



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Auto-ensamblado de cristales líquidos en nano-gotas

Tesis que presenta

Andrea Hetzel Llanas García

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco

San Luis Potosí, S.L.P., Junio de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Auto-ensamblado de cristales líquidos en nano-gotas**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Andrea Hetzel Llanas García** y aprobada el **21 de 06 de 2021** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco
(Director de la tesis)

Dr. Sinhué López Moreno
(Asesor de la tesis)

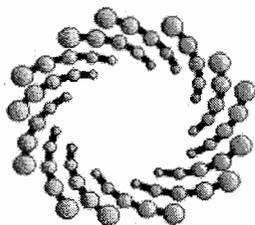
Dr. José Adrián Martínez González
(Asesor de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU-1006932) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 067 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de julio del año 2021, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco	Presidente	IPICYT
Dr. Sinhué López Moreno	Secretario	IPICYT
Dr. José Adrián Martínez González	Sinodal externo	UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Andrea Hetzel Llanas García

sobre la Tesis intitulada:

Auto-ensamblado de cristales líquidos en nano-gotas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 17:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de julio de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT

SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicado a mi familia.

Agradecimientos

Agradezco de corazón a toda mi familia, por esas palabras de aliento que me han brindado durante toda mi preparación. Quiero agradecer especialmente a un miembro de mi familia, primero a mi abuelita por que es la que siempre me echa porras y aunque no entiende mucho de lo que hago siempre esta ahí para darme ánimos.

Por desvelarse conmigo cuando los códigos no compilaban o peor, compilaban pero no hacían lo que debían. José, amor, gracias por apoyarme en todo lo que he necesitado.

Me gustaría agradecer a mi director de tesis, Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco, por aceptarme para realizar este trabajo y darme la oportunidad de continuar mi doctorado con el. De igual manera, ¡gracias! a mis sinodales que me apoyaron en agilizar todo para poder titularme en fecha.

Andrea Hetzel Llanas García y Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco agradecen al Centro Nacional de Supércomputo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica los recursos computacionales para realizar esta investigación, bajo el número TKII-R2018-DSB1.

Gracias al IPICYT, por el apoyo brindado durante mi maestría.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	III
Créditos institucionales	V
Acta de examen	VII
Dedicatorias	IX
Agradecimientos	XI
Resumen	XIV
Abstract	XV
Introducción	2
Conceptos fundamentales	6
Cristales líquidos	6
Confinamiento y anclaje	10
Simulación computacional	14
Modelos	15
Ensamblés	19
Método de simulación de Montecarlo	25
MC en ensamble isobárico	28
Metodología	31
Descripción del modelo	31
Unidades reducidas	31
Detalles de simulación	32
Algoritmo básico de MC	33
Caracterización de CL	35
Resultados	38
Anclaje tipo face-on	38
Anclaje tipo edge-on	45
Conclusiones	53
Referencias	54

Resumen

Auto-ensamblado de cristales líquidos en nano-gotas.

Existen fases intermedias entre el líquido y el sólido, son llamadas mesofases. Los materiales que presentan estas mesofases son conocidos como cristales líquidos (CLs), estos son capaces de auto-ensamblarse según las condiciones que se les impongan y de esta manera forman las fases intermedias. Un tipo de cristal líquido es el termotrópico, el cual puede variar su diagrama de fases solo cambiando su temperatura. Este tipo de CLs se dividen en discóticos y calamíticos (de rodillo). Según su forma se auto-ensamblan y forman las mesofases nemática, colésterica, esméctica y columnar. Puedes encontrar cristales líquidos en pantallas, celdas solares, telarañas, jabones, etc., es por eso que su estudio es importante sobre todo cuando estos sistemas se encuentran en confinamiento. Con confinamiento nos referimos al acto de frustrar al sistema introduciendo paredes que delimiten su movimiento, al hacerlo el sistema se suele desordenar, pero induciendo una anclaje se puede imponer un nuevo orden haciendo que las partículas más cercanas a la pared interactúen con ella y se anclen de determinada manera. Este trabajo de tesis consiste en confinar un sistema de cristales líquidos discóticos en una esfera e inducirle de manera independiente dos tipos de anclaje (face-on y edge-on), y se busca comprender como se comportan los CLs al estar en esas condiciones. Esta investigación se lleva a cabo mediante simulación computacional utilizando el método de Montecarlo. Se utiliza el potencial de Gay-Berne para la interacción partícula-partícula y para simular el anclaje se utiliza una adecuación del potencial de Gay-Berne para la interacción partícula-pared, por primera vez se usa este tipo de potencial en esferas. Para caracterizar el sistema se utiliza la función de distribución radial ($g(r)$), perfil de densidad ($\rho(r)$), parámetro de orden de enlace-orientacional (Φ_n) y la densidad promedio. Se caracterizan principalmente dos temperaturas ($T^*=3$ y $T^*=2.5$), en ambos tipos de alineación se observa que a menor temperatura los CLs más cercanos a la pared ya empezaron a promover el anclaje hacia el centro de la esfera. Además de mostrar una mejor estructura al encontrarse cerca de la pared. La formación de la mesofase columnar fue más favorecida en la alineación tipo edge-on, sin embargo el sistema comienza a presentar frustraciones geométricas a $T^*=2.4$. Estas frustraciones son los defectos topológicos. Lo novedoso de este trabajo de tesis es que se estudia un sistema complejo junto con un potencial de interacción partícula-pared que nadie ha estudiado, y se han obtenido buenos resultados.

PALABRAS CLAVE.

Mesógeno, Gay-Berne, Montecarlo, esferas, confinamiento, anclaje

Abstract

Self-assembly of liquid crystals into nano-drops.

There are intermediate phases between the liquid and the solid, they are called mesophases. The materials that present these mesophases are known as liquid crystals (LCs), they are capable of self-assembly according to the conditions imposed on them and in this way they form the intermediate phases. One type of liquid crystal is the thermotropic, which can vary its phase diagram just by changing its temperature. These types of LCs are divided into discotic and calamitic (rod-like). Depending on their shape, they self-assemble and form the nematic, cholesteric, smectic and columnar mesophases. You can find liquid crystals in displays, solar cells, cobwebs, soaps, etc. For these reasons the LCs study is important especially when these systems are in confinement. With confinement we refer to the act of frustrating the system by introducing walls that delimit its movement. Then, the system is usually disordered, but by inducing an anchor a new order can be imposed by causing the particles closest to the wall to interact with it and anchor in a certain way. This thesis work consists of confining a system of discotic liquid crystals in a sphere and independently inducing two types of anchoring (face-on and edge-on), and it seeks to understand how LCs behave when under these conditions. This research is carried out through computational simulation using the Monte Carlo method. The Gay-Berne potential is used for the particle-particle interaction and to simulate the anchoring an adaptation of the Gay-Berne potential for the particle-wall interaction is used, for the first time this type of potential is used in spheres. The radial distribution function ($g(r)$), density profile ($\rho(r)$), orientation-bond order parameter (Φ_n) and the average density are used to characterize the system. Two temperatures are mainly characterized ($T^*=3$ and $T^*=2.5$), in both types of alignment it is observed that at a lower temperature the LCs closest to the wall have already begun to promote anchoring towards the center of the sphere. In addition to showing a better structure when being close to the wall. The formation of the columnar mesophase was more favored in the edge-on type alignment, however the system begins to present geometric frustrations at $T^*=2.4$. These frustrations are the topological defects. The novelty of this thesis work is that a complex system is studied together with a particle-wall interaction potential that no one has studied, and good results have been obtained.

KEYWORDS.

Mesogene, Gay-Berne, Monte Carlo, spheres, confinement, anchor

Capítulo 1

Introducción

Glaciares, ríos y nubes son los ejemplos más conocidos sobre los estados (fases) de la materia, tratándose del agua. El primero ejemplifica a la fase sólida en donde todas las partículas están ordenadas, el segundo corresponde a la fase líquida en donde debido al aumento de temperatura las partículas comienzan a moverse y desordenarse; por último el vapor de agua, que ejemplifica la fase gaseosa en donde las partículas están completamente desordenadas como resultado de un gran aumento de temperatura. Con este sencillo ejemplo se muestra como las moléculas del agua se ven afectadas por la temperatura y generan las fases de la materia. Hablando de manera más general, ¿es posible que existan partículas que se organicen de cierta manera en donde se formen otras fases? La respuesta es, sí.

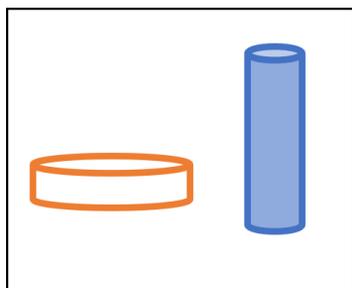


Figura 1.1: Clasificación según la forma del CL. En anaranjado encontramos un cristal líquido discótico y en azul un calamítico.

Hoy en día sabemos que para ciertos materiales existen fases intermedias entre la fase cristalina y la isotrópica. Como se menciona al inicio, en la mayor parte de los sistemas durante la transición de sólido a líquido se pierde el orden de largo alcance, tanto de las posiciones como de las orientaciones de las moléculas de manera simultánea, pero hay materiales en los que esto no sucede y se crean fases distintas. Este fenómeno lo presentan los cristales líquidos (también llamados mesógenos) debido a que la geometría de las moléculas que los componen les permite hacer en varias etapas la transición de la fase ordenada a desordenada, pasando por fases intermedias llamadas mesofases [1]. Estas fases son auto-ensambladas, esto porque las moléculas son capaces de organizarse de manera autónoma formando ciertas estructuras según el factor externo inducido [2]. En el caso de los cristales líquidos (CLs) al imponer ciertas condiciones termodinámicas, estos se van auto-ensamblando generando distintas fases, las cuales se mencionan más adelante.

Entonces, un CL es un material que puede presentar orden de largo alcance orientacional con un orden posicional parcial. Existen dos tipos de cristal líquido, termótropos cuyo diagrama de fases depende únicamente de la temperatura, y liótropos, en los cuales no solo la

temperatura varia el diagrama de fases sino también la concentración de solvente en un compuesto. Además, según su forma hay una clasificación de estos mesógenos (Fig. 1.1), los más comunes son los que tienen forma discótica y calamítica (de varilla). Se conocen diversas fases mesogénicas según el grado de orientación y el orden posicional, estas son nemática, colésterica, esméctica y columnar [3]. En la Fig. 1.2 se muestra de forma esquemática la relación que hay entre las mesofases de un cristal líquido y su temperatura. A altas temperaturas, los cristales líquidos discóticos y calamíticos están completamente desordenados, o sea en una fase líquida isotrópica. Al ir disminuyendo la temperatura los CLs se auto-ensamblan generando la fase nemática. Si continúa bajando la temperatura los CLs discóticos (CLD) forman columnas, lo que se conoce como fase columnar; mientras que los CLs calamíticos forman la fase esméctica. A temperaturas bajas los CLs llegan a la fase sólida.

Las características de la mesofase nemática son las mismas sin importar si se trata de un disco o varilla. Respecto a las posiciones esta es la mesofase más desordenada (considerando solo las mesofases) ya que no hay orden posicional pero sí orientacional. Las mesofases esméctica y columnar presentan características similares, ambas son mesofases más ordenadas respecto a la mesofase nemática, pero forman distintas estructuras (fases) según la forma del cristal líquido del sistema. Es importante mencionar que existen diversos tipos de fases esmécticas y se clasifican según el vector director. La mesofase colestérica es menos mencionada, ya que solo está presente en moléculas quirales y suele ligarse con la fase nemática. Esta fase exhibe una torsión de las moléculas perpendicular al vector director, con el vector molecular paralelo al director.

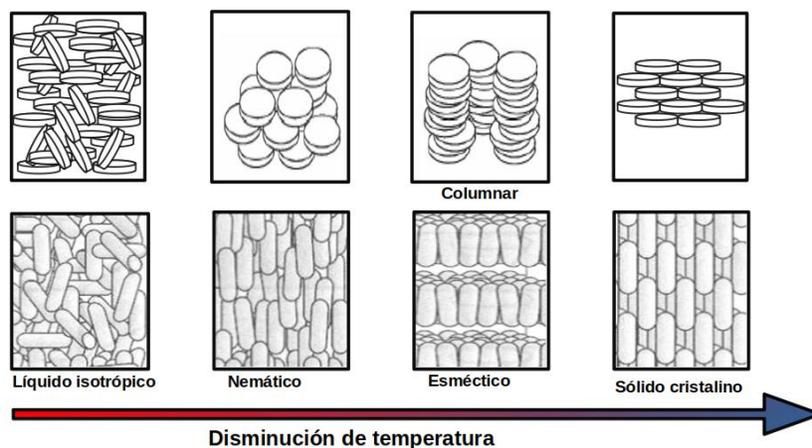


Figura 1.2: Fases mesogénicas. Al disminuir la temperatura las moléculas que en un inicio se encuentran en fase líquida comienzan a auto-ensamblarse formando la fase nemática. Conforme la temperatura sigue disminuyendo se forma la fase esméctica o columnar, hasta terminar en un sólido.

Los cristales líquidos están en nuestra vida cotidiana, los podemos encontrar en la naturaleza, por ejemplo en la pared celular, telarañas y hasta en los caparazones de algunos escarabajos ya que están hechos de cristales líquidos colestéricos. También podemos encontrarlos en productos de uso diario como jabones, pantallas y, hasta en chalecos antibalas

fabricados con kevlar, que está hecho de cristales líquidos poliméricos [4]. Dado que los encontramos en todas partes, su estudio es de gran importancia y, el hecho de que se auto-ensamblen presenta otra razón importante para estudiarlos, ya que el auto-ensamblado es una de las estrategias prácticas para ensamblar nano-estructuras [2].

El “confinamiento” y “anclaje” de los cristales líquidos son fenómenos muy importantes al estudiar a los cristales líquidos. Cuando hablamos de confinamiento de CLs nos referimos a que estas partículas se encuentran restringidas en una región debido a una pared. Esa restricción provoca que las partículas cercanas a la pared pierdan la libertad de moverse y orientarse, a diferencia de como lo hacían en el bulto. Entonces se dice que los CLs han sido frustrados por una pared. Con anclaje hacemos referencia al fenómeno de orientación provocado por una superficie. Sin embargo, el hecho de que haya confinamiento no involucra a el fenómeno de anclaje. Para que este ocurra se necesita inducir con ciertas soluciones en casos experimentales y, en simulación computacional se utilizan potenciales de interacción entre partícula-pared para que las partículas se peguen a la pared. El estudio del confinamiento y anclaje es de gran interés para diversas áreas de las ciencias exactas. Su entendimiento puede lograr mejores aplicaciones de los cristales líquidos en la industria tecnológica y fotovoltaica [5].

En la física y ciencias de materiales, el estudio del confinamiento de CL permite avanzar en el diseño y síntesis de nuevos compuestos funcionalizados, específicamente para aplicaciones tecnológicas, como la pantalla nemática retorcida, y el uso generalizado de tensioactivos en la industria de la limpieza [6] y, debido a su carácter polar, se pueden formar estructuras dieléctricas complejas [7]. Actualmente se busca crear materiales micro-estructurados de los cuales se pueda tener el control sobre sus propiedades, lo cual es posible lograr utilizando bloques de construcción coloidales para imitar la química molecular. Sin embargo, existen ciertos problemas relacionados con la ausencia de direccionalidad en la interacción entre coloides. Dichos problemas se solucionan recubriendo las partículas coloidales esféricas con una capa de CL nemático [8]. Los CLs son importantes para crear películas de cristal líquido y cintas magnéticas, además de sus aplicaciones en fotónica y en el diseño de dispositivos con respuesta electro-óptica y de celdas empleadas como dispositivos, como lo son los despliegues ópticos de cristal líquido de los equipos electrónicos [1, 9, 10]. En el campo de la biología, el estudio de los cristales líquidos es importante para comprender las estructuras complejas de sistemas biológicos y estudiar el auto-ensamblaje en diversos procesos biológicos, sobre todo relacionados con las cápsides de los virus [6, 7, 10]. Existen también trabajos teóricos que enfatizan una conexión entre el orden de los CLs y el proceso de división celular en la mitosis [9].

La importancia del estudio de estos cristales en confinamiento y con anclaje es muy evidente si analizamos que el uso de los CLs para tecnología involucra forzosamente la interacción de ellos con una superficie. Las aplicaciones tecnológicas de los CLs se han basado en el control de la orientación molecular en una superficie o interfaz. Una de las superficies de interés es la nano-gota ya que tienen propiedades fascinantes. Por ejemplo, cuando los CLs se limitan a pequeñas gotas estos pueden inducir la formación de dominios ordenados de tensioactivos localizados en las interfaces de las gotas [11]. Otra propiedad de las nano-gotas es la frustración geométrica, ya que la forma de las gotas induce restricciones topológicas que impiden el orden orientacional homogéneo favorecido por las interacciones físicas, dando

como resultado regiones en donde el vector director nemático no está definido [12]. Esto podría ayudar a diseñar defectos que podrían servir para ensamblar sistemas con diferentes partículas y así generar materiales con las propiedades requeridas [13, 14].

Existen demasiados fenómenos relacionados a los cristales líquidos que merecen ser estudiados y, como todo en la ciencia, mientras más se sabe de algo más dudas surgen. Hoy en día se conoce mucho sobre este material, sin embargo, aún no es posible abarcar la mayoría de la física detrás de los CLs. Una de las razones es la limitación del estudio de transiciones de fase mediante técnicas experimentales. Es por eso que en esta área de estudio se ha optado por utilizar técnicas de simulación computacional.

La simulación computacional predice las propiedades de un sistema de partículas interactuando a través de un potencial. Existen dos principales técnicas de simulación: Montecarlo (MC) y Dinámica Molecular (DM). En la primera, las configuraciones del sistema se eligen aleatoriamente, esto es, seleccionando una partícula aleatoria y desplazándola con un movimiento generado al azar para obtener su nueva energía potencial. En seguida se evalúa el cambio en la energía potencial, para saber si la configuración propuesta es aceptada o rechazada [15]. Por otro lado, la simulación de DM resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema y así puede presentar la evolución de un sistema a través del tiempo [6]. Mientras que las simulaciones de MC utilizan habitualmente números aleatorios en la generación de nuevas configuraciones, el marco mecánico estadístico dentro del cual se establecen estos movimientos aleatorios, asegura que los promedios calculados sean equivalentes a los que se habrían obtenido utilizando otro método de simulación de equilibrio [16].

En este trabajo se realizan simulaciones de MC para estudiar el auto-ensamblado de cristales líquidos en nano-gotas. Los cristales líquidos a simular serán de tipo termotrópico-discóticos basados en una molécula con núcleo de trifenileno. Se ha elegido este sistema porque nadie ha estudiado el confinamiento de CLD en una esfera, y puede tener una gran cantidad de aplicaciones. Por ejemplo las nano-gotas de CLD se han propuesto como material para dispositivos electro-ópticos [12], además de todas las aplicaciones tecnológicas mencionadas anteriormente. Ya que el estudio se realiza mediante simulación computacional, es necesario un potencial de interacción, el cual representa la energía microscópica que define al sistema. En el caso del estudio de cristales líquidos, el potencial más utilizado es el de Gay-Berne, el cual presenta anisotropía y describe las interacciones intermoleculares en fluidos nematogenos. Este potencial es un buen modelo de grano grueso, que es el tipo de descripción que abarca este estudio. Además, ha mostrado ser un buen modelo al reproducir muy bien las mesofases y diagramas de fase de casos experimentales [17, 18]. Para inducir el anclaje se realiza una adecuación al potencial de Gay-Berne, esto es algo novedoso del trabajo ya que hasta ahora no se ha usado este potencial para describir la interacción pared-partícula para esferas.

Capítulo 2

Conceptos fundamentales

2.1. Cristales líquidos

Quizá resulta extraño escuchar *crystal líquido*, pero en realidad es algo con lo que se convive cotidianamente. Por ejemplo, los cristales líquidos (CLs) son el componente principal de los dispositivos de visualización (*displays*) que se encuentran en la mayoría de los hogares. Además, podemos encontrarlos en los paneles de información en aeropuertos o estaciones, las ventanas que cambian de translúcidas a opacas, en fotocopiadoras o en proyectores. Hasta los encontramos en cosméticos, los indicadores de temperatura o los tejidos resistentes al fuego o a los impactos. Ahora es posible darnos cuenta de que en nuestro día a día estamos rodeados de este tipo de material, y ¿desde cuándo se conoce? ¿qué es? Es algo que se verá en esta sección.

Comenzando con un poco de historia. El primero en observar un cristal líquido fue el botánico austriaco Friedrich Reinitzer en 1888, cuando vió que una sustancia sólida derivada del colesterol (benzoato de colesterilo) formaba un líquido turbio cuando lo calentaba hasta su temperatura de fusión (145°C). Al seguir calentando, la característica turbia persistía hasta los 179°C, en donde el líquido se volvía transparente [19]. Tiempo después se encontraron varios materiales con esta característica y se demostró que era un nuevo estado de la materia que podía aparecer entre el sólido y el líquido. Estos materiales poseen propiedades de los líquidos como fluidez y viscosidad y propiedades ópticas que se parecen a la de los cristales. Por esta razón, en 1889, el físico alemán Otto Lehman los llamó *cristales líquidos*. Ahora se le considera a Lehman como el padre de los CLs [19].

Existen fases intermedias entre el sólido cristalino (en donde todas las moléculas ocupan posiciones fijas y están orientadas de una manera específica una respecto a las otras) y el líquido isotrópico (todas las partículas están desordenadas). Estas fases intermedias se conocen como “mesofases”, las cuales poseen un orden posicional parcial de corto alcance y un orden orientacional de largo alcance. El material que presenta estas fases es denominado “**mesógeno**” o “**cristal líquido**” (CL) [3]. Los cristales líquidos se auto-ensamblan, esto quiere decir que según ciertas condiciones se organizan de manera autónoma para formar estructuras, las cuales son las distintas mesofases que se mencionaran en la sección 2.1.1. Existen dos tipos de auto-ensamblado, dinámico y estático. Al estudiar sistemas en equili-

brio (como es el caso de este trabajo), se habla de un auto-ensamblado estático ya que son sistemas con un equilibrio local y no disipan energía para formarse; puede requerirse energía al ensamblarse pero una vez formado es estable [2].

Un cristal líquido es un sistema en el cual existe orden del tipo líquido al menos en una dirección del espacio en el cual algún grado de anisotropía está presente [20]. Esto quiere decir que las moléculas de un material en mesofase carecen del orden posicional de un cristal, pero se ordenan orientacionalmente a largo alcance; son fases fluidas y con propiedades anisotrópicas. Los cristales líquidos se pueden clasificar según diversos criterios, como el origen en la variación del diagrama de fases, o su forma. Según su origen de cambio de fase estos se dividen en dos grupos: **termotrópicos** y **liotrópicos**.

