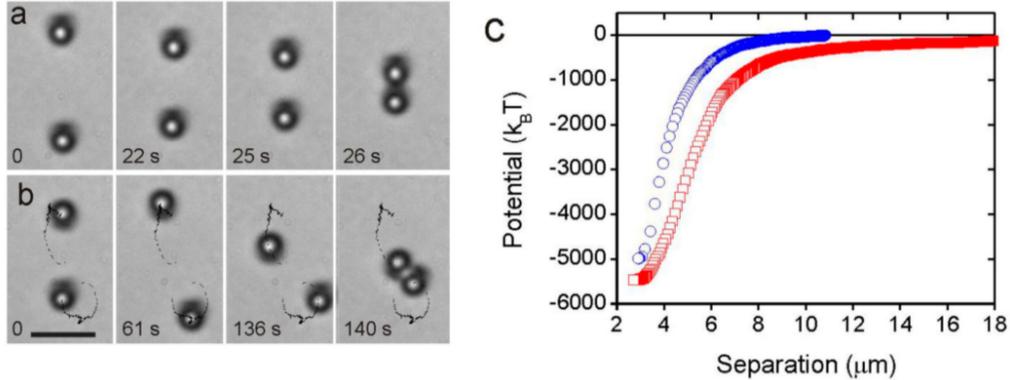


Figure 4.3: (a) Dos partículas con defecto tipo dipolo que tiene la misma orientación, tienden a atraerse y agregarse en forma colineal. (b) Si las partículas se localizan con los dipolos frente a frente, primero habrá una repulsión entre ellas y posteriormente tenderán a agregarse lado a lado. (c) Potencial de interacción para la atracción colineal en (a) cuadros y para la atracción lado a lado en (b) círculos [45].

Finalmente, se presentan estructuras de más de dos partículas. En una dimensión las partículas forman cadenas enlazadas por defectos topológicos [46]. En las figuras 4.4 (a), (b) y (c) se observan resultados experimentales de este tipo de ensamblado, tanto de defectos tipo 8 (a) y (b) como de defectos tipo hiperbólico (c). Dichos resultados experimentales han sido observados también mediante el uso de simulaciones, figuras 4.4 (d) y (e). Así también se han obtenido estructuras en dos [47, 37] y tres dimensiones [20].

### 4.3 Partículas elongadas en un medio de cristal líquido

Si bien la geometría esférica ha sido de las más estudiadas, se puede explorar otras que también son sencillas como la cilíndrica. Dentro de los primeros estudios que se realizaron con este tipo de partículas se encuentran los trabajos de Burylov y Raikher, Ref. [48], en donde analizan la configuración de equilibrio para una partícula elongada inmersa en un cristal líquido nemático, desde el punto de vista teórico. Ellos consideraron un partícula muy larga con condiciones de anclaje homeotrópico y planar-circular. Observaron que dependiendo de la intensidad del anclaje, la orientación de la partícula respecto a la dirección de alineación del nemático cambia.

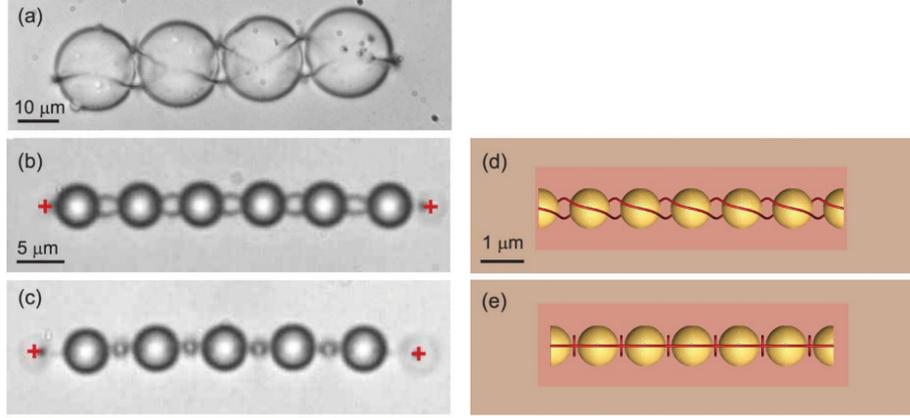


Figure 4.4: Estructuras unidimensionales de partículas coloidales inmersas en cristal líquido. Ensamblado de partículas con defectos tipo 8 (a) esferas de vidrio de  $19\mu\text{m}$  y (b) para micro-esferas de tamaño  $4.7\mu\text{m}$ . (c) Ensamblado de partículas con defecto tipo hiperbólico. (d) y (e) Estructuras obtenidas mediante simulaciones Landau-de Gennes para defectos tipo ocho e tipo hiperbólico respectivamente [46].

Para un anclaje débil el eje de la partícula es perpendicular a la dirección del director nemático en bulto, mientras que para un anclaje fuerte el eje paralelo al director nemático.

Posteriormente Andrineko et al [49] realizaron un estudio utilizando simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo, enfocándose solamente en partículas con anclaje homeotrópico. Ellos encontraron que la configuración con dos disclinaciones con índice  $-1/2$  resulta ser energéticamente más favorable que una sola disclinación con índice  $-1$ , resultados que coinciden con Burylov y Raikher. En la Fig. 4.5(a) se presenta un corte transversal a la partícula, en donde la escala de grises indica el valor del parámetro de orden  $S$ . Se observan las dos disclinaciones diametralmente opuestas y el comportamiento de las líneas de campo del director nemático. En la Fig. 4.5(b) la escala de grises representa la densidad del bulto, se observan zonas de baja densidad en los alrededores del cilindro.

Se han realizado otros estudios usando partículas elongadas pero de tamaño finito y modificando ligeramente la geometría, de cilíndrica a elipsoide [50]. Estos estudios demuestran la gran influencia que tiene la geometría de las partículas, así como las condiciones de anclaje en sus superficies, en el comportamiento del cristal líquido y por lo tanto los defectos que se generan en el sistema.

Las interacciones entre partículas coloidales elongadas también han sido estudiadas. Primero analizaremos la geometría cilíndrica. Andrienko et al [51] realizaron simulaciones de dinámica molecular para cuantificar la interacción entre dos partículas de tamaño coloidal y de geometría cilíndrica, las cuales están decoradas con un anclaje homeotrópico. Las partículas tienen un radio  $R = 3\sigma_0$ , donde  $\sigma_0$  es una unidad de longitud característica del sistema, y están separadas una distancia  $d$  medida desde su eje principal de simetría. El tamaño de sistema es  $10\sigma_0 \times 50\sigma_0 \times 50\sigma_0$ .

En la Fig. 4.6 se muestra la sección transversal del sistema, plano  $yz$ , para diferentes propiedades del sistema. En la Fig. 4.6 a) se mapea la densidad del bulto

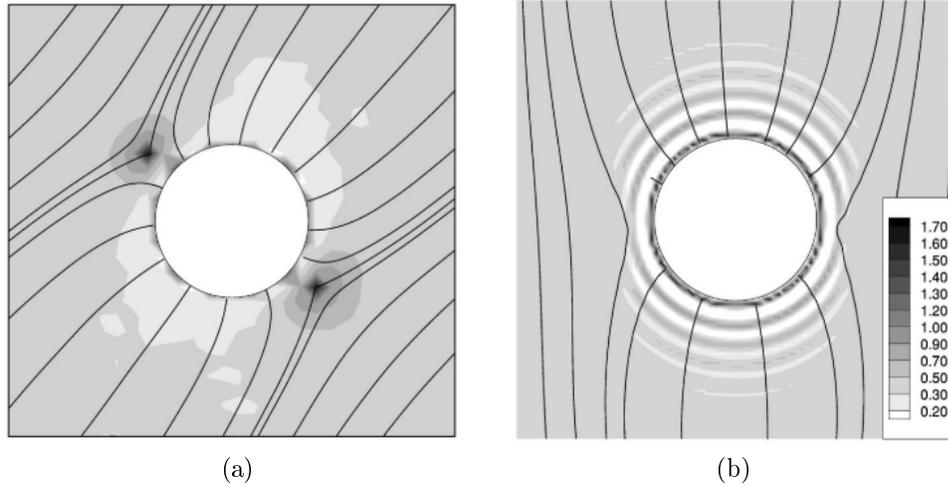


Figure 4.5: Corte transversal al cilindro. (a) Resultado con simulaciones de Monte Carlo. La escala de grises representa el valor del parámetro de orden  $S$ . Se observa que se forman dos disclinaciones diametralmente opuestas, las cuales están alineadas con el eje principal de la partícula. (b) Resultado con simulaciones de dinámica molecular. En este caso la escala de grises representa la densidad de bulto del sistema, nuevamente se observan dos disclinaciones diametralmente opuestas [49].

a una separación de  $d/\sigma_0 = 16$ , al igual que en los estudios anteriores se observan zonas de baja densidad cerca del cilindro. En b) se mapea el parámetro de orden  $S$  a una separación de  $d/\sigma_0 = 13$ , se observan cuatro zonas donde el valor del parámetro de orden tiende a cero, lo que nos indica la presencia de defectos. En c) se muestra el mapa de color de la biaxialidad a una separación de  $d/\sigma_0 = 13$ , nuevamente se observan cuatro zonas de alta biaxialidad que corresponden a los defectos del sistema. Finalmente en d) el mapa de color de la componente  $n_y$  del director a una separación de  $d/\sigma_0 = 6$ . Las partículas están decoradas con anclaje homeotrópico en su superficie.

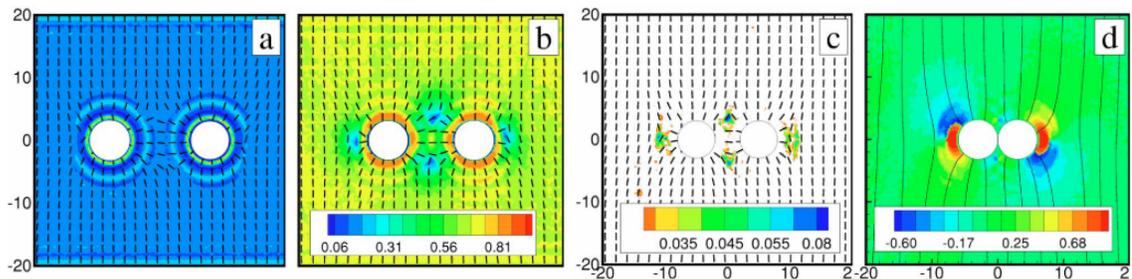


Figure 4.6: Mapas de color de la sección transversal  $yz$  del sistema. a) Densidad del bulto a una separación de  $d/\sigma_0 = 16$ , b) parámetro de orden  $S$  a una separación de  $d/\sigma_0 = 13$ , c) biaxialidad a una separación de  $d/\sigma_0 = 13$  y d) componente  $n_y$  del director a una separación de  $d/\sigma_0 = 6$ . Las partículas están decoradas con anclaje homeotrópico en su superficie [51].

Si ahora las partículas tienen una arquitectura tipo elipsoide, los defectos en el sistema varían ligeramente. Tasinkevych et al [50] analizaron la interacción entre dos partículas con esta estructura mediante experimentos y simulaciones en el continuo, el anclaje en la superficie de las mismas es homeotrópico y está controlado por la intensidad  $w$ . La orientación relativa entre las partículas está cuantificada por el parámetro  $\alpha$ , ver el el recuadro de la Fig. 4.7 d). En la Fig. 4.7 se muestran las configuraciones obtenidas para tres diferentes valores de  $\alpha$ : a)  $\alpha = 0^\circ$ , b)  $\alpha = 180^\circ$  y c)  $\alpha = 50^\circ$ . Las iso-superficies del parámetro de orden se muestran en azul y las líneas negras representan el director nemático. En ellas se observa como se deforman los anillos que rodean a las partículas cuando  $\alpha$  decrece. La intensidad del anclaje es débil,  $w = 1.9$ , y la distancia superficie-superficie entre las partículas es  $d = 0.1B$  con  $B = 10\xi \simeq 10\mu\text{m}$  el radio (corto) de las partículas.

En la Fig. 4.7 d) se muestra el potencial efectivo de interacción por pares como función de  $\alpha$  para diferentes valores de  $w$ . se observa que a ángulos pequeños, las disclinaciones en las regiones cercanas se deforman (Fig. 4.7 c)), esto con el fin de minimizar las distorsiones en el campo del director nemático. Por otro lado, para anclajes débiles, la energía del sistema es dominada por el término superficial, que se minimiza a un  $\alpha = 180^\circ$ , (Fig. 4.7 b)). Además se puede apreciar una dependencia entre el ensamble de coloides y la intensidad del anclaje.

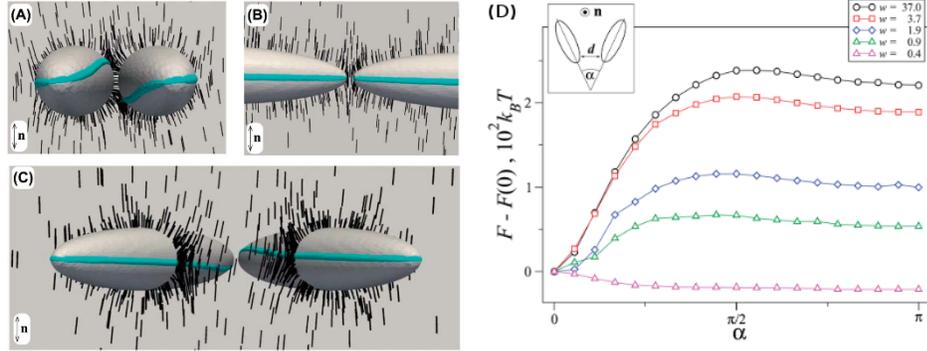


Figure 4.7: Configuraciones obtenidas para tres diferentes valores de  $\alpha$ : a)  $\alpha = 0^\circ$ , b)  $\alpha = 180^\circ$  y c)  $\alpha = 50^\circ$ . Las isosuperficies del parámetro de orden se muestran en azul. El anclaje es homeotrópico y con intensidad débil,  $w = 1.9$ . d) Potencial efectivo de interacción por pares como función de  $\alpha$ . La distancia superficie-superficie entre las partículas es fija,  $d = 0.1B$ , y se realizó el estudio para diferentes valores de  $w$ .  $B = 10\xi \simeq 10\mu\text{m}$  es el radio (corto) de las partículas [50].

Como se pudo apreciar, todos los trabajos mencionados anteriormente presentan estudios con anclaje homeotrópico o planar degenerado. Sin embargo, no se ha explorado un anclaje planar unidireccional en partículas de forma elongada. Bajo esos fundamentos es que se desarrolla este proyecto.

## 5 Modelado numérico

Las simulaciones de cristales líquidos pueden llevarse a cabo a diferentes escalas dependiendo de las propiedades o características que se quieran estudiar, Fig. 5.1. Por ejemplo, para vibración de enlaces moleculares y movimiento intermolecular las escalas necesarias van de 1 a 10 fs, Modelado Atomístico. El orden orientacional y alineamiento de un director nemático para unos cientos de moléculas podría requerir arriba de 10ns (este tiempo puede extenderse considerablemente para sistemas mucho más grandes), Modelado *Coarse-Grained*. A escalas de tiempo mayores y también escalas de longitud grandes lo recomendable es utilizar el Modelo Continuo.

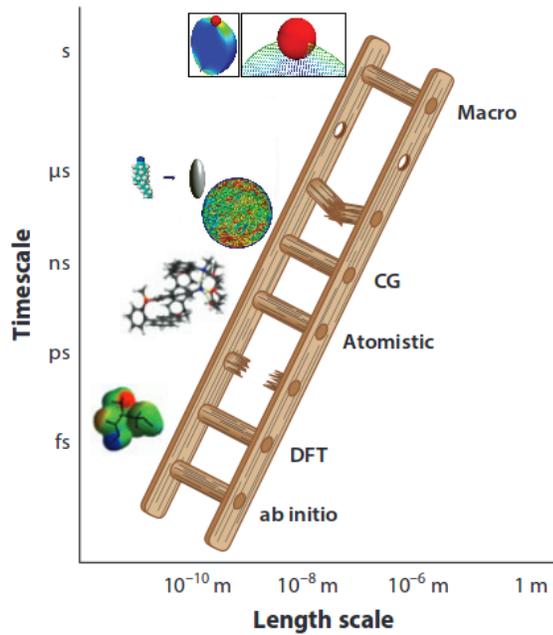


Figure 5.1: Ilustración de las diferentes escalas de tiempo y longitud utilizadas en simulaciones [52]. Las partes rotas de la escalera representan aquellos sistemas que en tamaño dificultan el uso de alguno de los tipos de simulaciones.

A pesar de los diversos métodos de simulación existentes para el estudio de sistemas de cristal líquido, algunos procesos operan a diferentes escalas de longitud. Por ejemplo, la interacción de anclaje entre una superficie y las moléculas de cristal líquido ocurre a una escala nanométrica, mientras que la implementación de flujo y la relajación en las orientaciones se llevan a cabo a escalas mesoscópicas o macroscópicas [?, 64]. La dependencia mutua de estos fenómenos representa un gran reto para el estudio de estos sistemas utilizando simulaciones. Por ello se están desarrollando nuevas metodologías donde los detalles moleculares se toman en cuenta en una aproximación tipo *coarse grained*, y además se pueden incorporar los efectos mesoscópicos mediante leyes de conservación.

En el presente trabajo utilizaremos dos tipos diferentes de métodos de simulación para el estudio de sistemas de cristal líquido. El primero de ellos, "*Multi-particle*

*collision dynamics*" MPCD es un método estocástico a escalas mesoscópicas. El segundo método está basado en "*Modelo Continuo*", a diferencia del anterior este tipo de simulaciones permite alcanzar escalas macroscópicas.

## 5.1 MPCD-MD híbrido para coloides nemáticos

Para suspensiones coloidales en líquidos isotrópicos, MPCD se ha utilizado en los últimos años como una técnica confiable para la simulación del comportamiento mesoscópico [?, ?]. Este método se basa en partículas, lo que facilita en gran medida el acoplamiento con los grados de libertad de los coloides. Además, MPCD opera a través de colisiones estocásticas colectivas que preservan el momento y la energía. Por lo tanto, MPCD sirve como un baño térmico para los coloides y proporciona fuerzas brownianas, además admite efectos hidrodinámicos [?]. Algunas de las aplicaciones recientes de MPCD explican el flujo en la interfaz sedimento-agua [?], sistemas bioquímicos biestables [?] y plasma bidimensional de un componente [?]. Las extensiones de MPCD se han diseñado para simulaciones de disolventes complejos, por ejemplo, fluidos viscoelásticos [?], mezclas binarias [?], y más recientemente, cristales líquidos nemáticos [?, 55].

MPCD para solventes nemáticos (N-MPCD) se basa en partículas que llevan asociado un grado de libertad correspondiente a la orientación. En la primera versión de N-MPCD, introducida por Lee y Mazza en la Ref. [?], las orientaciones evolucionan a través de la aplicación de una formulación simplificada de la teoría de Ericksen-Leslie para la hidrodinámica de fluidos nemáticos [?, ?, ?]. En un esquema alternativo propuesto por Shendruk y Yeomans en la Ref. [55], las orientaciones se modifican por un operador de rotación que genera la distribución canónica en la aproximación de campo medio de Maier-Saupe El acoplamiento velocidad-orientación se logra mediante la aplicación de la teoría de Jeffery para la reorientación de partículas anisotrópicas por flujo [56]. El *backflow* se contabiliza para compensar el momento angular generado por el intercambio de orientación en el momento angular orbital. Este método permite simular fluidos nemáticos en dos y tres dimensiones. Shendruk y Yeomans reportan una transición de fase isotrópica-nemática y aniquilación de defectos. Además, el nemático simulado presenta correcta alineación y comportamientos de rotación debido al flujo, *tumbling*. El método es consistente con la hidrodinámica linealizada de LC nemáticos bajo el supuesto de viscosidad y elasticidad isotrópica [?, ?].

En este trabajo, N-MPCD se usa para simular las distorsiones en las orientaciones inducidas en un fluido nemático por la presencia de partículas coloidales de tamaño nano. Se modificó el algoritmo N-MPCD propuesto en Ref. [55] integrando un procedimiento de dinámica molecular (MD) que incorpora la interacción solvente-coloides en una escala de tiempo corta, mientras que el propio N-MPCD reproduce el comportamiento nematohidrodinámico del solvente a una escala de tiempo mayor. Esta modificación es, de hecho, una generalización de los métodos MPCD diseñados para coloides en fluidos simples. El modelo propuesto se complementa con una regla para controlar el anclaje en las superficies de las partículas de soluto. En este caso sólo se analizó el anclaje homeotrópico.

### 5.1.1 Algoritmo

En esta descripción el solvente nemático es modelado como un ensamble de  $N_{\text{slv}}$  partículas puntuales de masa idéntica  $m_{\text{slv}}$ . El estado de cada partícula está especificado por la posición, la velocidad, y los vectores de orientación:  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{v}_i$ , y  $\hat{u}_i$ , respectivamente; donde  $i$  corre sobre el número de partículas nemáticas y  $\hat{u}_i$  es unitario. Además, se considera la presencia de  $N_{\text{slt}}$  partículas coloidales con simetría esférica. Las masas, posiciones y velocidades de las partículas huésped se denotarán con  $M_{\text{slt}}$ ,  $\vec{R}_j$ , y  $\vec{V}_j$ , respectivamente, para  $j = 1 \dots, N_{\text{slt}}$ . El sistema simulado ocupa una caja con un volumen  $V = L_x L_y L_z$ , donde  $L_x$ ,  $L_y$ , y  $L_z$  están en unidades de  $a$ . Así,  $L_x = n_{c,x}a$ ,  $L_y = n_{c,y}a$ , y  $L_z = n_{c,z}a$ , para  $n_{c,x}$ ,  $n_{c,y}$ , y  $n_{c,z}$ , enteros positivos. La caja de simulación consta de  $n_{c,x}n_{c,y}n_{c,z}$  celdas cúbicas, denominadas celdas de colisión.

Las variables evolucionan a través del tiempo,  $t$ , el cual está discretizado en pasos de duración  $\Delta t_{\text{MD}}$ . Este define una escala de tiempo pequeña que será tomada en cuenta en la interacción solvente-soluto. En este caso, se sigue una aproximación similar a la usada en simulaciones de MPCD de dispersiones coloidales en fluidos isotrópicos [53], esto introduciendo una interacción explícita tipo Weeks-Chandler-Andresen entre las partículas nemáticas y los coloides,

$$\Phi_{\text{slv-slt}} = \begin{cases} 4\epsilon_{\text{slv-slt}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{slv-slt}}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{slv-slt}}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & \text{if } |\vec{r}_i - \vec{R}_j| \leq 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{\text{slv-slt}} ; \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5.1)$$

donde  $i = 1, 2, \dots, N_{\text{slv}}$ , y  $j = 1, 2, \dots, N_{\text{slt}}$ .

En la Ec. (5.1),  $\epsilon_{\text{slv-slt}}$  es la intensidad de interacción, y  $\sigma_{\text{slv-slt}}$  es el diámetro efectivo de interacción.

