



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

ESTUDIO DE TRANSICIONES DE FASE EN CRISTALES  
LÍQUIDOS POLARES BIDIMENSIONALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

FIS. GUSTAVO ROBERTO PÉREZ LEMUS

TUTOR:

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. GUSTAVO A. CHAPELA CASTAÑARES  
UAM-IZTAPALAPA

DRA. MARCELA R. BELTRÁN SÁNCHEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



*A mis padres, hermanos y amigos que me  
apoyaron para lograrlo.*



# Resumen

El estudio de la relación entre las propiedades geométricas moleculares en cristales líquidos y sus fases termodinámicas es importante tanto tecnológica como científicamente para el análisis de estos materiales. Para sistemas en dos dimensiones, la formación de fases en cristales líquidos ha mostrado ser un campo de investigación fructífero e intrigante, pues mientras que algunos estudios muestran que en ciertos modelos no está presente alguna de las fases esmécticas [6], [17], [2], al modificar la quiralidad, si presentan tales fases [13], [18] para el mismo tipo de interacción: potenciales infinitamente duros.

El modelo molecular de este trabajo se construye usando un potencial de interacción infinitamente duro y la forma molecular consta de tres secciones: la primera sección es un semicírculo de diámetro  $B$ , que se encuentra unido a una segunda sección en forma de rectángulo, de ancho  $B = 1$  y longitud  $L^* = L/B$ ; la tercera sección es un disco de diámetro  $D^* = D/B$  unido de forma que el centro del círculo este centrado en el rectángulo. Debido a la posición donde se ubica el disco, el modelo adquiere la característica de polaridad sin ser quiral. La simulación numérica se llevó a cabo utilizando el algoritmo de Metrópolis con el método de Monte-Carlo en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT).

Los resultados muestran que para los diámetros  $D^* \in [1.25 - 2.5]$ , existe una fase nemática y esta se puede modelar vía una transición Kosterlitz-Thouless para obtener las densidades de transición. La presencia de una fase esméctica está en los diámetros  $D^* \in [1.25 - 2.0]$ , que se comprobó que tuvieran un orden del tipo de cuasi largo alcance (QLRO) y se obtuvieron las densidades de transición. El tipo de esméctico que se obtuvo fue del tipo  $A$ , que fue distinto al tipo  $C$  encontrado por Armas *et al.*[1] mostrando que la posición de la cabeza del modelo afecta el tipo de fases formadas. Para el diámetro  $D^* = 2.0$  el sistema pasa por una posible transición esméctica-tetrática, cosa que no ocurre en el modelo de [1]. Un análisis más refinado en esta región podrá determinar el origen de esta transición.

Finalmente, para el caso  $D^* = 3.5$  el sistema no presentó fase nemática, esméctica o tetrática, se encontró que sólo ocurre una transición de primer orden desde una fase isotrópica a una fase sólida, esto se atribuye a la baja anisotropía del modelo, que genera la formación de cúmulos que impiden la formación de las fases intermedias y una transición directa de la fase isotrópica a la sólida.



# Agradecimientos

Agradezco a CONACYT el apoyo recibido mediante la beca de estudios de posgrado, agradezco al Instituto de Química de la UNAM por las facilidades para realizar este trabajo. Agradezco a la Dra. Jacqueline Quintana por todo su apoyo en la realización de esta tesis, a los integrantes del comité tutorial: Dr. Gustavo A. Chapela y Dra. Marcela Beltrán por sus valiosos comentarios que enriquecieron esta tesis. Agradezco también a Dr. José Adrian Martínez González y a Dr. Julio César Armas Pérez por sus comentarios y apoyo, a Rodrigo y Ernesto por su apoyo en el laboratorio y a todos los que me ayudaron a realizar este trabajo.