Los cristales líquidos liotrópicos son aquellos en donde, además de variar la temperatura también se puede variar la concentración del compuesto en un solvente para inducir transiciones de fase, esto es porque a veces los efectos de la temperatura no pueden controlarse [7, 20]. Entonces, si tenemos una red cristalina compuesta de CLs liotrópicos se necesita un solvente (a menudo agua) combinado, de ser necesario, con cambios térmicos para lograr un efecto disruptivo sobre ella. Este tipo de CLs son muy comunes en los sistemas biológicos, el ejemplo más conocido es uno de los componentes de la membrana celular, los fosfolípidos. Otro ejemplo lo constituyen las fibras de mielina, una lipoproteína que se encuentra recubriendo el axón de las neuronas [3, 19]. Para comprender mejor este tipo de CLs, imaginemos una membrana celular en donde el orden de los fosfolípidos es descompuesto por el solvente y forman micelas que por ellas mismas se organizan de manera ordenada, permitiendo la fluidez. El exceso del solvente disminuye el orden provocando la formación de una solución isotrópica. En resumen, los cristales líquidos liotrópicos pueden tener transiciones de fase debido al aumento o disminución del solvente, ya que si la concentración de este aumenta no les permite mantener el orden. Entonces, si queremos pasar un sistema de una fase ordenada a una desordenada solo será necesario aumentar la densidad del sistema y, si lo que se busca es una fase ordenada entonces debe disminuir la densidad del sistema. El estudio del comportamiento de este tipo de CLs es importante para la industria del aceite, la comida y detergentes, ya que el comportamiento exacto de sistemas anfifílico/agua/aceite y el papel de las fases micelares ayudarían a una mejor extracción de aceite proveniente de las rocas [3].

Por otra parte, los cristales líquidos termotrópicos cambian de fases calentando cristales o enfriando líquidos isotrópicos. El diagrama de fases de este tipo de CLs depende únicamente de la temperatura, además estos se mantienen estables indefinidamente en determinadas presiones y temperaturas [6, 7]. El cambio de fase es provocado por la variación en la energía térmica debido a la relación de esta con la energía cinética. A bajas temperaturas las partículas tienen muy poca (casi nada) energía cinética por lo cual estas se mantienen ordenadas formando la fase sólida cristalina. Sin embargo, cuando la energía térmica aumenta las partículas comienzan a vibrar más rápido y a moverse de tal manera que entre más se aumenta la temperatura, llegan a la fase líquida más rápido. Además, la atracción entre cristales líquidos aumenta conforme disminuye la energía térmica.

Los cristales líquidos termotrópicos pueden clasificarse según la forma del mesógeno, la cual los divide en 2 grupos [21]:

Varilla. También conocidos como CLs en forma de rodillo o CLs calamíticos. En la Fig. 2.1(a) se muestra la estructura típica de un CL calamítico, la cual consiste en un núcleo rígido formado por anillos aromáticos conectados por un puente (A) y alas flexibles (B). Un mayor número de anillos aromáticos implica un mayor punto de fusión. El componente axial (mostrado con una flecha color azul) es más largo que el componente radial (flecha color rojo).

Discóticos. Como se observa en la Fig. 2.1(b), su estructura consta de un núcleo que suele ser aromático y está rodeado entre 6-8 cadenas de alquilo. Éstos se conectan por puentes (A) y tienen alas flexibles (B). El componente radial es más importante. No necesariamente tienen forma de disco, sino que son más angostos.

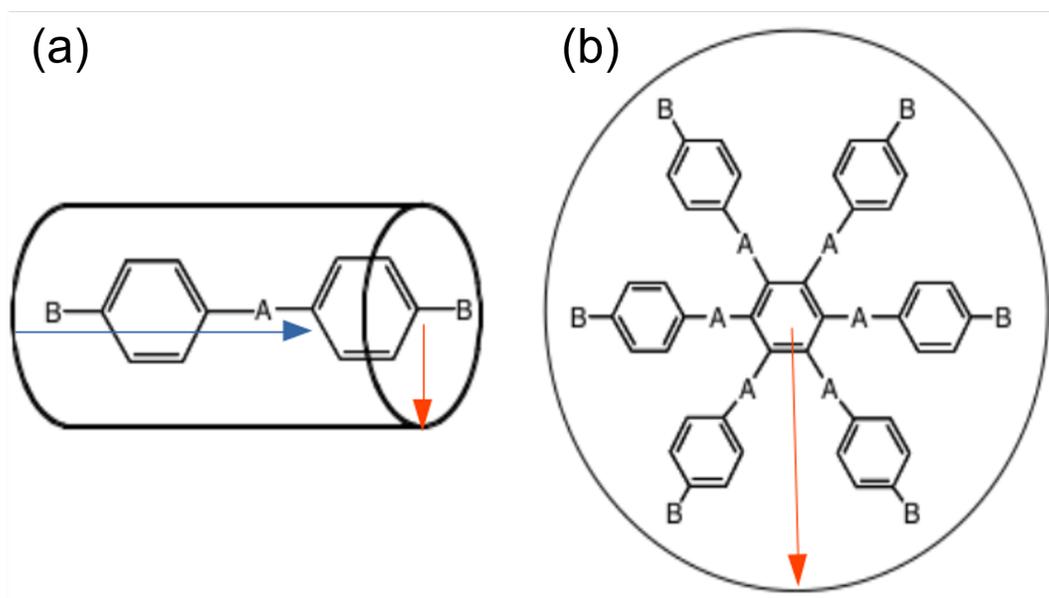


Figura 2.1: Cristal líquido calamítico y discótico. (a) CLC es largo, tiene forma de varilla. (b) CLD es más angosto y se asemeja a un disco. Los puentes (A) pueden ser: alquilos, CH_2 , $N=N$, etc. Las alas (B): OC_nH_{2n+1} , C_nH_{2n+1} . En color azul se muestra el componente axial y en rojo el radial. *Figura tomada de la Ref. [21].*

2.1.1. Clasificación de mesofases

Según las condiciones termodinámicas impuestas, los cristales líquidos se pueden auto-ensamblar formando distintos tipos de mesofases. Como muestra la Fig. 1.2, las mesofases se clasifican esencialmente basándose en su geometría y pueden dividirse de la siguiente manera según el tipo de cristal líquido que la forme [20]:

- Calamítico
 - (a) Nemática
 - (b) Colestérica

(c) Esméctica (A y C)

■ Discótico

(a) Nemática

(b) Columnar

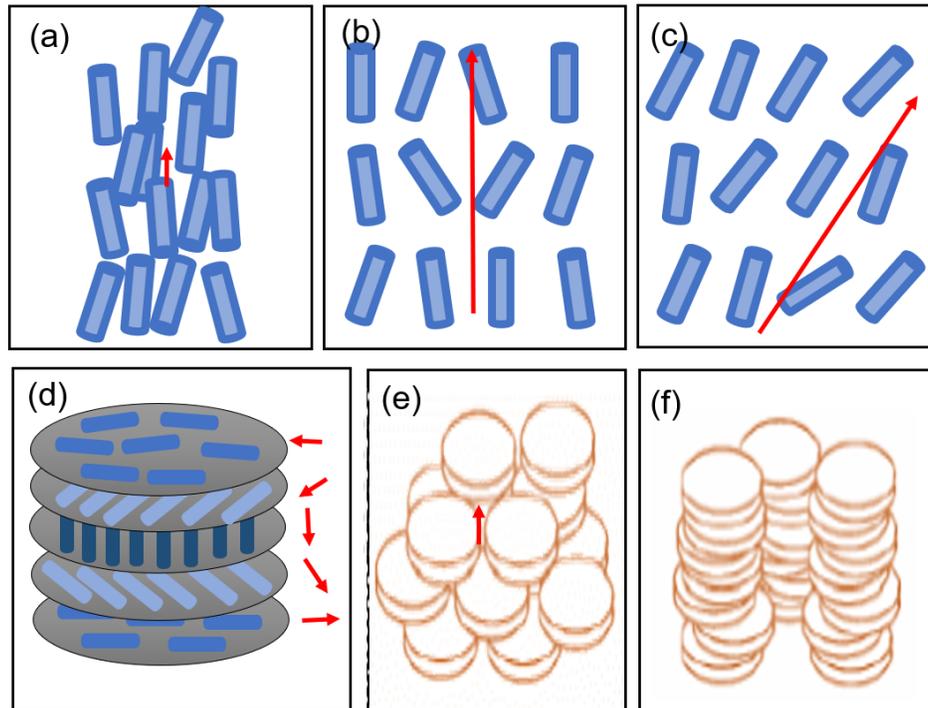


Figura 2.2: Distintos auto-ensambles formados por cristales líquidos. Los cristales líquidos calamíticos (CLC) forman las mesofases mostradas de (a) a (d), y los cristales líquidos discóticos (CLD) la (e) y (f). Indicado con una flecha roja, encontramos el vector director. (a) Mesofase nemática en CLC, es la más desordenada de las mesofases. Su característica principal es que el eje de las partículas es paralelo al vector director. (b) Mesofase esméctica A. Los CLC forman estratos paralelos entre sí pero aun no tienen tanto orden posicional, en este caso el vector director es perpendicular a los estratos. (c) Mesofase esméctica C. Se observa la formación de capas, las cuales se encuentran con un ángulo distinto a 90° del vector director. (d) Mesofase colésterica. El vector director rota asemejando una estructura helicoidal. (e) Mesofase nemática en CLD. El vector orientación de las partículas es paralelo al vector director. (f) Mesofase columnar. Los CLD se ensamblan formando columnas que suelen organizarse en hexágonos.

Nos referimos a que un sistema se comporta como bulto cuando sus propiedades físicas no se ven afectadas por un área de superficie. Este tipo de sistemas permite estudiar diversas propiedades según se deseé. En este caso la explicación que se da sobre las mesofases es con base en el comportamiento de los cristales líquidos en bulto. Cada mesofase se diferencia de la otra principalmente por el vector director, el cual es el promedio de la orientación de las moléculas en el sistema. La fase líquida es la que se encuentra a mayor temperatura. Tomando esto como referencia encontramos que, a altas temperaturas (abajo de la fase líquida) está la

mesofase nemática, la cual exhibe orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en sus centros de masa, como se observa en la Fig. 2.2 (a) y (e). Un CL en mesofase nemática se mueve caóticamente y se comporta como un líquido ordinario respecto a la posición de sus centros de masa. En esta mesofase las moléculas pueden girar alrededor del vector director y moverse lateralmente, pero al moverse mantienen, en promedio, sus ejes (vector orientación) paralelos al vector director [19]; a diferencia de la fase líquida en esta mesofase los CL se orientan. La **mesofase colestérica** (Fig. 2.2(d)) es similar a la nemática, sin embargo el vector director no es un vector uniforme. El vector director describe una rotación a lo largo de un eje en el espacio, dando como resultado una estructura helicoidal. Solo las moléculas quirales (es decir, aquellas que no tienen planos internos de simetría) pueden dar lugar a esta clase de fases [10].

Como se observa en la Fig. 1.2, a temperaturas menores a la nemática encontramos las fases esméctica y columnar. La primera se presenta con CLs calamíticos (varilla) y se observa un orden de traslación y orientación de largo alcance, en donde las moléculas se colocan en capas paralelas y equidistantes. La distancia entre capas es en general próxima a la longitud de una molécula. En el interior de estas capas los centros de masa de las moléculas están desordenados, pero tienen la misma orientación media [19]. Existen varias formas de fases esmécticas, cada una caracterizada por distintos grados de orden orientacional y posicional [22]. Las dos principales mesofases esmécticas son la A y la C. La **esmético A** (Fig. 2.3(a)) presenta un vector director paralelo a la normal de las capas mientras que la **esmético C** (Fig. 2.3(b)) tiene un vector director que forma un ángulo distinto a 90° con la normal de los estratos. La disminución de la temperatura con CLs discóticos lleva al auto-ensamblaje de estructuras columnares, lo que se conoce como la **mesofase columnar** (Fig. 2.2(f)). Estas estructuras consisten en columnas de moléculas que son empaquetadas de manera hexagonal o rectangular, según las condiciones impuestas. El empaquetamiento hexagonal es el más común, con este se llega al mínimo de energía debido a que es la manera en la que mejor se compactan las columnas y no se desperdicia espacio. Entre la mesofase columnar se produce una variación dependiendo de la disposición molecular dentro de las columnas; la fase se denomina ordenada si las moléculas se apilan periódicamente, desordenada si es aperiódico o inclinadas si las moléculas están inclinadas respecto al eje de la columna [23]. Una característica importante de esta mesofase es la presencia de interacciones $\pi - \pi$, por lo cual se puede considerar a los CLD como semiconductores orgánicos y pueden ser posibles candidatos para aplicaciones en la industria fotovoltaica [5].

2.2. Confinamiento y anclaje

La descripción de las mesofases, realizada en la sección anterior, está basada en un sistema en bulto. Como ya mencionamos, esto significa que las propiedades físicas de los cristales líquidos no se ven afectados por una superficie. En la Fig. 2.4(a) se aprecia un sistema de CLs en bulto, donde estos son libres de organizarse según las condiciones termodinámicas que se les impongan. Por lo tanto, la estructura formada por los CLs se extenderá. Pero, ¿qué sucede si confinamos el sistema? Entender el confinamiento de cristales líquidos es algo fundamental en la actualidad, ya que la mayoría de las aplicaciones tecnológicas de estos involucra la interacción con alguna superficie [5].

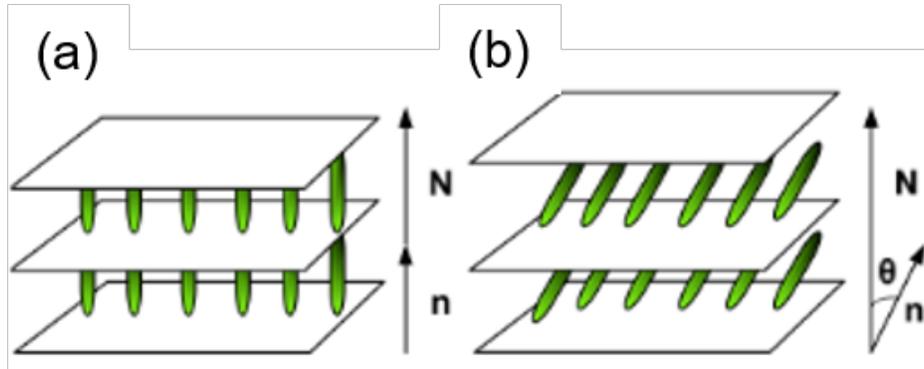


Figura 2.3: Tipos de mesofase esméctica. (a) Esméctica A. (b) Esméctica C. *Figura tomada de la Ref. [19].*

Entonces, ¿qué es el confinamiento de CLs? El confinamiento hace referencia al hecho de que las partículas se encuentran restringidas en un área determinada, esto se logra incluyendo paredes en el sistema. Cuando el sistema se confina los cristales líquidos cercanos a la pared ya no tienen la libertad de moverse u orientarse y, en ciertas ocasiones estos se “desordenan”, por lo que las estructuras formadas por los cristales líquidos varían en comparación con el bulto cambiando algunas propiedades de la mesofase como temperatura y densidad. Pero como se puede ver en la Fig. 2.4(b), los CLs que están lejos de la pared aún se comportan como el bulto. Ahora, para promover el orden de las partículas cercanas a la pared es necesario un anclaje (Fig. 2.4(c)). Por anclaje entendemos al fenómeno de orientación molecular preferencial de un CL en un límite de fase, típicamente la superficie de un sustrato [18]. Un ejemplo de esto, se presenta en el artículo *Effect of the anchoring strength on the phase behaviour of discotic liquid crystals under face-on confinement* [24] en donde un sistema en bulto de CLs a cierto rango de temperatura presenta una mesofase nemática, pero al confinarlo y utilizar un anclaje más fuerte es posible reducir el rango de temperatura en el que se encontraba esa mesofase para favorecer a la mesofase columnar.

Actualmente las aplicaciones tecnológicas de los cristales líquidos se basan en el control de la orientación molecular en una superficie o interfaz [11]. Una estrategia para lograr un sistema con la orientación deseada o mejorar el orden de sistemas confinados es la manipulación del orden local de las partículas adsorbidas en la superficie del sólido o el anclaje de paredes. De esta manera, el anclaje se usa para inducir orden en el resto del sistema mediante fuerzas elásticas [5]. Existen diversos métodos para inducir el anclaje, uno es usando tensioactivos y otro es usando la temperatura. En el primer método se introducen altas concentraciones de algún tensioactivo en las fases acuosas alrededor del sistema, un ejemplo es el uso de *dodecilsulfato sódico (SDS)* el cual se ha utilizado para inducir una transición de anclaje plano a homeotrópico y ha mostrado ser un método eficaz en interfaces nemáticas CL-agua en superficies planas y caparazones. El segundo método consiste en elevar la temperatura cerca del *clearing point*, se le llama así a la temperatura en la cual el cristal líquido pasa a la fase líquido isotrópica [10].

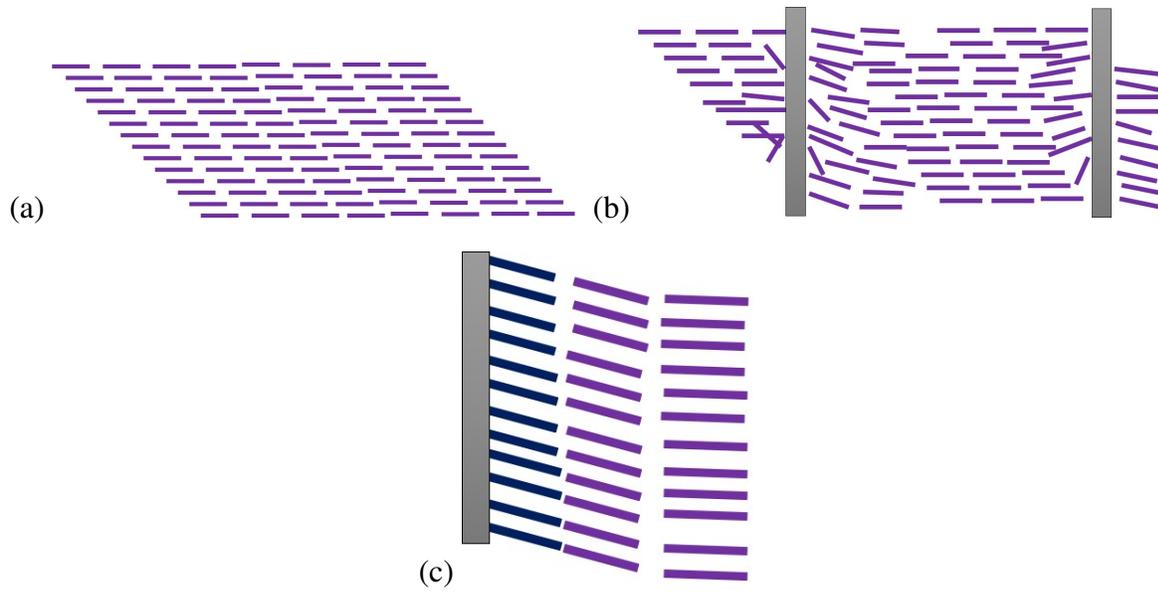


Figura 2.4: (a) Los CLs en bulto tienen libertad de orientarse y moverse pero al agregar una pared (b) el sistema se frustra ya que pierde esa libertad. (c) El anclaje promueve una orientación de las partículas cerca de una superficie. En esta figura se muestra en color azul el CL anclado a la pared promoviendo cierto orden.

Existen anclajes fuertes, cónicos y débiles. En el primero las fuerzas de superficie son suficientemente grandes para obligar al vector director a tomar una dirección en las proximidades de una superficie. En el anclaje cónico, el vector director (n) se alinea formando un ángulo Ψ (el cual depende de la temperatura) con la normal de la superficie (v), cumpliendo $(nv)^2 = \text{sen}^2\Psi$. Por último, en el anclaje débil se introduce una fuerza de superficie para distorsionar al vector director [19, 22]. La alineación provocada por anclaje fuerte se divide en dos: planar y homeotrópica. La primera la encontramos cuando el vector director es paralelo a la superficie (Fig. 2.6(d)), mientras que en el anclaje homeotrópico se encuentra perpendicular a la superficie (Fig. 2.6(c)). En el caso de los cristales líquidos discóticos el anclaje planar se describe diciendo que las partículas están orientadas orilla arriba (*edge-on*) respecto a la superficie (Fig. 2.6(b)) y, en el anclaje homeotrópico están orientadas cara arriba (*face-on*) respecto a la superficie (Fig. 2.6(a)) [5, 22, 25, 26].

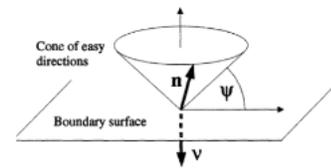


Figura 2.5: Anclaje cónico. Figura tomada de la Ref. [19].

Es necesario aclarar que el confinamiento y el anclaje no van siempre ligados, dado que existe la posibilidad de tener un sistema orientado sin necesidad de promover un anclaje y solo induciendo ciertas condiciones de densidad, temperatura, etc. En la simulación, para que exista un anclaje se necesita que las partículas interactúen con las paredes mediante un potencial de interacción.

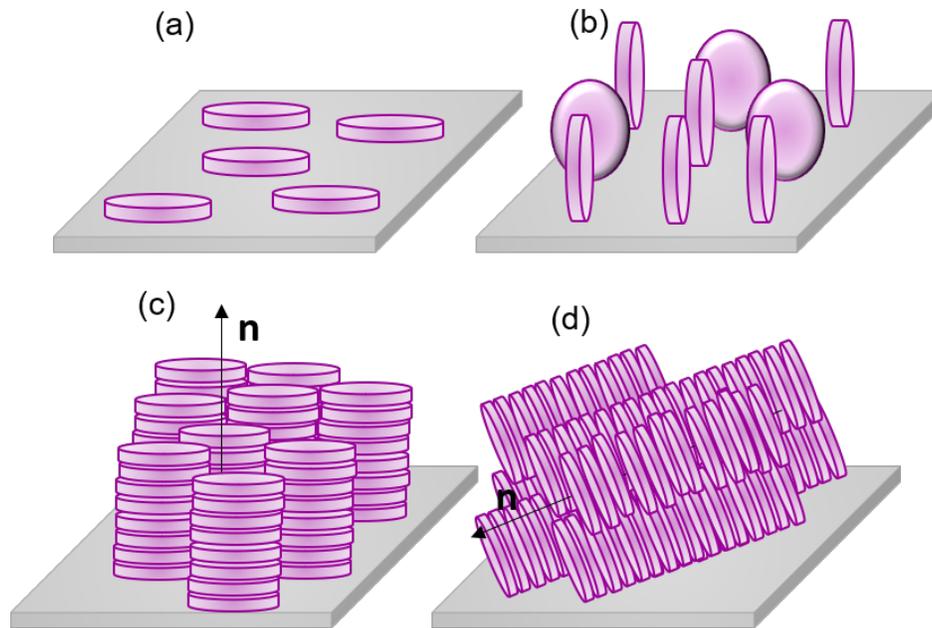


Figura 2.6: Cristales líquidos discóticos y sus tipos de anclaje fuerte. (a) Anclaje tipo face-on, se le llama así al anclaje homeotrópico cuando se trata de CLD. (b) Anclaje tipo edge-on, es el anclaje planar en CLD. (c) Anclaje homeotrópico, el vector director es perpendicular a la superficie. (d) Anclaje planar, el vector director es paralelo a la superficie.