Interacciones coloide-coloide también son permitidas y son modeladas a través del potencial

$$\Phi_{\text{slt-slt}} = \begin{cases} 4\epsilon_{\text{slt-slt}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{slt-slt}}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right)^{48} - \left( \frac{\sigma_{\text{slt-slt}}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right)^{24} + \frac{1}{4} \right], & \text{if } |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \leq 2^{\frac{1}{24}} \sigma_{\text{slt-slt}} ; \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5.2)$$

donde  $i, j = 1, 2, \dots, N_{\text{slt}}$ ; y  $\epsilon_{\text{slt-slt}}$  y  $\sigma_{\text{slt-slt}}$  corresponden a la fuerza y el diámetro de interacción.

Las posiciones y velocidades de todas las partículas se integran sobre  $\Delta t_{\text{MD}}$  usando el algoritmo de velocity-Verlet [54] y con fuerzas derivadas de los potenciales  $\Phi_{\text{slv-slt}}$  y  $\Phi_{\text{slt-slt}}$ . Condiciones de frontera periódicas son utilizadas durante las simulaciones.

La condición de anclaje en las superficies de los coloides es considerada durante el paso de integración de MD. En primer lugar, se asume que las partículas del solvente que están localizadas en la región de interacción del coloide, experimentan una energía de alineación similar al potencial de Rapini-Papoular. El cual es apropiado para la descripción de energías de anclaje en superficies [45]. La densidad de energía Rapini-Papoular puede ser escrita en la forma [45, 43]

$$f_{\text{surf}} = \frac{1}{2} W_{\text{surf}} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)^2, \quad (5.3)$$

donde  $W_{\text{surf}}$  es la intensidad de anclaje superficial uniforme,  $\mathbf{Q}$  es el parámetro de orden tensorial, y  $\mathbf{Q}_0$  corresponde al parámetro de orden preferido en la frontera. El tensor  $\mathbf{Q}$  está relacionado con el parámetro de orden escalar,  $S$ , y el director,  $\hat{n}$ , como  $\mathbf{Q} = S(3\hat{n}\hat{n} - \mathbf{I})/2$ , donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. Las condiciones de anclaje pueden ser tomadas en cuenta definiendo el tensor preferencial de orientación de una manera análoga,  $\mathbf{Q}_0 = S_0(3\hat{\nu}_0\hat{\nu}_0 - \mathbf{I})/2$ , con  $\hat{\nu}_0$  el eje principal de orientación [43] y  $S_0$  el parámetro de orden en la superficie. Usando estas expresiones para  $\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{Q}_0$  en la Ec. (5.3) se encuentra la siguiente expresión  $f_{\text{surf}} = -(9W_{\text{surf}}/4)S_0S[(\hat{n} \cdot \hat{\nu}_0)^2 - 1/3] + f'_{\text{surf}}$ , donde  $f'_{\text{surf}}$  es independiente de  $\hat{n}$  y  $\hat{\nu}_0$ . Tomando en cuenta el análisis previo, se propone el el siguiente potencial de anclaje para las partículas del solvente

$$\Psi_{\text{slv-slt}}(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\nu}_0) = \begin{cases} -\frac{1}{2}U_{\text{surf}}S^c [(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\nu}_0)^2 - \frac{1}{3}], & \text{if } |\vec{r}_i - \vec{R}_j| \leq 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{\text{slv-slt}}; \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5.4)$$

donde  $i = 1, 2, \dots, N_{\text{slv}}; j = 1, 2, \dots, N_{\text{slt}}; U_{\text{surf}}$  es un coeficiente de energía de anclaje efectivo; y  $S^c$  es el parámetro de orden en la vecindad del coloide. Este último puede ser calculado siguiendo el método explicado más adelante, Ec. (5.6). En este trabajo sólo condiciones de anclaje homeotrópico han sido consideradas. Por lo que, para la interacción solvente-soluto, el eje fácil se expresa como  $\hat{\nu}_0 = (\vec{r}_i - \vec{R}_j) / |\vec{r}_i - \vec{R}_j|$ .

Debido al potencial  $\Psi_{\text{slv-slt}}$ , las partículas huésped en contacto con el coloide se distribuyen alrededor de  $\hat{\nu}_0$ . Para  $|\vec{r}_i - \vec{R}_j| \leq 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{\text{slv-slt}}$ , las partículas del solvente se reorientan para satisfacer la correspondiente distribución canónica. Específicamente, las orientaciones en  $\hat{\mathbf{u}}_i$  para estas partículas se muestrean de acuerdo a la distribución de probabilidad

$$\begin{aligned} P_{\text{surf}}(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\nu}_0) d\Omega &= C_{\text{surf}} \exp[-\beta\Psi_{\text{slv-slt}}(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\nu}_0)] d\Omega \\ &= C'_{\text{surf}} \exp\left[\frac{1}{2}\beta U_{\text{surf}}S^c \cos^2 \theta_i\right] \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i, \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde  $C_{\text{surf}}$  y  $C'_{\text{surf}}$  son constantes de normalización;  $\beta = 1/(k_B T)$ , con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura; y  $d\Omega$  es la diferencial de ángulo sólido en un sistema de referencia donde  $\hat{\nu}_0$  coincide con el eje  $z$ . Así,  $\theta_i$  y  $\phi_i$  son los ángulos polar y azimutal con respecto a  $\hat{\nu}_0$ .  $\theta_i$  es seleccionada por un método simple de aceptación-rechazo aplicado a la función  $\exp\{(1/2)\beta U_{\text{surf}}S^c \cos^2 \theta_i\} \sin \theta_i$ , mientras  $\phi_i$  es muestreada uniformemente en el intervalo  $[0, 2\pi)$ .

La reorientación en la superficie del coloide debería estar acompañada por un cambio en la velocidad angular de la partícula coloidal. Sin embargo, el momento de inercia de las partículas huésped se considera grande, por lo que el cambio en la velocidad angular será despreciable. Para condiciones de anclaje fuerte, es decir, grandes valores de  $U_{\text{surf}}$ , un mecanismo simple de reorientación en la superficie de los coloides fue implementado de modo que las partículas del solvente se orientaran automáticamente a lo largo de  $\hat{\nu}_0$  una vez que ellas entran en la región  $|\vec{r}_i - \vec{R}_j| \leq 2^{1/6}\sigma_{\text{slv-slt}}$ .

Para simular la evolución del solvente, se siguió un esquema tipo coarse-grain. Para escalas de tiempo grandes se introdujo la definición del periodo de tiempo

$\Delta t > \Delta t_{\text{MD}}$ , en el cual las partículas participan en colisiones colectivas operadas por N-MPCD, como se propone en la Ref. [55]. Este método se puede resumir de la siguiente manera.

Para conservar la invariancia galileana en el sistema, el mallado de las celdas de colisión es desplazado por un vector aleatorio con componentes en el intervalo  $[0, a]$ . Para llenar las celdas parcialmente vacías se aplican condiciones de frontera periódicas. Entonces, la posición del centro de masa,  $\vec{r}_{\text{cm}}^c$ , la velocidad del centro de masa,  $\vec{v}_{\text{cm}}^c$ , el momento de inercia,  $\mathbb{J}^c$ , el parámetro de orden escalar,  $S^c$ , y el campo del director,  $\hat{n}^c$ , se calculan para cada celda de colisión. Mientras  $\vec{r}_{\text{cm}}^c$ ,  $\vec{v}_{\text{cm}}^c$ , y  $\mathbb{J}^c$  se obtienen de las ecuaciones usuales de mecánica clásica,  $S^c$  y  $\hat{n}^c$  se calculan a partir del parámetro de orden tensorial en la celda,

$$\mathbf{Q}^c = \frac{1}{2N_{\text{slv}}^c} \sum_{j \in c} (3\hat{u}_j \hat{u}_j - \mathbf{I}), \quad (5.6)$$

donde la suma se extiende sobre todas las  $N_{\text{slv}}^c$  partículas de la fase nemática localizada dentro de la celda de colisión  $c$ .  $S^c$  es el máximo eigenvalor de  $\mathbf{Q}^c$  y  $\hat{n}^c$  el eigenvector correspondiente.

Las partículas del solvente que se encuentran en la misma celda de colisión interactúan a través de un potencial de fuerza media del tipo Maier-Saupe,

$$\mathcal{U}(\hat{u}_i; \hat{n}^c) = -\frac{3}{2} U_{\text{MS}} S^c \left[ (\hat{u}_i \cdot \hat{n}^c)^2 - \frac{1}{3} \right], \quad (5.7)$$

donde  $U_{\text{MS}}$  es la intensidad de la interacción. Un operador de rotación estocástico se aplica para asignar las nuevas orientaciones,  $\hat{u}'_i$ , a cada partícula en el bulto. Los vectores  $\hat{u}'_i$  se muestrean a partir de la distribución

$$\begin{aligned} P_{\text{bulk}}(\hat{u}'_i; \hat{n}^c) d\Omega' &= C_{\text{bulk}} \exp\{-\beta \mathcal{U}(\hat{u}'_i; \hat{n}^c)\} d\Omega' \\ &= C'_{\text{bulk}} \exp\left\{\frac{3}{2} \beta U_{\text{MS}} S^c \cos^2 \theta'_i\right\} \sin \theta'_i d\theta'_i d\phi'_i, \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde  $C_{\text{bulk}}$  and  $C'_{\text{bulk}}$  son las constantes de normalización, y  $d\Omega' = \sin \theta'_i d\theta'_i d\phi'_i$ , con  $\theta'_i$  y  $\phi'_i$  son los ángulos polar y azimutal con respecto a  $\hat{n}^c$ , respectivamente. Estos ángulos son muestreados de manera análoga a  $\theta_i$  y  $\phi_i$  en la Ec. (5.5).

En N-MPCD, las partículas del solvente se pueden visualizar como barras delgadas sometidas al flujo que ellas mismas producen [55]. Entonces,  $\hat{\mathbf{u}}'_i$  puede ser reorientada por flujo dando lugar a nuevas orientaciones,  $\hat{\mathbf{u}}''_i$ , obtenidas a partir de la ecuación de Jeffery [56, 57] integrada sobre el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , es decir,

$$\hat{\mathbf{u}}''_i = \hat{\mathbf{u}}'_i + \chi_{\text{HI}} [\boldsymbol{\Omega}^c \cdot \hat{\mathbf{u}}'_i + \lambda (\mathbf{D}^c \cdot \hat{\mathbf{u}}'_i - \mathbf{D}^c : \hat{\mathbf{u}}'_i \hat{\mathbf{u}}'_i)] \Delta t, \quad (5.9)$$

donde  $\boldsymbol{\Omega}^c$  y  $\mathbf{D}^c$  son las matrices de vorticidad y deformación en la celda de colisión  $c$ . Correspondientes a las partes anti-simétrica y simétrica, respectivamente, del tensor de gradiente de la velocidad,  $\nabla \vec{v}_{\text{cm}}^c$ , cuyas componentes son estimadas utilizando diferencias finitas en el mallado de las celdas de colisión.

En la Ec. (5.9), se introdujeron los parámetros  $\chi_{\text{HI}}$  y  $\lambda$ . Estos representan, respectivamente, un coeficiente de control para la reorientación por el mecanismo de flujo y el parámetro de tumbling de las partículas del solvente. El primero fue introducido heurísticamente por Shendruk y Yeomans [55] como un parámetro de simulación que modula el tiempo de relajación de alineamiento relativo a  $\Delta t$ . El cual está restringido al intervalo  $\chi_{\text{HI}} \in [0, 1]$ . Para  $\chi_{\text{HI}} = 0$ , el flujo no induce reorientación, mientras que el máximo acoplamiento flujo-orientación se alcanza para  $\chi_{\text{HI}} = 1$ . Del mismo modo,  $\lambda$  está relacionado con la razón de aspecto de las partículas del nemático [55]. Para modelos mesoscópicos basados en la energía de campo medio de Maier-Saupe el comportamiento dinámico de las partículas bajo flujo está determinado por el parámetro de tumbling [58]

$$\lambda' = \lambda \frac{15S + 48S_4 + 42}{105S}, \quad (5.10)$$

donde  $S$  y  $S_4$  son el segundo y cuarto parámetro de orden escalar de la muestra nemática [59]. Para  $\lambda' < 1$ , las partículas del nemático giran o se tambalean continuamente, mientras que para  $\lambda' > 1$ , estas se estabilizan en un ángulo fijo determinado por el campo de deformaciones.

El cambio de  $\hat{u}_i$  a  $\hat{u}_i''$  implica que la velocidad angular de las celdas de colisión cambian por  $\vec{\omega}^c = \sum_{j \in c} (\hat{u}_j \times \hat{u}_j'') / \Delta t$ . Siguiendo el argumento original de N-MPCD [55], se considera que la reorientación de las partículas del solvente es sobreamortiguada y se lleva a cabo en un medio con viscosidad rotacional,  $\gamma_{\text{R}}$ . Entonces, torque efectivo  $\mathbf{\Gamma}^c = -\gamma_{\text{R}} \vec{\omega}^c$ , puede ser considerado para ser aplicado en el solvente, el cual tiene un cambio de momento angular asociado  $\Delta \mathbf{\Lambda}^c = \mathbf{\Gamma}^c \Delta t$ .

Después de la reorientación de las partículas del solvente, un operador de colisión estocástico de multi-partículas se aplica de acuerdo a la regla del termostato de Andersen [55, 60]

$$\vec{v}_i = \vec{v}_{\text{cm}}^c + \vec{\xi}_i - \vec{\xi}^c - [(\mathbb{J}^c)^{-1} \cdot \Delta \mathbf{\Lambda}^c] \times (\vec{r}_i - \vec{r}_{\text{cm}}^c). \quad (5.11)$$

En la Ec. (5.11),  $\vec{\xi}_i$  es una muestra aleatoria de la velocidad de una distribución de Maxwell a una temperatura  $T$ . La contribución  $\vec{\xi}^c$  representa el promedio ponderado de los vectores  $\vec{\xi}_i$  en la celda de colisión. Esta cantidad se introduce para satisfacer la conservación del momento. El último término en la Ec. (5.11) tiene dos propósitos: cancelar el momento angular generado por el muestro aleatorio de velocidades y transformar el momento angular producido por la reorientación de las partículas del solvente en un momento angular orbital. Concretamente,

$$\Delta \mathbf{\Lambda}^c = \sum_{j \in c} (\vec{r}_j - \vec{r}_{\text{cm}}^c) \times (\vec{v}_j - \vec{\xi}_j) + \Delta \mathbf{\Lambda}^c, \quad (5.12)$$

donde el primer término garantiza la conservación del momento angular en MPCD con un termostato de Andersen [60], y el segundo término simula cambios en el campo de velocidades debido a la reorientación, es decir, backflow [55].

Sin embargo, cabe señalar que el segundo término en la Ec. (5.12) incluye implícitamente el parámetro  $\gamma_{\text{R}}$ . Entonces, el backflow no está resuelto de acuerdo con las teorías hidrodinámicas de LC nemáticos, por ejemplo, la formulación de

Ericksen-Leslie. El backflow ha sido introducido debidamente en N-MPCD en trabajos recientes de Mandal y Mazza, Ref. [61]. En este novedoso modelo de N-MPCD, las partículas del nemático poseen un parámetro de orden tensorial individual en lugar de un vector de orientación. Mandal y Mazza usan gradientes de orientación mesoscópicos para producir fuerzas anisotrópicas que modifican la transmisión de estas partículas en una forma consistente con la teoría Qian-Sheng de nematohidrodinámica [62]. Al acoplar el modelo N-MPCD en la Ref. [61] con un esquema de MD para lidiar con partículas intrusas se dejará para un trabajo futuro.

El algoritmo híbrido de MD-N-MPCD presentado en este trabajo reproduce las estructuras de defectos tipo anillo de Saturno en un medio nemático debido a la presencia de partículas huésped, como se verá en la sección 8. La generación de este tipo de defectos topológicos puede ser explicada en casos para partículas suficientemente pequeñas y con condiciones de anclaje fuerte [40]. El primer argumento puede explorarse en términos de la longitud nemática de coherencia,  $\xi$ , el cual representa la escala para cambios en el parámetro de orden y para N-MPCD ha sido estimada en el orden del tamaño de una celda de colisión  $a$ . Tomando en cuenta que los defectos anillo de Saturno son estables para las partículas de radio  $R \leq 10 \xi$  [43], se puede predecir que es posible obtener este tipo de estructuras utilizando simulaciones con MD-N-MPCD para  $R \leq 10a$ . Esto será discutido a fondo y demostrado en la Sección 8. Por el momento no se ha analizado el caso para la obtención de defectos tipo dipolo.

Finalmente, la escala de densidad de energía para el método debe ser también establecida. Esto puede realizarse comparando los valores de  $S^c$  que serán obtenidos en las siguientes secciones con aquellos reportados en estudios de sistemas similares. Asumiendo una densidad de volumen de energía libre dependiente sólo de  $S^c$  y en una descripción fenomenológica  $A$ ,  $B$ , y  $C$ , es decir, [63]

$$f = \frac{3}{4}A(T - T^*)(S^c)^2 + \frac{1}{4}B(S^c)^3 + \frac{9}{16}C(S^c)^4, \quad (5.13)$$

donde  $T^*$  es la temperatura de súper-enfriado, se puede demostrar que los valores de equilibrio de  $S^c$  están dados por

$$S^c = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{B}{3C} + \left[ \left( \frac{B}{3C} \right)^2 - 8A \frac{T - T^*}{3C} \right]^{1/2} \right\}, \quad (5.14)$$

los cuales son válidos para  $T < T_{\text{NI}}$ , donde  $T_{\text{NI}} = T^* + 2B/(27AC)$ . De acuerdo con esto, en nuestras simulaciones  $S^c$  está en el rango (0.75, 0.9), se puede demostrar resolviendo la Ec. (5.14) para  $A(T - T^*)$ , y usando los valores típicos de  $B \sim -10^6 \text{ J m}^{-3}$ , y  $C \sim 10^6 \text{ J m}^{-3}$ , entonces  $A(T^* - T)$  está en el intervalo ( $4.7 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ ,  $7.7 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ ), el cual es del mismo orden de magnitud que aquellos usados por métodos numéricos alternativos [64, 65].

### 5.1.2 Unidades de la simulación

Las unidades a continuación descritas serán las correspondientes a los resultados de las simulaciones tipo MPCD en este trabajo. Por lo que, las unidades de tiempo,

masa, energía, y longitud están dadas por  $\Delta t$ ,  $m_{\text{solv}}$ ,  $k_B T$ , y  $a = \Delta t \sqrt{k_B T / m}$ , respectivamente. Las interacciones energéticas solvente-soluto y soluto-soluto estarán determinadas por el conjunto de valores  $\epsilon_{\text{solv-slt}} = \epsilon_{\text{slt-slt}} = 1 k_B T$ , los cuales son del mismo orden de magnitud que aquellos en simulaciones MPCD para coloides en fluidos isotrópicos. Los diámetros de colisión satisfacen la relación  $\sigma_{\text{solv-slt}} = \sigma_{\text{slt-slt}} / 2$ , y esta cantidad será considerada como el radio efectivo de las partículas coloidales,  $R$ . Los resultados que se presentarán más adelante están restringidos a dos partículas inmersas  $N_{\text{slt}} = 1, 2$ ; sin embargo, se realizaron algunos ensayos preliminares con un número mayor de coloides con el fin de verificar la consistencia de la implementación. El número promedio de partículas del solvente por celda,  $\bar{N}_{\text{solv}}^c$ , estará fijo en  $\bar{N}_{\text{solv}}^c = 50$ , a menos que sea especificado de otra manera. El parámetro de *tumbling* tendrá un valor fijo de  $\lambda = 2$ , que produce un comportamiento de alineación bajo flujo cortante, y la viscosidad rotacional estará dada por  $\gamma_R = 0.01 k_B T \Delta t$ , este valor es utilizado en las simulaciones originales de N-MPCD [55]. La intensidad de la energía de la descripción de campo medio será  $U_{\text{MS}} \geq 20 k_B T$ . Lo cual garantiza que el solvente se encuentra en la fase nemática, muy lejos de la transición nemática-isotrópica, la cual está reportada para valores cercanos a  $U_{\text{MS}} = 6 k_B T$  [55] en simulaciones tipo N-MPCD. Las posiciones, velocidades serán inicializadas a partir de una distribución uniforme de Maxwell, y las orientaciones se tomarán de una distribución canónica basada en la energía de Maier-Saupe alrededor de un director global orientado a lo largo del eje  $z$ .

## 5.2 Modelo Continuo. Minimización de la energía libre

Las simulaciones basadas en el Modelo Continuo permiten estudiar sistemas con escalas del orden de micras. Dentro de los objetivos de este trabajo se encuentra el de analizar los defectos generados por objetos con forma cilíndrica, los cuales tienen un diámetro de 300 nm. Debido a la escala y al estudio de los defectos en sí es que se ha decidido utilizar este tipo de método.

En esta sección se presenta las bases necesarias para el modelado numérico de cristales líquidos utilizando Modelo Continuo. Este método consiste en minimizar un potencial de energía libre, que depende del parámetro de orden tensorial  $\mathbf{Q}$  (Teoría Ginzburg-Landau [11]). Este potencial contiene toda la información termodinámica del sistema. A continuación se desarrollan de manera explícita los términos involucrados para la minimización de este funcional.

Para encontrar un mínimo al funcional de energía, relajación del sistema por Ginzburg-Landau [19, 66], se define un operador de proyección  $\Pi_Q$ , de acuerdo con la construcción natural de  $\mathbf{Q}$ , simétrico y con traza igual a cero. De la siguiente manera:

$$\Pi_Q(\mathbf{B}) = \frac{1}{2} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^T) - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{B}) \mathbf{I}. \quad (5.15)$$

La energía debe satisfacer las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} \right) = 0,$$

para el bulto y

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \vec{\nu} \right) = 0,$$

para las condiciones de frontera. Donde las derivadas, son las derivadas de Volterra y se definen por:

$$\frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{Q}} - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \mathbf{Q}}.$$

La relajación por Ginzburg-Landau es entonces

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \left[ \Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} \right) \right], \quad (5.16)$$

con  $\gamma$  el coeficiente de viscosidad rotacional o de difusión. Con las condiciones de frontera:

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \vec{\nu} \right) = 0. \quad (5.17)$$

En la relajación GL, el tiempo también es re-escalado en términos de la longitud nemática de correlación,  $\tau = \gamma \xi_N^2 L_1$ . Las constantes elásticas son escaladas por la constante  $L_1$ , por ejemplo,  $\hat{L}_5 = L_1/L_5$ . Y de manera similar la intensidad de anclaje,  $\hat{W} = W \xi_N/L_1$ .

Para ejemplificar el método, a continuación presento el desarrollo de la energía libre de Landau - de Gennes y de los términos correspondientes a  $L_1$  y  $L_5$  para la energía elástica y las condiciones de frontera.

### 5.2.1 Energía Libre de Landau - de Gennes.

Aplicando el operador de la Ec.5.15 para la proyección de la energía libre de Landau - de Gennes,  $F_{LdG}$ .

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F_{LdG}}{\delta \mathbf{Q}} \right) = \Pi_Q \left( \frac{\partial F_{LdG}}{\partial \mathbf{Q}} - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial F_{LdG}}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \right) = \Pi_Q \left( \frac{\partial F_{LdG}}{\partial \mathbf{Q}} \right). \quad (5.18)$$

El segundo término de esta ecuación se va cero, ya que  $F_{LdG}$  no depende de  $\nabla \mathbf{Q}$ . Entonces, hay que calcular sólo la parcial respecto al parámetro de orden:

$$\frac{\partial F_{LdG}}{\partial \mathbf{Q}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left( \frac{A}{2} \left( 1 - \frac{U}{3} \right) tr(\mathbf{Q}^2) - \frac{AU}{3} tr \mathbf{Q}^3 + \frac{AU}{4} (tr \mathbf{Q}^2)^2 \right).$$

En el proceso utilizaremos notación de índices, en la cual una matriz  $\mathbf{A}$  se puede escribir como  $\mathbf{A} = A_{ij} \hat{g}^i \hat{g}^j = A^{ij} \hat{g}_i \hat{g}_j$ . Donde los vectores  $\hat{g}$ , representan la base del sistema.