*Gustavo Roberto Pérez Lemus*





# Índice general

Índice general	v
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	ix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Transiciones de fase . . . . .	3
1.1.1. Clasificación de las transiciones de fase . . . . .	4
1.1.2. Parámetros de orden . . . . .	6
1.1.3. Correlaciones . . . . .	6
1.2. Cristales líquidos . . . . .	7
1.3. Mesofases en cristales líquidos . . . . .	8
1.3.1. Mesofase nemática . . . . .	8
1.3.2. Mesofase colestérica . . . . .	9
1.3.3. Mesofase esméctica . . . . .	10
1.4. Parámetros de orden en cristales líquidos . . . . .	11
1.4.1. Aproximación por polinomios de Legendre . . . . .	11
1.4.2. Aproximación tensorial . . . . .	12
1.5. Funciones de correlación y parámetros de orden en 2 dimensiones . . . . .	13
1.6. Teoría elástica de cristales líquidos . . . . .	13
1.6.1. Tipos de deformaciones . . . . .	16
1.6.2. Aproximación a una constante . . . . .	16
1.6.3. Teoría elástica en 2 dimensiones . . . . .	17

---

1.6.4. Transición Kosterlitz-Thouless . . . . .	17
1.7. Modelos moleculares . . . . .	18
1.7.1. Modelos duros . . . . .	18
<b>2. Metodología</b>	<b>19</b>
2.1. Condiciones en los pasos de Monte-Carlo . . . . .	20
2.1.1. Desplazamientos y rotaciones . . . . .	20
2.1.2. Cambio de Área . . . . .	20
2.1.3. Ajuste en el criterio de aceptación . . . . .	20
2.2. Dimensiones del sistema . . . . .	21
2.2.1. Tamaño de las moléculas . . . . .	21
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>23</b>
3.1. Ecuación de estado . . . . .	23
3.1.1. Caso $D^*3.5$ . . . . .	23
3.1.2. Caso $D^*2.0$ . . . . .	24
3.2. Fase nemática . . . . .	29
3.3. Fase esméctica . . . . .	34
3.4. Empaquetamiento de las moléculas . . . . .	34
3.5. Comparación con el modelo de Armas-Pérez <i>et al.</i> . . . . .	38
3.5.1. Ecuaciones de estado . . . . .	39
3.5.2. Transiciones de fase . . . . .	40
<b>4. Conclusiones.</b>	<b>43</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>45</b>

# Índice de figuras

1.1. Modelos moleculares de Julio C. Armas . . . . .	2
1.2. Modelo polar aquiral. . . . .	2
1.3. Susceptibilidad en el modelo de Ising. . . . .	4
1.4. Ejemplo de una transición de primer orden. . . . .	5
1.5. Ejemplo de una transición de orden continua. . . . .	5
1.6. Ejemplo de cristal líquido termotrópico . . . . .	7
1.7. Ejemplo de cristal líquido liotrópico . . . . .	7
1.8. Ejemplo de mesofase nemática. . . . .	8
1.9. Ejemplo de mesofase colestérica. . . . .	9
1.10. Ejemplo de sistema esméctico A. . . . .	10
1.11. Ejemplo de sistema esméctico C. . . . .	11
1.12. Tipos de defectos en un nemático. . . . .	16
2.1. Dimensiones de la molécula modelo. . . . .	22
3.1. Ecuaciones de estado del sistema. . . . .	24
3.2. Ecuación de estado por tamaño de sistema. . . . .	25
3.3. Ecuaciones de estado para $D^*3.5$ . . . . .	25
3.4. Parámetro de orden nemático para el sistema $D^*3.5$ . . . . .	26
3.5. Imágenes del sistema $D^*3.5$ . . . . .	27
3.6. Ajuste numérico a la ecuación de estado de $D^* = 2.0$ . . . . .	28
3.7. Parámetro de orden nemático de $D^*2.0$ . . . . .	28
3.8. Funciones de correlación orientacional para $D^*2.0$ . . . . .	29
3.9. Imágenes del sistema $D^*2.0$ . . . . .	30

---

3.10. Calor específico de $D^*2.0$ por variaciones de área. . . . .	31
3.11. Calor específico de $D^*2.0$ . . . . .	31
3.12. Transición isotrópico-nemática para distintos valores de $D^*$ . . . . .	32
3.13. Calor específico ( $C_p$ ) para distintos valores de $D^*$ . . . . .	33
3.14. Funciones de correlación $g_2$ en la región de transición isotrópico-nemática. . . . .	34
3.15. Funciones de correlación $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ . . . . .	35
3.16. Imágenes de la fase esméctica en los sistemas $D^* = 1.25$ y $D^* = 1.5$ . . . . .	36
3.17. Gráfica del área excluida como función de $D$ . . . . .	37
3.18. Gráfica del área de la molécula como función de $D$ . . . . .	38
3.19. Imágenes de la ecuación de estado en los sistemas $D^* = 1.25$ y $D^* = 1.5$ . . . . .	39
3.20. Gráfica del área excluida como función de $D$ para los modelos quirales y aquirales. . . . .	40
3.21. Imagen de la ecuación de estado para $D^* = 2.0$ . . . . .	41