Hasta ahora, la mayoría de las investigaciones sobre confinamiento de CLs están basadas en confinar el sistema entre dos paredes. Sin embargo, han surgido ideas de aplicaciones confinando CLs en cilindros y gotas/esferas [8, 9, 27]. Este último tipo de confinamiento ha llamado la atención, sobre todo tratándose de nano-gotas. Se ha encontrado que limitando a un CL en pequeñas gotas se puede inducir la formación de dominios ordenados de tensioactivos localizados en las interfaces de las gotas. Además, el estudio de este tipo de confinamiento de CLs es de gran interés para el estudio de emulsiones de agua en CL y CL en agua, ya que recientemente se ha demostrado la existencia de fases nemáticas transparentes y biosensores bacterianos [11]. Dado el interés actual del confinamiento de CLs en nano-gotas, en este proyecto restringimos a los cristales líquidos en este tipo de geometría y promovemos el anclaje. Al confinar en una nano-gota estudiaremos cuánto y de qué manera se extiende la orientación promovida por el anclaje tipo face-on y edge-on. Por el tipo de geometría sabemos que existirán defectos geométricos provocados por el anclaje, estos se estudiarán durante la investigación del doctorado.

Capítulo 3

Simulación computacional

Los fenómenos relacionados con cristales líquidos son tan importantes en diversas áreas que hoy en día su comportamiento está siendo muy estudiado. Los CLs han sido estudiados desde su descubrimiento sin embargo, aun quedan muchas cosas por conocer. Esto en parte se debe a que el entendimiento de las transiciones de fase por técnicas experimentales es limitado [6]. Tal razón ha llevado a la opción de utilizar la simulación computacional para abarcar este campo de estudio, además, los estudios con simulación computacional producen una visión única del orden molecular y el comportamiento de las fases [16].

Existen diversas técnicas de simulación pero las dos principales son la simulación de Montecarlo y la simulación de Dinámica Molecular. La primera se basa en la creación de configuraciones para el sistema usando movimientos aleatorios determinados por la probabilidad, en esta se avanza en el espacio-fase. La segunda resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema y así puede representar la evolución de este a través del tiempo.

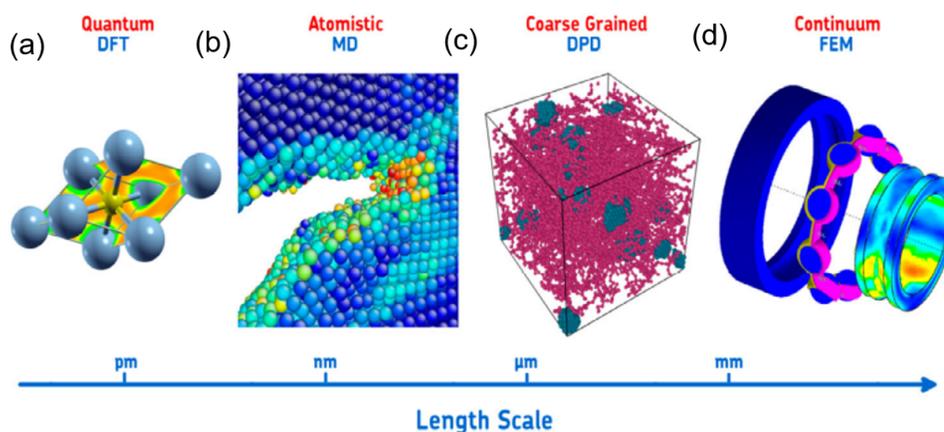


Figura 3.1: Tipos de modelos. (a) Modelo cuántico, realiza simulaciones con mucho detalle debido a la escala que maneja. (b) Modelo atomístico, en este las simulaciones consideran cada átomo. (c) Modelo de grano-grueso, considera grupos de átomos. (d) Modelo continuo, simula a menor detalle considerando todo como una red. *Figura tomada de la Ref. [28].*

La simulación computacional tiene como objetivo predecir las propiedades de un sistema y probar teorías basadas en modelos de sistemas experimentales para producir un comportamiento correcto para un sistema de partículas interactuando a través de un potencial [6]. El potencial de interacción es uno de los aspectos más importantes a considerar para una simulación, ya que este representa la energía microscópica que define al sistema que se está simulando. Existen diversos modelos para describir el sistema que se simulará, y la elección del potencial depende del tipo de descripción que se esté buscando. Los modelos principales se clasifican en: “*lattice model*”, “*hard particle model*” (conocido como modelo de esfera dura) y “*soft particle model*”, de estos surgen diversos modelos según lo que se quiera obtener de la simulación. Los modelos principales se muestran en la Fig. 3.1, en donde se observa que sus diferencias radican en el detalle y la escala con la que se trabaja. En la imagen se muestra el orden de detalle que utilizan los modelos, entre más a la derecha, hay menos detalle. Por ejemplo, si se busca ver el detalle de los cambios químicos en una estructura se utiliza el modelo *all-atom* (Fig. 3.1(b)), pero si tenemos un sistema muy grande y lo que se pretende es conocer los cambios físicos se opta por usar el modelo *de grano grueso* (Fig. 3.1(c)) [16, 29, 30]. El objetivo de estas simulaciones es observar cómo se organizan los CLD al confinarlos en una esfera, esto no necesita de un análisis detallado de cada átomo sino de ver el comportamiento en grupo de los CLD por lo cual se utiliza la descripción de grano grueso.

Una vez seleccionado el modelo se elige el potencial según sea el sistema que se quiere describir, existen diferentes potenciales, por ejemplo Lebwohl–Lasher, Lennard-Jones, Gay-Berne, etc. Este último ha demostrado ser un buen modelo para simular la interacción entre dos partículas mesogénicas, por lo cual fue elegido para este trabajo [16, 31].

Conocer los cambios de posiciones, velocidades, energías y valores promedio de propiedades del sistema es posible gracias a la termodinámica estadística, por eso es necesario definir completamente al sistema imponiendo condiciones termodinámicas como volumen, presión y temperatura. Estas condiciones se imponen utilizando algún ensamble termodinámico, los cuales son: micro-canónico (NVE), canónico (NVT), isobárico (NPT) y gran canónico ($VT\mu$). El primero hace referencia a todos los estados consistentes con N, V y energía total (E) fijas. El ensamble canónico describe un sistema con número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) fijo, el cual tiene fluctuaciones en la energía. El ensamble isobárico (llamado correctamente *isotérmico-isobárico*) se refiere a todos los estados consistentes con N, T y presión (P) fijas. El ensamble gran canónico describe a un sistema con V, T y potencial químico (μ) fijo [32].

Establecido el ensamble, modelo, potencial de interacción y técnica de simulación, es posible empezar a escribir el código para realizar nuestra simulación, o bien, trabajar con un paquete de simulación. Las simulaciones realizadas en este trabajo son realizadas mediante la generación de código propio.

3.1. Modelos

Existen cosas importantes por conocer y entender, que se encuentran en diferentes escalas, va de cosas grandes hasta cosas muy pequeñas en donde el rango puede ir de nanómetros

a Angstroms. La técnica de simulación a utilizar, ya sea Montecarlo, Dinámica Molecular, Dinámica Browniana, etc., depende del tamaño de lo que se quiere simular. Además es necesario elegir el detalle con el que se hará la simulación, ya que entre más detalle, tomará más tiempo y costo computacional. Para elegir el tipo de descripción que se simulará se utilizan modelos, los cuales se clasifican según el detalle que se busque simular. Los dos modelos más usados son: *all-atom* (modelo atómico) y la *coarse-grained* (modelo de grano grueso).

3.1.1. Modelo atómico

En la Fig. 3.2(a), encontramos el modelo cuántico. Este modelo es poco usado para sistemas que involucran un gran número de partículas, debido al tiempo que toma hacer una simulación con tanto detalle. Avanzando hacia la derecha, en la Fig. 3.2(b) encontramos una escala mayor que puede ser perfectamente simulada por el modelo atómico, además es posible usar Dinámica Molecular o Montecarlo. Este modelo ha mostrado ser una buena herramienta para explorar la interacción entre los grados de libertad intramoleculares de una molécula de cristal líquido y sus características macroscópicas. A diferencia de los demás modelos mesoscópicos, este considera todos los átomos del sistema, por lo que es capaz de capturar hasta el mínimo efecto en los cambios de la estructura molecular que presentan los CLs durante el cambio de fases [29, 30].

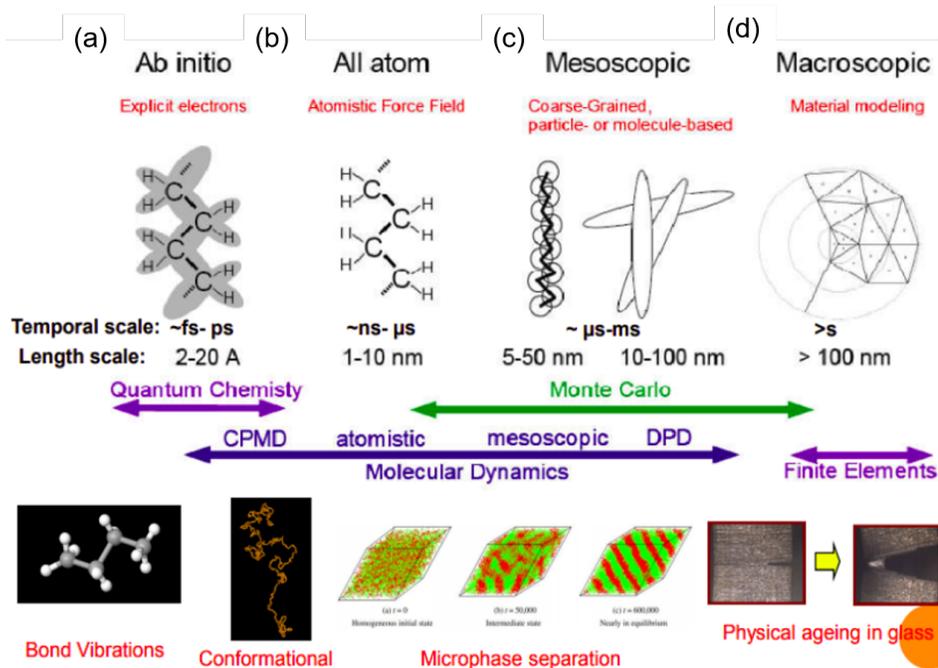


Figura 3.2: Modelos de simulación. De izquierda a derecha encontramos como va aumentando la escala del sistema que desea simularse, con esta escala y eligiendo el detalle de la simulación es posible elegir un modelo. (a) Modelo cuántico, simula con gran detalle. (b) Modelo atómico, considera cada átomo del sistema por lo que permite observar los cambios químicos y físicos. Desventaja: tiempo de cómputo. (c) Modelo de grano grueso, forma grupos de átomos para simplificar el sistema y permite analizar los cambios físicos. Utilizado para simulación de mesofases. (d) Modelo de redes, simula con menos detalle pero rescata la física necesaria. *Figura tomada de la Ref. [33].*

3.1.2. Modelo de grano grueso

En la Fig. 3.2(c), se observa como la escala de simulación ha aumentado pero sigue siendo posible utilizar varias técnicas de simulación. En esta escala se utiliza el modelo de grano grueso, el cual tiene como propósito pasar de un sistema complejo a uno más simple. Esa simplicidad se logra al dejar de considerar cada átomo individualmente. Ahora se forman grupos de átomos para representar a las moléculas de tal manera que disminuyen los grados de libertad logrando estudiar tiempos de simulación más largos.

Los modelos de grano grueso son ideales para estudiar el fenómeno de auto-ensamblado. Estos modelos han sido muy usados en el contexto de los CLs termotrópicos para estudiar las mesofases [34].

Hasta la derecha (Fig. 3.2(d)), encontramos el modelo para simular lo macroscópico, el modelo continuo o de redes. Este tipo de simulación suele ser más amigable utilizando la técnica de Montecarlo. El modelo de redes y el de grano grueso son capaces de captar lo esencial de la física requerida para formar mesofases, sin embargo dado que con el de redes se pierde más detalle se opta por usar el de grano grueso. De dicho modelo surge el potencial de Gay-Berne que se describe a continuación.

Potencial de Gay-Berne partícula-partícula

El potencial de Gay-Berne (GB) es una generalización para partículas anisotrópicas del potencial de Lennard-Jones [3]. El potencial de GB fue desarrollado a partir del modelo de superposición gaussiana propuesto por Berne, Kushick y Pechukas, para representar las interacciones entre un par de moléculas anisotrópicas pero cilíndricamente simétricas [23]. Este potencial se compone de cuatro parámetros importantes ($\kappa, \kappa', \mu, \nu$) que determinan la anisotropía en las fuerzas repulsivas y atractivas. Además, para las moléculas discóticas se utilizan σ_f (grosor del disco) y σ_0 (diámetro del disco). Para parametrizar el potencial, la anisotropía en las fuerzas repulsivas debe elegirse de tal manera que $\sigma_f < \sigma_0$ y, la anisotropía en las fuerzas atractivas debe elegirse para reflejar las atracciones entre dos moléculas [23].

Entonces, la interacción partícula-partícula está definida por el potencial de Gay-Berne[24]:

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\Xi_{ij}^{12} - \Xi_{ij}^6) \quad (3.1)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ es el vector unitario que une el centro de las partículas i y j , $\hat{\mathbf{u}}_x$ es el vector unitario que describe la orientación del CLD x , y ϵ es el parámetro de energía. La función dependiente de la orientación (Ξ), está definida por

$$\Xi_{ij} = \frac{\sigma_f}{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_f} \quad (3.2)$$

donde la función σ es el parámetro de forma que contiene la distancia de contacto entre las partículas i y j , y está dada por

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 \Gamma^{-\frac{1}{2}}(\chi) \quad (3.3)$$

donde el parámetro de anisotropía molecular χ , se define como:

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (3.4)$$

con $\kappa = \sigma_f/\sigma_0$. La función $\Gamma(\chi)$ está definida:

$$\Gamma(\chi) = 1 - \chi \left[\frac{c_i^2 + c_j^2 - 2\chi c_i c_j c_{ij}}{1 - \chi^2 c_{ij}^2} \right] \quad (3.5)$$

con $c_i \equiv \mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$, $c_j \equiv \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ y $c_{ij} \equiv \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j$. El parámetro de forma, se define:

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \varepsilon_0 \varepsilon_1^{\nu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \varepsilon_2^{\mu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \quad (3.6)$$

con μ y ν como exponentes ajustables.

$$\varepsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi^2 c_{ij}^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

y

$$\varepsilon_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \Gamma(\chi') \quad (3.8)$$

donde

$$\chi' = \frac{(\kappa')^{\frac{1}{\mu}} - 1}{(\kappa')^{\frac{1}{\mu}} + 1} \quad (3.9)$$

con $\kappa' = \varepsilon_e/\varepsilon_f$. La profundidad del potencial del pozo para una configuración orilla-orilla es ε_e , y para la configuración cara-cara es ε_f .

Dentro del parámetro de forma (σ) y el de energía (ε) encontramos κ , el cual está relacionado con la anisotropía de las fuerzas repulsivas. Determina también, la diferencia en la profundidad del pozo atractivo entre las configuraciones de orientación panza-panza y panza-orilla. Estas cantidades influyen en la capacidad del sistema para formar una fase ordenada orientacionalmente. Dentro del parámetro de energía, encontramos κ' , μ , ν . El primero es la relación de las profundidades del pozo para las configuraciones de orientación cara-cara y orilla-orilla, este determina la tendencia del sistema a formar una fase esméctica. Mientras que μ y ν influyen en el carácter formador nemático y esméctico de las fuerzas de atracción anisotrópicas de una manera más sutil [31].

El potencial de Gay-Berne describe una curva similar a la descrita por Lennard-Jones. Como se muestra en la Fig. 3.3 a grandes distancias este potencial pierde importancia, sin embargo cuando los CLs se acercan caen en el pozo de potencial por lo que se les dificulta separarse. Además si estos interactúan *face-to-face* (cara-cara) necesitan más energía para separarse.

Potencial de Gay-Berne partícula-pared

La parte central de este trabajo es analizar el comportamiento de los CLD cuando estos son confinados y se induce anclaje, por lo tanto es importante brindarle al programa los parámetros necesarios para que se lleve a cabo una interacción partícula-pared.

Algo interesante de el sistema que estamos estudiando, es que está confinado en una pared esférica y no existe un potencial de interacción para partículas con este tipo de pared. En este trabajo se plantea una adecuación al potencial mostrado en la Ec. 3.1, para que refleje

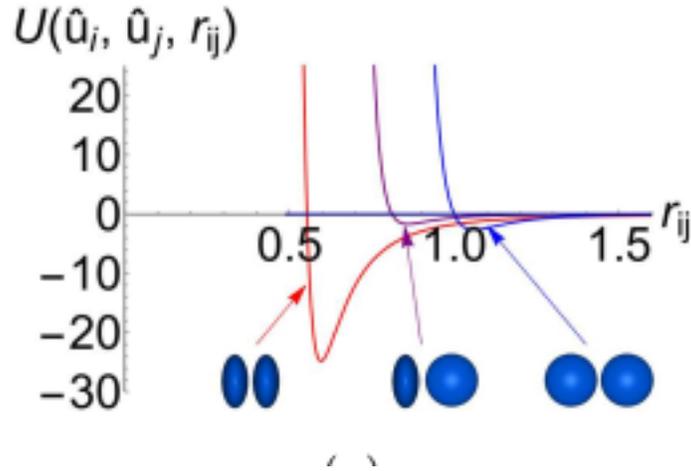


Figura 3.3: Curvas de potencial de Gay-Berne para interacción cara-cara (roja), cara-orilla (morada) y orilla-orilla (azul). Se muestra como dependiendo del tipo de interacción se le facilita o complica al CL mantenerse en ella. *Figura tomada de la Ref. [5].*

las condiciones de una pared esférica con anclaje. Entonces, el potencial de Gay-Berne queda de la forma:

$$V(r, \theta) = \varepsilon_w \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_f}{r - r_{shift}(\theta)} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{r - r_{shift}(\theta)} \right)^3 \right] \times [1 + AP_2(\cos(\theta))] \quad (3.10)$$

donde $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ es el polinomio de Legendre de segundo orden, ε_w es un prefactor de energía que determina la fuerza de anclaje con respecto a la interacción disco-disco, r es el radio de la esfera y θ es el ángulo entre el vector normal de la pared y el vector sobre el eje principal del disco (ver Fig. 3.4). La función r_{shift} determina la distancia entre el disco y la pared, y se define:

$$r_{shift}(\theta) = \frac{1}{2} \left[\sigma_0 \left(1 - \frac{2\chi}{1+\chi} \cos^2(\theta) \right)^{-\frac{1}{2}} - \sigma_f \right] \quad (3.11)$$

Utilizando este modelo es posible cambiar la profundidad de la magnitud de la energía de anclaje, así como la orientación de anclaje preferida. El tipo de anclaje en las paredes esta determinado por el valor del parámetro A. En donde, $A=-0.5$ promueve el anclaje edge-on y $A=1.0$ promueve el anclaje face-on.

3.2. Ensamblajes

La física estadística y la termodinámica son parte central de cualquier simulación. La termodinámica se enfoca en caracterizar un sistema macroscópico calculando variables como presión, volumen, temperatura, energía, etc. Mientras que, la física estadística relaciona las propiedades termodinámicas de el sistema con los fenómenos a nivel microscópico, tomando en cuenta los efectos colectivos de las partículas que componen al sistema.

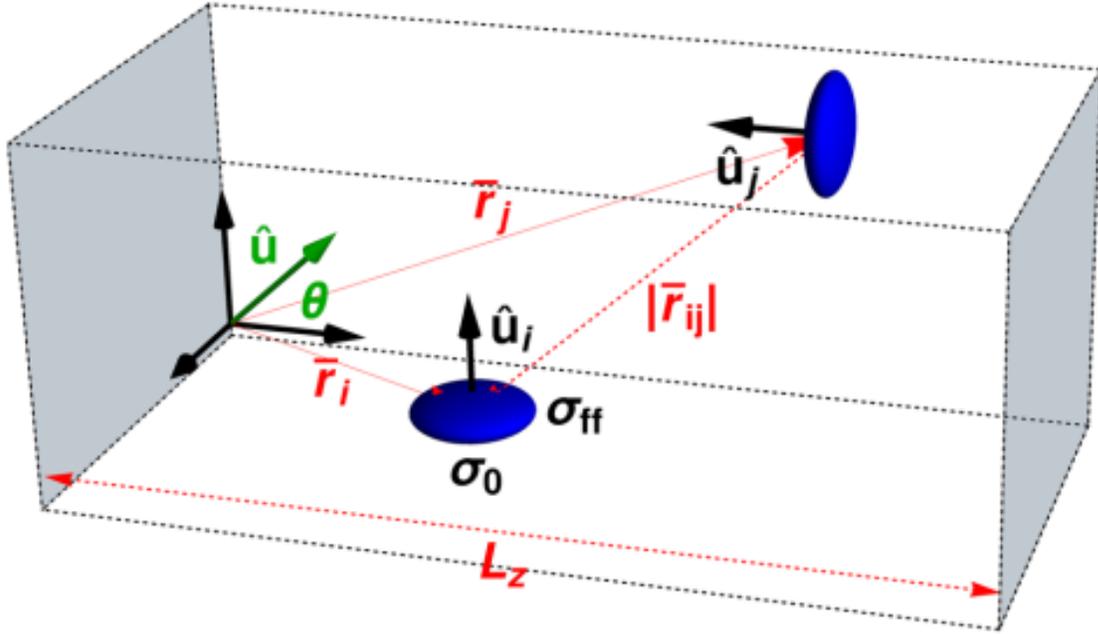


Figura 3.4: Esquema básico de los componentes de las ecuaciones del potencial de Gay-Berne adecuado para pared esférica. *Figura tomada de la Ref. [24].*

Al realizar mediciones se utilizan promedios de tiempo ya que los instrumentos no tienen resoluciones finitas. Cuando se lleva a cabo una simulación se realizan mediciones de varios parámetros, en este caso la estadística reemplaza el promedio de tiempo por un promedio sobre una colección finita de copias idénticas de un sistema. Esta es una herramienta muy utilizada por la física estadística, y a dichas colecciones las llamamos **ensambles estadísticos** [35]. Estos son un conjunto de sistemas que tienen las mismas condiciones termodinámicas y según esas condiciones podemos clasificarlos en: micro-canónico, canónico, isobárico y gran canónico. Los ensambles son caracterizados por una función de densidad $\rho(p, r, t)$ en espacio- Γ :

$$\rho(p, r, t) dp dr = \text{numero de sistemas en } dp dr \text{ en tiempo } t \quad (3.12)$$

donde (p, r) denota los momentos y coordenadas de las partículas en el sistema:

$$dp dr = d^{3N} p d^{3N} r \quad (3.13)$$

La probabilidad por unidad de volumen del espacio-fase de encontrar el sistema en $dp dr$ en un tiempo t esta dada por

$$\text{Densidad de probabilidad} = \frac{\rho(p, r, t)}{\int dp dr \rho(p, r, t)} \quad (3.14)$$

El *ensamble promedio* de una cantidad física $O(p, r)$ esta definida como en el límite termodinámico

$$\langle O \rangle = \frac{\int dp dr \rho(p, r, t) O(p, r)}{\int dp dr \rho(p, r, t)} \quad (3.15)$$

Conforme el sistema se aproxima al equilibrio térmico, el ensamble evoluciona hacia un ensamble en equilibrio con una densidad $\rho(p, r)$ independiente del tiempo. El promedio del ensamble con respecto a $\rho(p, r)$ produce cantidades termodinámicas. Solo através del Hamiltoniano ρ depende de (p, r) , entonces se denota $\rho(H(p, r))$ y de esta manera se hace independiente del tiempo ya que el Hamiltoniano es una constante de movimiento [35].