Realizando término por término, para el primer término tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left( \frac{A}{2} \left( 1 - \frac{U}{3} \right) tr(\mathbf{Q}^2) \right) = \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} \left( \frac{A}{2} \left( 1 - \frac{U}{3} \right) Q_{nm} Q_{mn} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{nm} Q_{mn}) \\
&= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) \left[ Q_{mn} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{nm}) + Q_{nm} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{mn}) \right] \\
&= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) \left[ Q_{mn} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (\delta_{ni} \delta_{mj} Q_{ij}) + Q_{nm} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (\delta_{mi} \delta_{nj} Q_{ij}) \right] \\
&= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) \left[ Q_{mn} \delta_{ni} \delta_{mj} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial Q_{ij}} + Q_{nm} \delta_{mi} \delta_{nj} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial Q_{ij}} \right] \\
&= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) [Q_{ji} + Q_{ji}] = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) [2Q_{ji}] \\
&= A \left(1 - \frac{U}{3}\right) Q_{ij}.
\end{aligned}$$

Para el segundo término:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left( -\frac{AU}{3} \text{tr} \mathbf{Q}^3 \right) &= \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} \left( -\frac{AU}{3} Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} \right) \\
&= -\frac{AU}{3} \left[ Q_{ij} Q_{ki} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{jk}) + Q_{ij} Q_{jk} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{ki}) + Q_{jk} Q_{ki} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{ij}) \right] \\
&= -\frac{AU}{3} [Q_{ij} Q_{ki} \delta_{ik} + Q_{ij} Q_{jk} \delta_{jk} + Q_{jk} Q_{ki}] \\
&= -\frac{AU}{3} [Q_{kj} Q_{ki} + Q_{ik} Q_{jk} + Q_{jk} Q_{ki}] \\
&= -\frac{AU}{3} [3Q_{jk} Q_{ki}] \\
&= -AU [Q_{ik} Q_{kj}].
\end{aligned}$$

Finalmente:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left( \frac{AU}{4} (\text{tr} \mathbf{Q}^2)^2 \right) = \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} \left( \frac{AU}{4} (Q_{lk} Q_{kl})^2 \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{AU}{4} \left[ 2Q_{lk}Q_{kl} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{lk}Q_{kl}) \right] \\
&= \frac{AU}{2} \left[ Q_{lk}Q_{kl}Q_{lk} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{kl}) + Q_{lk}Q_{kl}Q_{kl} \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} (Q_{lk}) \right] \\
&= \frac{AU}{2} [2Q_{lk}Q_{kl}Q_{lk}\delta_{li}\delta_{kj}] \\
&= AU [Q_{lk}Q_{kl}Q_{ij}].
\end{aligned}$$

Sumando las tres contribuciones anteriores, la parcial queda como:

$$\frac{\partial F_{LdG}}{\partial \mathbf{Q}} = A \left( 1 - \frac{U}{3} \right) Q_{ij} - AU (Q_{ik}Q_{kj}) + AU (Q_{lk}Q_{kl}Q_{ij}). \quad (5.19)$$

Para calcular las trazas correspondientes, primero recordemos que la traza de un tensor  $\mathbf{A}$  se puede calcular como:

$$tr \mathbf{A} = \mathbf{I} : \mathbf{A}.$$

Donde la matriz identidad se puede escribir como  $\mathbf{I} = \hat{g}_k \hat{g}^k$ .

Entonces tenemos:

$$tr (Q_{ij}) = 0,$$

$$tr (Q_{ik}Q_{kj}) = \hat{g}_m \hat{g}^m : Q_{ik}Q_{kj} \hat{g}_i \hat{g}_j = Q_{ik}Q_{kj} g_{jm} \delta_{im} = Q_{mk}Q_{km} = Q_{lk}Q_{kl}$$

$$tr (Q_{lk}Q_{kl}Q_{ij}) = \hat{g}_m \hat{g}^m : Q_{lk}Q_{kl}Q_{ij} \hat{g}_i \hat{g}_j = Q_{lk}Q_{kl}Q_{ij} g_{jm} \delta_{im} = Q_{lk}Q_{kl}Q_{mm} = 0.$$

recordando que al tener una base ortonormal  $g_{ij} = \delta_{ij}$ .

Finalmente el operador de proyección Ec.5.18, para la energía libre de Landau - de Gennes, queda como:

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F_{LdG}}{\delta \mathbf{Q}} \right) = A \left( 1 - \frac{U}{3} \right) Q_{ij} - AU \left( Q_{ik}Q_{kj} - Q_{lk}Q_{kl} \left( Q_{ij} + \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \right). \quad (5.20)$$

## 5.2.2 Energía Libre Elástica

A continuación se presenta de desarrollo para los términos que involucran la energía libre elástica  $F_E$ . Para ello, se utilizará nuevamente el operador  $\Pi_Q$ , Ec. (5.15). Con el fin no extender el cálculo, sólo se presenta la descripción correspondiente a los términos con  $L_1$  y  $L_5$ .

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F_E}{\delta \mathbf{Q}} \right) = \Pi_Q \left( \frac{\partial F_E}{\partial \mathbf{Q}} - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial F_E}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \right), \quad (5.21)$$

Por notación usaremos que  $Q_{ij,k} = \partial Q_{ij} / \partial x_k$ .

Para el primer término (con  $L_1$ ), la segunda parte de la Ec. 5.21 se va a cero pues  $\frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}$  no depende de  $\mathbf{Q}$ . Entonces,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left[ \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right] &= -\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_{ij,k}} \left[ \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_{ij,k}} \left[ \frac{1}{2} L_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} \right] \\ &= -\frac{1}{2} L_1 \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ Q_{ij,k} \frac{\partial Q_{ij,k}}{\partial Q_{ij,k}} + Q_{ij,k} \frac{\partial Q_{ij,k}}{\partial Q_{ij,k}} \right] \\ &= -\frac{1}{2} L_1 \frac{\partial}{\partial x_k} [2Q_{ij,k}] \\ &= -L_1 \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k}. \end{aligned}$$

Este término es simétrico, debido a las propiedades del tensor  $\mathbf{Q}$ , por lo que  $\frac{1}{2} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^T) = \mathbf{B}$ . Y la traza correspondiente es igual a cero:

$$tr \left( \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k} \right) = \hat{g}_m \hat{g}^m : \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k} \hat{g}_i \hat{g}_j = \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k} \delta_{mi} \delta_{mj} = \frac{\partial^2 Q_{mm}}{\partial^2 x_k} = 0.$$

Por lo que para  $L_1$  tenemos:

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F_{L_1}}{\delta \mathbf{Q}} \right) = -L_1 \frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k}. \quad (5.22)$$

Para el término con  $L_5$ , aplicando la derivada de Volterra:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left[ \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left[ \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right] &= \\ &= \frac{\partial}{\partial Q_{ij}} \left[ \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} Q_{lj,k} \right] - \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_{ij,k}} \left[ \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} Q_{lj,k} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}L_5\epsilon_{ikl}Q_{lj,k} - \frac{1}{2}L_5\epsilon_{ikl}\frac{\partial}{\partial x_k}\left[Q_{ij}\frac{\partial\delta_{il}Q_{ij,k}}{\partial Q_{ij,k}}\right] \\
&= \frac{1}{2}L_5\epsilon_{ikl}Q_{lj,k} - \frac{1}{2}L_5\epsilon_{lkl}\frac{\partial}{\partial x_k}[Q_{ij}] \\
&= \frac{1}{2}L_5\epsilon_{ikl}Q_{lj,k}. \tag{5.23}
\end{aligned}$$

En este caso, debido a  $\epsilon_{ijk}$  el transpuesto no puede ser igual que el tensor original. Por lo que hay que calcular la parte simétrica  $\frac{1}{2}(\mathbf{B} + \mathbf{B}^T)$ . Para construir el transpuesto hay que intercambiar los índices libres. De la expresión anterior, Ec. 5.23, los índices libres son:  $i$  y  $j$ . Entonces

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}(\mathbf{B} + \mathbf{B}^T) &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}L_5\epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}L_5\epsilon_{jkl}\frac{\partial Q_{li}}{\partial x_k}\right) \\
&= \frac{1}{4}L_5\left(\epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} + \epsilon_{jkl}\frac{\partial Q_{li}}{\partial x_k}\right).
\end{aligned}$$

Calculando la traza

$$tr\left(\epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k}\right) = \hat{g}_m\hat{g}^m : \epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k}\hat{g}_i\hat{g}_j = \epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k}\delta_{mi}\delta_{mj} = \epsilon_{mkl}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial x_k} = 0.$$

Debido a que  $\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik}$  y  $Q_{ij} = Q_{ji}$  todos los términos se anulan.

Completando el operador para el término  $L_5$ :

$$\Pi_Q\left(\frac{\delta F_{L_5}}{\delta \mathbf{Q}}\right) = \frac{1}{4}L_5\left(\epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} + \epsilon_{jkl}\frac{\partial Q_{li}}{\partial x_k}\right) \tag{5.24}$$

Finalmente, el operador de proyección para la energía elástica tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\Pi_Q\left(\frac{\delta F_E}{\delta \mathbf{Q}}\right) &= -L_1\frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial^2 x_k} - (L_2 + L_4)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 Q_{il}}{\partial x_j\partial x_l} + \frac{\partial^2 Q_{jl}}{\partial x_i\partial x_l}\right) - \frac{\delta_{ij}}{3}\frac{\partial^2 Q_{kl}}{\partial x_k\partial x_l}\right] \\
&\quad + L_3\left[\frac{1}{2}\frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_i}\frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_j} - \frac{\delta_{ij}}{6}\frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_n}\frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_n} - Q_{kl}\frac{\partial^2 Q_{ij}}{\partial x_k\partial x_l} - \frac{\partial Q_{kl}}{\partial x_k}\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_l}\right] \\
&\quad + \frac{1}{2}L_5\left(\epsilon_{ikl}\frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} + \epsilon_{jkl}\frac{\partial Q_{li}}{\partial x_k}\right) \tag{5.25}
\end{aligned}$$

### 5.2.3 Condiciones de frontera

Encontrar el operador para las condiciones de frontera es muy similar a lo realizado en la sección anterior. Igualmente sólo se presentará el desarrollo para los términos con  $L_1$  y  $L_5$ .

Para el término con  $L_1$  tenemos:

$$\Pi_Q\left(\frac{\delta F_{L_1}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu\right) = \Pi_Q\left(\frac{\delta}{\delta \nabla \mathbf{Q}}\left[\frac{1}{2}L_1\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\right] \cdot \nu\right),$$

calculando las parciales

$$\frac{\delta F}{\delta \nabla \mathbf{Q}} = \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla^2 \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right),$$

el segundo término de la ecuación anterior se hace cero, pues no depende del laplaciano de  $\mathbf{Q}$ , entonces

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{L_1}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} &= \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial Q_{ij,k}} \left( \frac{1}{2} L_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} \right) \\ &= \frac{1}{2} L_1 \left( 2 Q_{ij,k} \frac{\partial Q_{ij,k}}{\partial Q_{ij,k}} \right) \\ &= L_1 Q_{ij,k}. \end{aligned}$$

Realizando el producto punto con  $\nu$

$$\frac{\delta F_{L_1}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu = L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \nu_k.$$

Notamos que la traza de este tensor es igual a cero y que además es simétrico, por lo que  $\frac{1}{2} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^T) = \mathbf{B}$ . Entonces

$$\Pi_{\mathbf{Q}} \left( \frac{\delta F_{L_1}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu \right) = L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \nu_k \quad (5.26)$$

Para el término con  $L_5$ ,

$$\Pi_{\mathbf{Q}} \left( \frac{\delta F_{L_5}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu \right) = \Pi_{\mathbf{Q}} \left( \frac{\delta}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \left[ \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right] \cdot \nu \right),$$

calculando las parciales

$$\frac{\delta F}{\delta \nabla \mathbf{Q}} = \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla^2 \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right),$$

el segundo término de la ecuación anterior se hace cero, pues no depende del laplaciano de  $\mathbf{Q}$ , entonces

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{L_5}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} &= \frac{\partial}{\partial \nabla \mathbf{Q}} \left( \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial Q_{ij,k}} \left( \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} Q_{lj,k} \right) \\ &= \frac{1}{2} L_5 \left( \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{ij,k} \delta_{il}}{\partial Q_{ij,k}} \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{lj}.$$

Realizando el producto punto con  $\nu$

$$\frac{\delta F_{L_5}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu = \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{lj} \nu_k. \quad (5.27)$$

Calculando  $\frac{1}{2} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^T)$  y la traza:

$$\frac{1}{2} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^T) = \frac{1}{4} L_5 (\epsilon_{ikl} Q_{lj} \nu_k + \epsilon_{jkl} Q_{li} \nu_k) = \frac{1}{4} L_5 (\epsilon_{ikl} Q_{lj} + \epsilon_{jkl} Q_{li}) \nu_k.$$

$$\text{tr} \left( \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{lj} \nu_k \right) = \frac{1}{2} L_5 \hat{g}_m \hat{g}^m : \epsilon_{ikl} Q_{lj} \nu_k \hat{g}_i \hat{g}_j = \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{ikl} Q_{lj} \nu_k \delta_{mi} \delta_{mj} = \frac{1}{2} L_5 \epsilon_{mkl} Q_{lm} \nu_k = 0.$$

La traza se hace cero ya que  $Q_{lm} = Q_{ml}$  y  $\epsilon_{mkl} = -\epsilon_{lkm}$ . Entonces para el término con  $L_5$  tenemos:

$$\Pi_Q \left( \frac{\delta F_{L_5}}{\delta \nabla \mathbf{Q}} \cdot \nu \right) = \frac{1}{4} L_5 [(\epsilon_{ikl} Q_{lj} + \epsilon_{jkl} Q_{li}) \nu_k] \quad (5.28)$$

Finalmente el operador de proyección para las condiciones de frontera tiene la siguiente forma

$$\begin{aligned} \Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta Q_{ij,k}} \nu_k \right) = & L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \nu_k + L_2 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial Q_{il}}{\partial x_l} \nu_j + \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_l} \nu_i \right) - \frac{\delta_{ij}}{3} \frac{\partial Q_{kn}}{\partial x_n} \nu_k \right] \\ & + L_4 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial Q_{ik}}{\partial x_k} \nu_j + \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_i} \nu_k \right) - \frac{\delta_{ij}}{3} \frac{\partial Q_{kn}}{\partial x_n} \nu_k \right] \\ & + L_3 Q_{kl} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_l} \nu_k + \frac{1}{4} L_5 (\epsilon_{ikl} Q_{lj} + \epsilon_{jkl} Q_{li}) \nu_k \\ & + (1 - \xi) W_1 \left[ (\bar{Q}_{ij} - \bar{Q}_{ij,\perp}) - \frac{\delta_{ij}}{3} (S - P_{kl} \bar{Q}_{kl,\perp}) \right] \\ & + (1 - \xi) W_2 \left[ (\bar{Q}_{kl} \bar{Q}_{kl} - S^2) \bar{Q}_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} (\bar{Q}_{kl} \bar{Q}_{kl} - S^2) S \right] \\ & + \xi W (Q_{ij} - Q_{ij,\perp}). \end{aligned} \quad (5.29)$$

La ecuación anterior, Ec. (5.29), junto con la Ec. (5.16) permitirán encontrar una configuración de mínima energía, partiendo de una configuración dada. Cabe mencionar que esta minimización no garantiza encontrar un mínimo global, simplemente se obtiene un mínimo. Es por ello que este tipo de simulaciones dependen en gran medida de la configuración inicial. Para encontrar el mínimo global en el sistema, es necesario realizar diferentes pruebas con diferentes condiciones iniciales.

## Part II

# Diferencias finitas para una malla tipo FCC

Como se había mencionado anteriormente, las simulaciones en el Continuo consisten en minimizar el funcional de energía de Ginzburg-Landau. Numéricamente, esta minimización se puede hacer utilizando métodos como Elemento Finito [19, 66], que tiene la ventaja de una buena descripción para superficies complejas, pero a un alto costo computacional. Un algoritmo más sencillo, también bastante utilizado, es Diferencias Finitas (FD), el cual reduce el tiempo de cómputo pero aproximar superficies complejas es difícil. Usualmente se utiliza una distribución espacial Cúbica simple (SC) para dicha minimización con un esquema de FD.

En el presente trabajo se propone cambiar la distribución de los puntos en el mallado tipo SC a una Centrada en las Caras (FCC). Este nuevo mallado permitirá una mejor descripción de superficies con curvatura. Y se espera además, un mejor cálculo de las derivadas debido al número de puntos tomados en cuenta para el cálculo de las mismas.

Con el mallado SC el cálculo de las derivadas se lleva a cabo utilizando 7 puntos. En cambio, para el mallado FCC se permite una aproximación con 13 puntos (12 puntos equidistantes al punto en el cual se quiere evaluar la derivada). Esta nueva distribución permite, en principio, una mejor aproximación para superficies curvas (eludiendo una reducción en la resolución del mallado, SC), y evita métodos como el Elemento Finito, que son más costosos numéricamente. Además, debido al número de puntos en el cual se evalúan las derivadas, se espera una mejor aproximación en el cálculo de la energía libre.

## 6 Cálculo de las primeras y segundas derivadas

Retomando la expresión para la relajación, presentada en el capítulo anterior:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \left[ \Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} \right) \right],$$

se puede realizar una integración “sencilla” utilizando el esquema de Euler para la variable tiempo. Esta integración considera que para el paso de tiempo  $t + 1$ , sólo es necesario el paso de tiempo anterior  $t$ . De la siguiente manera:

$$Q_{t+1} = Q_t - \frac{1}{\gamma} \left[ \Pi_Q \left( \frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} \right) \right] dt.$$

En el caso de las variables espaciales se utilizara el método de diferencias finitas, ver Apéndice A. A continuación se presenta la descripción en este esquema para una distribución de puntos tipo FCC. Esto es, como se lleva a cabo el cálculo de las primeras y segundas derivadas. Posteriormente, se analizarán dos sistemas clásicos

de cristal líquido: fases azules y una celda híbrida, para hacer una comparación cualitativa y cuantitativa al utilizar los dos tipos de mallado.

## 6.1 Dos dimensiones

Primero se presentará el método para dos dimensiones y después se generalizará a tres. En la Fig. 6.1, se representan las dos mallas (cuadrada y hexagonal). En el caso de la cuadrada los puntos que se utilizan para diferencias finitas son:  $(-1,0)$ ,  $(1,0)$ ,  $(0,1)$  y sus negativos (alrededor del punto  $(0,0)$ ), tomando como direcciones  $\hat{x}$  y  $\hat{y}$ . Para el caso de la malla hexagonal, los puntos que se utilizan son:  $(-1,0)$ ,  $(0,1)$ ,  $(1,-1)$  y sus negativos [67, 68].

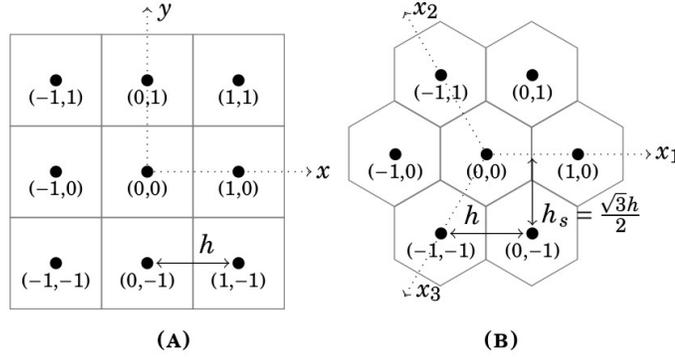


Figure 6.1: (a) Malla cuadrada, (b) Malla hexagonal [68].

Para este último caso los vectores unitarios en esas tres direcciones, son los siguientes:

$$\hat{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{x}_2 = \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}, \quad \hat{x}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Se puede observar además, en la Fig. 6.1, que la malla hexagonal puede verse como una malla rectangular con dos espaciamentos de malla relacionados como:  $h_x^2 = 3h_y^2$  y  $h = 2h_x$ . La densidad de puntos en el arreglo hexagonal es  $2/\sqrt{3}h^2$  [68].

En el caso del operador laplaciano, cuya expresión es  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ , tomando los tres vectores unitarios para la red hexagonal se puede expresar de la siguiente forma:

$$\Delta = \frac{2}{3} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right). \quad (6.2)$$

El factor  $\frac{2}{3}$  se puede justificar al tomar 2 contribuciones de las tres debidas a los vectores unitarios, ya que para la definición del laplaciano en 2 dimensiones se utilizan sólo las contribuciones debidas a los vectores unitarios  $\hat{x}$  y  $\hat{y}$ .

Utilizar una malla tipo hexagonal, permite una mejor aproximación de superficies curvas que utilizar una malla cúbica. En la Fig. 6.2 se observa una mejor distribución de los puntos en la circunferencia al utilizar puntos en la red hexagonal.

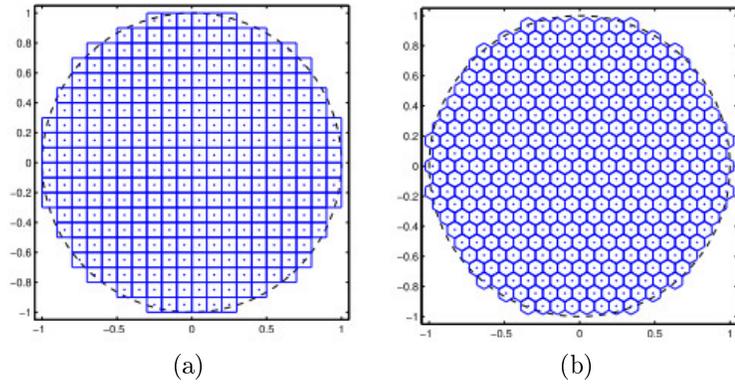


Figure 6.2: Aproximación de un círculo mediante (a) mallado cúbico y (b) mallado hexagonal [69].

Por lo que utilizar un mallado hexagonal (o FCC en tres dimensiones) es una manera de aproximar superficies sin utilizar métodos más elaborados, como Elemento Finito, que pueden ser más complicados de programar y aumentan el gasto computacional.

## 6.2 Tres dimensiones

Para tres dimensiones, utilizaremos un arreglo FCC, Fig. 6.3, que corresponde a una celda cúbica que además tiene puntos en el centro de las caras. Al tomar un punto de referencia, se observan 12 puntos equidistantes a él.

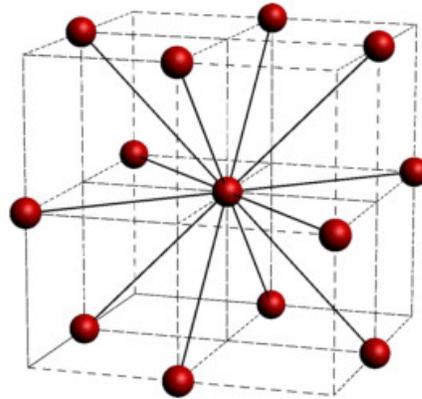


Figure 6.3: Esquema de una red FCC, en la cual se utilizan 12 puntos para operar en diferencias finitas [70].