# Índice de tablas

2.1. Procedimiento de simulación . . . . .	21
2.2. Valores en las dimensiones de las moléculas . . . . .	22
3.1. Densidades de transición Iso-nem para 1008 partículas . . . . .	33
3.2. Densidades de transición Nem-Sm para 1008 partículas . . . . .	35
3.3. Densidades de transición Iso-nem para ambos modelos . . . . .	41
3.4. Densidades de transición Nem-Sm para ambos modelos . . . . .	42



# Capítulo 1

## Introducción

### Motivación

El estudio de la relación entre las propiedades geométricas moleculares en cristales líquidos y sus fases termodinámicas es importante tanto tecnológica como científicamente para el análisis de estos materiales. A un nivel fundamental, comprender cómo la geometría de las moléculas de un cristal líquido afecta la aparición de las distintas fases ordenadas macroscópicamente es un gran paso en la investigación sobre transiciones de fase. Desde el punto de vista tecnológico, hacer un estudio en este tema profundiza en la comprensión del auto ensamblaje de moléculas para tener fases con las características físicas deseadas para alguna aplicación.

En el campo de las simulaciones computacionales, existen dos vertientes: una que a partir de datos experimentales intenta modelar lo más fielmente a las sustancias para así poder tener mejores predicciones y la que plantea ir desde principios básicos y observar cuáles son las características esenciales que provocan determinado comportamiento colectivo. Ambas vertientes tienen una gran importancia científica y tecnológica, pues ambas nos permiten comprender mejor los sistemas y guían en el diseño de materiales con las cualidades buscadas.

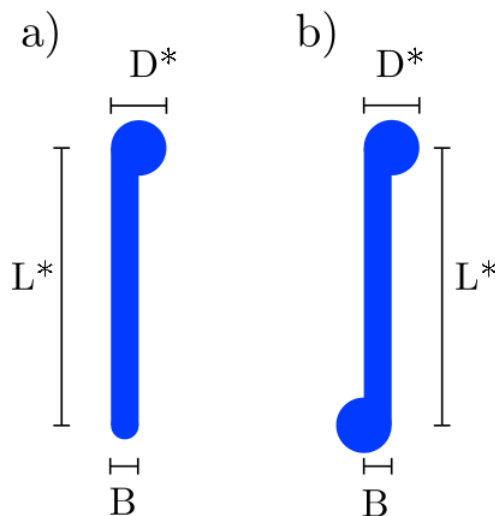
Para sistemas en dos dimensiones, la formación de fases en cristales líquidos ha mostrado ser un campo de investigación fructífero e intrigante, pues mientras que algunos estudios muestran que en ciertos modelos no está presente alguna de las fases esmécticas [6], [17], [2], al modificar la quiralidad, si presentan tales fases [13], [18] para el mismo tipo de interacción: potenciales infinitamente duros.

En 2011, Armas *et al.* publicaron una investigación donde analizan las fases líquido-cristalinas presentes en cristales líquidos bidimensionales quirales [1]. Analizaron dos modelos quirales, uno apolar y otro con una polaridad geométrica (fig. 1.1). Sus resultados muestran que tales sistemas presentan fases nemáticas y esmécticas.

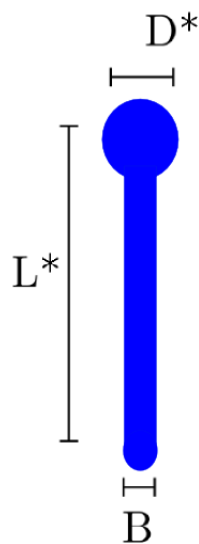
Esta investigación propone estudiar, en una primera etapa, modelos con interacciones infinitamente duras semejantes a los estudiados por Armas *et al.* con la diferencia de que éstos últimos no presentan quiralidad geométrica (fig. 1.2), de esta manera podemos tener una mejor comprensión de qué tanto afecta la quiralidad en la formación de mesofases en cristales líquidos bidimensionales.