Las siguientes descripciones sobre los ensambles se basan en el libro *Introduction to Statistical Physics* de Kerson Huaang [35], exceptuando la descripción del ensamble isobárico el cual se basa en el libro *Computer Simulation of Liquids* de Allen [36].

3.2.1. Ensamble micro-canónico

El ensamble micro-canónico corresponde a un sistema completamente aislado, con paredes adiabáticas, rígidas y no permeables. En este caso las condiciones termodinámicas fijas son la energía (E), temperatura (T) y el número de partículas (N). Para un sistema aislado, la densidad ρ es constante sobre una superficie de energía. Esta condición se conoce como el supuesto de igual de probabilidad *a priori*, y define al ensamble micro-canónico:

$$\rho(H(p, r)) = \begin{cases} 1 & \text{(if } E < H(p, r) < E + \Delta) \\ 0 & \end{cases} \quad (3.16)$$

Donde Δ es un número fijo que especifica la tolerancia de las medidas de energía, con $\Delta \ll E$. El volumen ocupado por el ensamble es

$$\Gamma(E, V) = \int dp dr \rho(H(p, r)) = \int_{E < H(p, r) < E + \Delta} dp dr \quad (3.17)$$

donde la dependencia del volumen (V) proviene de los límites de las integraciones sobre dr . Este es el volumen de la carcasa delimitado por las dos superficies de energía con energías $E + \Delta$ y E . Como $\Delta \ll E$, el volumen se puede obtener multiplicando el área de la superficie de energía E por el grosor Δ de la carcasa. El área de la superficie puede obtenerse del volumen del interior de la superficie. Entonces,

$$\Gamma(E, V) = \frac{\partial \Phi(E, V)}{\partial E} \Delta \quad (3.18)$$

$$\Phi(E, V) = \int_{H(p, q) < E} dp dr \quad (3.19)$$

donde $\Phi(E, V)$ es el volumen del espacio fase encerrado por la energía de superficie (E), así como se muestra en la Fig. 3.5.

La conexión a la termodinámica viene dada por la definición de entropía:

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E, V) \quad (3.20)$$

La probabilidad de dos eventos independientes es el producto de las probabilidades individuales. Por lo tanto, la entropía total es

$$k_B \ln(\Gamma\Gamma') = k_B \ln\Gamma + k_B \ln\Gamma' \quad (3.21)$$

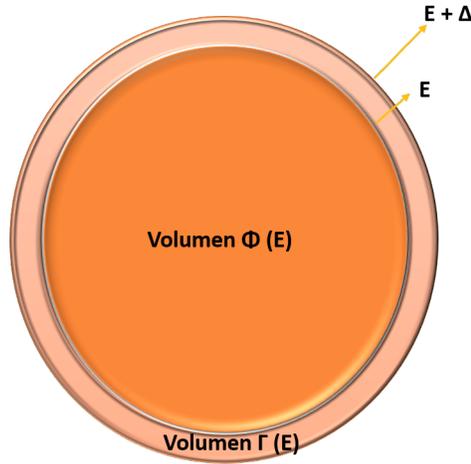


Figura 3.5: El volumen de Γ se obtiene del volumen de Φ .

$$\Gamma = (\partial\Phi/\partial E)\Delta$$

Con esa definición se obtiene la entropía como función de la energía (E) y el volumen (V), $S(E, V)$, para un número fijo de partículas. Para obtener las funciones termodinámicas a través de las relaciones de Maxwell es necesario obtener las funciones $E(S, V)$ de $S(E, V)$, dicho procedimiento es tedioso pero se puede evitar calculando promedios de ensambles.

Todos los miembros del ensamble micro-canónico tienen la misma energía (E), dentro de una pequeña tolerancia. Entonces, la entropía del sistema está dada por

$$S(E) = k_B \ln \Gamma(E) \quad (3.22)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y $\Gamma(E)$ es el número total de estados del sistema con energía (E). Ya se dejó clara la dependencia de N y el volumen total. La energía interna es simplemente E y la temperatura absoluta está definida por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} \quad (3.23)$$

Cuando se trata de un gas ideal este ensamble está bien pero ya tratándose de otros sistemas, como gas real, el ensamble micro-canónico no es el más fácil de usar y se busca otro ensamble.

3.2.2. Ensamble canónico

El ensamble canónico tiene como característica principal estar conformado por sistemas con paredes rígidas, diatérmicas y no permeables dentro de un reservorio de calor. En este tipo de sistemas las variables termodinámicas que se mantienen fijas son el número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) [37]. El potencial termodinámico que se relaciona con este ensamble es la energía libre de Helmholtz (F), la cual tiene como variables a N , V y T .

En la subsección del ensamble micro-canónico se menciona que para algunos sistemas dicho ensamble no es el más práctico y es necesario usar otro. En esta subsección se habla

sobre el ensamble canónico, el cual permite al sistema intercambiar energía con el medio. Este a diferencia del micro-canónico permite el intercambio de energía logrando así relajar el requerimiento de que la energía sea fija y de esta manera lo hace un ensamble más sencillo de tratar.

Consideremos un sistema aislado y dividido en dos subsistemas: uno “grande” que sería el reservorio de calor y otro “pequeño” en el cual nos centraremos. En algún momento el sistema pequeño se hará grande para acercarse al límite termodinámico. El ensamble canónico es el ensamble del sistema pequeño.

Despreciando las interacciones entre los límites de los sistemas, tomamos el Hamiltoniano total como la suma

$$H(p_1, q_1, p_2, q_2) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2) \quad (3.24)$$

donde $\{p_1, q_1\}$, $\{p_2, q_2\}$ denotan respectivamente los momentos y las coordenadas de los dos subsistemas. El número total de partículas (N) y la energía total (E) están dadas por

$$N = N_1 + N_2 \quad (3.25)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.26)$$

Las paredes permiten el intercambio de energía pero no el intercambio de partículas. Suponemos que el sistema 1 es infinitamente pequeño en comparación con el sistema 2, pero los dos son macroscópicos, entonces:

$$N_2 \gg N_1 \quad (3.27)$$

$$E_2 \gg E_1 \quad (3.28)$$

El volumen espacio-fase ocupado por el sistema 2 esta dado por

$$\Gamma_2(E_2) = \int_{E_2} dp_2 dq_2 \quad (3.29)$$

donde E_2 es la versión corta para la condición

$$E_2 < H_2(p_2, q_2) < E_2 + \Delta \quad (3.30)$$

Estamos interesados en la probabilidad de la ocurrencia del micro-estado $\{p_1, q_1\}$ del subsistema 1, independientemente el estado del sistema 2:

$$\text{Probabilidad que 1 este en } dp_1 dq_1 \propto dp_1 dq_1 \Gamma_2(E - E_1) \quad (3.31)$$

Esto da la función de distribución $\rho_1(p_1, q_1)$ del sistema 1 en su propio espacio Γ :

$$\rho_1(p_1, q_1) = \Gamma_2(E - H_1(p_1, q_1)) \quad (3.32)$$

Dado que $E_1 \ll E$, expandimos lo anterior en potencias de E_1 al orden más bajo. Es conveniente expandir el logaritmo de Γ_2 , que se pueden expresar en términos de la entropía del sistema 2:

$$k \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E} + \dots \quad (3.33)$$

$$\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \quad (3.34)$$

donde T es la temperatura del sistema 2. Esta relación se vuelve exacta en el límite cuando el sistema 2 se convierte en reservorio de calor. La temperatura del reservorio de calor (T) fija la temperatura del sistema 1. Por lo tanto la función de densidad para el sistema 1 es

$$\rho_1(p_1, q_1) = e^{\frac{S_2(E)}{k}} e^{\frac{-E_1}{k_B T}} \quad (3.35)$$

El primer factor es una constante que se puede eliminar redefiniendo la ecuación y el segundo factor es la energía del sistema, ésta puede ser reemplazada por su Hamiltoniano. Por lo tanto

$$\rho_1(p_1, q_1) = e^{-\beta H_1(p_1, q_1)} \quad (3.36)$$

con

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Este es el ensamble canónico apropiado para un sistema con N fijo y en contacto con un reservorio de calor de temperatura T .

La función de partición para el ensamble canónico esta definida por

$$Q_N(T, V) \equiv \int \frac{dpdq}{\tau} e^{-\beta H(p, q)} \quad (3.37)$$

$$\tau = N! h^{3N}$$

donde $dp = d^{3N} p$, $dq = d^{3N} q$ y cada $d^3 q$ varía sobre el volumen (V) del sistema. El factor τ hace a Q_N adimensional. El factor $N!$ debe omitirse si se trata de objetos distinguibles. Toda la información termodinámica puede obtenerse a partir de la función de partición. La energía interna puede obtenerse derivando la función de partición respecto a β .

La conexión entre el ensamble canónico y la termodinámica esta dada por

$$Q_N(T, V) = e^{-\beta A(V, T)} \quad (3.38)$$

donde $A(V, T)$ es la energía de Helmholtz.

3.2.3. Ensamble isobárico-isotérmico

El ensamble isobárico-isotérmico está conformado por sistemas con paredes con las mismas características que el ensamble canónico, la diferencia radica en las variables termodinámicas fijas. La presión (P), volumen y número de partículas son las condiciones que se mantienen estables.

La probabilidad de densidad para el ensamble isotérmico es proporcional a

$$e^{-\frac{H+PV}{k_B T}} \quad (3.39)$$

La cantidad que esta en el exponente, cuando se promedia, da la entalpía termodinámica $\mathcal{H} = \langle H \rangle + P \langle V \rangle$. La función de partición es

$$Q_{NPT} = \sum_{\tau} \sum_V e^{-\frac{H+PV}{k_B T}} = \sum_V e^{-\frac{PV}{k_B T}} Q_{NVT} \quad (3.40)$$

La función termodinámica que le corresponde es la energía libre de Gibbs (G)

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT} \quad (3.41)$$

Más adelante se habla específicamente de este ensamble en una simulación de Montecarlo.

3.2.4. Ensamble gran canónico

El ensamble gran canónico corresponde a sistemas abiertos, es decir son sistemas con paredes diatérmicas, permeables y fijas que se encuentra en un baño térmico y donde pueden intercambiar partículas con sus alrededores. El potencial químico (μ) y T son las condiciones termodinámicas fijas en este tipo de ensamble.

La probabilidad relativa de encontrar el sistema con N partículas a una temperatura T en un volumen V , esta dada por

$$\rho(N, V, T) = z^N Q_N(V, T) \quad (3.42)$$

donde $z = e^{\beta\mu}$ es la fugacidad. El potencial químico μ esta dado por un parámetro externo, además de la temperatura. El sistema intercambia energía con un reservorio de calor a temperatura T que determina la energía media, e intercambia partículas con un “reservorio de partículas” de potencial químico μ , que determina el número medio de partículas. Este ensamble es una representación más realista de los sistemas físicos. En el ensamble gran canónico la función de partición es:

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \quad (3.43)$$

de donde podemos escribir

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q(z, V, T) \quad (3.44)$$

En el límite termodinámico $V \rightarrow \infty$, esperamos

$$\frac{1}{V} \ln Q(z, V, T) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \text{Límite finito} \quad (3.45)$$

3.3. Método de simulación de Montecarlo (MC)

En la física estadística, el método de Montecarlo es una alternativa a la dinámica molecular computacional. Este método se utiliza para calcular teorías de campo estadístico de sistemas simples de partículas y polímeros. El método de Montecarlo es un método numérico que permite resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. Dicho método tiene dos peculiaridades. La primera consiste en que su algoritmo tiene una estructura sencilla, ya que primero debe elaborarse un programa para realizar una prueba aleatoria y esta se repite N veces de modo que cada experimento sea independiente de los

restantes. La segunda peculiaridad consiste en que el error es proporcional a la magnitud $\sqrt{D/N}$, donde D es una constante y N el número de pruebas [38]. La mecánica estadística de esta sección esta basada en el libro *Understanding molecular simulation* de Frenkel [15].

El método comienza de la expresión clásica de la función de partición Q (Ec. 3.37), en este caso la reescribimos:

$$Q = c \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\frac{H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}} \quad (3.46)$$

donde \mathbf{r}^N representa las coordenadas de las N partículas, y \mathbf{p}^N corresponde a los momentos. La función H es el Hamiltoniano que expresa el total de la energía del sistema aislado, y $c = 1/(h^{3N} N!)$. La ecuación clásica para el promedio térmico del observable es

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}} \quad (3.47)$$

donde β hace referencia a la Ec. 3.2.2. En esta ecuación el observable, A , es expresado como función de las coordenadas y el momento. Calcular el promedio térmico es sencillo cuando solo depende del momento, el problema surge en el calculo de $A(\mathbf{r}^N)$. Dada la multidimensionalidad se necesitan técnicas numéricas para resolverlo. Podría pensarse que una posible solución sería usar la regla de Simpson, pero este método es inútil aún si el número de coordenadas independientes DN (D es la dimensionalidad del sistema) es pequeño. Entonces, una técnica para calcular el promedio térmico sería el método de Montecarlo, más precisamente sería usando el **algoritmo de muestreo de importancia de Montecarlo**

3.3.1. Muestreo de importancia

Antes de revisar el muestreo de importancia se discutirá sobre la técnica más simple de MC, el muestreo aleatorio. Supongamos que se desea evaluar numéricamente una integral de una dimensión, I :

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (3.48)$$

Reescribiendo la ecuación anterior como

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (3.49)$$

donde $\langle f(x) \rangle$ denota el promedio no ponderado de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. En el MC de fuerza bruta, este promedio es determinado por la evaluación de $f(x)$ en un gran número (L) de valores de x distribuidos aleatoriamente en $[a, b]$. Este procedimiento daría un valor correcto si L tiende a infinito, pero aún así es de poca utilidad para evaluar la Ec. 3.47 ya que la mayoría de los cálculos se gastarían en puntos donde el factor de Boltzman es insignificante. Por lo cual sería preferible muestrear muchos puntos en la región donde el factor de Boltzman es grande y en algunos otros pocos lugares. Esa es la idea básica detrás del muestreo de importancia.

Desafortunadamente el muestreo de importancia no puede usarse para muestrear integrales multidimensionales como la Ec. 3.47. La razón es simple, no se puede construir una transformación que permita generar puntos en el espacio de configuración con una densidad de probabilidad proporcional a la del factor d Boltzman.

3.3.2. Método de Metrópolis

Como ya se ha mencionado, evaluar la integral $\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$, por el muestreo directo de Montecarlo no es posible. Sin embargo, en la mayoría de los casos, no interesa la parte configuracional de la función de partición en sí, sino de promedios tipo

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} A(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \quad (3.50)$$

Quiere decir que se desea conocer la razón de dos integrales. Afortunadamente se ha mostrado que es posible idear un esquema de Montecarlo eficiente para muestrear dicha proporción, esto es el método de Metrópolis. Para comprender ese método es necesario analizar más detalladamente la Ec. 3.50. A continuación se denota la parte configuracional de la función de partición Z :

$$Z \equiv \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \quad (3.51)$$

Notese que la relación $e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}/Z$ en la ec. 3.50 es la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración alrededor de \mathbf{r}^N . Denotando esa densidad de probabilidad como

$$N(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z} \quad (3.52)$$

Supongamos que de alguna manera se pueden generar puntos al azar en el espacio de configuración de acuerdo a la probabilidad de distribución $N(\mathbf{r}^N)$. Esto significa que el número de puntos n_i generados por unidad de volumen alrededor de un punto \mathbf{r}^N es igual a $LN(\mathbf{r}^N)$, donde L es el total de puntos que se han generado. En resumen

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (3.53)$$

Ahora conocemos solo la probabilidad relativa, pero no la absoluta de diferentes puntos en la configuración del espacio.

Enseguida se muestra como generar puntos en el espacio de una configuración con probabilidad relativa proporcional al factor de Boltzman. Primero hay que preparar el sistema en una configuración \mathbf{r}^N , la cual sera denotada como o (*old*, antiguo en inglés) que tiene un factor de Boltzman que no desaparece, $e^{-\beta U(o)}$. Ahora generamos una nueva configuración de prueba \mathbf{r}^N , denotada como n (*new*, nuevo en inglés), agregando un pequeño desplazamiento aleatorio Δ a o . El factor de Boltzman de esta configuración prueba es $e^{-\beta U(n)}$. Ahora se debe decidir si dicha configuración se acepta o rechaza. Existen muchas reglas que satisfacen la restricción de que en promedio la probabilidad de encontrar el sistema en una configuración n es proporcional a $N(n)$. En este trabajo se utilizo el método de Metrópolis por lo que solo se hablara de este.

Ahora se muestra la derivación del esquema de Metrópolis para determinar la probabilidad de transición $\pi(o \rightarrow n)$ de una configuración o a una n . Los elementos de la matriz π deben satisfacer una condición de equilibrio que implica lo siguiente:

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.54)$$

Veamos como se construye $\pi(o \rightarrow n)$. Un movimiento de Montecarlo consiste de dos etapas. Primera, se realiza un movimiento prueba del estado o al estado n . Denotamos la matriz de transición que determina la probabilidad de realizar un movimiento prueba de o a n mediante $\alpha(o \rightarrow n)$, donde α es la matriz subyacente de la cadena de Markov. La siguiente etapa es la decisión de aceptar o rechazar el movimiento prueba, la probabilidad de aceptar un movimiento prueba de o a n se escribe $acc(o \rightarrow n)$, entonces

$$\pi(o \rightarrow) = (o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (3.55)$$

Se elige por ser una matriz simétrica ($(o \rightarrow n) = (n \rightarrow o)$). Se puede reescribir la Ec. 3.54 en términos de acc:

$$N(o)acc(o \rightarrow n) = N(n)acc(n \rightarrow o) \quad (3.56)$$

Entonces

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = e^{-\beta[U(n)-U(o)]} \quad (3.57)$$

Muchas condiciones para $acc(o \rightarrow n)$ satisfacen esa condición, la elegida por Metrópolis es

$$acc(o \rightarrow n) = N(n)/N(o) \quad \text{if } N(n) < N(o) \quad (3.58)$$

$$= 1 \quad \text{if } N(n) \geq N(o) \quad (3.59)$$

En resumen, en el esquema de Metrópolis la probabilidad de transición del estado o al n esta dada por

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \quad N(n) \geq N(o) \quad (3.60)$$

$$= \alpha(o \rightarrow n)[N(n)/N(o)] \quad N(n) < N(o) \quad (3.61)$$

$$\pi(n \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n) \quad (3.62)$$

Hasta ahora no se ha explicado como se decide si se acepta o rechaza el movimiento. El procedimiento usual es el que se mostrará. Supongamos que se ha generado un movimiento de prueba del estado o al n , con $U(n) > U(o)$. Recordando la Ec. 3.57, este movimiento prueba puede ser aceptado con probabilidad

$$acc(o \rightarrow n) = e^{-\beta[U(n)-U(o)]} < 1 \quad (3.63)$$

Para decidir si se acepta o rechaza un movimiento prueba, se genera un número aleatorio (Rand) de una distribución uniforme en el intervalo de $[0, 1]$. El movimiento prueba se acepta si $\text{Rand} < acc(o \rightarrow n)$ y de lo contrario se rechaza.

3.4. MC en ensamble isobárico-isotérmico

El ensamble isobárico-isotérmico se utiliza mucho en simulaciones de MC. Estas simulaciones NPT pueden usarse para medir la ecuación de estado de un sistema modelo. Además, es conveniente utilizar MC con NPT para simular sistemas en las proximidades de

una transición de fase de primer orden, porque dándole tiempo suficiente a presión constante el sistema es libre de transformarse completamente en el estado de energía libre más baja (Gibbs) [15]. El sistema se encuentra en equilibrio, cuando está en el estado de mínima energía. En el capítulo 5 se explica cómo es que sabemos que el sistema se ha equilibrado.