Las aproximaciones tanto para las derivadas parciales como para el laplaciano, estará dadas en términos de los vectores directores asociados a las direcciones de los puntos en la malla FCC. El conjunto de vectores directores unitarios para la estructura FCC es:  $\Omega = \{\hat{x} \pm \hat{y}, \hat{x} \pm \hat{z}, \hat{y} \pm \hat{z}\} / \sqrt{2}$ , al considerar los valores negativos de los mismos y el punto de referencia se obtiene un conjunto de 13-puntos[68, 70].

Primero se renombrarán los vectores del conjunto  $\Omega$  de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm \hat{y}) &= \hat{v}_1, \hat{v}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm \hat{z}) &= \hat{v}_3, \hat{v}_4, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{y} \pm \hat{z}) &= \hat{v}_5, \hat{v}_6\end{aligned}\quad (6.3)$$

esto será de utilidad al momento de calcular las **primeras derivadas**. Para obtener una descripción de las derivadas en las direcciones cartesianas  $X, Y$  y  $Z$ , es necesario primero obtener la derivadas direccionales. Sea  $u$  una función cualquiera, entonces las derivadas en las direcciones  $\hat{v}_i$ , con  $i = 1, 2, \dots, 6$  se pueden expresar de la siguiente manera

$$\begin{aligned}u_{v1} &= \frac{\partial u}{\partial v1} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_x + \frac{1}{\sqrt{2}}u_y, \\ u_{v2} &= \frac{\partial u}{\partial v2} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_x - \frac{1}{\sqrt{2}}u_y, \\ u_{v3} &= \frac{\partial u}{\partial v3} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_x + \frac{1}{\sqrt{2}}u_z, \\ u_{v4} &= \frac{\partial u}{\partial v4} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_x - \frac{1}{\sqrt{2}}u_z, \\ u_{v5} &= \frac{\partial u}{\partial v5} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_y + \frac{1}{\sqrt{2}}u_z, \\ u_{v6} &= \frac{\partial u}{\partial v6} = \frac{1}{\sqrt{2}}u_y - \frac{1}{\sqrt{2}}u_z.\end{aligned}\quad (6.4)$$

Al operar estas expresiones se puede calcular la derivada en  $X$ , como sigue:

$$\frac{4}{\sqrt{2}}u_x = u_{v1} + u_{v2} + u_{v3} + u_{v4} - \frac{1}{\sqrt{2}}u_y + \frac{1}{\sqrt{2}}u_y - \frac{1}{\sqrt{2}}u_z + \frac{1}{\sqrt{2}}u_z = u_{v1} + u_{v2} + u_{v3} + u_{v4}$$

De manera análoga se pueden obtener las derivadas en las direcciones  $Y$  y  $Z$ .

Así,

$$\begin{aligned}u_x &= \frac{\sqrt{2}}{4}(u_{v1} + u_{v2} + u_{v3} + u_{v4}), \\ u_y &= \frac{\sqrt{2}}{4}(u_{v1} - u_{v2} + u_{v5} + u_{v6}), \\ u_z &= \frac{\sqrt{2}}{4}(u_{v3} - u_{v4} + u_{v5} - u_{v6}).\end{aligned}\quad (6.5)$$

Para las **segundas derivadas** es necesario primero calcular la segunda derivada direccional. La segunda derivada de una función  $u$  en la dirección  $w$ ,  $u_{ww}$ , será igual a la proyección del gradiente cartesiano de  $u_w$  en esa misma dirección  $w$ , esto es:  $u_{ww} = \nabla(u_w) \cdot w$ . Así, en la dirección  $u_{v1v1}$  se tiene

$$\begin{aligned}u_{v1v1} &= \nabla(u_{v1}) \cdot v1 = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) (u_{v1}) \cdot v1 = \left( \frac{\partial u_{v1}}{\partial x}, \frac{\partial u_{v1}}{\partial y}, \frac{\partial u_{v1}}{\partial z} \right) \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) = \\ &= \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{xx} + u_{yx}), \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{yy} + u_{xy}), \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{xz} + u_{yz}) \right) \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) = \frac{1}{2}(u_{xx} + u_{yy} + u_{xy} + u_{yx})\end{aligned}\quad (6.6)$$

Por lo que, para todas las direcciones se tiene:

$$\begin{aligned}
u_{v1v1} &= \frac{1}{2} (u_{xx} + u_{yy} + u_{xy} + u_{yx}), \\
u_{v2v2} &= \frac{1}{2} (u_{xx} + u_{yy} - u_{xy} - u_{yx}), \\
u_{v3v3} &= \frac{1}{2} (u_{xx} + u_{zz} + u_{xz} + u_{zx}), \\
u_{v4v4} &= \frac{1}{2} (u_{xx} + u_{zz} - u_{xz} - u_{zx}), \\
u_{v5v5} &= \frac{1}{2} (u_{yy} + u_{zz} + u_{zy} + u_{yz}), \\
u_{v6v6} &= \frac{1}{2} (u_{yy} + u_{zz} - u_{zy} - u_{yz}).
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Sumando sobre todas las direcciones podemos obtener una expresión para el operador laplaciano:

$$\begin{aligned}
u_{v1v1} + u_{v2v2} + u_{v3v3} + u_{v4v4} + u_{v5v5} + u_{v6v6} &= 2u_{xx} + 2u_{yy} + 2u_{zz} \\
u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} &= \frac{1}{2} (u_{v1v1} + u_{v2v2} + u_{v3v3} + u_{v4v4} + u_{v5v5} + u_{v6v6})
\end{aligned} \tag{6.8}$$

Si para las derivadas direccionales se aplican diferencias finitas centradas. Entonces el laplaciano coincide con el operador de la referencia [70]:

$$\delta_{\Delta, \Omega, h} \hat{f} = \frac{\kappa}{h^2} \sum_{i=1}^{|\Omega|} \left( \hat{f}(t, \vec{x} + \hat{v}_i h) - 2\hat{f}(t, \vec{x}) + \hat{f}(t, \vec{x} - \hat{v}_i h) \right), \tag{6.9}$$

donde  $\hat{v}_i$  son los vectores en el conjunto  $\Omega$  y  $|\Omega|$  representa la cardinalidad del conjunto. La constante  $h$  es el paso espacial. La condición de consistencia está dada por la constante  $\kappa$  [70]:

$$\kappa = \frac{3}{|\Omega| \|\hat{v}\|^2},$$

que para este caso  $\kappa = \frac{2}{3}$ .

Desarrollando la expresión en la Ec. (6.9) en términos de las direcciones

$$\Delta = \frac{(1/2) (f_{v1} + f_{v1-} + f_{v2} + f_{v2-} + f_{v3} + f_{v3-} + f_{v4} + f_{v4-} + f_{v5} + f_{v5-} + f_{v6} + f_{v6-}) - 6f_0}{h^2}, \tag{6.10}$$

los  $f_{vi}$  corresponden a la función en el punto  $\vec{x} + \hat{v}_{xi}h$ ,  $f(t, \vec{x} + \hat{v}_{xi}h)$ . Y los  $f_{vi-}$  corresponden a la función  $f(t, \vec{x} - \hat{v}_{xi}h)$ .  $f_0$  corresponde a  $f(t, \vec{x})$  (la función en el punto de interés).

Para generar la malla de una FCC, basta con tomar traslaciones por números enteros de tres vectores del conjunto  $\Omega$ . Generalmente los vectores que se elijen corresponden a los vectores base de la red FCC:

$$\begin{aligned}
\hat{a}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + \hat{y}) \\
\hat{a}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + \hat{z}), \\
\hat{a}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{y} + \hat{z})
\end{aligned} \tag{6.11}$$

de manera que la malla queda definida por los puntos

$$G_{m_1, m_2, m_3} = (m_1 \hat{a}_1 + m_2 \hat{a}_2 + m_3 \hat{a}_3), \tag{6.12}$$

con  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  enteros.

## 7 Sistemas de Cristales Líquidos

Con el fin de comparar el algoritmo de FD, con las dos distribuciones: SC y FCC, se analizaron dos diferentes sistemas de cristal líquido. El primero de ellos es el LC en fase azul, estos sistemas tienen alta quiralidad y se consideran delicados de simular. El segundo corresponde a una celda híbrida, LC confinado en una dirección. En este caso las condiciones de frontera juegan un papel muy importante.

### 7.1 Fases azules

Utilizar simulaciones en el continuo para la obtención de las fases azules es complicado ya la configuración de mínima energía depende mucho de la configuración inicial. Si se decide empezar con una configuración en donde la orientación del director es aleatoria en todos los puntos ("configuración inicial aleatoria") el sistema puede ser llevado a un estado frustrado y jamás alcanzar la configuración correspondiente a una fase azul. Es por ello que se utilizan configuraciones iniciales específicas para cada fase con el fin de llevar al sistema a la configuración deseada.

Se han buscado estructuras con cierta simetría para ser candidatas a formar fases azules. Las cuatro más comunes son las siguientes:  $O_2$  que tiene una simetría de una cúbica simple,  $O_8^{+,-}$  y  $O_5$  que tiene una simetría de cúbica centrada en el cuerpo, Fig. 7.1. Las dos fases  $O_8$  son candidatas para BPI debido a su simetría octaedral, mientras que la fase  $O_2$  ha sido propuesta para un modelo de BPII [71].

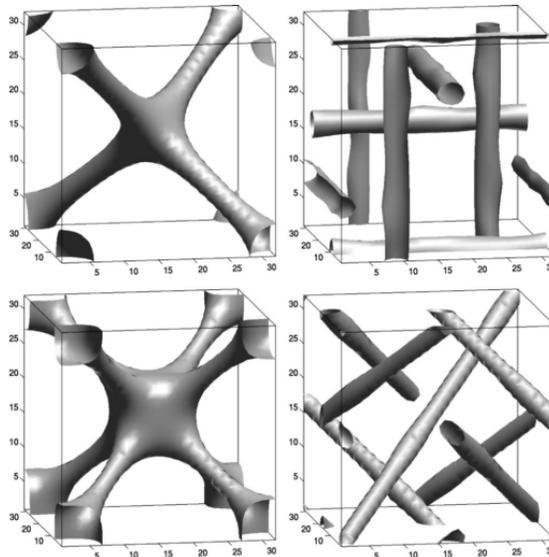


Figure 7.1: Estructuras  $O_2$  (izquierda arriba),  $O_5$  (izquierda abajo),  $O_8^+$  (derecha arriba),  $O_8^-$  (derecha abajo) [71].

Las configuraciones iniciales utilizadas en este trabajo son las utilizadas en: [71, 19, 72]. Los componentes correspondientes a  $yy$ ,  $zz$ ,  $xz$  y  $yz$  son obtenidas mediante permutación cíclica de las que se presentan a continuación.

La configuración inicial para  $O_2$  es

$$Q_{xx} = Am \{ \cos(2rq_0z) - \cos(2rq_0y) \}, \quad Q_{xy} = -Am \sin(2rq_0z). \quad (7.1)$$

Para  $O_5$

$$\begin{aligned} Q_{xx} &= Am \{ 2 \cos(\sqrt{2}rq_0y) \cos(\sqrt{2}rq_0z) - \cos(\sqrt{2}rq_0x) \cos(\sqrt{2}rq_0z) \\ &\quad - \cos(\sqrt{2}rq_0x) \cos(\sqrt{2}rq_0y) \}, \\ Q_{xy} &= Am \{ \sqrt{2} \cos(\sqrt{2}rq_0y) \sin(\sqrt{2}rq_0z) - \sqrt{2} \cos(\sqrt{2}rq_0x) \sin(\sqrt{2}rq_0z) \\ &\quad - \sin(\sqrt{2}rq_0x) \sin(\sqrt{2}rq_0y) \}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Para  $O_8^{+,-}$

$$\begin{aligned} Q_{xx} &= Am \{ -2 \cos(\sqrt{2}rq_0y) \sin(\sqrt{2}rq_0z) + \sin(\sqrt{2}rq_0x) \cos(\sqrt{2}rq_0z) \\ &\quad + \cos(\sqrt{2}rq_0x) \sin(\sqrt{2}rq_0y) \}, \\ Q_{xy} &= Am \{ \sqrt{2} \cos(\sqrt{2}rq_0y) \cos(\sqrt{2}rq_0z) + \sqrt{2} \sin(\sqrt{2}rq_0x) \sin(\sqrt{2}rq_0z) \\ &\quad - \sin(\sqrt{2}rq_0x) \cos(\sqrt{2}rq_0y) \}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Para cada una de las configuraciones  $A > 0$  es una amplitud arbitraria, excepto para  $O_8^-$  donde  $A < 0$ . Y como ya se había mencionado anteriormente  $q_0$  está relacionado con el pitch de la hélice,  $p_{ch} = 2\pi/q_0$ . El factor  $r < 1$  denominado *redshift* se utiliza como factor de corrimiento en el argumento de las funciones seno y coseno [73].

Un cristal líquido quiral se puede modelar con la condición de que la energía libre elástica tenga la siguiente forma

$$f_E = \frac{1}{2}L_1 \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}L_5 \epsilon_{ikl} Q_{ij} \frac{\partial Q_{lj}}{\partial x_k}, \quad (7.4)$$

es decir, que las constantes  $k_{11} = k_{22} = k_{33}$  y  $k_{24} = 0$ . El fin de estas primeras simulaciones es obtener las configuraciones reportadas para las fases azules [19, 72].

Las simulaciones realizadas fueron para la BPI y BPI, correspondientes a  $O_8^-$  y  $O_2$  respectivamente. Los parámetros utilizados para ambas fases fueron los siguientes:  $\xi_N=10\text{nm}$ ,  $L_1=25\text{pN}$ ,  $A=1.02 \times 10^5\text{J/m}^3$ . Para la fase azul I,  $U = 3.375$ ,  $p_0 = 566\text{nm}$  y la caja de simulación de  $543\text{nm}$ . Para la fase azul II,  $U = 2.755$ ,  $p_0 = 616\text{nm}$  y el tamaño de la caja de simulación de  $355\text{nm}$ . En la Fig. 7.2 las configuraciones finales obtenidas tanto para el mallado SC, como para el mallado FCC. En ella se observa que no hay diferencia en las disclinaciones. Es decir, utilizando un mallado FCC también se obtienen con éxito las fases azules.

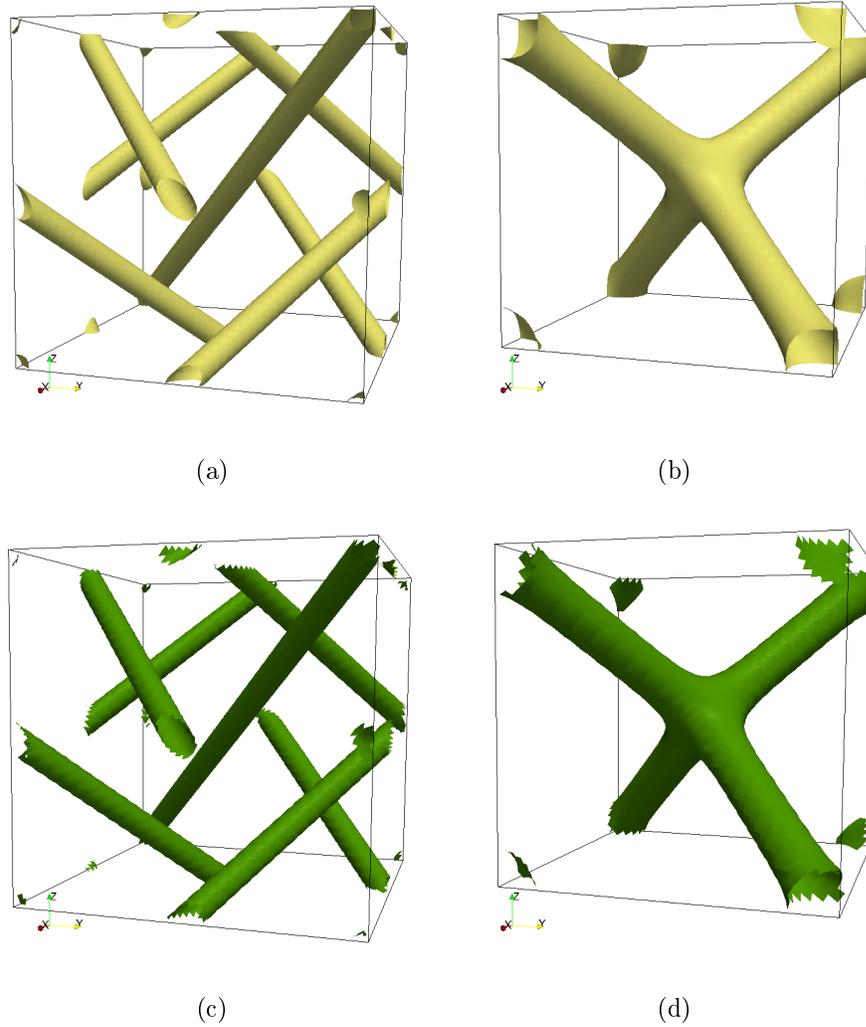


Figure 7.2: Configuraciones finales obtenidas para las fases azules, utilizando los mallados SC (arriba) y FCC (abajo). Las iso-superficies observadas en las imágenes corresponden al parámetro de orden  $S$  con valores de  $S = 0.3$ .

Con el fin de analizar la diferencia en las energías, se realizaron las siguientes simulaciones. Se vario el porcentaje de aleatoriedad en la configuración inicial correspondiente a cada fase. Es decir, se fue incrementando el porcentaje (de 0% a 100%) de puntos en el mallado a los que se les asigna una dirección aleatoria (correspondiente a una orientación arbitraria del director nemático en un espacio de volumen  $dV$ ).

Se presentan cuatro casos, SC y FCCb tienen aproximadamente el mismo número de puntos, así también SCb y FCCa. Teniendo además los primeros (SC y FCCb más puntos que SCb y FCCz). Los resultados se presentan en las Fig. 7.3 y 7.4.

Se puede observar en ellas que a partir de un 40% de configuración *ad hoc* en el caso de BPI y un 20% en el caso de BPII, la configuración final obtenida corresponde a cada fase azul. Además se observa en el caso de BPII una diferencia de energías

entre el sistema evaluado con SC y FCC de  $13.75k_B T$ , mientras que en el caso de la BPI, la diferencia es de  $227k_B T$ . Siendo en ambos casos la energía correspondiente al mallado FCC menor. Este resultado apoya la hipótesis de que al evaluar el sistema en una distribución FCC se puede realizar un mejor cálculo de las derivadas.

Además, para el caso BPI, con 100% de aleatoriedad se obtiene un nemático colestérico, a excepción del sistema FCCb en el cual hay defectos. Para el caso de BPII, los cuatro sistemas relajan a un cristal líquido en fase nemática.

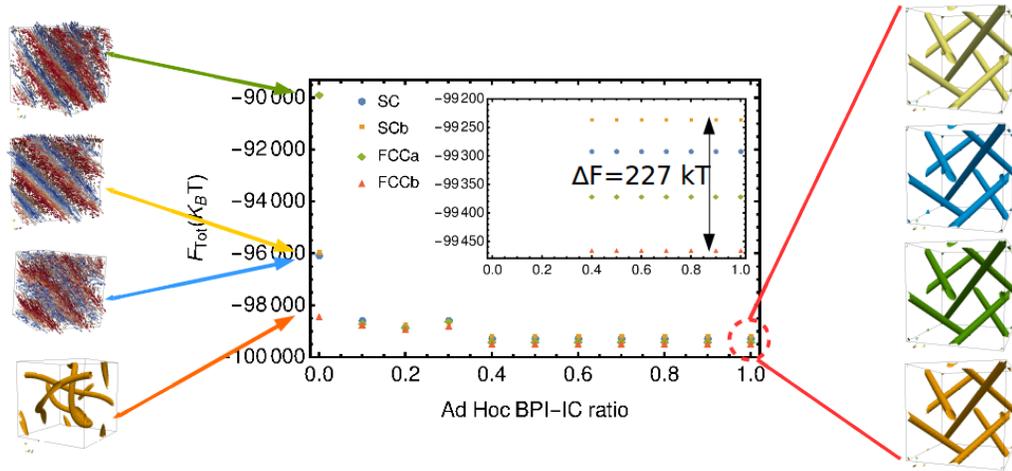


Figure 7.3: Energía libre total para la fase BPI al variar del porcentaje de aleatoriedad en la configuración inicial. Donde el cero corresponde a una configuración inicial totalmente aleatoria. Para un 40% en adelante de la configuración inicial *ad hoc*, tanto el sistema evaluado en el mallado SC como en el FCC se obtiene la fase azul I.

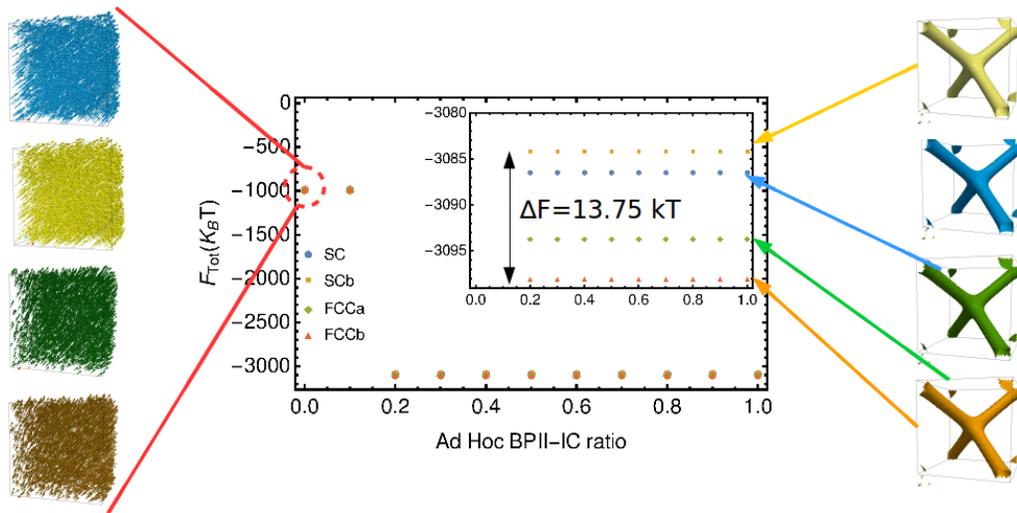


Figure 7.4: Energía libre total para la BPII al variar del porcentaje de aleatoriedad en la configuración inicial. Donde el cero corresponde a una configuración inicial totalmente aleatoria. Para un 20% en adelante de la configuración inicial Ad Hoc, tanto el sistema evaluado en el mallado SC como en el FCC se obtiene la fase azul II.

## 7.2 Celda híbrida

Este sistema consiste en un cristal líquido confinado en una dirección, el cual ha sido estudiado por Xiao Li, et al [35]. En la pared de arriba se induce un anclaje homeotrópico, mientras que en la pared de abajo se tienen dos regiones, una banda con anclaje planar y el resto anclaje homeotrópico, ver Fig. 7.5. El anclaje en la banda puede ser planar unidireccional o planar degenerado.