El modelo molecular de este trabajo se construye a partir de tres secciones: la primera sección es un semicírculo de diámetro  $B$ , que se encuentra unido a una segunda sección en forma de rectángulo, de ancho  $B = 1$  y longitud  $L^* = L/B$ ; la tercera sección es un disco de diámetro  $D^* = D/B$  unido de forma que el centro del círculo este centrado en el rectángulo. Debido a la posición donde se ubica el disco, el modelo adquiere la característica de polaridad sin ser quiral.



**Figura 1.1.** Modelos moleculares de Julio C. Armas y Jacqueline Quintana. Las variables  $D^*$ ,  $L^*$  y  $B$  son los parámetros moleculares. a) Modelo polar y b) Modelo apolar

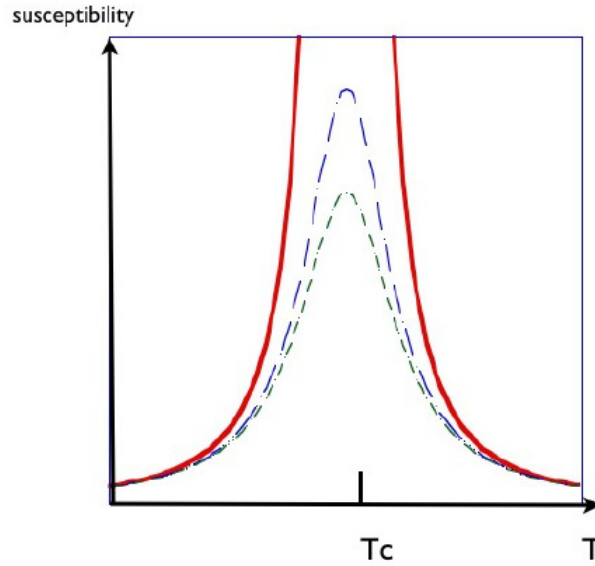


**Figura 1.2.** Modelo apolar no quiral creado para esta tesis a partir del modelo de la fig. 1.1.

## 1.1. Transiciones de fase

La noción de fase termodinámica es un concepto muy intuitivo, pues estamos acostumbrados a observarla: la fase sólida en el hielo, la líquida en el agua que bebemos y la gaseosa en el vapor; además, continuamente observamos el cambio de una fase a otra, *las transiciones de fase*. Una descripción más formal de una fase termodinámica es *el estado de agregación de la materia que tiene propiedades físicas cualitativas que la distinguen de su entorno*. Ya establecido el concepto de fase termodinámica, el de una transición de fase surge inmediatamente: una transición de fase es el proceso en que la materia pasa de un estado de agregación a otro cualitativamente distinto. Gran parte de los esfuerzos científicos en los siglos anteriores ha sido comprender de mejor manera cómo surgen estos cambios termodinámicos y algunas conclusiones obtenidas provocan nuevas dudas, incluso filosóficas; como ha hecho notar Kadanoff en [9]: estrictamente hablando, *las transiciones de fase son imposibles en sistemas finitos, dejando la cuestión de si las transiciones de fase son puros productos de la imaginación humana*. De hecho, la prueba formal de este enunciado se encuentra en el importante artículo de Yang y Lee de 1952[19], el cual explica que para obtener transiciones de fase, se debe considerar los límites al infinito.