La mecánica estadística es tomada del libro de *Frenkel* [15]. Para derivar las ecuaciones básicas de MC a presión constante, primero se asume que se trata de un sistema de N átomos idénticos. La función de partición de este sistema esta dada por

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \quad (3.64)$$

Asumiendo que el sistema esta contenido en una caja con diámetro $L = V^{1/3}$, se definen las coordenadas escaladas \mathbf{s}^N por

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N \quad (3.65)$$

Ahora insertando las coordenadas escaladas en la ecuación 3.64, se obtiene

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)} \quad (3.66)$$

En la ecuación anterior se escribe $U(\mathbf{s}^N; L)$ para indicar que U depende de las distancias reales en lugar de las escaladas entre las partículas. La energía libre de Helmholtz para el sistema es

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)} \\ &= F^{id}(N, V, T) + F^{ex}(N, V, T) \end{aligned} \quad (3.67)$$

En la última línea se identifican dos contribuciones para la energía libre de Helmholtz. Considerando un sistema separado por un pistón de un depósito de gas ideal. Se supone ese sistema, entonces el volumen total del sistema más el reservorio es fijado con el valor V_0 . El total de partículas es M . Entonces, el volumen accesible para las M_N moléculas de gas ideal es $V_0 - V$. La función de partición total del sistema es el producto de las funciones de partición de los subsistemas constituyentes:

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)} \quad (3.68)$$

La energía total del sistema combinado es $F^{tot} = -k_B T \ln Q(N, M, V, V_0, T)$. Se asume que el pistón entre los subsistemas se mueve libremente, entonces el volumen (V) puede fluctuar. El valor más probable del volumen es el que minimice la energía libre del sistema combinado. La densidad de probabilidad, $N(V)$, de que el subsistema tenga un volumen V esta dada por

$$N(V) = \frac{V^N (V_0 - v)^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L')}} \quad (3.69)$$

Ahora considerando el límite en el que el tamaño del reservorio tiende al infinito. Aquí, un pequeño cambio de volumen de un sistema pequeño no cambia la presión se un sistema grande. Por lo tanto las ecuaciones 3.68 y 3.69 se pueden simplificar. La función de partición combinada 3.68 se escribe

$$Q(N, P, T) \equiv \frac{\beta P}{\Delta^{3N} N!} \int dV V^N e^{-\beta P V} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)} \quad (3.70)$$

donde βP hacen a Q adimensional. Entonces, la ecuación 3.69

$$N_{N, P, T}(V) = \frac{V^N e^{-\beta P V} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N e^{-\beta P V'} \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta U(\mathbf{s}^N; L)}} \quad (3.71)$$

En el mismo límite, la diferencia de energías libres entre los sistemas combinados y el sistema de gas ideal en la ausencia del subsistema de N partículas es la conocida energía libre de Gibbs (G):

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln Q(N, P, T) \quad (3.72)$$

La ecuación 3.71 es el punto de inicio para una simulación NPT de MC. La idea es que la densidad de probabilidad para encontrar el sistema pequeño en una configuración particular de N átomos a un volumen V este dada por

$$N(V; \mathbf{s}^N) = e^{-\beta[U(\mathbf{s}^N, V) + PV - N\beta^{-1} \ln V]} \quad (3.73)$$

En el método de Montecarlo de NPT, V se trata como una coordenada adicional, y los movimientos prueba en V deben satisfacer las mismas reglas que los movimientos de prueba para desplazamiento.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Descripción de modelo

El sistema a simular se compone de cristales líquidos discóticos confinados en una esfera. El potencial de Gay-Berne describe la interacción partícula-partícula y el conjunto de parámetros que lo expresan se representa mediante la notación $GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$, como lo proponen diversos artículos [5, 23]. La parametrización del sistema que se estudia es $GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0)$, esta relación de aspecto es elegida debido a sus proporciones similares con una molécula que tiene trifenileno como núcleo [24]. Este conjunto de parámetros favorece la interacción cara-cara y promueve la formación de mesofase columnar. La interacción partícula-pared es modelada por una adecuación del potencial Gay-Berne. El prefactor de energía (ϵ_w) usado es 15, por lo que el anclaje es fuerte. Las simulaciones se llevan a cabo con anclaje edge-on ($A=-0.5$) y face-on ($A=1.0$).

4.2. Unidades reducidas

Para sistemas compuestos por un solo tipo de molécula, como es este caso, es común usar la masa de la molécula como unidad fundamental. Si además estas interaccionan mediante un potencial, entonces las partículas se definen completamente con algunos parámetros según el potencial, en este caso ϵ_0 y σ_0 . De esta manera las unidades fundamentales de energía y longitud han sido definidas, respectivamente. Con estas unidades se obtienen otras cantidades a utilizar en la simulación de MC, las cuales quedan definidas de la siguiente forma:

Cantidad física	Expresión en unidades reducidas
Temperatura	$T^* = K_{\beta}T/\epsilon_0$
Presión	$P^* = P\sigma_0^3/\epsilon_0$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma_0^3$
Energía	$E^* = E/\epsilon_0$

Una de las ventajas de estas unidades es que es menos probable cometer un error de conversión y están generalizadas para cualquier código. Además si a σ_0 y a ϵ_0 se les da el valor de unidad, entonces no es necesario estén en el programa, ahorrando tiempo de

cálculo de potenciales, entre otras ventajas [36]. En el presente trabajo, ambas unidades fundamentales tienen la unidad como valor.

4.3. Detalles de simulación

La simulación se lleva a cabo mediante la técnica de Montecarlo, el algoritmo a utilizar se describe en la siguiente sección. Se realizaron las simulaciones en un ensamble isobárico-isotérmico (NPT), comprendido por 2000 partículas dentro de una esfera con volumen variable. En promedio, el cambio de volumen sucede cuando se han realizado los movimientos de las N partículas, esto se explica en la siguiente sección. El cambio de volumen se muestrea sobre el logaritmo de este, utilizando un $\Delta \ln V = 0.00001$.

Se utilizan σ_0 y ϵ_0 como unidades de longitud y energía, respectivamente, y unidades estándar reducidas para el resto de los parámetros del sistema. El ensamble está a una presión constante $P^* = 25$. Se utiliza esa presión ya que combinándola con temperaturas que van de $T^* = 3$ hasta $T^* = 2$, muestran un comportamiento en bulto que ya está reportado [5, 23, 27]. Ese comportamiento muestra las mesofases isotrópica, nemática y columnar. Dado que el estudio consiste en analizar el comportamiento del sistema al variar la temperatura, se pensaba hacer un annealing de temperaturas. Esto es ir enfriando el sistema poco a poco, empezaríamos en $T^* = 3.0$ y utilizaríamos $\Delta = 0.05$ hasta llegar a $T^* = 2.0$. Por tiempo no se lograrán presentar en este trabajo los resultados obtenidos. Los resultados del annealing se reportarán en un artículo.

Para este trabajo de tesis, se seleccionaron temperaturas en las cuales se han encontrado cambios de mesofase en sistemas en bulto. Se realizan corridas solo en las temperaturas seleccionadas. Las corridas consisten de 10^7 pasos de MC, las cantidades termodinámicas y estructurales se promedian cada 500 pasos, y las configuraciones se imprimen cada 10^5 pasos.

Buscamos empezar la simulación cuando el sistema está desordenado, o sea en fase isotrópica, e ir enfriando hasta encontrar la mesofase columnar. Según diversos artículos sabemos que, sistemas en bulto se encuentran desordenados a $T^* = 3.0$ y en $T^* = 2.5$ ya hay mesofase columnar [5, 24]. Entonces, para cada tipo de alineación se empezó con una temperatura alta $T^* = 3$, aquí el sistema tardó en equilibrarse por lo que se realizan 3×10^7 pasos. Solamente en el anclaje *face-on* se realizan 2 corridas a una $T^* = 2.95$. Para ambos anclajes se sigue bajando la temperatura, ahora a $T^* = 2.62, 2.6, 2.58, 2.5$ y 2.4 . En $T^* = 2.5$ y $T^* = 2.4$ se realizaron 3 corridas, en las temperaturas restantes se realizaron 2 corridas. Se utiliza la última configuración de cada temperatura para obtener función de distribución radial y perfil de densidad instantáneas.

Las temperaturas más relevantes son $T^* = 3.0$ cuando el sistema está en fase isotrópica y $T^* = 2.5$ en donde se encuentra en mesofase columnar. Considerando esas temperaturas se toman sus últimas configuraciones, en donde ya el sistema está en equilibrio, para realizar una última corrida más corta. Estas corridas son de 10^5 pasos en donde se promedia cada 200 pasos y las configuraciones se guardan cada 10^3 pasos. De esta manera tenemos muchas configuraciones que nos permitirán caracterizar al sistema manteniendo, de forma aproximada, el volumen constante.

4.4. Algoritmo básico de MC

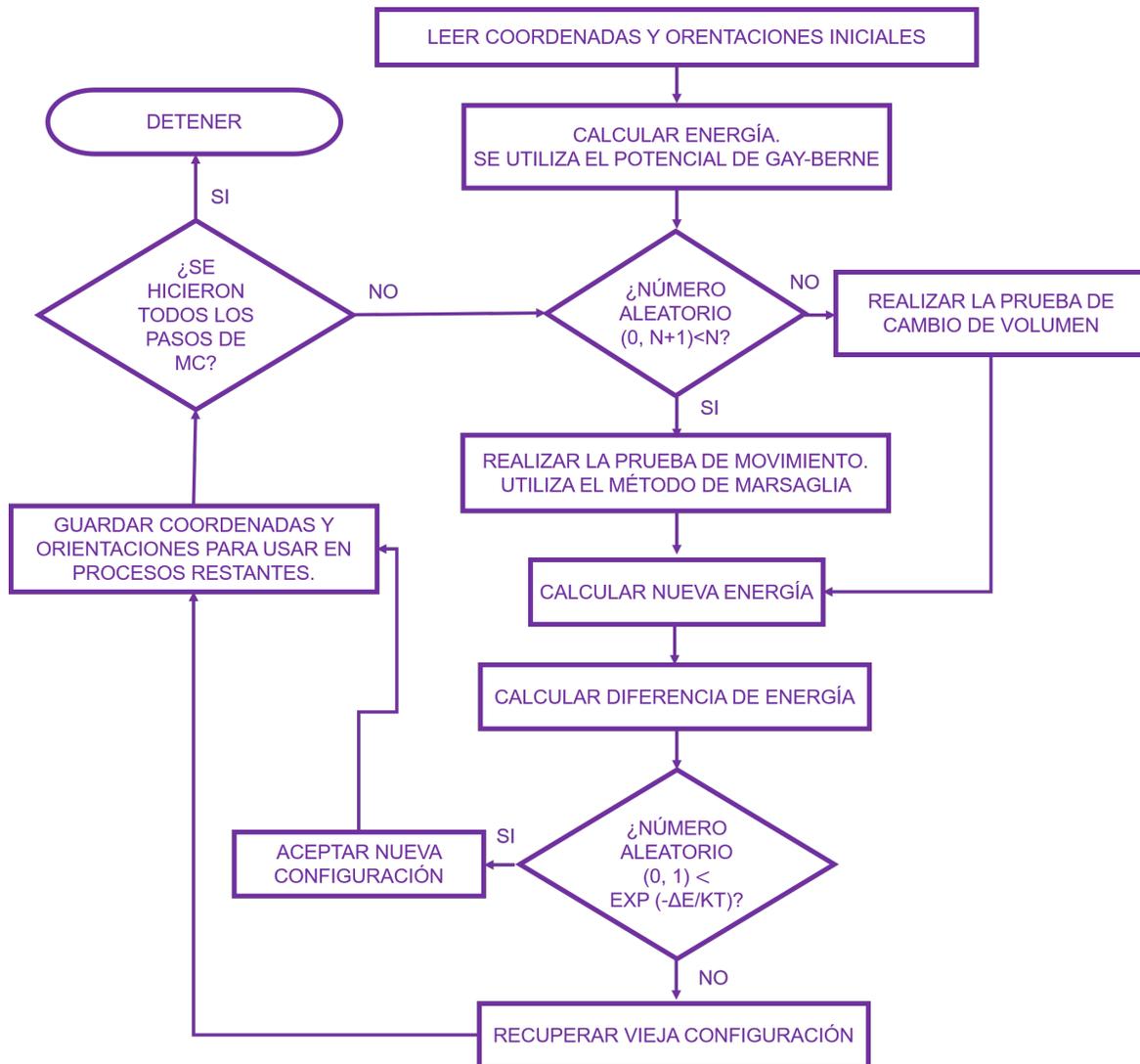


Figura 4.1: Algoritmo básico de Montecarlo.

El algoritmo de Montecarlo es muy sencillo, como puede observarse en la Fig. 4.1 el primer paso es leer la configuración inicial del sistema, la cual consiste en las posiciones y orientaciones iniciales de las 2000 partículas. Ahora utilizando el potencial de Gay-Berne se calcula la energía para cada partícula, a esta energía la llamaremos energía vieja (o). En seguida la parte central del algoritmo, se genera un número aleatorio entre 0 y $(N+1)$, donde N es el número de partículas. Sí este es menor o igual al número de partículas, entonces se realiza la prueba de movimiento, de lo contrario se hace el intento de cambio de volumen. Al realizar un cambio de volumen, las posiciones son reescaladas. En promedio, el intento de cambio de volumen sucede cuando las N partículas se han movido. La prueba de movimiento consiste en elegir una partícula aleatoria, a esta se le realiza un desplazamiento aleatorio (utilizando el método de Marsaglia que se explica más adelante). Además se generan nuevas

orientaciones también mediante el método de Marsaglia. Obtenida la nueva posición y orientación se calcula nuevamente la energía, llamada energía nueva (n). En seguida se utiliza el método de Metrópolis para aceptar o rechazar el movimiento prueba; para esto se calcula la diferencia de energías ($\Delta E = n - o$). Se obtiene un número aleatorio entre 0 y 1, si este es menor al factor de Boltzman se acepta la nueva configuración, de lo contrario se rechaza. En ambos casos se guardan las configuraciones, la nueva en caso de que se acepte y la vieja en el otro caso. Cada movimiento es un paso de MC.

4.4.1. Movimiento traslacional

Los movimientos prueba utilizados en este código son movimientos de centros de masa moleculares. Un método aceptable para crear el desplazamiento es agregar números aleatorios entre $-\Delta/2$ y $+\Delta/2$ a las coordenadas x, y y z del centro de masa molecular:

$$\begin{aligned} x'_i &\rightarrow x_i + \Delta(\text{Rand} - 0,5) \\ y'_i &\rightarrow y_i + \Delta(\text{Rand} - 0,5) \\ z'_i &\rightarrow z_i + \Delta(\text{Rand} - 0,5) \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde Rand es un número aleatorio uniformemente distribuido entre 0 y 1. Ahora surgen preguntas como, ¿De qué tamaño debe elegirse Δ ? ¿Las partículas se mueven todas simultáneamente o una a la vez? Empezando por la última pregunta, como se mencionó en la sección anterior, antes de llevar a cabo una prueba de movimiento debe elegirse aleatoriamente una partícula, de esta manera se asegura de que la cadena de Markov subyacente permanezca simétrica. Ahora, respecto a la elección del parámetro Δ . Este parámetro determina el tamaño del movimiento de prueba. Si es muy grande, es probable que la configuración resultante tenga una alta energía y el movimiento de prueba probablemente sea rechazado. Si Δ es muy pequeño, el cambio en la energía potencial probablemente sea pequeño y se aceptarían la mayoría de los movimientos. En muchas ocasiones puede elegirse considerando el costo computacional [15]. Elegimos delta con un valor pequeño, aunque esto ahora no es relevante dado que esta opción de movimiento no será utilizada.

El método descrito anteriormente fue utilizado al inicio de nuestro trabajo pero se encontró que se producía mucho sesgo, esto quiere decir que las partículas no se estaban distribuyendo correctamente. Dada la situación, se optó por utilizar el método de Marsaglia para realizar el desplazamiento en posición y orientación.

4.4.2. Método de Marsaglia

En el algoritmo utilizado para llevar a cabo esta investigación, se implementa el método de Marsaglia a la técnica de Montecarlo para generar el movimiento aleatorio de las partículas. Este movimiento consiste en generar posición y orientación nueva.

El método de Marsaglia consiste en elegir 2 números aleatorios (v_1 y v_2) entre el intervalo $[-1,1]$, el cual debe estar uniformemente distribuido [39]. Enseguida se calcula s :

$$s = v_1^2 + v_2^2$$

Los números aleatorios v_1 y v_2 son aceptados si $s \geq 1$, de lo contrario son rechazados y se deben volver a generar. Con los valores aceptados se generan las nuevas coordenadas para obtener la orientación/desplazamiento del movimiento prueba, estas son:

$$\begin{aligned}x &= 2v_1\sqrt{1 - v_1^2 - v_2^2} \\y &= 2v_2\sqrt{1 - v_1^2 - v_2^2} \\z &= 1 - 2(v_1^2 + v_2^2)\end{aligned}$$

Este método permitió eliminar el sesgo producido por el movimiento traslacional, cubriendo de esta manera la mayoría de la esfera. Una vez que las partículas han sido desplazadas es necesario generar sus nuevas orientaciones, dado que estas tienen un papel importante en el potencial. En este caso se utiliza el método de Marsaglia para generar una distribución uniforme en la superficie de la esfera unitaria.

4.5. Caracterización de CL

El estado de la fase de los cristales líquidos se describe caracterizando el orden orientacional y el posicional de sus partículas. El orden orientacional se describe principalmente con dos parámetros: parámetro de orientación y parámetro de orden (S). El primero es el que se explica con el vector director (\mathbf{n}) y nos permite describir los tipos de mesofases. El segundo, sobre todo permite caracterizar la fase nemática, esto porque caracteriza la distribución de orientación de las partículas [22]. Existe un tercer parámetro, el parámetro de orden de enlace-orientacional (Φ_n), el cual ayuda a conocer que tan estructurado está la superficie del sistema según ciertas geometrías. Estos últimos se describen, más detalladamente, adelante. El orden posicional se describe con ayuda de la función de distribución radial ($g(r^*)$) y el perfil de densidad ($\rho^*(r^*)$). Ambos se describirán en esta sección.

Para decir cuantitativamente qué tan ordenado está un sistema se utiliza el **parámetro de orden**. Para encontrar este parámetro se recurre a multipolos superiores, el primer multipolo que da una respuesta no trivial es el cuadrupolo, definido como [20]:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (4.2)$$

donde θ es el ángulo entre el vector orientación de una molécula y el vector director (\mathbf{n}). La incógnita hasta el momento es cómo conocer el vector director del sistema. Para conocerlo debe calcularse el eigenvalor más grande del tensor orientacional (\mathbf{Q}):

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{I}) \quad (4.3)$$

donde \otimes es el producto tensorial, \mathbf{I} representa a la matriz identidad y N es el número total de partículas contenidas en el sistema. El eigenvector normalizado correspondiente a λ_{max} es el vector director (\mathbf{n}) del sistema, entonces $S = \lambda_{max}$ es el parámetro de orden [5].

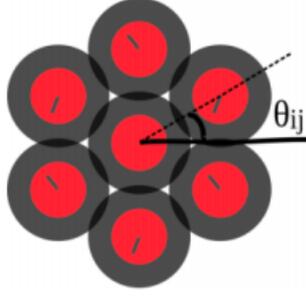


Figura 4.2: Esquema del parámetro ψ_6 . La partícula del centro sería i , la línea continua es el eje fijo mientras que la línea punteada es el enlace entre i - j . *Figura tomada de la Ref. [40].*

Cuando todas las partículas están alineadas paralelamente a \mathbf{n} ($\theta = 0$ y $\theta = \pi$) $S = 1$, lo que quiere decir que en la fase esméctica o columnar $S \approx 1$. Cuando el cristal líquido está en estado isotrópico $S = 0$. Se han reportado parámetros de orden aproximados a 0.4 para una fase nemática [3, 20].

El parámetro de orden calculado de esta manera no ejemplifica nuestro sistema, esto se debe a que el sistema está confinado en una esfera y los vectores orientación de los CLs se anulan entre ellos. La solución a este problema es obtener parámetros de orden locales y promediarlos, esto ya no se alcanzó a trabajar en este proyecto pero se realizará en el doctorado.

Al confinar los cristales líquidos y anclarlos, está claro que estos formarán algunas estructuras en el cascarón. Una manera de caracterizarlas es con ayuda del **parámetro de orden de enlace-orientacional** (Ec. 4.4). El cuadrado del valor absoluto del parámetro de orden de enlace-orientacional ($|\Phi_n|^2$) es usado para caracterizar el orden estructural de sistemas. Este parámetro es

$$\Phi_n = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \psi_n(r_i) \right\rangle \quad (4.4)$$

donde N es el número total de partículas, y $\psi_n(r_i)$ es el parámetro local de orden de enlace-orientacional y se define como:

$$\psi_n(r_i) = \frac{1}{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} e^{ni\theta_{ij}} \quad (4.5)$$

donde N_B es el número de vecinos de la partícula i , θ_{ij} es el ángulo entre algún eje fijo y el enlace de i con j (Fig. 4.2). La letra n toma el valor del tipo de estructura que se busca, por ejemplo lo más común es que tome el valor de $n=6$. Esto quiere decir que se busca el orden cuando la partícula i tiene 6 vecinos.

En una fase fluida $\psi_n(r_i) \ll 1$, mientras que si las partículas están en orden cristalino perfecto con la n correcta entonces $\psi_n(r_i)=1$ [41].

»Para caracterizar la estructura del sistema se utiliza el **perfil de densidades**, en este

trabajo es calculado en dirección r , usando:

$$\rho^*(r^*) = \frac{N_r}{V_{\text{cascarón}}} \quad (4.6)$$

donde N_r es el número de partículas en un “cascarón” paralelo a la pared (en este caso la pared es esférica). $V_{\text{cascarón}}$, es el volumen del cascarón, el cual es $4\pi dr^3/3$. El grosor del disco es dr . De esta manera la ecuación 4.6 se reescribe:

$$\rho^*(r^*) = \frac{3N_r}{4\pi dr^3} \quad (4.7)$$

Este parámetro permite analizar como varía la densidad según el punto en el que nos coloquemos del radio de la esfera, de esta manera se obtiene una idea del orden de los CL dentro de la esfera.

»El orden posicional de las moléculas se calcula utilizando la **función de distribución radial** para capas con grosor dr y paralelas a la pared, esta se define

$$g(r^*) = \frac{N(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (4.8)$$

donde \mathbf{r} es la distancia entre dos partículas, $N(r)$ se refiere al número de partículas por capa. La función nos habla de la estructura que están formando los CLs. Además, analizando sus picos podemos saber a que distancia encontramos los primeros vecinos. De esta conocemos si los cristales líquidos están interactuando cara-cara (face-to-face) u orilla-orilla (edge-to-edge).

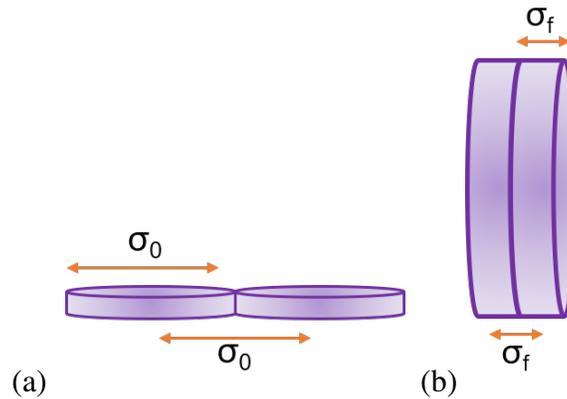


Figura 4.3: Interacción entre CLs. (a) CLD interactuando orilla con orilla, a una distancia de 1.0. Este tipo de interacción es la más común en el cascarón del anclaje tipo face-on. (b) CLD interactuando cara con cara, a una distancia de 0.345. En un sistema con anclaje tipo edge-on, esta interacción es la encontrada en el primer cascarón.

Cuando los cristales líquidos interactúan orilla-orilla (Fig. 4.3(a)), sus centros están separados por una distancia σ_0 (diámetro del disco, con valor de 1). Si su interacción es cara-cara (Fig. 4.3(b)), entonces se encuentran a una distancia de 0.345 (σ_f , grosor del disco). Recordemos que las partículas están vibrando, provocando que no se encuentren exactamente en esos valores.