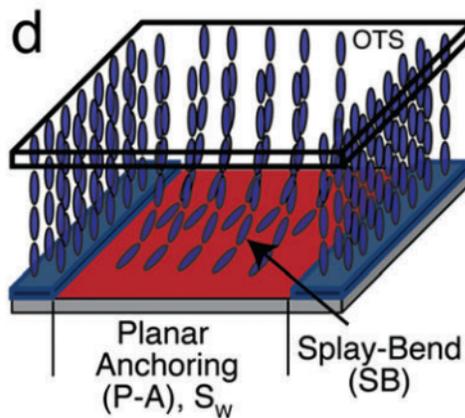


Figure 7.5: Cristal líquido confinado entre dos paredes. Ambas paredes con anclaje homeotrópico, pero además la pared de abajo cuenta con una banda con anclaje planar el cual puede ser degenerado o unidireccional.

La celda tiene 100nm de espesor y una banda con anclaje planar unidireccional de

400nm. Considerando que la banda se encuentra en el plano XY, con la coordenada Y libre, entonces se define el ángulo de anclaje  $\phi$  como el ángulo que forma el director nemático con el eje X. Los parámetros utilizados son  $\xi_N=7.15\text{nm}$ ,  $L_1=5.162\text{pN}$ ,  $U = 0.5$ ,  $A = 1.02 \times 10^5\text{J/m}^3$  y  $w_{planar} = 4 \times 10^{-4}\text{J/m}^2$ .

En la Fig. 7.6 se presenta el potencial de fuerza medio (PMF, por sus siglas en inglés) para simulaciones con una mallado SC, 7.6(a), y FCC, 7.6 (b) y (c). FCCa tiene aproximadamente el mismo número de puntos que el mallado SC, FCCb es un mallados con menos puntos que FCCa. Se observa que los resultados obtenidos reproducen con éxito los mostrados por Xiao Li, *et al* 7.6(d).

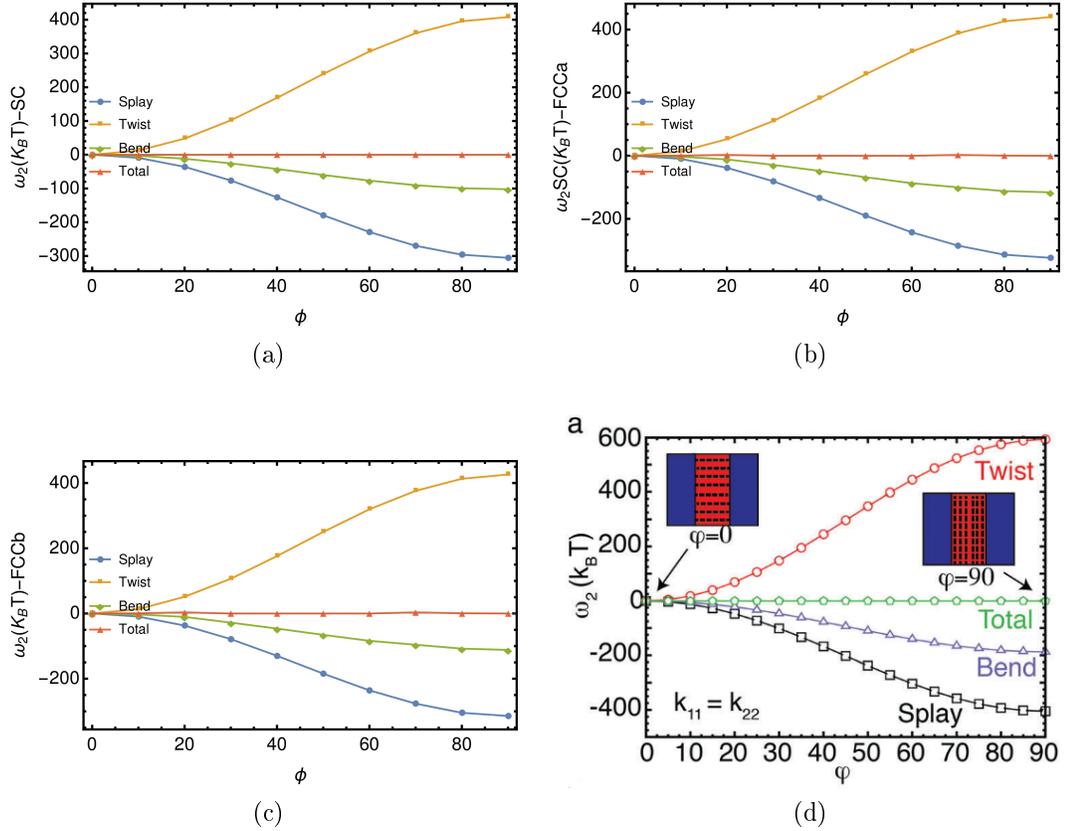


Figure 7.6: Potencial de fuerza medio para las deformaciones elásticas  $\omega_2 = F(\phi) - F(\phi = 0)$ . (a) Simulaciones utilizando un mallado SC, (b) y (c) simulaciones utilizando un mallado tipo FCC. FCCa tiene aproximadamente el mismo número de puntos que el mallado SC, FCCb es un mallados con menos puntos que FCCa. (d) PMF tomado de [35]. El anclaje utilizado en la banda fue de  $w_{planar} = 4 \times 10^{-4}\text{J/m}^2$ . Mientras que para

En la Fig. 7.7, se muestra la energía total del sistema al variar el ángulo de anclaje para los diferentes tipos de mallado. Se muestra que los dos tipos de FCC presentan un valor de la energía menor que las simulaciones con SC, mayor que 200kT, aún cuando el tipo FCCa tiene menos puntos que el tipo SC. Por lo que consideramos que el cálculo de las derivadas se realiza mejor con el mallado FCC.

Figure 7.7: Energía total del sistema al variar el ángulo  $\phi$  para las simulaciones con los diferentes tipos de mallado.

Finalmente se presentan los cortes transversales a la celda, nuevamente para los tipos de mallado SC y FCC. En los cortes se muestran los valores del Splay, Twist y Bend de la celda. Nuevamente se observan los mismos resultados tanto para las simulaciones con SC y con FCC.

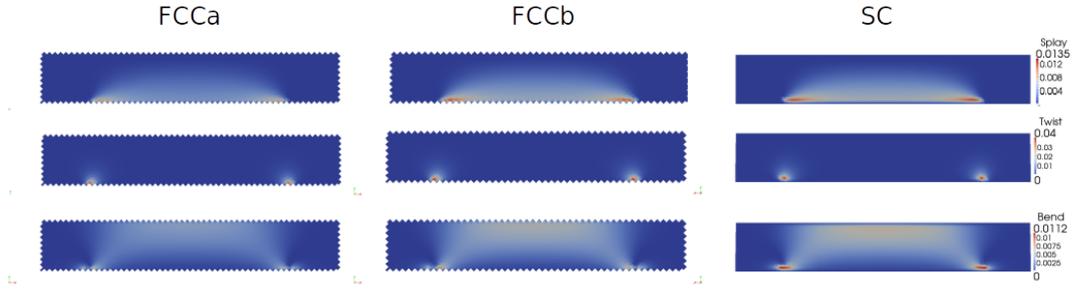


Figure 7.8: Corte transversal de la celda, en donde se muestran los mapas de color para las deformaciones Splay, Twist, Bend.

## Part III

# Nanocoloides esféricos inmersos en cristales líquidos. Simulaciones MPCD

En este capítulo se presentan simulaciones utilizando el método N-MPCD modificado para estudiar partículas esféricas inmersas en un medio de LC, se analizaron un sistema de uno y dos coloides. En primer lugar se observaron defectos tipo anillo de Saturno alrededor de los coloides. Las propiedades de estos defectos se investigaron en función de la fuerza de anclaje. Posteriormente, se analizaron los defectos formados alrededor de dos partículas coloidales cercanas. Para ello se utilizaron trampas armónicas en cada una de las partículas de modo que la distancia promedio entre ellas se mantiene fija. Se observaron tres tipos de estructuras topológicas estables: "tres anillos unidos", "dos anillos separados" y un defecto tipo "figura de ocho". Una ventaja importante del método propuesto es su capacidad para incorporar acoplamiento entre el flujo y las orientaciones. Todas estas observaciones están en buen acuerdo cualitativo con experimentos previos y resultados numéricos [?, ?, ?, ?, ?, ?]. Por lo tanto, N-MPCD se muestra como una herramienta potencialmente útil para simular las propiedades dinámicas de nanocoloides nemáticos.

## 8 Defectos producidos por una partícula coloidal

Como ya se había mencionado, el algoritmo propuesto N-MPCD se usa para simular las distorsiones en las orientaciones inducidas en un fluido nemático por la presencia de partículas coloidales de tamaño nano. En el presente se estudiarán partículas con un radio en el rango  $R = [2.5a, 8.0a]$ . Modificando los parámetros de anclaje en la superficie de las mismas. Además se estudiarán los defectos generados cuando dos de estos coloides interaccionan. La configuración inicial en todas las simulaciones es tal que se considera que el cristal líquido se encuentra en fase nemática, por lo que se tiene una configuración uniforme que coincide con el  $Z$  del sistema.

### 8.1 Anclaje fuerte

En esta sección se presentan los resultados para un sistema con una sola partícula inmersa con condiciones de anclaje fuerte en su superficie. Después de cada evento de colisión, se realizó una medición de  $S^c$  sobre toda la caja de simulación. Los defectos tipo anillo de Saturno aparecen después de un pocas colisiones de N-MPCD, como había sido anticipado al final de la sección 5.1.1. Para las siguientes simulaciones se utilizó una partícula de radio  $R = 5.0a$ , en una caja de tamaño  $n_{c,x} = n_{c,y} = n_{c,z} = 50$ .

Por un lado, se realizaron simulaciones en donde el sistema no presentan acoplamiento entre el flujo y las orientaciones,  $\chi_{\text{HI}} = 0$ . Debido al carácter estocástico de N-MPCD los defectos presentan fluctuaciones. Es decir, las isosuperficies presentan cierta rugosidad y oscilan ligeramente alrededor del ecuador del coloide. Sin embargo, los defectos pueden apreciarse claramente. En la primera fila de la Fig. 8.1, se presentan los cortes transversales de tres sistemas para este caso. Correspondientes a tres diferentes valores de la fuerza de interacción del nemático en la descripción de campo medio,  $U_{\text{MS}} = 20, 25$ , and  $30 k_{\text{B}}T$ . En donde se observa que no hay cambios significativos entre ellos.

Por otro lado, cuando se permite que el campo de velocidades perturbe las orientaciones,  $\chi_{\text{HI}} \neq 0$ . Las estructuras de anillos se ven claramente afectadas, como se muestra en la segunda fila de la Fig. 8.1, para  $\chi_{\text{HI}} = 1$ . En este caso los anillos se observan más gruesos que en el caso  $\chi_{\text{HI}} = 0$ . Además, el parámetro de orden global en el sistema se reduce como efecto del acoplamiento de las velocidades y la orientación. Esto debido a que las fluctuaciones del flujo generan torques aleatorios en las partículas del solvente que tienden a disminuir el orden local. Así, N-MPCD puede ser utilizado para simular este tipo de defectos en presencia de fluctuaciones térmicas y del director.

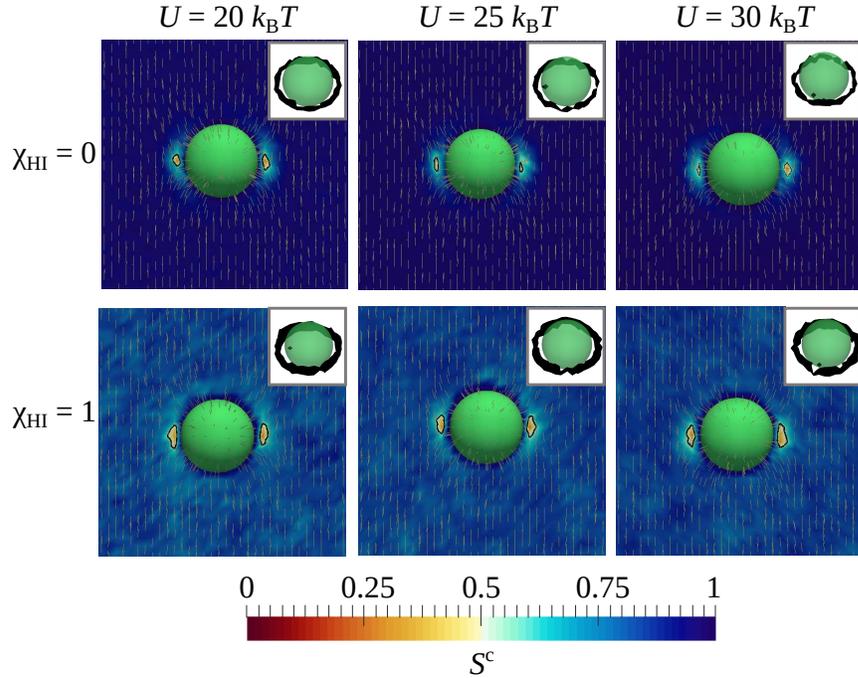


Figure 8.1: Defectos tipo anillos de Saturno generados alrededor de una partícula coloidal

Con el propósito de cuantificar los efectos que producen la intensidad de la interacción y el flujo en la estructura de los defectos, se calculó la energía elástica total en el sistema integrando la densidad de energía libre de Frank-Oseen,

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} \{ K_1 (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + K_2 [\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 + K_3 [\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})]^2 \}, \quad (8.1)$$

sobre todo el sistema. En la Ec. (8.1), para N-MPCD, se puede considerar que  $K_1 = K_2 = K_3 = K$ , mientras que el rango de interacción entre las partículas del nemático sea mucho mayor que sus longitudes de correlación [55]. Entonces, la energía

$$\bar{F}_{\text{elas}} = \frac{1}{K} \int d\mathbf{r} f_{\text{elas}} \simeq \frac{a^3}{2} \sum_{\text{cells}} \bar{f}_{\text{elas}}^c, \quad (8.2)$$

con la densidad simplificada

$$\bar{f}_{\text{elas}}^c = (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}^c)^2 + (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}^c)^2, \quad (8.3)$$

puede servir como una medida efectiva de la deformación en el sistema. En la Ec. (8.2),  $d\mathbf{r}$  es la diferencial de volumen y la suma se extiende sobre todas las celdas de colisión. Las derivadas de  $\hat{\mathbf{n}}^c$  se calcularon con diferencias finitas bajo la misma aproximación usada en los elementos de  $\nabla \mathbf{v}_{\text{cm}}^c$ . En la Fig. 8.2 se muestran las mediciones de  $\bar{F}_{\text{elas}}$  para treinta simulaciones con diferente valor de  $U_{\text{MS}}$  y  $\chi_{\text{HI}}$ . Los datos mostrados corresponden a un promedio sobre 50 estados y en ellos se puede observar que cuando  $U_{\text{MS}}$  disminuye y  $\chi_{\text{HI}}$  se aumenta, las distorsiones en las orientaciones se vuelven más grandes. Esto implica que hay un incremento en el tamaño de los defectos topológicos.

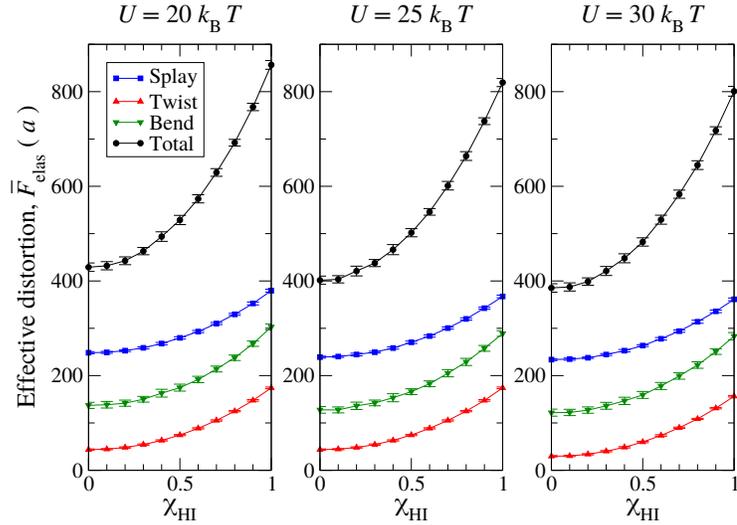


Figure 8.2: Distorsión efectiva causada por introducir partículas coloidales en un fluido N-MPCD como función del parámetro de acoplamiento velocidades-orientaciones,  $\chi_{\text{HI}}$ . Se ilustran los diferentes las contribuciones splay, twist, y bend contributions a la deformación total, para diferentes valores de la intensidad de interacción,  $U_{\text{MS}}$ .

Es importante remarcar, que los fenómenos observados en cristales líquidos al introducir partículas intrusas dependen en gran medida del tamaño de estas. Las transiciones de una configuración de defecto tipo dipolo a cuadrupolo puede ser

inducida si el diámetro del coloide se reduce [74], mientras que partículas muy pequeñas, del orden de nanómetros, son atrapadas en los mismos defectos [65]. Por ello, es necesario establecer una longitud de escala correspondiente a los sistemas simulados por N-MPCD. En este caso, la longitud de escala puede ser calculada en términos del tamaño del radio del core del defecto,  $r^c$ . Este puede ser estimado de acuerdo al modelo de core biaxial, en donde se asegura que existe un dominio biaxial en la zona del defecto [75]. Lejos del core el nemático es uniaxial, pero en el core se espera que las distorsiones fuertes relajen de modo que las moléculas de cristal líquido se alinien a lo largo de la dirección biaxial. Esta dirección es perpendicular al director nemático. El parámetro de orden biaxial,

$$P = 1 - 6 \frac{(\lambda_-^3 + \lambda_0^3 + \lambda_+^3)^2}{(\lambda_-^2 + \lambda_0^2 + \lambda_+^2)^3}, \quad (8.4)$$

cuantifica el grado de orientación a lo largo de la dirección biaxial y se utiliza con frecuencia para caracterizar los defectos en cristales líquidos [76]. En la Ec. (8.4),  $\lambda_-$ ,  $\lambda_0$ , and  $\lambda_+$  son el mínimo, medio, y máximo eigenvalor, respectivamente.

En la presente implementación MD-N-MPCD, el parámetro biaxial al nivel de la celda,  $P^c$ , se estimó utilizando los eigenvalores de  $\mathbb{Q}^c$ . Como se puede observar en la Fig. 8.3, hay dos regiones de alta biaxialidad las cuales se localizan en la misma región que los defectos y se pueden asociar con el core del mismo. El análisis se realizó para partículas dispersas de radio  $R = 4a$ ,  $7a$ , and  $10a$  y promediando  $P^c$  sobre 100 configuraciones. Se encontró que el tamaño de los anillos biaxiales es comparable con el tamaño de una celda de MPCD.  $r^c \simeq (1 + \sqrt{2})a/2$ , considerando un promedio de la longitud de la región biaxial sobre dos direcciones perpendiculares de máxima y mínima extensión. Esta estimación es consistente con previos resultados donde la longitud de coherencia en N-MPCD fue calculada observando el decaimiento del parámetro de orden desde paredes con anclaje homeotrópico hasta el bulto [55]. En la Fig. 8.3 también se muestra que el tamaño del core es independiente del radio de las partículas intrusas.

Haciendo un mapeo entre el radio del core obtenido y el tamaño tipo del core de los defectos en cristales líquidos nemáticos,  $r^c \sim 10$  nm, se pueden establecer las longitudes características de los sistemas simulados. Por lo que para partículas con diámetros  $R \in [2.5a, 10a]$ , se estima un tamaño del core en el rango  $R \in (18\text{nm}, 70\text{nm})$ .

Cabe mencionar que modelos teóricos predicen que el core biaxial presenta una estructura más detallada en donde existe una región de orden uniaxial justo en el centro del core. Esto no se puede observar en este caso, ya que los algoritmos de MPCD no pueden resolver propiedades en escalas menores que la longitud de la celda.

## 8.2 Anclaje débil

Los defectos topológicos también se observan cuando la intensidad del anclaje varía de acuerdo a las reglas establecidas en la Sección 5.1. En la Fig. 8.4 se presentan

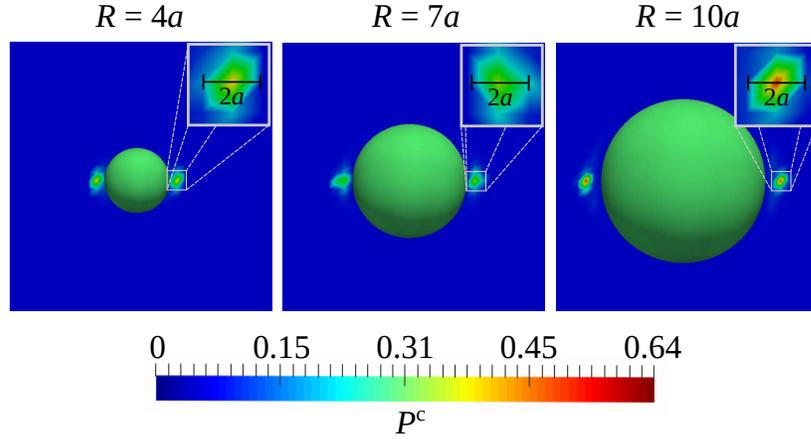


Figure 8.3: Patrones de biaxialidad alrededor de coloides esféricos de diferente radio

algunas estructuras obtenidas utilizando diferentes valores de  $U_{\text{surf}}$  correspondiente a la Ec. (5.4). Estos sistemas son modelados con los parámetros  $U_{MS} = 30 k_B T$ , and  $\chi_{HI} = 1$ . Comparando Fig. 8.1 y 8.4 se puede notar que para valores grandes de  $U_{\text{surf}}$ , es decir,  $U_{\text{surf}} = 60$ , y  $50 k_B T$ , los defectos presentan una estructura muy similar que el caso obtenido con anclaje fuerte. Sin embargo, los defectos se ven modificados al disminuir  $U_{\text{surf}}$ . Para  $U_{\text{surf}} = 40$  y  $30 k_B T$ , los defectos se acercan a la superficie del coloide. Para  $20 k_B T$ , los anillos se extienden sobre la región ecuatorial. Eventualmente, los anillos se transforman en un defecto que envuelve toda la partícula intrusa, y en donde las partículas del solvente se orientan tangencialmente a la superficie de la misma, caso  $10 k_B T$  en la Fig. 8.4.

Este comportamiento es cualitativamente bueno comparado con trabajos teóricos [41] y con resultados numéricos basados en modelos continuos [43].

Al disminuir aún más la intensidad del anclaje  $U_{\text{surf}}$ , se observa que los defectos desaparecen completamente, es decir, la partícula intrusa se encuentra ahora rodeada por una distribución de partículas del solvente alineadas en su mayoría a lo largo de la dirección  $z$ . Este comportamiento se muestra en la Fig. 8.5, para energías de anclaje  $U_{\text{surf}} = 5 k_B T$  y  $U_{\text{surf}} = 2 k_B T$ . Para mayor claridad, sólo se muestra el campo del director alrededor de la partícula huésped.