A primera impresión, la cita anterior podría implicar que la simulación molecular resulta ser inútil para analizar las transiciones de fase, pues no se pueden hacer simulaciones con sistemas infinitos; pero es a través de ella que podemos investigar ese campo de una manera sistemática y que nos lleve a buenos resultados a pesar de nuestras limitaciones físicas. Por ejemplo, la fig. 1.3 es un esquema simplificado de como funciona la simulación computacional. Este diagrama describe la transición crítica para el modelo de Ising. Para el punto crítico, la teoría predice una singularidad en la susceptibilidad magnética. En las simulaciones, lo que se observa es una línea continua con un pico cerca de la temperatura crítica  $T_C$ , al aumentar el número de elementos de simulación, la curva se hace cada vez más aguda, (pero no discontinua), en la región de transición y es considerando el límite  $N \rightarrow \infty$  que la singularidad aparece. La virtud de las simulaciones computacionales en este caso, es que nos permiten manejar y obtener resultados de sistemas finitos y relacionarlos fielmente con los sistemas originales que no podían ser abarcados debido a su infinitud (el artículo de Binder describe bien este proceso[3]).



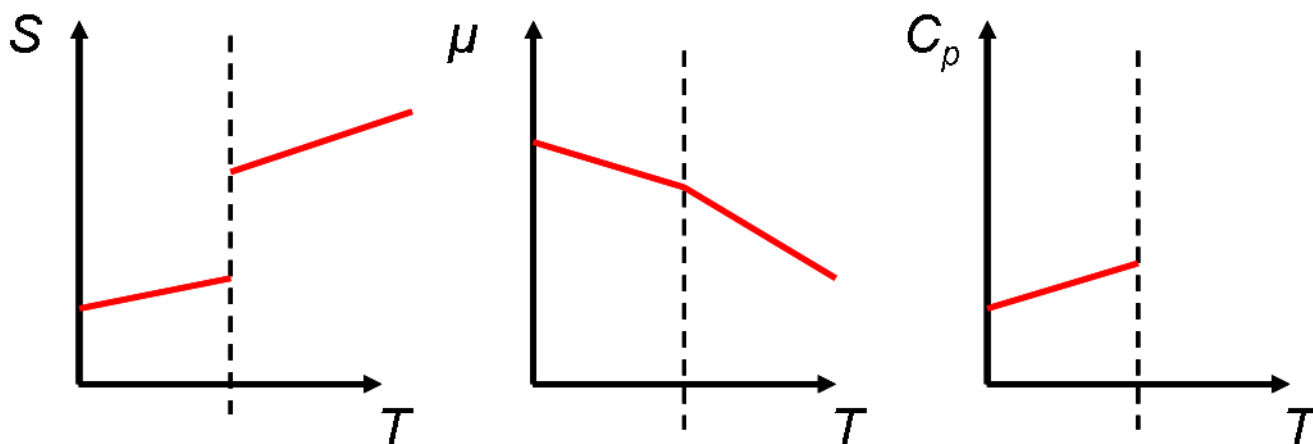
**Figura 1.3.** Susceptibilidad en el modelo de Ising. Imagen tomada de [10].

### 1.1.1. Clasificación de las transiciones de fase

La característica principal de las transiciones de fase es el cambio en las propiedades cualitativas de la fase que se transforma o la aparición de singularidades en las funciones termodinámicas asociadas a ella.

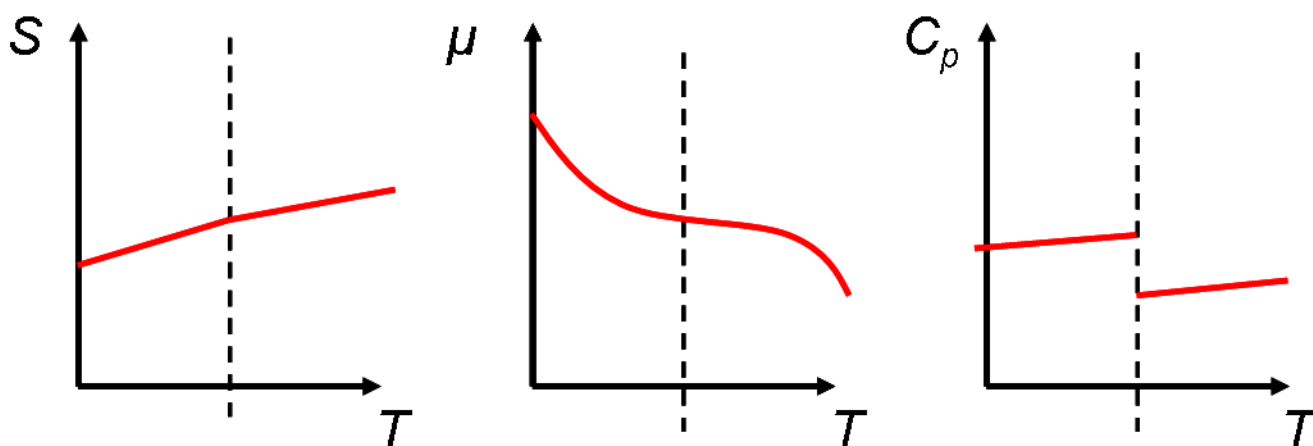
La clasificación reciente de las transiciones de fase las divide en dos grupos:

1. Transiciones de primer orden: Son las transiciones de fase en donde las cantidades termodinámicas básicas como la densidad o la magnetización tienen un salto brusco y discontinuo en sus valores en la transición como función de la temperatura, de la presión u otra variable. En la fig. 1.4 se observan como son esos cambios en las propiedades termodinámicas.



**Figura 1.4.** Ejemplo de una transición de primer orden. Se observa una discontinuidad en la entropía, el potencial químico no es diferenciable en el punto y el calor específico diverge.

2. Transiciones de orden continuas: Son las transiciones de fase donde los cambios en las cantidades termodinámicas básicas son más suaves y moderados que los discontinuos en las transiciones de primer orden. A los puntos donde ocurren esas transiciones en los diagramas de fase se les llaman puntos críticos. La fig. 1.5 muestra lo que sucede en una transición de fase continua.



**Figura 1.5.** Ejemplo de una transición de orden continua. Se observa que la entropía es continua, el potencial químico también y el calor específico es el que presenta la discontinuidad.

### 1.1.2. Parámetros de orden

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

### 1.1.3. Correlaciones

Durante una transición de fase, el sistema físico pasa de una a otra fase termodinámica. Una forma de observar este cambio es a través de una correlación entre dos o más puntos del sistema que se transformaron a la nueva fase. De esta forma, una manera de describir una transición de fase es cuando las correlaciones dentro del sistema se extienden a través de todo éste. Varios tipos de correlaciones pueden ser descritas matemáticamente por la función de correlación del parámetro de orden. Esta función describe como estan correlacionadas las fluctuaciones del parámetro de orden en distintos sectores del sistema. La cantidad  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  describe la correlación entre los puntos  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ . Esta función es el promedio del producto de las fluctuaciones del parámetro de orden en los dos puntos. Para el caso de un sistema homogéneo e isotrópico, esta función sólo depende de la distancia entre ambos puntos  $\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|$ .

De acuerdo a [10], esta función es la más importante y útil para analizar la situación de un material. En todos los materiales que se encuentran en equilibrio y alejados de una transición de fase, la función  $g$  decae exponencialmente con la distancia, es decir, tiene la forma:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C \frac{e^{-\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|/\xi}}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \quad (1.1)$$

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

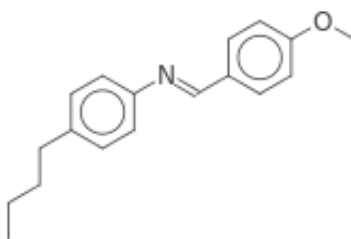
En una transición de fase no se espera que las correlaciones se caigan en forma exponencial pues eso implicaría que fuera de cierto rango, no hay una relación visible entre los parámetros de orden en un sistema, en vez de eso, se espera que en una transición, las correlaciones tengan una relación más larga en el material, un decaimiento que siga una ley de potencias por ejemplo.

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

## 1.2. Cristales líquidos

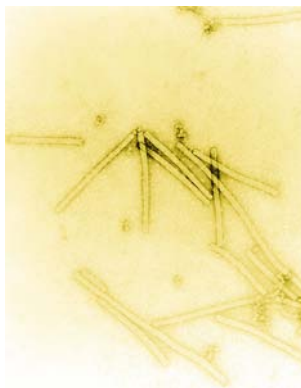
Los cristales líquidos son sustancias que presentan correlaciones de corto alcance, como un líquido común, junto con correlaciones de largo alcance como las que ocurren en un sólido. Estas correlaciones pueden ser posicionales, orientacionales o combinación de ambas, las cuales determinan a las fases presentes en los cristales líquidos. Los cristales líquidos pueden ser clasificados en 2 grupos: cristales líquidos termotrópicos y cristales líquidos liotrópicos [4].