Capítulo 5

Resultados

El objetivo de este trabajo es conocer el comportamiento de los mesógenos discóticos cuando se encuentran confinados en una esfera y se les promueve, de manera independiente, un anclaje tipo *face-on* y *edge-on*. Antes de analizar dicho comportamiento, revisamos que nuestro sistema alcance el estado de mínima energía en cada temperatura. De esta manera nos aseguramos de que puedan existir transiciones de fase de primer orden.

Para revisar que el sistema alcanza el estado de mínima energía, analizamos si se encuentra en equilibrio. Para esto llevamos a cabo un registro de la energía y densidad instantáneas. Esto quiere decir que se revisan los datos obtenidos en cada configuración, y de estos obtenemos los gráficos mostrados en las figuras 5.1 y 5.8. Se está en equilibrio cuando estos parámetros oscilan alrededor de valores estables. En las gráficas se puede observar cómo ciertas temperaturas necesitaron más pasos de MC, esto es por que se necesitó más de una corrida para lograr relajarlas. Una vez que el sistema llega al equilibrio, es posible realizar los análisis necesarios.

Ya que nos aseguramos de que el sistema se encuentra en equilibrio, es posible comenzar a analizar su comportamiento para cada tipo de anclaje: *face-on* y *edge-on*.

5.1. Anclaje tipo *face-on*

Empezamos realizando un análisis general del comportamiento del sistema cuando se encuentra con anclaje tipo *face-on*. Para ello, observamos sus cambios de energía y densidad.

Es bien sabido que a altas temperaturas las partículas vibran mucho y por lo tanto se mueven mas sobre su volumen excluido, logrando alejarse más unas de otras. Mientras que cuando la temperatura disminuye estas se mueven menos y se les complica más mantenerse alejadas. Para el análisis de la energía, es importante recordar la curva de potencial de Gay-Berne partícula-partícula (Fig. 3.3). Con lo anterior en mente, es sencillo explicar el comportamiento de la Fig. 5.1(a). Se observa que a altas temperaturas la energía es mayor debido a que las partículas están mas separadas y conforme la temperatura disminuye los CLs se acercan más por lo que pierden energía, y si se acercan lo suficiente caen en el pozo del potencial.

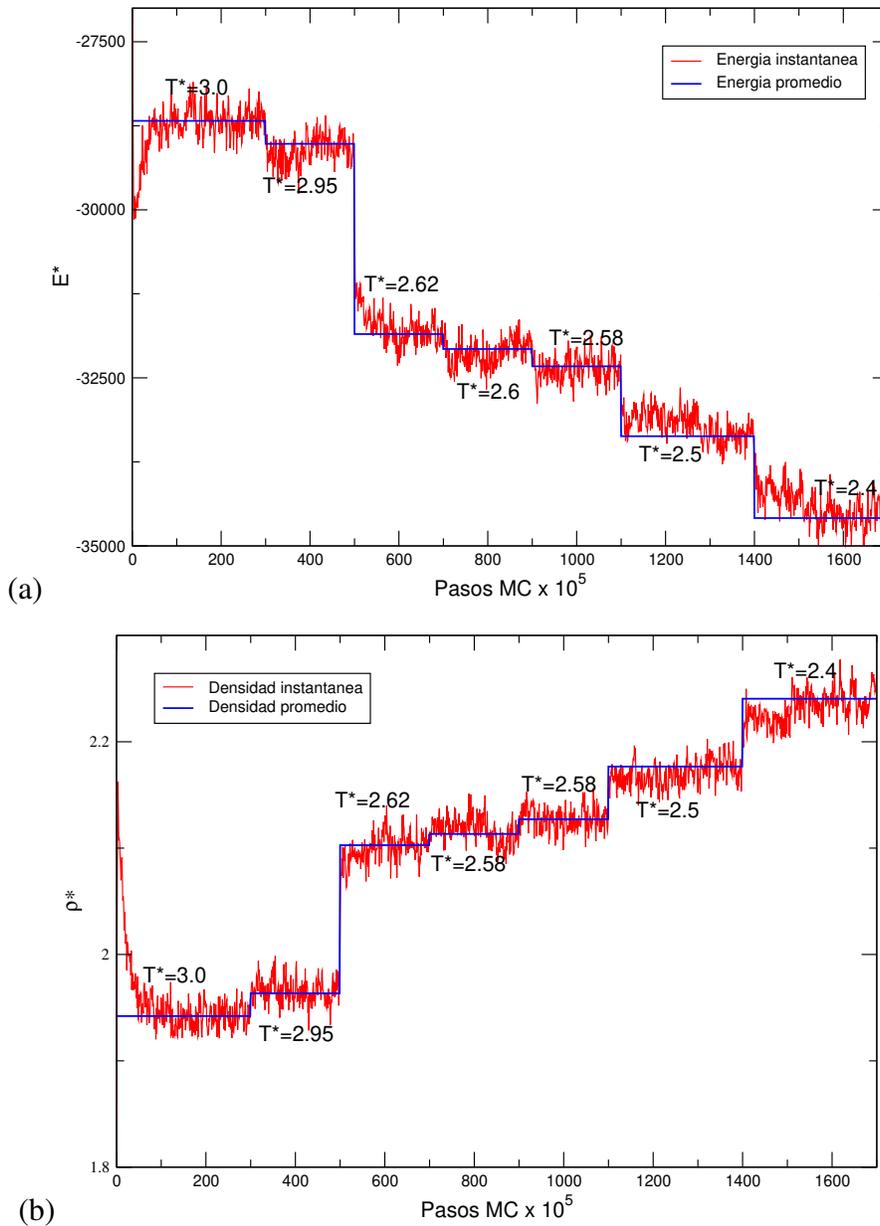


Figura 5.1: Face-on. (a) Energía vs Pasos MC. Con la energía instantánea es posible observar como el sistema se relaja. El decremento de energía se debe a la cercanía de los cristales líquidos cuando se disminuye la temperatura. (b) Densidad vs Pasos MC. La densidad incrementa conforme disminuye la temperatura debido que el volumen ocupado por los CLs es menor.

También es necesario considerar la interacción partícula-esfera. El prefactor de energía utilizado es alto, por lo tanto el pozo de potencial es muy grande. La curva de potencial se comporta de la misma manera que en el potencial partícula-partícula, es decir cuando las partículas se encuentran cerca de la pared necesitan más energía para separarse. Recordemos que a bajas temperaturas los CLs se mueven menos por lo tanto quedan más pegados a la pared. Es por eso que la energía de este potencial también tiende a disminuir conforme se decreta la temperatura. Ambas contribuciones de energía potencial, generan un gráfico

en donde la energía disminuye cuando la temperatura decrementa.

En la gráfica de energía se observa como esta disminuye debido a la cercanía entre los cristales líquidos, por lo cual se espera que el volumen de la esfera también disminuya. Esto se corrobora en el gráfico de densidad (ρ) contra pasos de Montecarlo (Fig. 5.1(b)). Se muestra como al ir disminuyendo la temperatura la densidad incrementa. Dado que el número de partículas es siempre el mismo, el volumen es el que varía provocando ese cambio en la densidad ($\rho = N/V$). Como ya se mencionó, a mayor energía térmica las moléculas vibran más y les es posible mantenerse alejadas, por lo que en este caso los CLs abarcan mayor volumen. Conforme la temperatura decrementa las moléculas vibran menos y la interacción entre las partículas toma mayor relevancia. Esto quiere decir que al bajar la energía térmica el potencial de Gay-Berne juega un papel más importante, ahora las partículas no tienen energía suficiente para alejarse y el espacio que ocupan es menor.

Para describir el comportamiento de los CLs estudiados, utilizamos el software *qmg* [42] para obtener snapshots del sistema en diversas temperaturas. En estas, el color de los CLD depende del ángulo que forma su vector director con el eje z. Empezamos con los CLs pegados a la esfera en fase nemática, a una temperatura de $T^*=3$. En la Fig. 5.2, se muestra a los CLs con cierto orden orientacional, entonces estos se encuentran en fase nemática. Observamos que los CLs están anclados parcialmente a la pared y que interaccionan orilla-orilla, al menos cerca de la esfera.

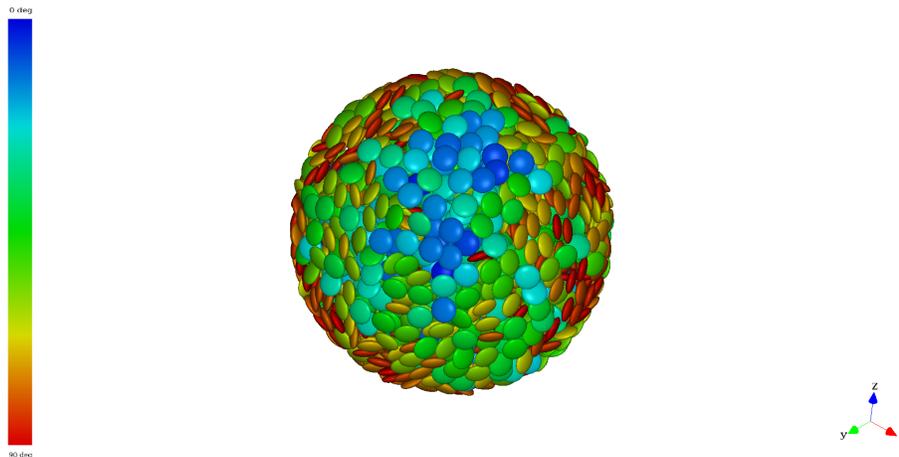


Figura 5.2: Sistema con alineación face-on, en $T^*=3$. Se aprecia la mesofase nemática.

La función de distribución radial muestra de que manera están interactuando las partículas, si es orilla-orilla (Fig. 4.3(a)) o cara-cara (Fig. 4.3(b)). Cuando interactúan orilla-orilla encontramos que sus centros se encuentran a una distancia de 1.0, que corresponde al valor de σ_0 (diámetro de un CLD). Si están cara-cara los encontramos a una distancia $\sigma_f=0.345$ (grosor del CLD).

Analizando la función de distribución radial, se obtiene la gráfica de la Fig. 5.4. Antes de analizar la gráfica, observemos la Fig. 5.3. Esta figura nos muestra un arreglo perfecto de la organización de los CLs en una superficie plana. Analizando los vecinos del disco contorneado de amarillo, encontramos que tiene primeros vecinos (línea roja) a una distancia

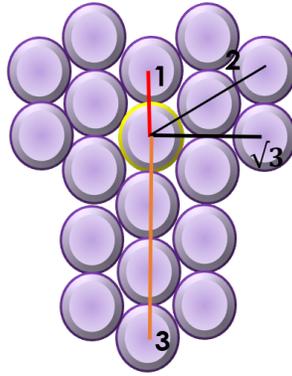


Figura 5.3: Interacciones de CLs en el cascarón cuando estos tienen anclaje tipo face-on. En rojo se señala la distancia correspondiente a los primeros vecinos, en negro a los segundos y, finalmente en anaranjado los terceros vecinos.

de 1. Con una línea negra se señala la distancia de los segundos vecinos, las cuales tienen un valor de 2 y otro de $\sqrt{3}$. Finalmente, encontramos a un tercer vecino a una distancia de 3. En estos valores encontraremos picos en la gráfica de $g(r^*)$, sin embargo serán valores aproximados dado que nuestros CLs están en una superficie esférica y vibrando.

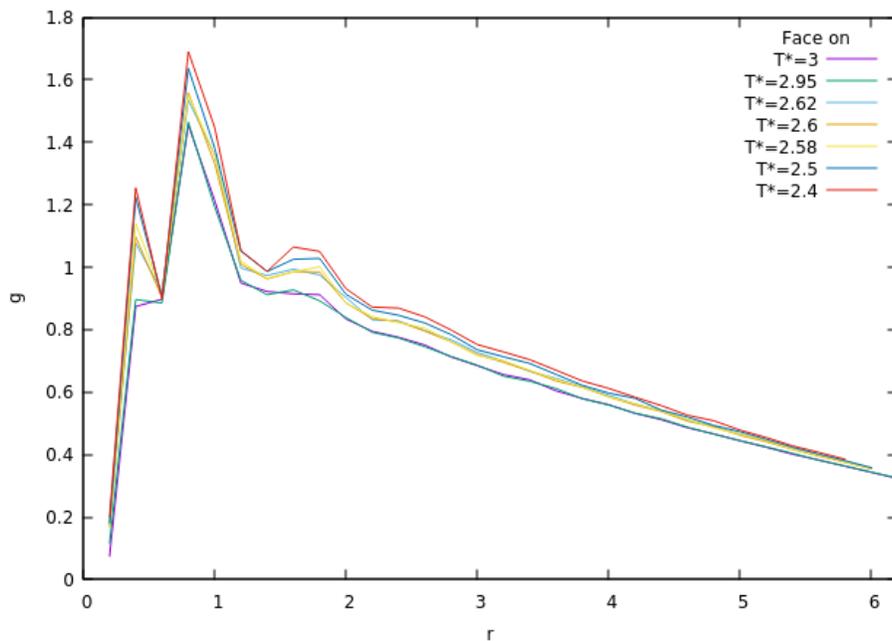


Figura 5.4: Interacción de partículas en sistema con anclaje face-on. Se observa como a temperaturas altas las partículas vibran tanto, que solo interactúan orilla-orilla en $r \approx 0.7-0.8$ (primer vecino) y $r \approx 1.8$ (segundo vecino). Conforme disminuye la temperatura los CLs se acercan más, permitiéndose interactuar cara-cara ($r \approx 0.35$).

En la gráfica de distribución radial, a $T^*=3$ encontramos un primer pico en $r \approx 0.7$. Ese pico nos indica que los CLs tienen alta energía térmica, por lo que no se permiten acercarse tanto como para interactuar cara-cara. Entonces tenemos un primer vecino con interacción

orilla-orilla, debido a la alta vibración las partículas se superponen (como se muestra en la Fig. 5.2) y no tenemos una distancia de σ_0 . El pico de este primer vecino es muy alto debido a la contribución de los CLs anclados. Esto nos muestra que como están pegados de cara a la esfera, solo pueden interactuar orilla con orilla con sus vecinos.

Conforme bajamos la temperatura la interacción partícula-partícula comienza a tomar mayor relevancia. Ahora los CLs se acercan lo suficiente para interactuar cara-cara. Continuando con el análisis de la Fig. 5.4, a $T^*=2.5$ ahora se observan 2 picos y el comienzo de la formación de un tercero. En $r \approx 0.35$, se encuentra un primer vecino con interacción cara-cara, lo que indica que el anclaje se está promoviendo. Encontramos otro primer vecino, pero ahora con interacción orilla-orilla, en $r \approx 0.8$. Este pico es más alto, dado que por el tipo de anclaje, la mayoría de las partículas interactúan con sus orillas. Esto se puede ver en la Fig. 5.5. En $r \approx 1.8$, se comienza a formar otro pico. Ese pico correspondería a un segundo vecino orilla-orilla.

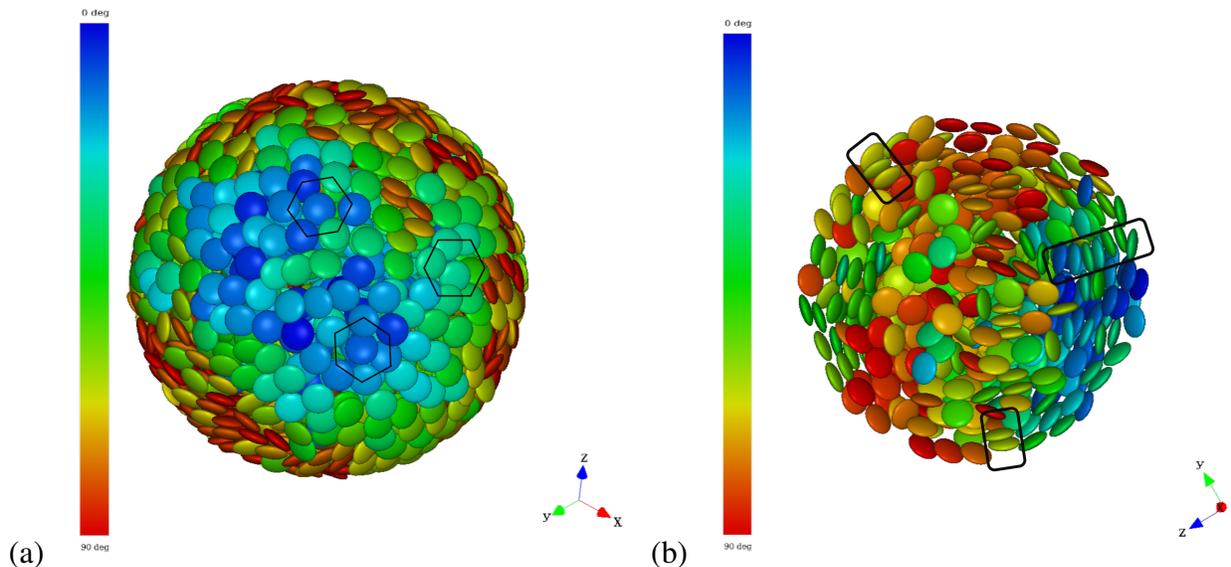


Figura 5.5: Sistema con alineación face-on, a $T^*=2.5$. (a) Los CLs pegados a la superficie se han organizado mejor y empiezan a formar estructuras hexagonales. (b) En el comportamiento interno del sistema, se aprecia la promoción del anclaje y la generación de columnas. Indicando la mesofase columnar en la superficie de la esfera.

Como se encontró en la distribución radial, cuando bajamos la temperatura hasta 2.5 se observa que hay promoción del anclaje. Esto mismo muestra la Fig. 5.5(b), en donde se señalan algunos casos, muy claros, donde la promoción del anclaje ha llevado a la formación de columnas. Dado que ese comportamiento es de nuestro interés, analizamos a profundidad que sucede dentro de la esfera, tanto a $T^*=3$ como a $T^*=2.5$. La Fig. 5.6 se obtiene utilizando la función de perfil de densidad. Esta muestra los cambios de la densidad en función del radio de la esfera, utilizamos un dr de $0.05\sigma_0$. Se esperaría que el último pico a $T^*=2.5$ se encuentre recorrido a la izquierda en comparación de $T^*=3.0$, dado que el radio de la esfera va disminuyendo. Este comportamiento sí sucedió, pero para un mejor análisis la gráfica correspondiente a $T^*=3.0$ ha sido trasladada a la izquierda la distancia necesaria para poder comparar el último pico. Se aprecian picos muy bien definidos cerca del centro, sin embargo

estos picos no dicen nada solo es ruido provocado porque el sistema es pequeño. Como se muestra en la Fig. 5.5(b), en el centro el sistema se comporta como bulto en fase isotrópica.

En el gráfico de perfil de densidades, el pico ubicado en aproximadamente un radio de 5.7, nos indica que las partículas están pegadas a la pared. En $T^*=3$ se aprecia que el pico es un poco más ancho que el de $T^*=2.5$, esto quiere decir que las partículas ancladas aún no están completamente “pegadas” debido a su alta vibración, mientras que a temperaturas más bajas los CLs están más pegados a la pared y más ordenados (estos fenómenos se aprecian en las snapshots de face-on). En ambas temperaturas encontramos un segundo pico aproximadamente en $r^*=5.3$, la diferencia entre el primero y este es de $\Delta r^* \approx 0.4$, lo que nos indica que la alineación tipo face-on se esta promoviendo. Al disminuir la temperatura el segundo cascarón se ordena más ya que el pico está mejor definido; además se empieza a formar un tercer pico entre $r^*=4.5$ y $r^*=5$, lo que indicaría un tercer cascarón provocado por el anclaje. Por cascarón nos referimos a una capa, con un ancho aproximado de 0.4, en donde los CLs están organizados de tal manera que en ella interactúan orilla-orilla, pero entre cascarones interactúan cara-cara. Estos cascarones son una pequeña parte de la esfera, y poco a poco, como consecuencia del anclaje, los cascarones llegarán al centro.

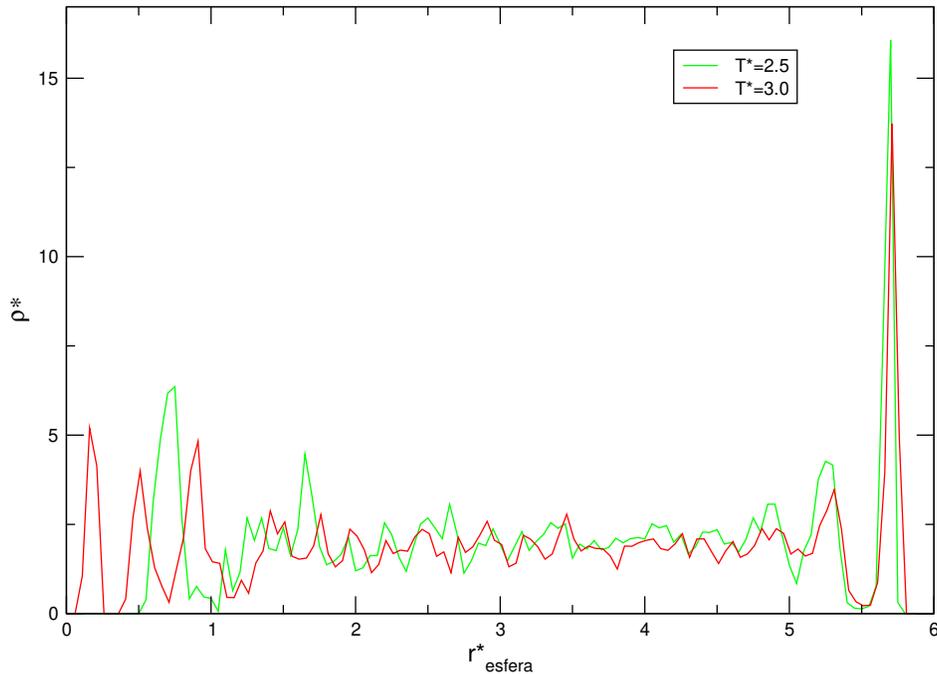


Figura 5.6: Perfil de densidad promedio. Sistema con alineación face-on. El anclaje esta siendo promovido hacia el centro de la esfera. La línea roja es el comportamiento de los CLs a $T^*=3.0$ y la línea verde es el comportamiento a $T^*=2.5$, en la cual encontramos la formación de dos cascarones.

Gracias a las gráficas de perfil de densidad es posible delimitar cascarones y el centro para analizar como están estructuradas las partículas, de esta manera se generan las gráficas que se muestran en la Fig. 5.7. Estas permiten analizar qué sucede conforme nos alejamos de la pared. Como se puede observar en la Fig. 5.5(b), los CLs interactúan cara-cara cuando se promueve el anclaje, por lo tanto cada cascarón tiene un ancho aproximado de 0.4. El centro de la esfera abarca desde el origen hasta un radio con valor de 2.5. El cascarón uno es

el más cercano a la pared, seguido por el 2 y 3.