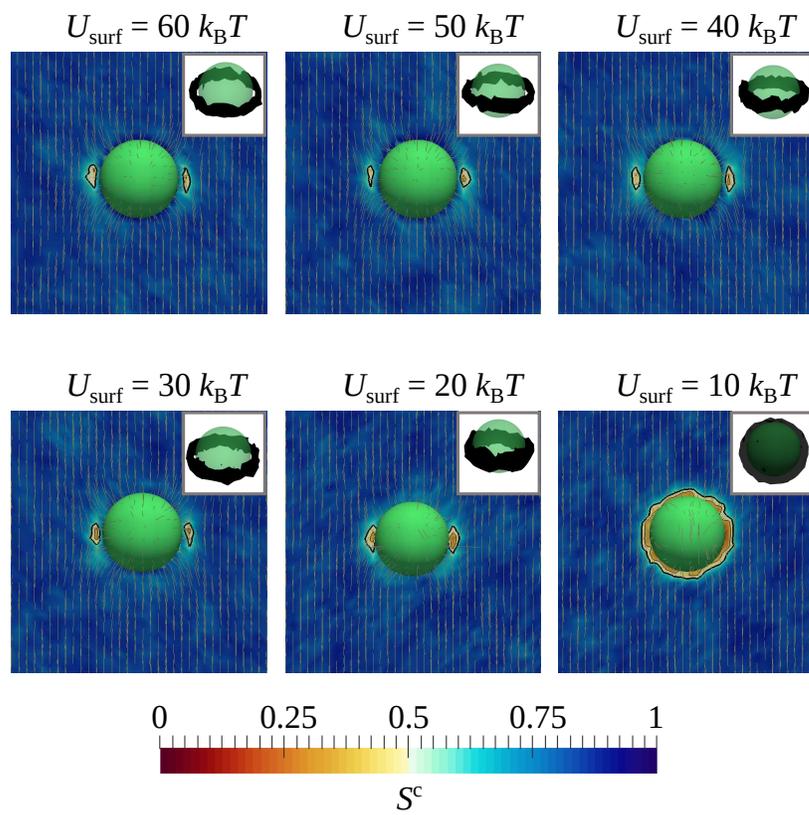


Figure 8.4: Defectos tipo anillo de saturno en generados al introducir coloides con anclaje homeotrópico al variar la intensidad  $U_{\text{surf}}$ .

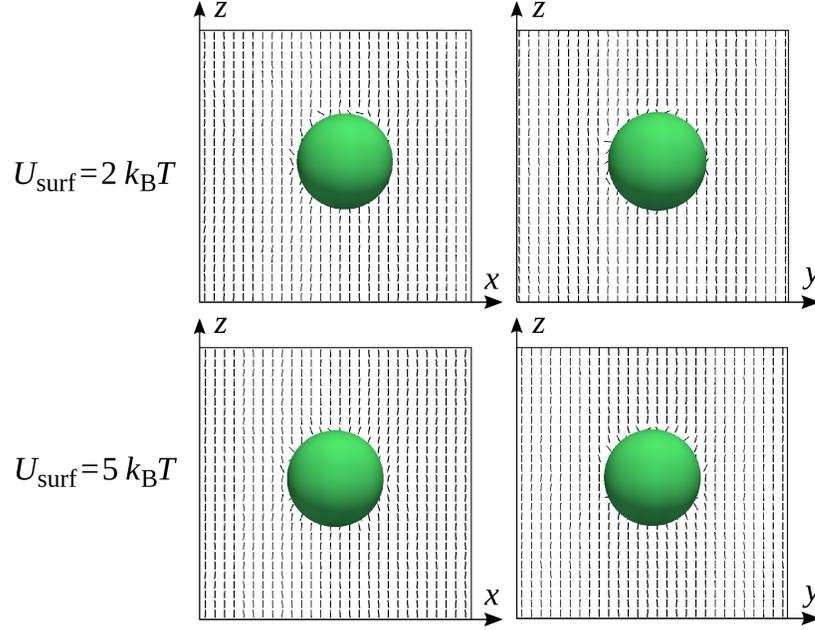


Figure 8.5: Configuraciones del campo del director alrededor de partículas con un anclaje débil,  $U_{\text{surf}} = 2$  and  $5 k_B T$ .

## 9 Defectos producidos por dos partículas

Resultados preliminares obtenidos de pequeños ensamblados de partículas intrusas en un solvente N-MPCD muestran que este método propuesto puede ser capaz de simular fenómenos de auto-ensamblado entre coloides, los cuales son mediados por defectos topológicos. En esta sección, con el objetivo de caracterizar las estructuras que se pueden obtener con MD-N-MPCD en casos no sólo de una sólo partícula, se estudiarán los defectos generados alrededor de un sistema compuesto por dos partículas coloidales. En este caso, la separación entre coloides se restringe a una distancia promedio, lo cual implica que las fuerzas mediadas por defectos topológicos pueden ser canceladas por fuerzas externas.

Con el propósito de analizar las estructuras resultantes en una manera sistemática en términos de la distancia entre los coloides, estos se mantuvieron "relativamente" fijos aplicando una fuerza armónica en cada una de ellas, de la siguiente manera

$$\mathbf{F}_{\text{trap},j} = -k_{\text{trap}} (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{0,j}), \quad (9.1)$$

para  $j = 1, 2$ ; donde  $\mathbf{F}_{\text{trap},1}$  y  $\mathbf{F}_{\text{trap},2}$  se refieren a fuerzas aplicadas en el primer y segundo coloide, respectivamente. En la Ec. (9.1),  $k_{\text{trap}}$  es la constante elástica de las trampas armónicas, y  $\mathbf{R}_{0,1}$  y  $\mathbf{R}_{0,2}$  son las posiciones de equilibrio. Experimentalmente, fuerzas dirigidas por la Ec. (9.1) pueden reproducirse por medio de pinzas ópticas [45]. Las trampas se localizaron en la misma coordenada  $y$  y  $z$  pero separadas a una distancia  $d$  a lo largo de la dirección  $x$ . Resultados preliminares

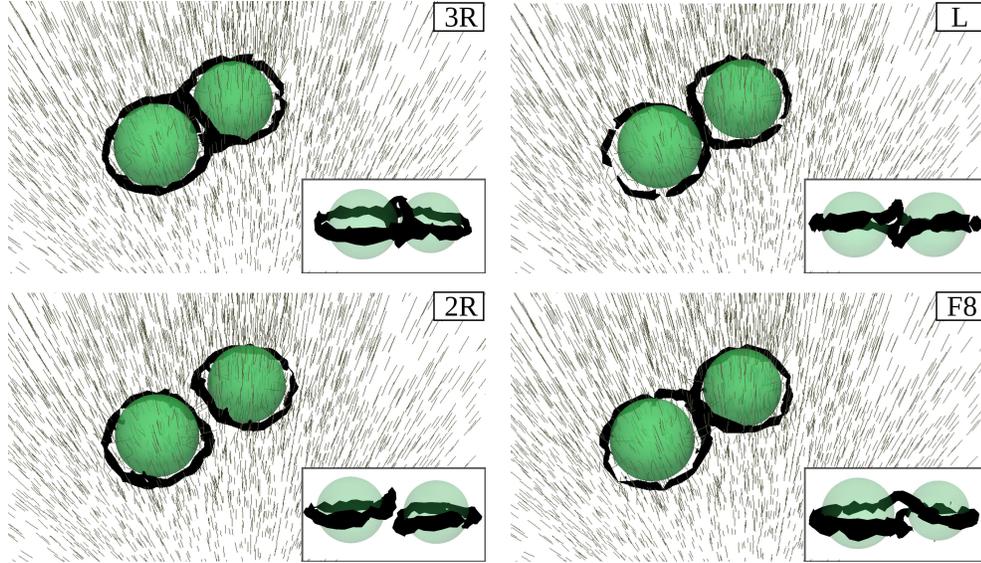


Figure 9.1: Defectos característicos encontrados en simulaciones de MD-N-MPCD con dos partículas coloidales: “3-ring” (3R); “linked” (L); dos anillos separados (2R); y “figura de ocho” (F8).

han muestran que la forma de los defectos cambia como función de la distancia. Las estructuras características pueden ser identificadas variando gradualmente  $U_{\text{MS}}$ ,  $k_{\text{trap}}$ , y  $\chi_{\text{HI}}$ . Los resultados presentados a continuación corresponden a los valores fijos  $U_{\text{MS}} = 35 k_{\text{B}}T$ , y  $k_{\text{trap}} = 10^4 k_{\text{B}}T a^{-2}$ . El parámetro de acoplamiento de las velocidades y la orientación tomó valores de  $\chi_{\text{HI}} = 0.0, 0.25, 0.5$ . Con estos parámetros, se encontraron cuatro tipos de defectos: la configuración "3-rings" (3R) consiste en dos anillos de Saturno incompletos conectados a un tercero perpendicular entre los coloides; la estructura "linked" (L) consta de dos anillos ligeramente doblados conectados por un punto; una configuración de dos anillos doblados y separados (2R); y un defecto con estructura de ocho "figure of eight" (F8) que consiste en una sola disclinación con un twist que envuelva a los dos coloides. Estas estructuras se ilustran en la figure 9.1.

La configuración de tres anillos fue obtenida por primera vez en Ref. [77] usando dinámica molecular y teoría de campo dinámica. Para N-MPCD, ellos encontraron que las eran estructuras estables para separaciones cortas,  $d/2R \lesssim 1.125$ . Para distancias ligeramente mayores,  $1.15 \lesssim d/2R \lesssim 1.20$ , los defectos exhibieron cambios entre los diferentes tipos de estructuras. Cerca de  $d/2R = 1.15$ , las configuraciones 3R y L se observaron con mayor frecuencia que 2R y F8. A una distancia  $d/2R = 1.2$ , los defectos 2R aparecen con mayor frecuencia que los tipo F8, mientras que los estados 3R y L casi no se encontraron. Para  $1.225 \lesssim d/2R \lesssim 1.30 R$ , las estructuras 3R y L aparecieron sólo al inicio de la simulación. entonces, estas configuraciones iniciales se transformaron en disclinaciones tipo 2R y F8. La selección entre 2R y F8 es estocástica, es decir, las fluctuaciones térmicas del baño nemático son las que conducen a una u otra estructura. el mecanismo preciso de selección fue explicado

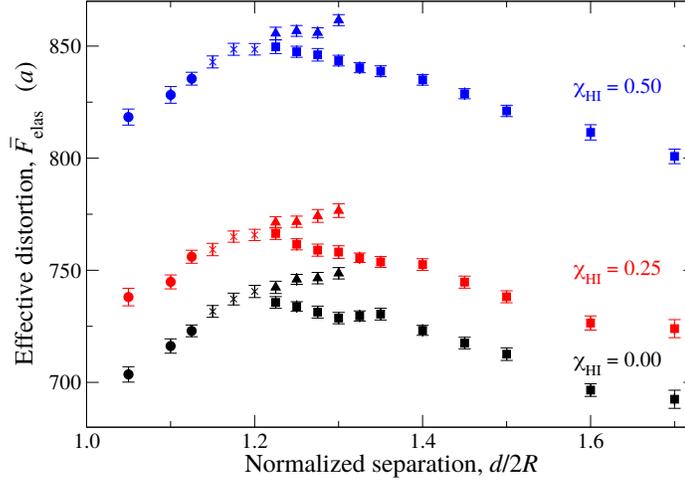


Figure 9.2: Energía elástica efectivo en un solvente N-MPCD que contiene dos partículas coloidales atrapadas a una distancia relativa entre ellas,  $d$ .

por primera vez por Araki y Tanaka [78]. De acuerdo su trabajo, si algún nodo de la configuración inicial 3R se cora en el mismo sitio con respecto al anillo central, entonces el sistema adopta rápidamente un estado 2R. Por el contrario, si los nodos se rompen en lados opuestos, entonces la estructura F8 es obtenida. No se observó tranformación entre los defectos 2R y F8 en el intervalo de simulación ( $1 \times 10^4$  pasos de MD-N-MPCD), indicando que estos son estables y además están separados por un gap de energía tal que las fluctuaciones térmicas no pueden sobrepasar. Para  $d/2R > 1.3$ , la única configuración estable encontrada fue 2R.

Con el fin de cuantificar la contribución a la energía elástica debida a las disclinaciones presentadas anteriormete se realizaron mediciones de  $\bar{F}_{\text{elas}}$ . Los resultados se presentan en la Fig. 9.2, y corresponden a promedios sobre noventa estados distribuidos uniformemente después de una termalización de  $10^3$  pasos de MD-N-MPCD. Se puede observar que las estructuras 2R (cuadros en la Fig. 9.2) tienen menor energía que las F8 (triángulos). Entonces, aunque estos últimos no permanecen debido al costo energético, son de hecho configuraciones de mínimos locales a lo largo de camino cinético que va a los estados de mínima energía [78]. Finalmente, en la figura 9.2 se puede notar que el mecanismo de acoplamiento velocidad-orientación incrementa la distorsión global en el sistema pero no modifica el comportamiento cualitativo de los defectos.

Las estructuras de defectos alrededor de dimeros coloidales han sido estudiadas tanto experimentalmente como por modelos numéricos de minimización de la energía libre en Ref. [79]. Por lo que, además de las configuraciones F8 y 2R encontradas en este trabajo, otras como la figura de omega y defectos puntuales enredados también se forman después de procesos de enfriado en donde el solvente se hace pasar

rápida por la transición isotrópica - nemática. Estas dos últimas estructuras no pueden ser identificadas durante nuestras simulaciones. Más aún, la estructura 3R no se observa en Ref. [79]. Estas diferencias pueden ser explicadas si se considera el carácter de coarse-grain de N-MPCD y el método usado para mapear el campo del director alrededor del par de partículas. En este caso, para aproximar el campo de variables se realizó un promedio sobre el número de celdas de colisión, ver Ec. (5.6). Esto con el objeto de visualizar los campos,  $\hat{\mathbf{n}}^c$  y  $S^c$ , que promueve el proceso de alineamiento en el nemático. Esta aproximación es similar a la usada en Refs. [64, 65], donde el promedio sobre los bins pequeños de la fase nemática son utilizados en el proceso de visualización. Entonces, se puede anticipar que las estructuras presentadas aquí pueden asemejarse más a aquellas en Refs. [64, 65] que en Ref.[79]. Alternativamente, las regiones de defectos se pueden identificar por una descripción tensorial pesada como en la Ref. [80], donde se reportan las mismas estructuras que en Ref. [79]. Un análisis detallado va más allá del propósito de este trabajo.

## Part IV

# Nanotubos inmersos en cristales líquidos. Simulaciones en el continuo.

En este capítulo se presenta el estudio de un sistema de cristal líquido interactuado con un nanotubo, Fig. 9.3. Este nanotubo tiene un anclaje planar que forma un ángulo  $\alpha$  respecto al eje principal del cilindro. La finalidad de este estudio es caracterizar si hay o no defectos en el sistema en dependencia del ángulo de anclaje. Posteriormente se estudiará el sistema al introducir dos partículas, las cuales están separadas una distancia  $d$  entre ellas. Condiciones de frontera periódicas se aplican en todos los casos siguientes.

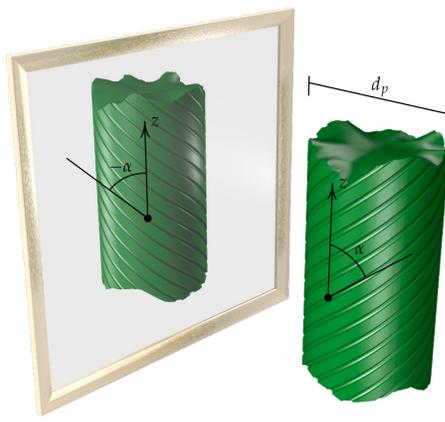


Figure 9.3: Objeto con estructura cilíndrica decorado con un anclaje planar. La superficie de la partícula induce una anclaje, tal que las moléculas de LC cerca de la superficie se orientan tangencial a ella y con un ángulo  $\alpha$  respecto al eje principal del cilindro.  $\alpha$  puede tomar valores desde  $0^\circ$  a  $90^\circ$ . Debido a la estructura del anclaje, el objeto adquiere la propiedad de quiralidad.

## 10 Un cilindro inmerso

Para este sistema se construyó una caja de simulación de  $1.35\mu m \times 1.35\mu m$  de base y  $0.45\mu m$  de altura. El cilindro tiene un diámetro de  $d_p = 320\text{nm}$  y el anclaje para estos casos es fuerte, es decir, la condición en la frontera del coloide es fija. Se realizaron tres bloques de simulación, para  $U=2.8$ , 3 y 5. Recordando que un sistema con  $U=2.8$  se encuentra cerca de la transición NI (Nemática-Isotrópica), es decir, temperaturas altas. Mientras que un sistema  $U=0.5$  tiene una temperatura más baja, lo que además va aunado a un parámetro de orden  $S$  mayor. Los parámetros utilizados fueron:  $\xi_N = 7.15\text{nm}$ ,  $A = 1.02 \times 10^5 \text{J/m}^3$  y  $L_1 = 5.21\text{pN}$ . El parámetro que controla el anclaje es  $\alpha$ . Se exploraron valores de  $\alpha \in [0^\circ, 90^\circ]$  usando  $\Delta\alpha = 5^\circ$ , y se encontraron dos comportamientos diferentes para el sistema.

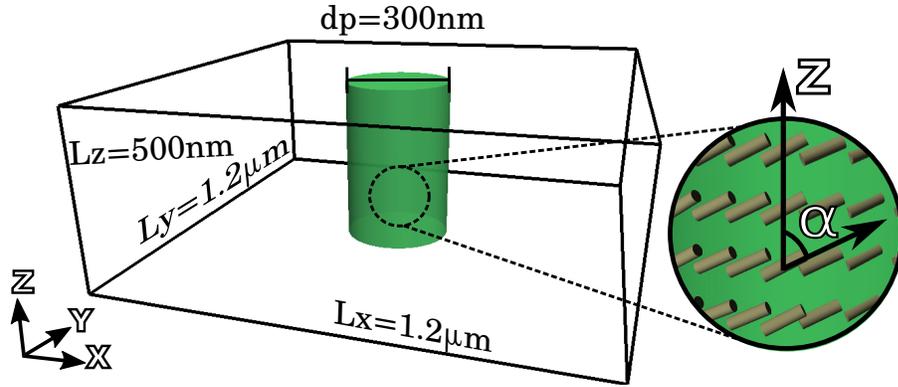


Figure 10.1: Partícula coloidal inmersa en un cristal líquido. La superficie de la partícula presenta anclaje planar, el cual tiene un ángulo  $\alpha$  respecto al eje del cilindro.

Para caracterizar el sistema se calculó el potencial de fuerza media  $\gamma(\alpha)$  de la energía elástica, la energía de Landau-de Gennes y la energía total, Fig. 10.2.  $\gamma(\alpha) = F(\alpha) - F(0^\circ)$  ha sido calculado para identificar el tipo de deformaciones que se inducen mediante la condición de superficie cuando el parámetro  $\alpha$  cambia. El sistema presenta dos estados diferentes, para ángulos menores que un cierto  $\alpha^*$  se presentan lo que denominaremos deformaciones suaves, presencia de twist en los alrededores de la partícula. Mientras que para  $\alpha > \alpha^*$  se inducen dos disclinaciones lineales diametralmente opuestas y paralelas al eje principal del cilindro. El valor de  $\alpha^*$  se incrementa conforme la temperatura del sistema disminuye, es decir, sistemas con una  $U$  mayor presentan una transición entre estos dos estados a un valor de  $\alpha^*$  mayor, debido al que las moléculas en estos sistemas tienen un mayor grado de orden, relacionado con el valor del parámetro  $S$ , el sistema requiere una condición de anclaje con  $\alpha$  grande para inducir los dos defectos lineales. Así,  $\alpha^* \simeq 71^\circ, 75^\circ$  y  $82^\circ$  para  $U=2.8, 3$  y  $5$  respectivamente.

Se observa también que las contribuciones elásticas tienden a cero conforme el ángulo  $\alpha$  va disminuyendo. Esto indica que para  $\alpha = 0^\circ$  las deformaciones en el campo del director nemático son casi nulas. Además, para el sistema  $U=2.8$ , las contribuciones elásticas son mayores, ya que nos encontramos cerca de la transición NI. Es decir, es más fácil deformar el campo del director nemático cuando el sistema está a una temperatura más alta.

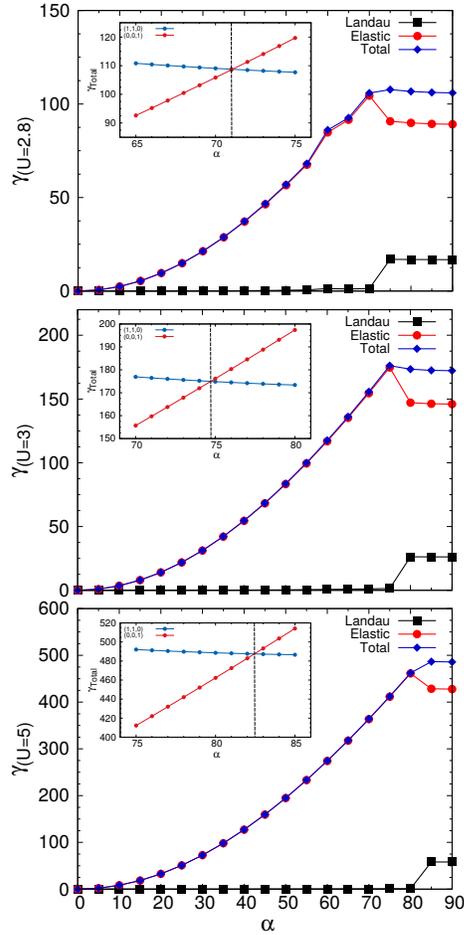


Figure 10.2: Potencial del fuerza media como función del ángulo  $\alpha$  para  $U=2.8, 3$  y  $5$ .

En la Fig. 10.3, se presentan el campo del director nemático alrededor del cilindro, a)  $\alpha = 70^\circ$  y c)  $\alpha = 80^\circ$ , para  $U = 3$ . En ambos casos, en la zona cercana a la partícula, el anclaje induce orientación en las moléculas del cristal líquido. Para  $\alpha = 70^\circ$  las deformaciones son suaves, mientras que para  $\alpha = 80^\circ$  se presentan dos disclinaciones paralelas al eje principal del cilindro. Una vista de la sección transversal al cilindro se muestra en las figuras b) y d), para  $\alpha = 70^\circ$  y  $\alpha = 80^\circ$  respectivamente. En ellas se puede observar la deformación del campo a detalle en la periferia del cilindro, el caso con una deformación tipo twist en b) y el caso para las disclinaciones en d). Cabe mencionar, que el estado de dos defectos lineales también se encontró para sistemas con  $\alpha < \alpha^*$ , sin embargo se consideran que son meta-estables ya que no corresponden a la configuración de mínima energía.

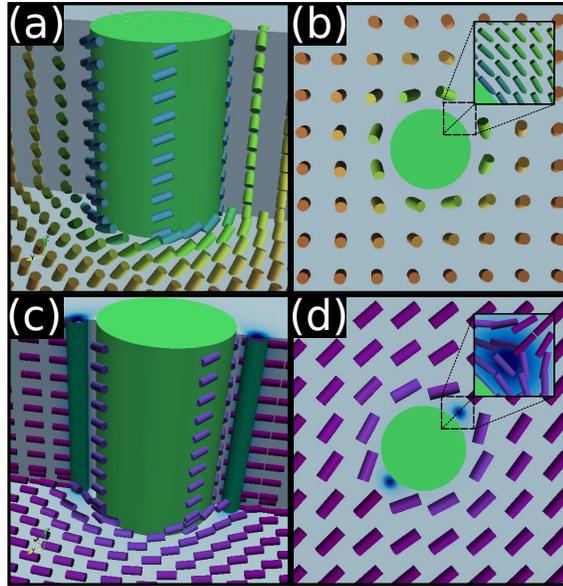


Figure 10.3: Un cilindro inmerso en un cristal líquido nemático. a) y c) Vista lateral del cilindro con un anclaje  $\alpha = 70^\circ$  y  $80^\circ$  respectivamente. b) y d) Sistema visto desde arriba en donde se muestran las deformaciones, un acercamiento en la periferia de la partícula muestra la orientación del nemático. La disclinaciones se muestran evidentes en el caso del sistema con  $\alpha = 80^\circ$  en d).