Los cristales líquidos termotrópicos se caracterizan por la dependencia con la temperatura en sus transformaciones de fase, el prototipo típico de estos cristales líquidos está formado por moléculas orgánicas con estructura lineal (fig. 1.6 ).



**Figura 1.6.** Ejemplo de cristal líquido termotrópico: MBBA.

En los cristales líquidos liotrópicos, las transiciones de fase dependen de la concentración (densidad) de los constituyentes. Por ejemplo, soluciones de péptidos forman fases líquido-cristalinas cuando se disuelven en agua en la proporción correcta [14]. Generalmente, las moléculas de estos materiales son muy sensibles a los cambios de temperatura, por lo que las transformaciones de fase no pueden darse a través del aumento o disminución de la temperatura en estos sistemas, ya que variaciones grandes podrían destruir su estructura molecular y por consiguiente, sus propiedades líquido-cristalinas.



**Figura 1.7.** Ejemplo de cristal líquido liotrópico: Virus del mosaico del tabaco.

### 1.3. Mesofases en cristales líquidos

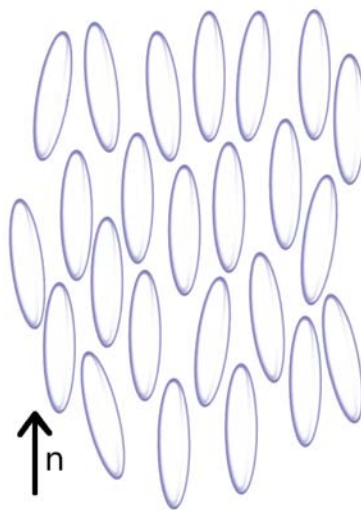
Durante la transformación de fase cuando se funde el hielo, notamos en especial que es un proceso directo; es decir, la transición de fase sólida a líquida en el agua no atraviesa por fases intermedias, pero esto no es una regla general para todas las sustancias, pues hay varias de ellas (los cristales líquidos son un grupo de ellas) que entre estas dos fases exhiben más de 1 transición, estas sustancias pasan por fases que no son ni líquidas ni sólidas, las cuales llamamos *mesofases*. A continuación describiremos las mesofases presentes en cristales líquidos tridimensionales basándonos en la clasificación dada por Friedel en 1922[14].

#### 1.3.1. Mesofase nemática

En la fase nemática están presentes dos características fundamentales:

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

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



**Figura 1.8.** Ejemplo de mesofase nemática, la flecha indica la orientación del director nemático.

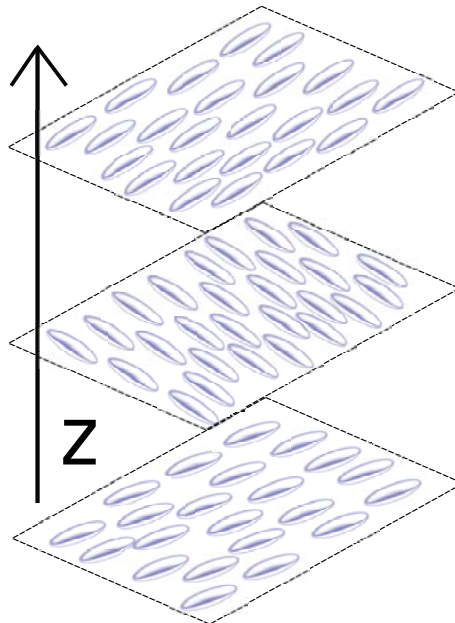
### 1.3.2. Mesofase colestérica

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

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

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

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



**Figura 1.9.** Ejemplo de mesofase colestérica, la flecha indica la dirección del eje de rotación del director nemático.