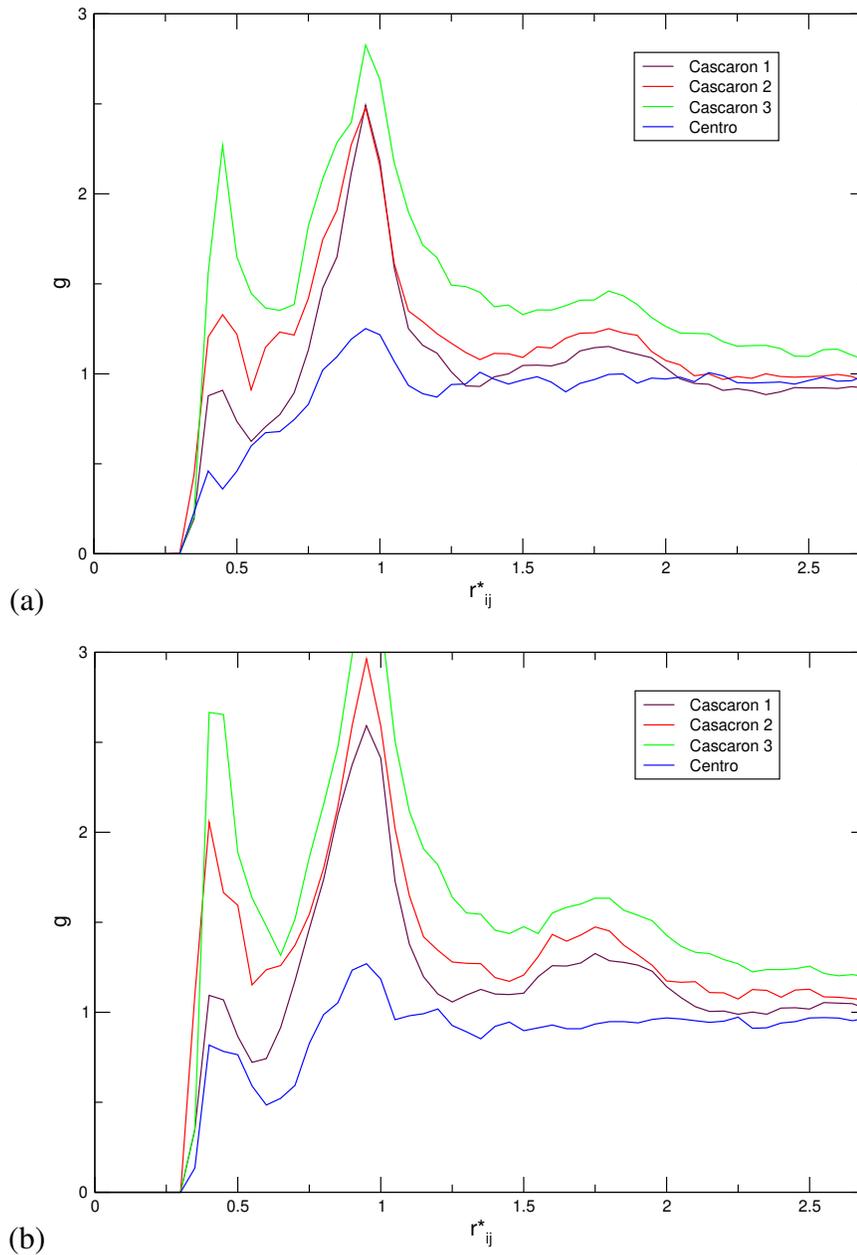


Figura 5.7: Distribución radial promedio para cascarones cercanos a la pared. Face-on. Las partículas están más ordenadas cuando están cercanas a la pared. (a) $T^*=3$, conforme los CLs se alejan de la pared la estructura se va deformando. (b) A $T^*=2.5$ se observa como cada cascaron induce la formación del otro. El primer cascarón es el que esta pegado a la pared, le sigue el 2 y finalmente el 3.

Las gráficas muestran como cada cascarón induce la formación del siguiente, sin embargo a $T^*=3.0$ la estructura del cascarón se deforma más rápido (Fig. 5.7(a)) que en $T^*=2.5$ al alejarse de la pared. Se corrobora que cerca de la pared las partículas están más ordenadas. Además es posible apreciar como a $T^*=3.0$ los CLs del centro no muestran mucho orden y

tienden a estar orilla-orilla. Al bajar la temperatura los CLs del centro comienzan a organizarse un poco más, sin embargo no es suficiente como para transitar a otra mesofase. A $T^*=3$, se ve como las partículas que están en el primer cascarón tienen más vecinos en $r^*=1$ que en $r^*=0.4$, esto es por que la temperatura aún les permite vibrar mucho como para acercarse a interactuar cara-cara. La interacción cara-cara, aumenta en el cascaron 2 y 3, esto se debe a la interacción con los otros cascarones. También es necesario considerar que nuestro sistema aún no está completamente organizado, así que es posible que dentro del cascarón existan los dos tipos de interacciones. A $T^*=2.5$, mencionamos que se aprecia como se empiezan a formar columnas debido a la promoción del anclaje. Esto lo vemos en la Fig. 5.7(b), el cascarón 1 indujo la formación del segundo, y este comienza a inducir la formación de un tercero, aunque la estructura se ha deformado, esto mismo se vio en los gráficos de perfil de densidad.

En la Fig. 5.5(a), observamos como los CLs se encuentran más pegados a la pared, a comparación de como estaban en $T^*=3$. Además es posible observar como algunos CLs pegados a la esfera forman estructuras hexagonales. La formación de este tipo de estructuras era de esperarse cuando el sistema se encontrara en mesofase columnar, ya que las columnas de CLs tienden a agruparse formando hexágonos. Decidimos utilizar el parámetro local de orden de enlace-orientacional ψ_6 para conocer que tanto se ordenan de esta manera. Este parámetro se usa para identificar una fase hexagonal cuando el sistema tiene corto alcance traslacional y largo alcance orientacional, o sea cuando nos encontramos entre un líquido y un sólido, como es el caso [41]. Con ayuda de ese parámetro encontramos Φ_6 para el cascarón 1, la delimitación del ancho del cascarón se basó en el análisis del pico de perfil de densidad más pegado a la pared y, para delimitar la distancia entre vecinos cercanos utilizamos la función de distribución radial. En el sistema con alineación face-on y a $T^*=3.0$ se encuentra que la magnitud de este valor es de 0.42, lo que indica que hay una cantidad decente de partículas en el cascarón con seis vecinos y que asemejan una forma hexagonal. Analizando para $T^*=2.5$, se encontró que este valor es de 0.39. Sabemos que al disminuir la temperatura el sistema está más ordenado, por lo tanto se espera que el valor de Φ_6 aumente cuando T^* disminuye. En cambio los resultados indican lo contrario, esto se debe al tipo de geometría que estamos tratando. Para un trabajo futuro, se buscará la manera de reescribir la Ec. 4.4 para este tipo de geometría.

5.2. Anclaje tipo edge-on

La gráfica de energía mostrada en la Fig. 5.8(a), nos deja ver que el sistema se equilibra. El comportamiento de la Fig. 5.8 se explica de la misma manera que para el anclaje tipo face-on. El decremento de energía potencial se debe a la contribución de los potenciales partícula-partícula y esfera-partícula. En ambos, la energía disminuye conforme la temperatura decreta. Esto es porque el potencial partícula-partícula disminuye cuando los CLs están cerca, lo que sucede a bajas temperaturas. Además el tipo de anclaje promueve la interacción cara-cara, provocando una energía aun menor (Fig. 3.3). El potencial provocado por la interacción partícula-pared, es mayor cuando los CLs están lejos de la pared. Conforme disminuye la temperatura, los CLs se pegan por completo a la pared provocando que este potencial disminuya. Este comportamiento provoca que el volumen ocupado por los CLs sea

cada vez menor (considerando que disminuye T^*), generando un aumento en la densidad (Fig. 5.8(b)).

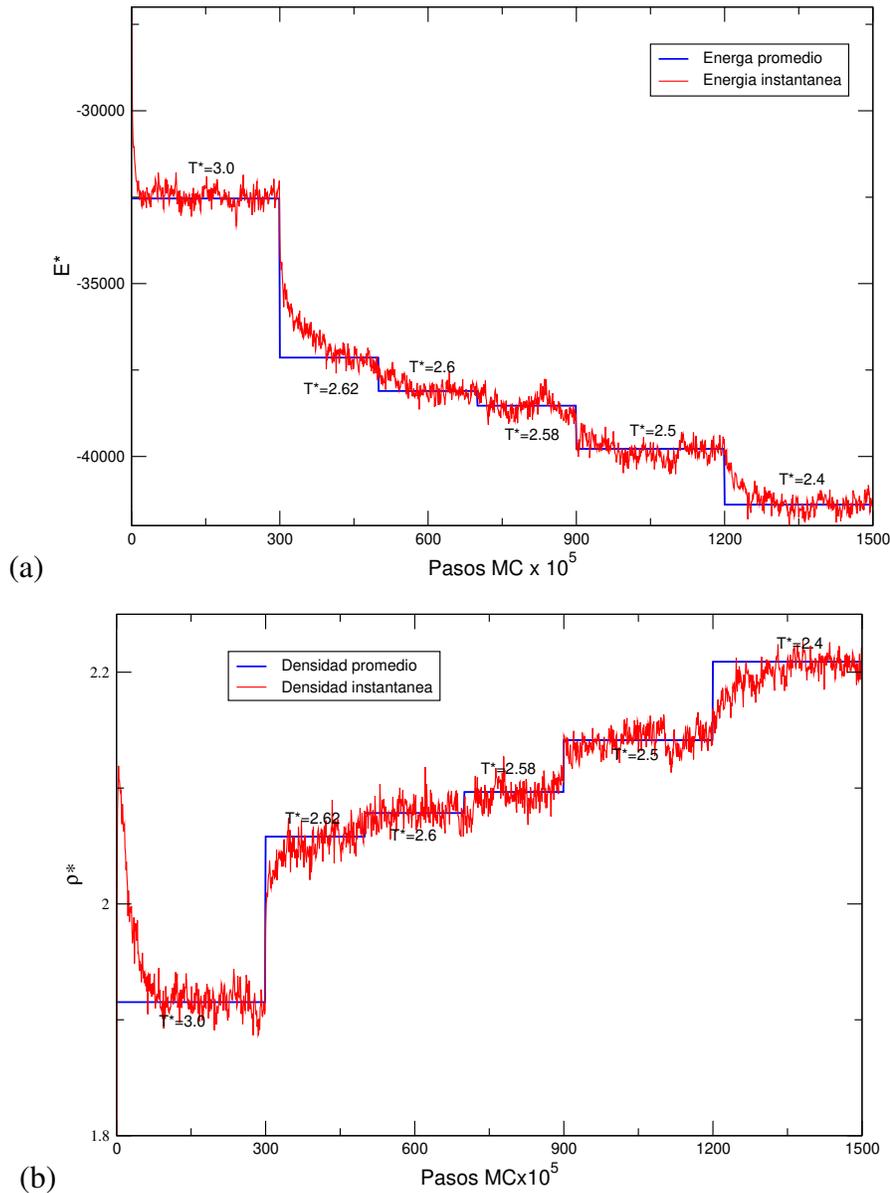


Figura 5.8: Edge-on. (a) Energía vs Pasos MC. Se observa como el sistema se relaja. El decremento de energía se debe a la cercanía de los cristales líquidos cuando se disminuye la temperatura. (b) Densidad vs Pasos MC. La densidad incrementa conforme disminuye la temperatura debido que el volumen ocupado por los CLs es menor.

En el sistema con anclaje tipo edge-on a $T^*=3$, se aprecia que los CLs se anclaron de canto a la esfera y encontramos que se han formado columnas en el primer cascarón. Cuando bajamos la temperatura hasta 2.5, los CLs presentan un orden orientacional mayor al que muestran con anclaje face-on. Encontramos como los CLs que se encuentran en los primeros cascarones ya están en mesofase columnar. En este tipo de alineación, las columnas se forman por cascarones (Fig. 5.9) y no de forma radial como lo hacen en face-on.

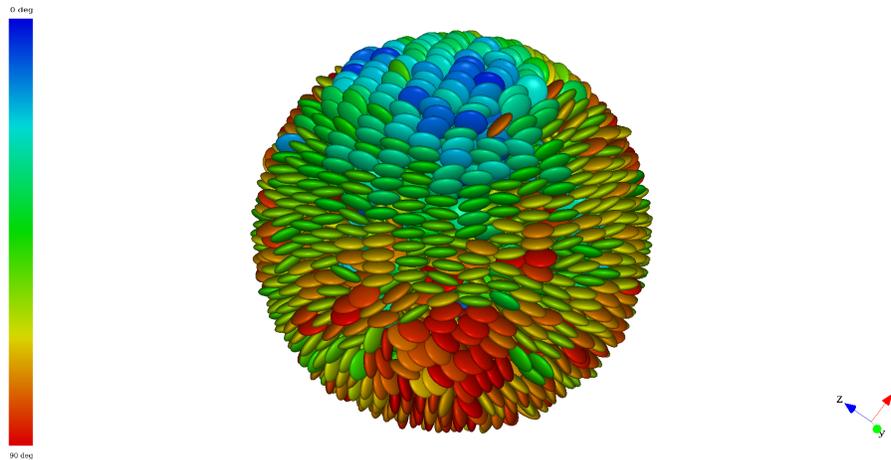


Figura 5.9: Sistema con alineación edge-on, en $T^*=2.5$. Se aprecia la mesofase columnar en el primer cascarón.

Dado que desde $T^*=3$ tenemos un orden orientacional alto, es posible encontrar una estructura bien definida como lo muestra el gráfico de distribución radial de la Fig. 5.10. Se observa como siempre se encuentran dos picos, el primero corresponde al vecino con el que interactúa cara-cara y el segundo con el que lo hace orilla-orilla. Conforme disminuye la temperatura estos picos se definen más, y comienza a generarse un tercero, $r^*\approx 1.8$, que indica un segundo vecino orilla-orilla. Dado que este gráfico describe todo el sistema, este segundo vecino podríamos adjudicarlo a la promoción del anclaje que se observa en la Fig. 5.11(b).

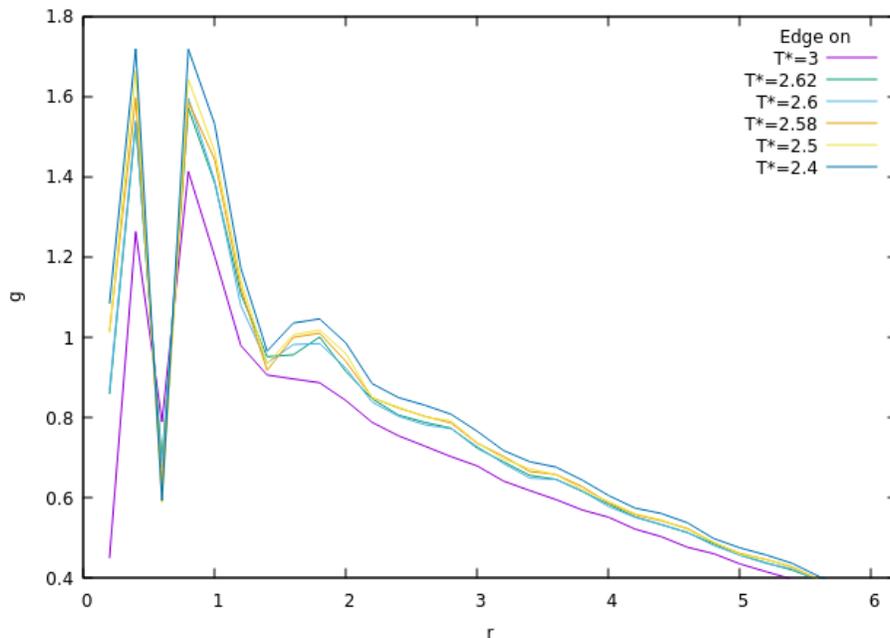


Figura 5.10: Interacción de partículas en sistema con anclaje edge-on. Debido al tipo de alineación, encontramos que se encuentran vecinos con interacción orilla-orilla y cara-cara en el mismo cascarón.

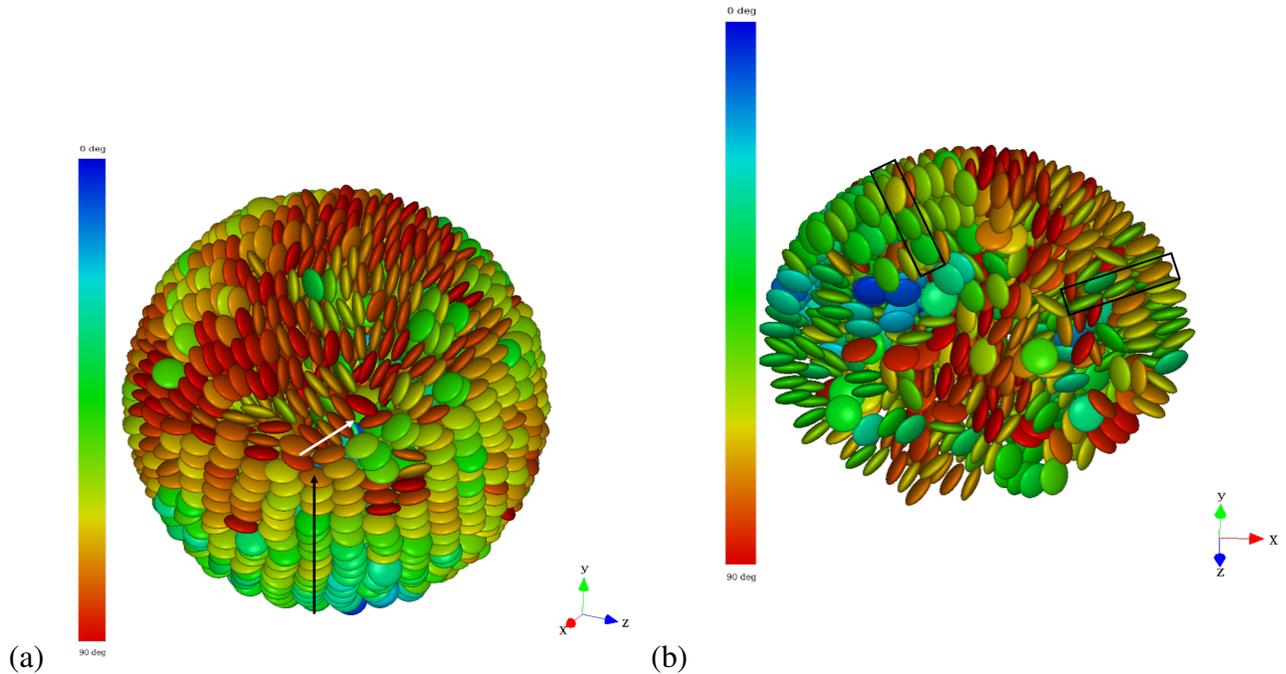


Figura 5.11: Sistema con alineación edge-on, a $T^*=2.4$. (a) Los CLs pegados a la superficie se han estructurado aún más y comienzan a generar defectos topológicos. Las flechas, negra y blanca, muestran la intersección de dos columnas. (b) El sistema ha promovido correctamente el anclaje. Esto se aprecia mejor por la formación de cascarones.

Conforme bajamos la temperatura del sistema, se observa como los picos del gráfico comienzan a tener la misma altura. Esto se debe a que este tipo de alineación provoca que por cascarón los CLs tengan la posibilidad de interactuar con dos vecinos cara-cara y dos orilla-orilla (Fig. 5.12). Es por esto que sin importar a que temperatura se encuentra el sistema, los CLs siempre muestran un primer vecino en $r^* \approx 0.35$ y otro en ≈ 1 .

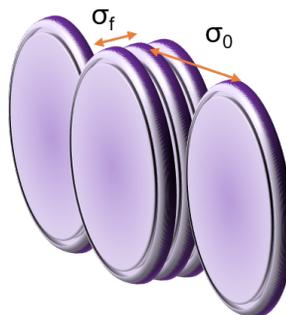


Figura 5.12: Interacciones entre CLs cuando el sistema presenta anclaje edge-on. En este caso, el CL dentro de un mismo cascarón tiene dos vecinos cara-cara y dos orilla-orilla.

Analizando para $T^*=2.5$ (Fig. 5.9) se aprecia lo que explicábamos anteriormente, como estos cristales están en su mayoría formando grupos de dos. Esto quiere decir que tiene simetría 2, o sea que si roto con un valor de π mi par de CLs debo ver lo mismo. Por lo que

se utiliza Φ_2 para conocer el orden estructural del sistema. Se encontró que a $T^*=3$ el sistema tiene un orden de 0.64 y al disminuir la temperatura a $T^*=2.5$ el parámetro vale 0.53, este valor debería ser mayor. Para un trabajo futuro, se buscará pulir la manera de obtener este parámetro para esferas.

En la Fig. 5.11 se observa el sistema en $T^*=2.4$, decidimos mostrar estas snapshots porque dejan muy en claro las descripciones que encontramos en los gráficos de perfil de densidad y distribución radial para este sistema. Además podemos ver como en la Fig. 5.11(a), comienzan a generarse frustraciones geométricas. Estas provocan defectos topológicos. Este fenómeno se esperaba debido a la geometría del sistema, sin embargo no se abordará en este trabajo. En la imagen se señala con una flecha negra, como es que una columna de CLs va siguiendo cierta dirección y es intersectada por otra columna más pequeña, señalada con una flecha blanca. La Fig. 5.11(b), muestra perfectamente que el anclaje se esta propagando. Esto es algo muy importante para este trabajo dado que el potencial de interacción, utilizado para generar el anclaje, se utiliza por primera vez.