Estos resultados son relevantes, debido a que se puede considerar que tenemos un sistema en el cual al agregarle energía se puede inducir la generación de defectos y un cambio en la orientación del director nemático. Se ha estudiado mucho que partículas intrusas tienden a ser atrapadas por los defectos que se generan en los sistemas de cristal líquido. Por lo que se podría pasar de un estado donde las partículas están atrapadas (sistema con defectos) a un estado donde las partículas se encuentran libres (sistema sin defectos).

## 11 Dos cilindros inmersos

En este caso se introdujeron dos cilindros en el LC, los cuales se encuentran separados una distancia  $d$  entre ellos, Fig. 11.1. Las partículas nuevamente tienen un radio  $150nm$ , la caja de simulación tiene dimensiones  $2.6\mu m \times 2.6\mu m$  de base y  $0.5\mu m$  de altura. Los parámetros utilizados fueron:  $\xi_N = 10nm$ ,  $A = 1.02 \times 10^5 J/m^3$  y  $L_1 = 10.2pN$ . Considerando los resultado para el sistema con un cilindro, hemos decidido utilizar dos ángulos,  $\alpha = 70^\circ$  y  $\alpha = 80^\circ$  para los siguientes casos, así también un sistema con  $U = 3$ . Por lo que hemos considerado cuatro casos:  $\{70^\circ, 70^\circ\}$ ,  $\{70^\circ, -70^\circ\}$ ,  $\{80^\circ, 80^\circ\}$  y  $\{80^\circ, -80^\circ\}$ .

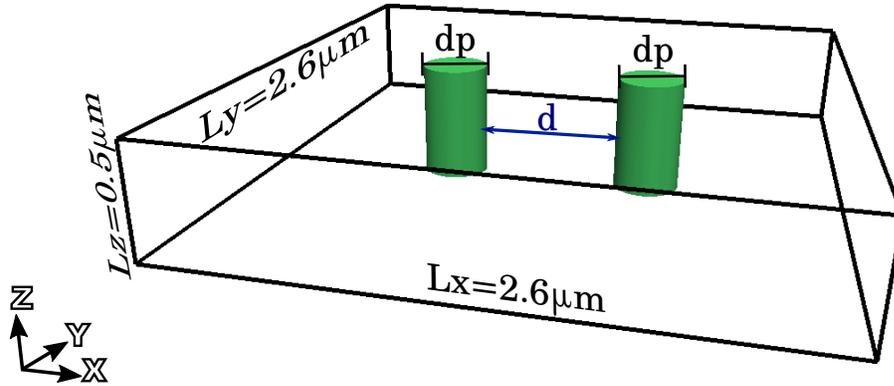


Figure 11.1: Dos partículas cilíndricas inmersas en un cristal líquido separados una distancia  $d$ .

Para el caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$ , Fig. 11.2, a una distancia de  $d = 40\text{nm}$ , las deformaciones en la cercanía de los cilindros interactúan de manera que se producen dos disclinaciones entre las partículas, Fig. 11.2 a). El cambio en las direcciones del campo del director nemático, entre los cilindros, es tan abrupto que para no minimizar la energía el sistema localiza la deformación en dos disclinaciones. Cuando las partículas están relativamente lejos, Fig. 11.2 c), este cambio en las direcciones es suave y por ello no se observan disclinaciones en el sistema. En b) y d) se presentan los cortes transversales correspondientes a a) y c), donde se puede observar a detalle el campo del director nemático entre los cilindros. En la Fig. 11.3, se muestran este sistema a diferentes distancias. Así para distancias grandes no hay presencia de disclinaciones, mientras que cuando los cilindros están lo suficientemente cerca estas aparecen.

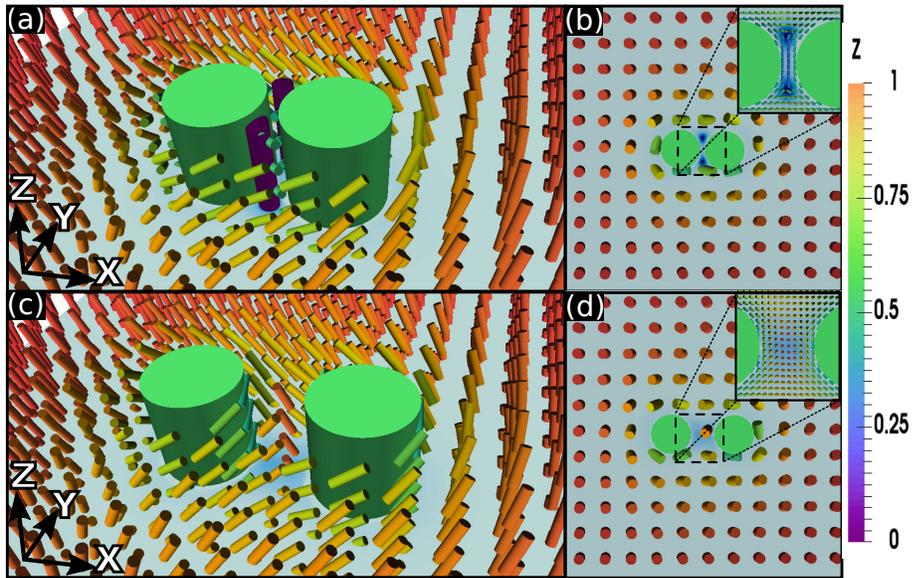


Figure 11.2: Dos partículas cilíndricas inmersas en un cristal líquido nemático. Las partículas tienen la misma condición de anclaje  $\alpha = 70^\circ$ . a) Cuando las partículas están suficientemente cerca, las deformaciones suaves en la perifería de las mismas interactúan produciendo dos disclinaciones. c) Para distancias grandes, estas deformaciones suaves no interactúan y por lo tanto no hay generación de nuevos defectos en el sistema. b) y d) Corte transversal que muestra el detalle de los sistemas en a) y c).

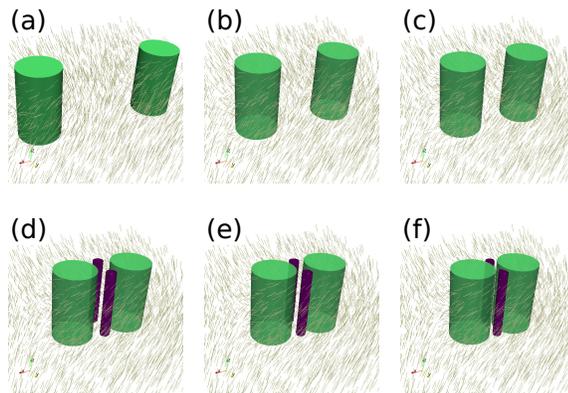


Figure 11.3: Cilindros con anclaje  $\alpha = 70^\circ$ ,  $\alpha = 70^\circ$  inmersos en un cristal líquido nemático a diferentes separaciones  $d$ . a) 600nm, b) 300nm, c) 180nm, d) 120nm, e) 80nm y f) 40nm. Para distancias cercanas d), e) y f) el sistema presenta disclinaciones.

Para el caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$ , Fig. 11.4, el sistema no genera nuevas disclinaciones, a) y c). Cuando los cilindros están relativamente cerca, a pesar de la corta distancia, debido a que las orientaciones en el director van en el mismo sentido, entonces no se generan nuevas singularidades a).

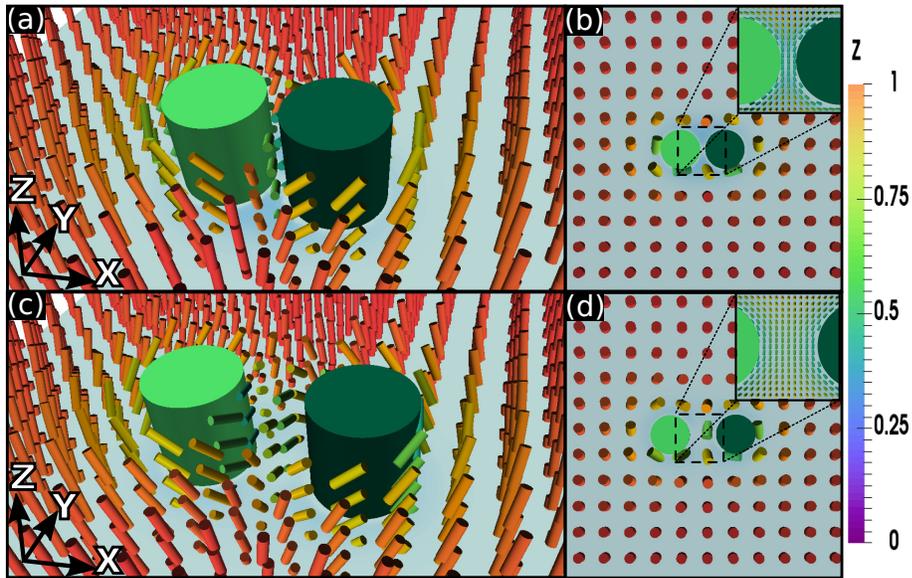


Figure 11.4: Dos partículas cilíndricas inmersas en un cristal líquido nemático. La condición de anclaje para las partículas es  $\alpha = 70^\circ$  y  $\alpha = -70^\circ$ , que se representan como partículas con diferente intensidad de verde. En este caso, no importa la distancia a la cual se encuentren los cilindros, no se generan nuevas singularidades, a) y c). b) y d) Corte transversal que muestra el detalle de los sistemas en a) y c).

Modificando el ángulo del anclaje a  $\alpha = 80^\circ$ , caso en el cual, el sistema por sí sólo genera dos disclinaciones por partícula intrusa. Observamos, para cilindros con la misma condición de anclaje  $\alpha = 80^\circ$ , Fig. 11.5, que el sistema presenta cuatro disclinaciones. Sin embargo, estas corresponden a las generadas por cada partícula en el bulto. Por lo tanto no aparecen nuevas singularidades para distancia cortas a)  $d = 40\text{nm}$  como para distancias grandes c)  $d = 180\text{nm}$ .

El caso  $\{80^\circ, -80^\circ\}$ , Fig. 11.7, es bastante similar al  $\{80^\circ, 80^\circ\}$ . Tenemos dos disclinaciones por cada partícula en el bulto, y no se generan nuevas de ellas sin importar que tan cerca estén los cilindros uno de otro, Fig 11.7 a) y c). En b) y d) se muestra una vista desde arriba donde se puede apreciar con más detalle el campo del director nemático entre los cilindros.

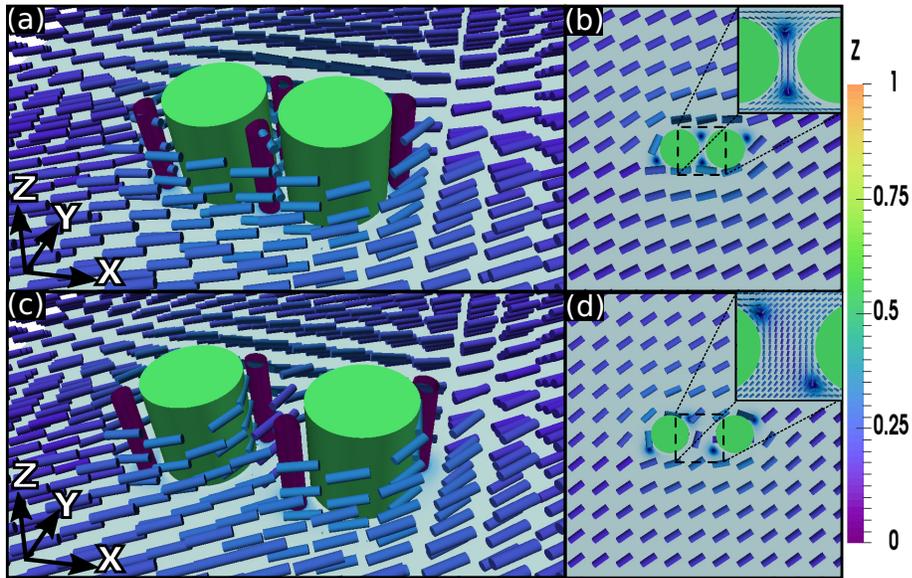


Figure 11.5: Dos partículas cilíndricas inmersas en un cristal líquido nemático. Las partículas tienen la misma condición de anclaje  $\alpha = 80^\circ$ . Debido a la condición de anclaje, los cilindros por sí generan dos disclinaciones cada uno, por lo que para el sistema de dos se presentan cuatro disclinaciones en total. Independiente de la distancia relativa entre las partículas no se generan nuevas singularidades a) y c). b) y d) Corte transversal que muestra el detalle de los sistemas en a) y c).

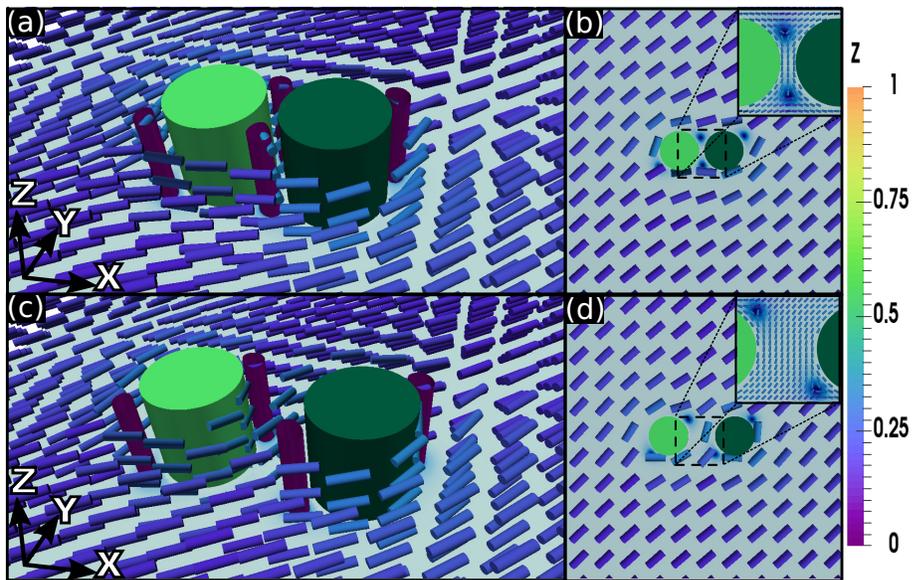


Figure 11.6: Dos partículas cilíndricas inmersas en un cristal líquido nemático. La condición de anclaje para las partículas es  $\alpha = 80^\circ$  y  $\alpha = -80^\circ$ , que se representan como partículas con diferente intensidad de verde. En este caso, no importa la distancia a la cual se encuentren los cilindros, no se generan nuevas singularidades, a) y c). b) y d) Corte transversal que muestra el detalle de los sistemas en a) y c).

Para cuantificar esta interacción se calculó el PMF para los cuatro casos anteriores,  $\gamma(U = 3) = F(d) - F(d = 1\mu\text{m})$ , Fig. 11.7. El caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$  presenta un comportamiento peculiar, para  $d \in (0\mu\text{m}, 0.2\mu\text{m})$   $\gamma$  se incrementa hasta alcanzar un máximo en aproximadamente  $d = 0.14\mu\text{m}$ . En esta región se generan dos disclinaciones entre los cilindros. Para  $d < 0.14\mu\text{m}$   $\gamma$  comienza a disminuir hasta alcanzar valores menores que cero. Por lo que podemos interpretar esta información como un región de atracción. Para  $d > 0.2\mu\text{m}$ , la energía decrece pero con valores positivos de  $\gamma$ , por lo que esta región es repulsiva. El caso  $\{70^\circ, -70^\circ\}$ , contrario al anterior,  $\gamma$  se incrementa conforme la distancia entre los cilindros disminuye. Esto nos indica, que para mantener el sistema en alguno de esos estados será necesario inducirle cierta energía.

Los casos  $\{80^\circ, 80^\circ\}$  y  $\{80^\circ, -80^\circ\}$  tienen un comportamiento similar. El potencial  $\gamma$  va disminuyendo conforme disminuye la distancia entre los cilindros. Esto nos indica que no es necesario introducir energía al sistema para que se mantenga en ese estado, por el contrario, él mismo puede llegar espontáneamente a esas configuraciones. En estos casos diremos que las partículas se auto-ensamblan para disminuir la energía generada cuando éstas se encuentran a distancias lejanas.

En la Fig. 11.7 b), se muestran los mapas de color de parámetro de orden  $S$  en un corte transversal a los cilindros. Hemos ilustrado tres diferentes distancias:  $0.04\mu\text{m}$ ,  $0.18\mu\text{m}$  y  $0.60\mu\text{m}$ , para las cuatro combinaciones de ángulos presentadas. Los puntos azul intenso representan las singularidades generadas en el sistema. El caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$ , es interesante, como ya se había mencionado anteriormente. Ya que grandes distancias  $d$  el sistema no presenta ninguna singularidad, mientras que a distancias cortas aparecen dos disclinaciones entre los cilindros. El caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$  no presenta disclinaciones a pesar de llevar a las partículas a distancias pequeñas entre sí. Para los casos  $\{80^\circ, 80^\circ\}$  y  $\{80^\circ, -80^\circ\}$ , el sistema mantiene cuatro disclinaciones para todas las distancias entre los cilindros.

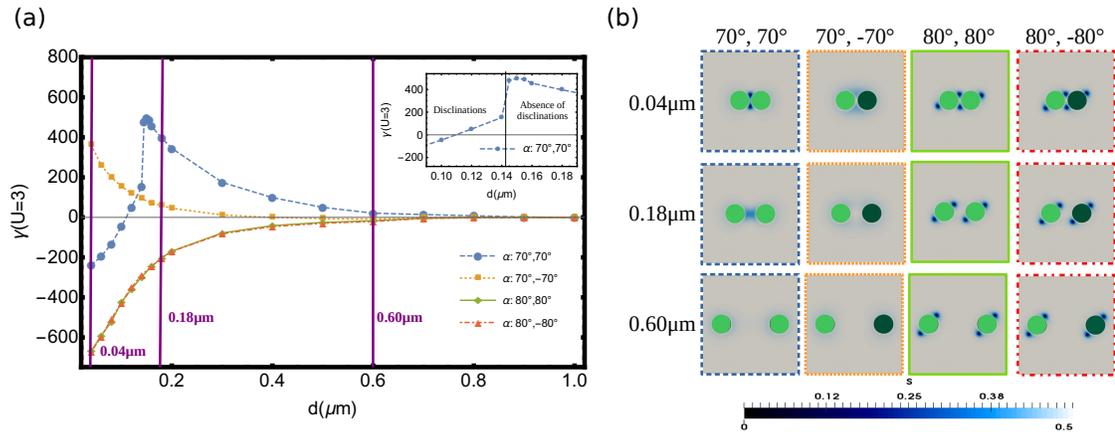


Figure 11.7: a) Potencial de fuerza media  $\gamma$  como función de la separación  $d$  para los cuatro casos anteriores. b) Corte transversal a los cilindros para todas las combinaciones de anclaje, donde se muestra un mapa de color del parámetro de orden  $S$ , a tres distancias:  $0.04\mu\text{m}$ ,  $0.18\mu\text{m}$  y  $0.60\mu\text{m}$ .

## Part V

# Conclusiones

En este trabajo hemos realizado un estudio de sistemas de cristal líquido utilizando dos diferentes tipos de modelado, los cuales nos permiten estudiar diferentes escalas de longitud y propiedades del sistema. En primer lugar, se hizo una adaptación del algoritmo MPCD para el estudio de nanocoloides en solventes nemáticos. Y se decidió estudiar los defectos generados por la inmersión de una y dos partículas esféricas en un medio de cristal líquido con el fin cotejar la nueva implementación con sistemas que ya han sido estudiados por otros métodos así como experimentalmente.

Nuestro método reproduce exitosamente dos defectos tipo anillo que se producen alrededor de uno y dos coloides en el sistema. Dada la magnitud de la longitud de coherencia nemática estimada para N-MPCD y el tamaño de las partículas intrusas, los anillos de Saturno son los defectos esperados a aparecer en las simulaciones que se realizaron. El método resulta bastante exitoso, ya que reproduce el comportamiento esperado para las estructuras de defectos al variar los diferentes parámetros en el sistema.

Las ventajas que tiene N-MPCD son su simplicidad y que tiene un carácter basado en partículas lo cual facilita en gran medida la implementación del acoplamiento flujo-orientaciones. Por lo tanto N-MPCD puede ser un potencial método de simulación para fenómenos que incluyen partículas intrusas en un cristal líquido donde la hidrodinámica es importante. Sin embargo, algunas desventajas necesitan ser mencionadas. En primer lugar, N-MPCD presenta fuertes fluctuaciones en los campos de orientaciones y flujo, lo cual produce notables deformaciones en las estructuras topológicas. En sistemas reales de LC, las fluctuaciones térmicas siempre están presentes [81], sin embargo el efecto en los defectos topológicos no se espera ser tan grande [82]. En segundo lugar, resulta difícil comparar los resultados de las simulaciones con resultados físicos reales. Estas dos desventajas provienen de la naturaleza estocástica y de coarse-grained del método MPCD en sí. Por lo que para sobrepasar estos obstáculos es necesario desarrollar aproximaciones multi-escala más sofisticadas, las cuales quedan pendientes para trabajos futuros.

Posteriormente se realizaron simulaciones basadas en Modelo Continuo. A diferencia del método anterior este tipo de simulaciones permite alcanzar escalas macroscópicas, sin embargo, debido a la naturaleza del método no es posible introducir fluctuaciones en el sistema. En este caso introdujimos partículas de tamaño coloidal con forma cilíndrica en un medio de LC, estudiamos los casos para uno y dos cilindros. La partícula cilíndrica se decoró con un anclaje planar unidireccional caracterizado por un ángulo de inclinación respecto al eje  $Z$  (mismo que corresponde con el eje principal de simetría de las partículas). Se exploraron los valores del ángulo  $\alpha \in [0^\circ, 90^\circ]$  en intervalos de  $\Delta\alpha = 5^\circ$ . Los resultados en el caso de un cilindro mostraron dos estados distintos, un estado con deformaciones suaves mayoritariamente twist y otro con disclinaciones. El parámetro que define la transición entre estos dos estados es  $\alpha$ . El cual varía dependiendo del grado de orden orientacional del cristal líquido nemático, determinado por el valor de  $U$ . Así se encontró un ángulo crítico,  $\alpha^*$ ,

para el cual el sistema pasa de un estado con una deformación suave a un estado con dos disclinaciones diametralmente opuestas a lo largo del eje del cilindro. Así,  $\alpha^* \simeq 71^\circ, 75^\circ$  y  $82^\circ$  para  $U=2.8, 3$  y  $5$  respectivamente.