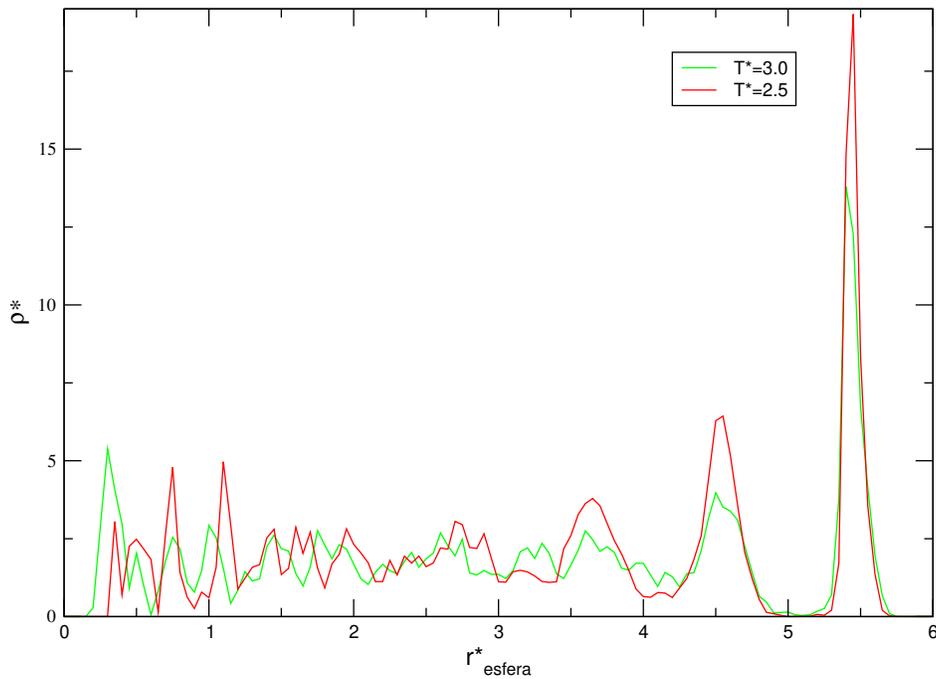


Figura 5.13: Perfil de densidad promedio. Sistema con alineación edge-on. El anclaje esta siendo promovido hacia el centro de la esfera. La línea verde es el comportamiento de los CLs a $T^*=3.0$, encontramos dos cascarnes formados. La línea roja es el comportamiento a $T^*=2.5$, en la cual encontramos la formación de tres cascarnes.

El gráfico de la Fig. 5.13, analiza al sistema cuando está en $T^*=3$ y $T^*=2.5$. El comportamiento se asemeja al de la Fig. 5.6, los picos que corresponden al centro son ruido y el primer pico de la derecha indica que los CLs están organizados cerca de la esfera. En este caso los cascarnes tienen un grosor de σ_0 . A $T^*=3$ encontramos que se está empezando a formar la mesofase columnar, por lo que se definen dos cascarnes. En la Fig. 5.14(a), se aprecia que el primer cascarn promovió la formación del segundo y este intentó promover un tercero pero la estructura se deformó un poco. Se aprecia que el centro aún se comporta como bulto

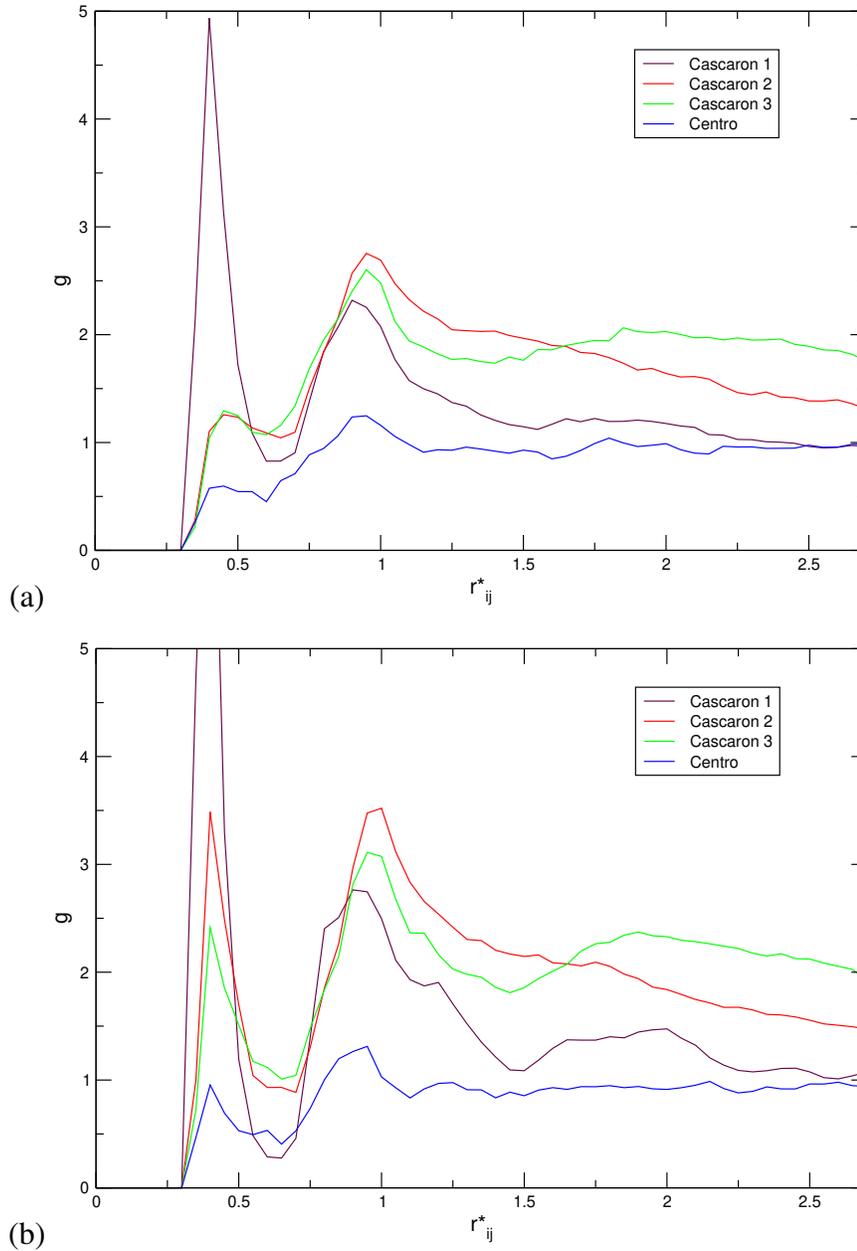


Figura 5.14: Distribución radial promedio para cascarrones cercanos a la pared. Sistema con anclaje tipo edge-on. Las partículas están más ordenadas cuando están cercanas a la pared y cada cascarrón induce la formación del siguiente. (a) $T^*=3$, solo se promueve el anclaje hasta el segundo cascarrón. (b) $T^*=2.5$, se generan tres cascarrones.

en fase isotrópica. Al disminuir la temperatura hasta $T^*=2.5$, como se ve en la snapshot, ya estamos en mesofase columnar en los cascarrones. Por lo tanto en el gráfico de la Fig. 5.13 se definen mejor los picos y se forman 3. El primer pico se encuentra en $r_{esfera}=5.5$, el segundo en 4.5 y el tercero en 3.7. Los primeros con una distancia de σ_0 y el segundo con una de 0.8, lo que indica que efectivamente el anclaje edge-on se ha promovido. Es por eso que en $T^*=2.4$, ya vemos bien definidos los tres cascarrones (Fig. 5.11(b)). Ese comportamiento se

aprecia en la Fig. 5.14(b), se observa que cada cascarón promueve la formación del siguiente. Logrando formar 3 cascarones bien estructurados. Mientras que el centro sigue estando en fase isótropa.

Hasta ahora se ha descrito el comportamiento del sistema al estar confinado y con un tipo de anclaje. Sin embargo no se ha mencionado cuantitativamente en que fase nos encontramos, eso se debe a que no hay alguna ecuación en la cual podamos ingresar ciertos valores y esta nos arroje la mesofase del sistema. Sobre todo, hay que tener en cuenta que el sistema que estudiamos es inhomogéneo. Por lo tanto, los CLs en el centro de la esfera y los que están cerca de la pared, se comportan distinto por lo que se encuentran en mesofases diferentes.

Sin embargo, es posible darnos una idea de como se comporta el centro de la esfera, lo que consideramos bulto. Esto, gracias a la literatura, en donde encontramos el comportamiento de la densidad del bulto según la T^* . Entonces para conocer como se comportan los CLs en el centro de la esfera cuando aun no hay anclaje (bulto), no solo observamos las snapshots, sino que podemos realizar una comparación de la densidad de nuestro bulto con algo ya reportado. Para esto es necesario calcular la densidad del centro de nuestra esfera, consideramos que el centro va del origen hasta $r_{esfera} = 2.5$. La densidad se calcula con la ecuación:

$$\rho = 3N/4\pi r^3$$

donde N es el número total de partículas y r es el radio del volumen a evaluar. Los valores obtenidos para edge-on son:

$T^*=3.0$	$\rho_{centro}=1.70955$
$T^*=2.5$	$\rho_{centro}=1.82674$

En el caso de face-on:

$T^*=3.0$	$\rho_{centro}=1.76165$
$T^*=2.5$	$\rho_{centro}=1.91169$

La fase líquida isotrópica sucede cuando las partículas se encuentran completamente desordenadas, por lo tanto su densidad es baja en comparación a la encontrada en una mesofase nemática, en donde las partículas comienzan a ordenarse según un vector director. Si continuamos disminuyendo la temperatura encontramos la mesofase columnar, en donde la densidad habrá aumentado. Considerando los valores de densidad obtenidos para el centro de la esfera (ρ_{centro}) podemos observar como efectivamente la densidad aumentó cuando se disminuyó la temperatura, sin embargo en las snapshots no se aprecia que exista un cambio de fase en los centros. Además estos valores son menores a los valores de bulto encontrados en el estudio de CL confinados entre paredes planas, que se trata en la referencia [24]. En ese estudio se ha encontrado que a $T^*=3$ el bulto está en fase isótropa y con densidad de ≈ 1.9 , y al disminuir la temperatura hasta $T^*=2.5$ el bulto entra a fase columnar con densidad aproximada de 2.77. Basándonos en nuestras snapshots (Fig. 5.5(b) y 5.11(b)), encontramos que el centro de la esfera se está comportando como bulto y se encuentra en fase isótropa. Esa conclusión es muy similar a lo reportado en el trabajo previamente mencionado.

Ya conocemos en que mesofase se encuentra la parte de nuestro sistema que se comporta como bulto, ahora es necesario conocer el comportamiento de la densidad para la parte del

sistema que ya esta estructurada cerca de la pared. Calculamos la densidad para el primer cascarón. Con esto se obtiene para edge-on:

$$\begin{array}{ll} T^*=3.0 & \rho_{cascarón}=2.6084 \\ T^*=2.5 & \rho_{cascarón}=2.8550 \end{array}$$

En el caso de face-on:

$$\begin{array}{ll} T^*=3.0 & \rho_{cascarón}=2.1066 \\ T^*=2.5 & \rho_{cascarón}=2.3846 \end{array}$$

Como ya se mencionó, en el estudio de CLs entre paredes planas se encontró que a $T^*=2.5$ la densidad es 2.77 y corresponde a la mesofase columnar, en este mismo estudio se menciona que en un sistema confinado a $T^*=2.5$ con densidad ≈ 2.07 se tiene una mesofase nemática. Observando el comportamiento de la estructura para el sistema con alineación edge-on a $T^*=3.0$ (Fig. 5.14(a)), se aprecia como se comienzan a formar columnas en el cascarón externo. Esto se facilitó por la interacción cara-cara. Al llegar a $T^*=2.5$, ya hay más cascarones formando columnas (Fig. 5.9). Los cascarones externos se encuentran en mesofase columnar. La densidad aumentó a 2.8, lo que corresponde a mesofase columnar según el sistema en bulto estudiado en el artículo antes mencionado. Su densidad reportada, es similar a la que nosotros reportamos pero no quiere decir que encontramos al sistema en la mesofase columnar, solo están en esa fase los CLs cercanos a la pared.

Para face-on se observa como las densidades son menores a comparación de edge-on, lo que era de esperarse dado lo analizado en perfil de densidad y lo visto en la Fig. 5.5 en donde se aprecia menos orden que en edge-on. Considerando que en el artículo mencionado, dicen que se tiene una mesofase nemática en 2.07 en un sistema confinado, aunado a que nuestra densidad a $T^*=3.0$ es muy similar. Concluimos que en este tipo de alineación, los CLs cercanos a la pared se encuentran una mesofase nemática cuando $T^*=3.0$, resultado congruente a lo mostrado en la Fig. 5.2. En cambio, al disminuir la temperatura hasta $T^*=2.5$ encontramos que la densidad aumentó y junto con la Fig. 5.5(b) nos muestra que es el comienzo de la mesofase columnar para los cascarones externos.

Capítulo 6

Conclusiones

Este trabajo de tesis consistió en comprender que sucede cuando se confina a cristales líquidos en una nano-gota, si además se les induce un anclaje. Se trataron dos tipos de anclaje, face-on y edge-on, de manera independiente. Algo interesante de este sistema es que se compone de cristales líquidos discóticos, los cuales han sido muy poco estudiados a pesar de sus grandes aplicaciones en la industria fotovoltaica.

Hasta donde sabemos, no se ha publicado ningún estudio sobre el sistema que caracterizamos. Además, en este trabajo se utiliza por primera vez una adaptación del potencial de Gay-Berne para generar la interacción entre la esfera y los cristales líquidos. Esto hace que tratemos con un sistema novedoso. Y, como puede verse en los resultados, la adaptación del potencial, ha funcionado. En efecto, en los resultados presentados en este trabajo se aprecia cómo los CLs se han anclado a la esfera, representando de forma correcta lo anclajes tipo face-on y edge-on.

Encontramos que los cristales líquidos a los que se les indujo anclaje tipo edge-on, se auto-ensamblan formando columnas en la pared. Y, al promoverse el anclaje se forman más columnas pero ahora en el cascarón siguiente. Mientras que, los CLs con anclaje tipo face-on forman columnas de manera radial. La mesofase columnar sucede solo en la parte cercana a la pared. Para anclaje tipo face-on comienza en $T^*=2.5$, mientras que para edge-on las columnas comienzan a formarse desde $T^*=3.0$.

Recordemos que tratamos un sistema inhomogéneo, por lo tanto aunque la parte externa del sistema ya se encuentra más ordenada, el centro no necesariamente lo está. Encontramos que aún en $T^*=2.5$ los CLs del centro (bulto) se comportan como fase isotrópica.

Debido a la geometría del sistema, la manera en la que tienden a organizarse los CLs con alineación edge-on genera defectos topológicos en la superficie. El sistema con anclaje face-on también presentará frustraciones, pero en el centro de la esfera. El estudio de estos defectos deja un tema de investigación abierto que se abordará en nuestra investigación durante el doctorado.

Gracias a este trabajo se reportan por primera vez valores de temperatura y densidad, que son los primeros pasos hacia la caracterización de CLD confinados en una esfera.

Debido a la geometría del sistema existen varios parámetros que deben estructurarse de otra manera para poder ser utilizados en una esfera, como lo son parámetro de orden y parámetro de orden orientacional. Este tipo de ajustes se realizarán durante el doctorado.

Referencias

- [1] J. Quintana, “La transición nemático-isotrópico bajo confinamiento,” *Revista de la Sociedad Química de México*, vol. 44, 2000, ISSN: 0583-7693.
- [2] G. M. Whitesides y B. Grzybowski, “Self-Assembly at All Scales,” *Science*, vol. 295, n.º 5564, 2002. DOI: 10.1126/science.1070821.
- [3] D. D. J. W. G. George W. Gray Volkmar Vill Hans W. Spiess, *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 2007, ISBN: 9783527613946. DOI: 10.1002/9783527613946.
- [4] G. Rivera. (2014). “Los cristales y la tecnología: Cristales líquidos. Plática de Rubén Ramos.,” dirección: <https://www.inaoep.mx/noticias/?noticia=245&anio=2014>.
- [5] D. Salgado-Blanco, C. I. Mendoza, M. A. Chávez-Rojo, J. A. Moreno-Razo y E. Díaz-Herrera, “Influence of anchoring in the phase behaviour of discotic liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 14, 2018. DOI: 10.1039/C7SM02311A.
- [6] S. Mills, “A computer simulation study of liquid crystal phase coexistence.,” Tesis doct., Sheffield Hallam University (United Kingdom), 1999.
- [7] G. I. P. F. de los Materiales. (). “Cristales Líquidos,” dirección: <https://grpfm.upc.edu/es/investigacion/cristales-liquidos>.
- [8] T. López-León, V. Koning, K. Devaiah, V. Vitelli y A. Fernandez-Nieves, “Frustrated nematic order in spherical geometries,” *Nature Physics*, vol. 7, 2011. DOI: 10.1038/nphys1920.
- [9] T. López-León y A. Fernandez-Nieves, “Drops and shells of liquid crystal,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, 2011. DOI: 10.1007/s00396-010-2367-7.
- [10] L. Tran, M. Lavrentovich, G. Durey, A. Darmon, M. Haase, N. Li, L. D.H., K. Stebe, R. Kamien y T. López-León, “Change in Stripes for Cholesteric Shells via Anchoring in Moderation,” *Physical Review X*, vol. 7, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevX.7.041029.
- [11] J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, N. L. Abbott, J. P. Hernández-Ortiz y J. J. de Pablo, “Liquid-crystal-mediated self-assembly at nanodroplet interfaces,” *Nature*, vol. 485, n.º 7396, 2012. DOI: 10.1038/nature11084.
- [12] L. F. Rull y J. M. Romero-Enrique, “Nanodrops of Discotic Liquid Crystals: A Monte Carlo Study,” *Langmuir*, vol. 33, n.º 42, 2017. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02347.

- [13] H. Yoshida, K Asakura, J.-i. Fukuda y M. Ozaki, “Three-dimensional positioning and control of colloidal objects utilizing engineered liquid crystalline defect networks,” *Nature communications*, vol. 6, pág. 7180, mayo de 2015. DOI: 10.1038/ncomms8180.
- [14] F. Serra, K. C. Vishnubhatla, M. Buscaglia, R. Cerbino, R. Osellame, G. Cerullo y T. Bellini, “Topological defects of nematic liquid crystals confined in porous networks,” *Soft Matter*, vol. 7, págs. 10 945-10 950, 22 2011. DOI: 10.1039/C1SM05813D. dirección: <http://dx.doi.org/10.1039/C1SM05813D>.
- [15] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. 2nd ed.* 1996, vol. 50. DOI: 10.1063/1.881812.
- [16] C. Care y D. Cleaver, “Computer simulation of liquid crystals,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, 2005. DOI: 10.1088/0034-4885/68/11/R04.
- [17] K. Sentker, A. Yildirim, M. Lippmann, A. Zantop, F. Bertram, T. Hofmann, O. Seeck, A. Kityk, M. G. Mazza, A. Schönals y P. Huber, “Self-Assembly of Liquid Crystals in Nanoporous Solids for Adaptive Photonic Metamaterials,” *Nanoscale*, vol. 11, 2019. DOI: 10.1039/C9NR07143A.
- [18] K. Jian, H.-S. Shim, D. Tuhus-Dubrow, S. Bernstein, C. Woodward, M. Pfeffer, D. Steingart, T. Gournay, S. Sachsmann, G. P. Crawford y R. H. Hurt, “Liquid crystal surface anchoring of mesophase pitch,” *Carbon*, vol. 41, n.º 11, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00203-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00203-3).
- [19] M. I. M. Aller, “Problemas de bifurcaciones en modelos de cristales líquidos,” Tesis de mtría., Universidad de Aberta, 2014.
- [20] P. Gennes de y J. Prost, *The Physics of Liquid Crystal*. 1993, vol. 2. DOI: 10.1063/1.2808028.
- [21] M. Bardaji, “Liquid Crystals,” en. 2009. DOI: 10.1002/9783527623778.ch7.
- [22] B Jerome, “Surface effects and anchoring in liquid crystals,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 54, n.º 3, 1991. DOI: 10.1088/0034-4885/54/3/002.
- [23] M. A. Bates y G. R. Luckhurst, “Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVI. Monte Carlo investigations of a Gay–Berne discotic at constant pressure,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n.º 17, 1996. DOI: 10.1063/1.471387.
- [24] D. Salgado-Blanco, E. Díaz-Herrera y C. I. Mendoza, “Effect of the anchoring strength on the phase behaviour of discotic liquid crystals under face-on confinement,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, n.º 10, 2019. DOI: 10.1088/1361-648x/aaf843.
- [25] L. Bellier-Castella, D. Caprion y J.-P. Ryckaert, “Surface ordering of diskotic liquid crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, n.º 10, 2004. DOI: 10.1063/1.1778379.
- [26] W. Zheng, Y.-T. Hu, C.-Y. Chiang y C. W. Ong, “Orientational Packing of a Confined Discotic Mesogen in the Columnar Phase,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, n.º 3, 2010, ISSN: 1422-0067. DOI: 10.3390/ijms11030943.

- [27] D. Caprion, “Discotic molecules in cylindrical nanopores: A Monte Carlo study,” *The European physical journal. E, Soft matter*, vol. 28, 2009. DOI: 10.1140/epje/i2008-10412-6.
- [28] S. E. Restrepo. (2016). “La investigación en rodamientos llega a la escala atómica,” dirección: <https://evolution.skf.com/es/la-investigacion-en-rodamientos-llega-a-la-escala-atmica/>.
- [29] F. Yan y D. Earl, “An all atom computer simulation study of the liquid crystalline phase behaviour of alkenic fluoroterphenyls,” *Soft Matter*, vol. 7, 2011. DOI: 10.1039/C1SM06178J.
- [30] A. Mcdonald y S. Hanna, “Atomistic simulation of a model liquid crystal,” *The Journal of chemical physics*, vol. 124, 2006. DOI: 10.1063/1.2193154.
- [31] M. A. Bates y G. R. Luckhurst, “Computer simulation studies of anisotropic systems. XXX. The phase behavior and structure of a Gay–Berne mesogen,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n.º 14, 1999. DOI: 10.1063/1.478563.
- [32] Y. Demirel y V. Gerbaud, en *Nonequilibrium Thermodynamics (Fourth Edition)*, Y. Demirel y V. Gerbaud, eds., Fourth Edition, Elsevier, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64112-0.00015-0>.
- [33] V. Cruz. (). “Simulación de sistemas macromoleculares,” dirección: https://www.iem.cfmac.csic.es/cursos-iniciacion/ciem-16/presentaciones/03-Vcruz-Simulacion_de_sistemas_macromoleculares.pdf.
- [34] S. Bag, S. Saurabh, Y. Lansac y P. Maiti, “Atomistic and Coarse-Grained Simulation of Liquid Crystals: Theory and Simulation,” en. 2016. DOI: 10.1002/9781119113171.ch12.
- [35] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2.^a ed. John Wiley & Sons, 1987.
- [36] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1989, ISBN: 0198556454.
- [37] M. A. Susana, “Estudio de fases de un modelo de copolímeros dibloque,” Tesis de maestría., Instituto de Química. UNAM., 2017.
- [38] I. M. Sóbol, *Método de Montecarlo*, 2.^a ed. MIR, 1983.
- [39] E. W. Weisstein. (). “Selección de puntos de esfera.” De MathWorld: un recurso web de Wolfram.
- [40] G. Cinacchi, A. Ferrarini, E. Frezza, A. Giacometti y H. Kolli, “Theory and simulation studies of self-assembly of helical particles,” 2016.
- [41] E. Mbamala y H. von Gruenberg, “Charged colloids and proteins at an air-water interface: The effect of dielectric substrates on interaction and phase behavior,” *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 67, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevE.67.031608.
- [42] A. T. Gabriel, T. Meyer y G. Germano, “Molecular Graphics of Convex Body Fluids,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, n.º 3, 468–476, 2008. DOI: 10.1021/ct700192z.