Para el caso de dos cilindros, utilizando los resultados del caso anterior decidimos estudiar la siguiente combinación de ángulos para el anclaje de las partículas:  $\{70^\circ, 70^\circ\}$ ,  $\{70^\circ, -70^\circ\}$ ,  $\{80^\circ, 80^\circ\}$  y  $\{80^\circ, -80^\circ\}$ . El caso  $\{70^\circ, 70^\circ\}$  presenta un comportamiento peculiar, para  $d < 0.14\mu\text{m}$  el sistema genera dos defectos lineales entre las partículas. Para  $d > 0.14\mu\text{m}$ , sólo se observan deformaciones suaves alrededor de los cilindros. El caso  $\{70^\circ, -70^\circ\}$ , contrario al anterior, no presenta disclinaciones al variar la distancia relativa entre las partículas. Estos resultados también se ven reflejados en el PMF calculado al variar la distancia entre cilindros, el cual muestra un incremento del potencial al ir acercando las partículas hasta una distancia crítica  $d = 0.14\mu\text{m}$  donde se presenta un máximo. Por lo que, al disminuir aún más  $d$  el potencial empieza a disminuir también. Los casos  $\{80^\circ, 80^\circ\}$  y  $\{80^\circ, -80^\circ\}$  tienen un comportamiento similar entre ellos. En primer lugar no se generan nuevas singularidades al variar la distancia  $d$ . Y en segundo lugar se observa que el PMF va disminuyendo conforme disminuye  $d$ . Esto nos indica que no es necesario introducir energía al sistema para que se mantenga en ese estado, por el contrario, él mismo puede llegar espontáneamente a esas configuraciones. En estos casos diremos que las partículas se auto-ensamblan para disminuir la energía generada cuando éstas se encuentran a distancias lejanas.

Como continuación a este trabajo, estudiaremos el efecto de cambiar el tamaño de los cilindros y además el caso de 4 partículas inmersas en el cristal líquido nemático.

Finalmente, se realizó una nueva implementación para las simulaciones en el continuo. Diferencias finitas es un método numérico generalmente utilizado para la resolución de las ecuaciones diferenciales en este tipo de simulaciones. Para el cálculo de las derivadas se utiliza comúnmente una distribución de la malla tipo simple cúbica (SC). En este trabajo se propuso cambiar este mallado a un cúbico centrado en las caras (FCC). Con una distribución SC, el cálculo de las derivadas se realiza utilizando 7 puntos (6 vecinos y el punto en el cual se evalúa la derivada) mientras que con un FCC este cálculo se puede realizar con 12 vecinos más el punto de referencia, 13 puntos en total. Los objetivos de este cambio en el mallado fueron: en primer lugar, al tener más puntos se puede disminuir el error asociado al utilizar diferencias finitas, lo que lleva a una mejor aproximación de las energías del sistema. En segundo lugar, debido al número de puntos y además a la distribución de los mismo, se puede hacer una mejor aproximación de superficies curvas.

Para cuantificar la diferencia entre estos dos mallados, estudiamos dos sistemas de cristal líquido: las fases azules y la celda híbrida. Estos sistemas están muy bien reportados en la bibliografía, por lo que son una buena referencia para nuestro análisis. En ambos casos obtuvimos una disminución de la energía utilizando un mallado FCC en comparación con el SC. Dependiendo del sistema encontramos diferencias entre  $15k_{\text{B}}T$  y hasta  $150k_{\text{B}}T$ . Pudiendo así asegurar una mayor eficiencia en el método de diferencias finitas utilizando una distribución de puntos tipo FCC.

Como se ha mencionado, en sistemas de cristal líquido algunos procesos operan a diferentes escalas de longitud. Como es la interacción de anclaje entre una superficie

y las moléculas de cristal líquido que ocurre a una escala nanométrica, mientras que la implementación de flujo y la relajación en las orientaciones se llevan a cabo a escalas mesoscópicas o macroscópicas. Es por ello que el uso de diferentes tipos de simulaciones para el estudio de estos sistemas permite complementar entre sí los resultados obtenidos. En este trabajo se presentaron dos tipos diferentes de modelado. Mientras el método N-MPCD permite incluir fluctuaciones y además por su construcción reproduce las propiedades hidrodinámicas del medio nemático, el método de Modelo Continuo permite estudiar sistemas de escalas de longitud mucho mayores de hasta del orden de micras.

## A Diferencias finitas

Diferencias finitas es un método que aproxima las soluciones de ecuaciones diferenciales [83].

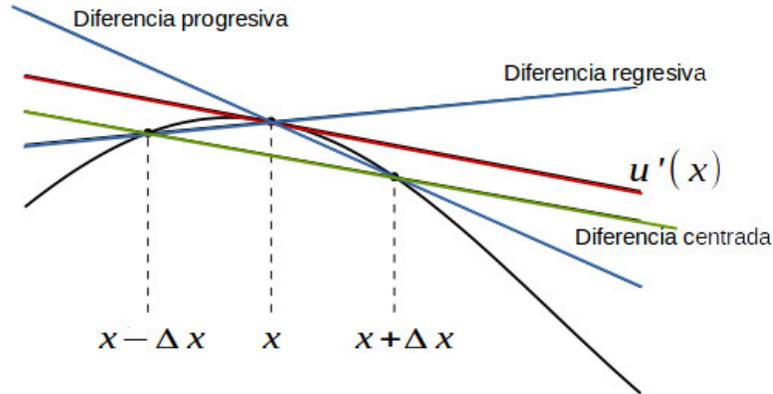


Figure A.1: Esquema de diferencias finitas: diferencia progresiva, regresiva y centrada.

Sea una función  $u(x)$ , desarrollemos en serie de Taylor alrededor del punto  $x_i$ .

$$u(x) = u(x_i) + (x - x_i) u'(x)|_{x_i} + \frac{(x - x_i)^2}{2!} u''(x)|_{x_i} + \dots \quad (\text{A.1})$$

La aproximación de la primera deriva se puede realizar de diferentes formas. Una de ellas es diferencias progresivas, en la cual se utilizan dos puntos  $x_i$  y  $x_i + \Delta x$ . Se puede utilizar  $-\Delta x$  en lugar de  $\Delta x$ , diferencias regresivas. Otra aproximación es diferencias finitas centradas, en la cual se utilizan tres puntos  $x_i$ ,  $x_i + \Delta x$  y  $x_i - \Delta x$ . Desarrollaremos esta última aproximación.

Tomemos el desarrollo de la Ec. A.1 para  $x = x_i + \Delta x$  y para  $x = x_i - \Delta x$ ,

$$u(x_i + \Delta x) = u(x_i) + (\Delta x) u'(x_i) + \frac{(\Delta x)^2}{2!} u''(x_i) + \dots \quad (\text{A.2})$$

y

$$u(x_i - \Delta x) = u(x_i) + (-\Delta x) u'(x_i) + \frac{(-\Delta x)^2}{2!} u''(x_i) + \dots \quad (\text{A.3})$$

Restando las dos ecuaciones anteriores tenemos

$$u(x_i + \Delta x) - u(x_i - \Delta x) = 2\Delta x u'(x_i) + \frac{(\Delta x)^3}{3!} (u'''(x_i)) + \dots,$$

los términos pares se anulan. Truncando la expresión y despejando  $u'(x_i)$ , obtenemos

$$u'(x_i) = \frac{u(x_i + \Delta x) - u(x_i - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2),$$

donde  $\mathcal{O}(\Delta x^2)$  es el error de truncamiento local.

Finalmente se puede simplificar la notación de la siguiente manera

$$u'(x_i) = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta x}. \quad (\text{A.4})$$

La aproximación de diferencias finitas se puede hacer utilizando varios puntos. Sin embargo, a pesar de tener mayor precisión esto genera un mayor costo computacional.

De manera análoga se puede obtener una aproximación para la segunda deriva, usando diferencias finitas centradas

$$u''(x_i) = \frac{u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}}{(\Delta x)^2}.$$

Si  $u$  es una función de  $u = u(x, y, z)$ , se puede construir el laplaciano,  $\Delta(u) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$ , de la siguiente manera

$$\Delta(u) = \frac{u_{i-1,j,k} + u_{i+1,j,k} + u_{i,j-1,k} + u_{i,j+1,k} + u_{i,j,k-1} + u_{i,j,k+1} - 6u_{i,j,k}}{h^2}, \quad (\text{A.5})$$

donde el índice  $i$  indica la variación en  $x$ ,  $j$  la variación en  $y$  y  $k$  la variación en  $z$ . Considerando además que  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = h$ .

## References

- [1] D Demus, J Goodby, G Gray, H Spiess, and V Vill. *Handbook of Liquid Crystals, Vol.1 Fundamentals*. 1998.
- [2] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [3] Denis Andrienko. Introduction to liquid crystals. *International Max Planck Research School, Modelling of Soft Matter*, (September):1–32, 2006.
- [4] H Pleiner and H. R Brand. Spontaneous Splay Phases in Polar Nematic Liquid Crystals. *Europhysics Letters (EPL)*, 9(3):243–249, 1989.
- [5] Patrick Oswald and Pawel Pieranski. *Smectic and Columnar Liquid Crystals*. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- [6] VA Belyakov and VE Dmitrienko. The blue phase of liquid crystals. *Sov. Phys. Usp*, 28(July 1985):585–600, 1985.
- [7] M D Asiqur Rahman, Suhana Mohd Said, and S Balamurugan. Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3):033501, 2015.
- [8] I-hsin Lin, Daniel S Miller, Paul J Bertics, Christopher J Murphy, Juan J De Pablo, and Nicholas L Abbott. Endotoxin-Induced Structural Transformation in Liquid Crystalline Droplets. *Science*, 332(June):1297–1300, 2011.
- [9] P. Poulin. Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. *Science*, 275(5307):1770–1773, 1997.
- [10] Holger Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351(6):387–474, 2001.
- [11] P. C. Hohenberg and A. P. Krekhov. An introduction to the Ginzburg-Landau theory of phase transitions and nonequilibrium patterns. *Physics Reports*, 572:1–42, 2015.
- [12] E. F. Gramsbergen, L. Longa, and W. H. de Jeu. Landau Theory of the Nematic Isotropic Phase Transition. *Physics Reports*, 135(4):195–257, 1986.
- [13] R J Low. Measuring order and biaxiality. *Euro. J. Phys.*, 23:111–117, 2002.
- [14] T. C. Lubensky. Molecular description of nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 2(6):2497–2514, 1970.
- [15] E. Govers and G. Vertogen. Elastic continuum theory of biaxial nematics. *Physical Review A*, 30(4):1998–2000, 1984.

- [16] Stavros D Peroukidis, Panagiota K Karahaliou, Alexandros G Vanakaras, and DJ Photinos. Biaxial nematics: symmetries, order domains and field-induced phase transitions. *Liquid Crystals*, 36(6-7):727–737, 2009.
- [17] A. N. Beris and B. J. Edwards. *Thermodynamics of Flowing Systems*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [18] Hiroyuki Mori, Eugene C. Gartland, Jack R. Kelly, and Philip J. Bos. Multi-dimensional Director Modeling Using the Q Tensor Representation in a Liquid Crystal Cell and Its Application to the  $\pi$  Cell with Patterned Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:135–146, 1999.
- [19] Julio C. Armas-Pérez, Alejandro Londono-Hurtado, Orlando Guzmán, Juan P. Hernández-Ortiz, and Juan J. De Pablo. Theoretically informed Monte Carlo simulation of liquid crystals by sampling of alignment-tensor fields. *Journal of Chemical Physics*, 143(4), 2015.
- [20] Miha Ravnik, Gareth P Alexander, Julia M Yeomans, and Slobodan Žumer. Three-dimensional colloidal crystals in liquid crystalline blue phases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(13):5188–5192, 2011.
- [21] N. David Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Reviews of Modern Physics*, 51:591–648, 1979.
- [22] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*, volume c. 1995.
- [23] Ingo Dierking, W. Blenkhorn, E. Credland, W. Drake, R. Kociuruba, B. Kayser, and T. Michael. Stabilising liquid crystalline Blue Phases. *Soft Matter*, 8(16):4355, 2012.
- [24] Nathan A. Lockwood, Jeffrey C. Mohr, Lin Ji, Christopher J. Murphy, Sean P. Palecek, Juan J. De Pablo, and Nicholas L. Abbott. Thermotropic liquid crystals as substrates for imaging the reorganization of matrigel by human embryonic stem cells. *Advanced Functional Materials*, 16(5):618–624, 2006.
- [25] Sri Sivakumar, Jugal K. Gupta, Nicholas L. Abbott, and Frank Caruso. Monodisperse emulsions through templating polyelectrolyte multilayer capsules. *Chemistry of Materials*, 20(6):2063–2065, 2008.
- [26] Jugal K. Gupta, Sri Sivakumar, Frank Caruso, and Nicholas L. Abbott. Size-dependent ordering of liquid crystals observed in polymeric capsules with micrometer and smaller diameters. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(9):1652–1655, 2009.
- [27] Uttam Manna, Yashira M. Zayas-Gonzalez, Rebecca J. Carlton, Frank Caruso, Nicholas L. Abbott, and David M. Lynn. Liquid crystal chemical sensors that

- cells can wear. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(52):14011–14015, 2013.
- [28] Atsushi Yoshizawa. Material design for blue phase liquid crystals and their electro-optical effects. *RSC Advances*, 3(48):25475, 2013.
- [29] M. Schadt. Liquid crystal materials and liquid crystal displays. *Annual Review of Materials Science*, 27:305–379, 1997.
- [30] Linghui Rao and Shin-Tson Wu. Low-voltage blue phase liquid crystal displays. *Liquid Crystals Today*, 24(1):3–12, jan 2015.
- [31] Emine Kemiklioglu, Jeoung Yeon Hwang, and Liang Chy Chien. Stabilization of cholesteric blue phases using polymerized nanoparticles. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 89(4):1–6, 2014.
- [32] Keiki Kishikawa, Hiroyuki Itoh, Seiji Akiyama, Takahiro Kobayashi, and Shigeo Kohmoto. Stabilization of the blue phases of simple rodlike monoester compounds by addition of their achiral homologues. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17):8484, 2012.
- [33] Harry J Coles and Mikhail N Pivnenko. Liquid crystal ‘blue phases’ with a wide temperature range. *Nature*, 436(7053):997–1000, 2005.
- [34] Tom C. Lubensky, David Pettey, Nathan Currier, and Holger Stark. Topological Defects and Interactions in Nematic Emulsions. *Physical Review E*, 57(1):610–625, 1997.
- [35] Xiao Li, Julio C Armas-Pérez, JOSE ADRIAN MARTINEZ GONZALEZ, Xiaoying Liu, He-Lou Xie, Camille E Bishop, Rui Zhang, Juan Pablo Hernandez-Ortiz, Juan J. de Pablo, and Paul F Nealey. Directed Self-Assembly of Nematic Liquid Crystals on Chemically Patterned Surfaces: Morphological States and Transitions. *Soft Matter*, 2016.
- [36] J. L. West, K. Zhang, A. Glushchenko, D. Andrienko, M. Tasinkevych, and Y. Reznikov. Colloidal particles at a nematic-isotropic interface: Effects of confinement. *European Physical Journal E*, 20(2):237–242, 2006.
- [37] Miha Ravnik and Igor Mus. Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects. *Science*, 313(August):954–958, 2006.
- [38] I. Musevic. Nematic colloids, topology and photonics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(1988):20120266–20120266, 2013.
- [39] Slobodan Žumer, Jun-Ichi Fukuda, and Miha Ravnik. Confined Colloidal Blue Phases with Potential for Photonics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 561(1):107–114, 2012.

- [40] Holger Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*.
- [41] Stan Alama, Lia Bronsard, and Xavier Lamy. Analytical description of the Saturn-ring defect in nematic colloids. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 93(1):1–5, 2016.
- [42] P. Poulin and David a. Weitz. Inverted and multiple nematic emulsions. *Physical Review E*, 57(1):626–637, 1998.
- [43] V Tomar, TF Roberts, NL Abbott, JP Hernández-Ortiz, and JJ De Pablo. Liquid crystal mediated interactions between nanoparticles in a nematic phase. *Langmuir*, 28(14):6124–6131, 2012.
- [44] Mykola Tasinkevych and Denis Andrienko. Colloidal particles in liquid crystal films and at interfaces. *arXiv preprint arXiv:1011.1189*, 2010.
- [45] Igor Muševič. Solid microparticles in nematic liquid crystals. *Liquid Crystals with Nano and Microparticles (in 2 Volumes)*. Edited by LAGERWALL JAN PF & SCALIA GIUSY. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2017. ISBN# 9789814619264, pages 323–360, 2017.
- [46] M. Ravnik, M. Škarabot, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Muševič. Entangled nematic colloidal dimers and wires. *Physical Review Letters*, 99(24):1–4, 2007.
- [47] Miha Ravnik. Colloidal structures in confined nematic liquid crystals. *Liquid Crystals Today*, 20(3):77–84, 2011.
- [48] SV Burylov and Yu L Raikher. Macroscopic properties of ferronematics caused by orientational interactions on the particle surfaces. i. extended continuum model. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 258(1):107–122, 1995.
- [49] Denis Andrienko, Michael P. Allen, Gregor Skačej, and Slobodan Žumer. Defect structures and torque on an elongated colloidal particle immersed in a liquid crystal host. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 65(4):1–7, 2002.
- [50] Mykola Tasinkevych, Frédéric Mondiot, Olivier Mondain-Monval, and Jean-Christophe Loudet. Dispersions of ellipsoidal particles in a nematic liquid crystal. *Soft Matter*, 10:2047–58, 2014.
- [51] M. P. Allen, M M Telo Gama, D. Andrienko, M. Tasinkevych, P Patrício, P. Patrício, M. da Gama, M. P. Allen, and M. da Gama. Forces between elongated particles. *Physical Review E*, 68(5):051702/1 – –5, 2003.
- [52] Mark R. Wilson. Progress in computer simulations of liquid crystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 24(August 2013):421–455, 2005.

- [53] JT Padding and AA Louis. Hydrodynamic interactions and brownian forces in colloidal suspensions: Coarse-graining over time and length scales. *Physical Review E*, 74(3):031402, 2006.
- [54] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.
- [55] Tyler N Shendruk and Julia M Yeomans. Multi-particle collision dynamics algorithm for nematic fluids. *Soft matter*, 11(25):5101–5110, 2015.
- [56] George Barker Jeffery. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 102(715):161–179, 1922.
- [57] CJ Chan and EM Terentjev. Non-equilibrium statistical mechanics of liquid crystals: relaxation, viscosity and elasticity. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 40(26):R103, 2007.
- [58] LA Archer and RG Larson. A molecular theory of flow alignment and tumbling in sheared nematic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 103(8):3108–3111, 1995.
- [59] Humberto Híjar, Diego Marquina de Hoyos, and Iván Santamaría-Holek. Pattern formation from consistent dynamical closures of uniaxial nematic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 136(11):114109, 2012.
- [60] G Gompper, T Ihle, DM Kroll, and RG Winkler. Multi-particle collision dynamics: A particle-based mesoscale simulation approach to the hydrodynamics of complex fluids. In *Advanced computer simulation approaches for soft matter sciences III*, pages 1–87. Springer, 2009.
- [61] Shubhadeep Mandal and Marco G Mazza. Multiparticle collision dynamics for tensorial nematodynamics. *arXiv preprint arXiv:1903.04514*, 2019.
- [62] Tiezheng Qian and Ping Sheng. Generalized hydrodynamic equations for nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 58(6):7475, 1998.
- [63] David Allender and Lech Longa. Landau–de gennes theory of biaxial nematics reexamined. *Physical Review E*, 78(1):011704, 2008.
- [64] Orlando Guzman, Nicholas L Abbott, and Juan José de Pablo. Quenched disorder in a liquid-crystal biosensor: Adsorbed nanoparticles at confining walls. *The Journal of chemical physics*, 122(18):184711, 2005.
- [65] Xiaoguang Wang, Daniel S Miller, Emre Bukusoglu, Juan J De Pablo, and Nicholas L Abbott. Topological defects in liquid crystals as templates for molecular self-assembly. *Nature materials*, 15(1):106, 2016.

- [66] Julio C. Armas-Pérez, Juan P. Hernández-Ortiz, and Juan J. de Pablo. Liquid crystal free energy relaxation by a theoretically informed Monte Carlo method using a finite element quadrature approach. *The Journal of Chemical Physics*, 143(24):243157, 2015.
- [67] J. C. Fabero, A. Bautista, and L. Casasús. An explicit finite differences scheme over hexagonal tessellation. *Applied Mathematics Letters*, 14(5):593–598, 2001.
- [68] Brian Hamilton and Stefan Bilbao. Hexagonal vs. rectilinear grids for explicit finite difference schemes for the two-dimensional wave equation. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 133(5):3532, 2013.
- [69] Brian Hamilton and Alberto Torin. Finite Difference Schemes on Hexagonal Grids for Thin Linear Plates With Finite Volume Boundaries. pages 1–8, 2014.
- [70] Brian Hamilton and Stefan Bilbao. On finite difference schemes for the 3-D wave equation using non-Cartesian grids. *Proceedings of Stockholm Musical Acoustics Conference/Sound and Music Computing Conference*, 2(1):1–8, 2013.
- [71] A. Dupuis, D. Marenduzzo, and J. M. Yeomans. Numerical calculations of the phase diagram of cubic blue phases in cholesteric liquid crystals. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 71(1):1–6, 2005.
- [72] Miha Ravnik, Gareth P. Alexander, Julia M. Yeomans, and Slobodan Zumer. Mesoscopic modelling of colloids in chiral nematics. *Faraday Discussions*, 144:9, 2010.
- [73] H. Grebel, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Landau theory of cholesteric blue phases: The role of higher harmonics. *Physical Review A*, 30(6):3264–3278, 1984.
- [74] C Völtz, Y Maeda, Yuka Tabe, and H Yokoyama. Director-configurational transitions around microbubbles of hydrostatically regulated size in liquid crystals. *Physical review letters*, 97(22):227801, 2006.
- [75] Maurice Kleman and Oleg D. Lavrentovich. *Soft Matter Physics : An Introduction*. Number part 1. 2004.
- [76] Duvan Henao, Apala Majumdar, and Adriano Pisante. Uniaxial versus biaxial character of nematic equilibria in three dimensions. *Calculus of Variations and Partial Differential Equations*, 56(2):55, 2017.
- [77] O Guzmán, EB Kim, S Grollau, NL Abbott, and JJ de Pablo. Defect structure around two colloids in a liquid crystal. *Physical review letters*, 91(23):235507, 2003.
- [78] Takeaki Araki and Hajime Tanaka. Colloidal aggregation in a nematic liquid crystal: topological arrest of particles by a single-stroke disclination line. *Physical review letters*, 97(12):127801, 2006.
- [79] M Ravnik and S Zumer. Nematic colloids entangled by topological defects. *Soft Matter*, 5(2):269–274, 2009.

- [80] Anja Humpert, Samuel F Brown, and Michael P Allen. Molecular simulations of entangled defect structures around nanoparticles in nematic liquid crystals. *Liquid Crystals*, 45(1):59–69, 2018.
- [81] RA Pelcovits, JL Billeter, AM Smondyrev, and GB Lorient. Topological defect behavior in a quenched nematic liquid crystal. In *Defects in Liquid Crystals: Computer Simulations, Theory and Experiments*, pages 141–165. Springer, 2001.
- [82] Holger Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351(6):387–474, 2001.
- [83] Randall J. LeVeque. *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems*. SIAM, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 2007.