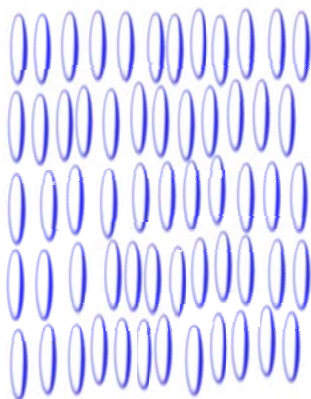


### 1.3.3. Mesofase esméctica

Existen alrededor de 8 fases esmécticas que han sido descritas en la literatura[14]. En ese trabajo sólo describiremos dos por considerarlas más representativas. La característica en común de ambas fases es la presencia de correlación posicional en una dimensión, resultando en una estructura de capas del sistema y por ende, con propiedades físicas distintas a las mesofases anteriores.

#### Esméctico A

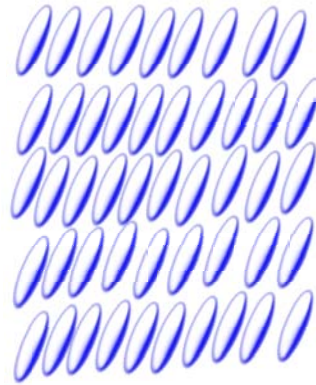
En esta fase, las moléculas dentro de cada capa están orientadas paralelamente a la normal de las capas; así mismo, carecen de orden posicional de largo alcance dentro de ellas, por lo que se comportan como un líquido bidimensional. El grosor de las capas para esta mesofase coincide en tamaño con la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



**Figura 1.10.** Ejemplo de sistema esméctico A, en una vista lateral, se observa como el sistema se agrupa en lajas de moléculas.

#### Esméctico C

Los análisis de difracción por rayos x en esta fase, muestran que la distancia entre capas resulta ser menor a la longitud molecular. Esto se ha interpretado como evidencia de una inclinación uniforme de las moléculas respecto a la normal a las capas[14]. Como en la fase esméctica A, las moléculas se comportan como un líquido en las capas y pueden difundirse entre ellas, sólo que en menor medida en la mesofase anterior.



**Figura 1.11.** Ejemplo de sistema esméctico C, en una vista lateral, se observa como el sistema se agrupa en lajas de moléculas con cierta inclinación.

## 1.4. Parámetros de orden en cristales líquidos

Cuando comparamos un líquido isotrópico con uno nemático, decimos que la fase nemática está "más ordenada" que la isotrópica. Para cuantificar este orden definimos un parámetro en el sistema. Para ciertos sistemas, como los magnéticos, este parámetro es evidente (el vector de magnetización  $\vec{M}$ ), pero para un nemático esto no es evidente a primera instancia. A continuación describiremos como se construye este parámetro de orden nemático basándonos en el trabajo de [11].

### 1.4.1. Aproximación por polinomios de Legendre

Consideremos un sistema de moléculas rígidas cilíndricas en fase nemática. Podemos definir su orientación mediante un vector  $\mathbf{a}$  que apunta en la dirección del eje de simetría del cilindro. Por simplicidad, consideremos que el director nemático del sistema es paralelo al eje  $z$  del sistema de referencia del laboratorio. En este sentido, la orientación de una molécula estará dada en términos de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ :

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

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

Las propiedades principales de la función  $f(\theta, \phi)$  son las siguientes:

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

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

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\theta) \quad (1.2)$$

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

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega \quad (1.3)$$

Este parámetro  $S$  cumple con las siguientes propiedades:

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

Entonces,  $S$  es una medida del alineamiento del sistema.

### 1.4.2. Aproximación tensorial

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

$$P^{zz} = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N e_z^{(i)} \otimes e_z^{(i)} \right) \equiv \langle e_z \otimes e_z \rangle \quad (1.4)$$

Ya teniendo  $P^{zz}$ , construimos el tensor de orden de Saupe[11]:

$$Q^{zz} = (3P^{zz} - I)/2 \quad (1.5)$$

Las propiedades de este tensor son las siguientes:

1.  $Q^{zz}$  es simétrico y tiene traza cero.

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

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

$$v^T(3E_zE_z^T - I)/2v = (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad (1.6)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el vector  $v$  y  $E_z$ , entonces:

$$v^TQ^{zz}v = \langle(3\cos^2\theta - 1)/2\rangle \quad (1.7)$$

De aquí, observamos que si  $v$  es eigenvector de  $Q^{zz}$ , entonces  $v^TQ^{zz}v = \lambda$  y por propiedades del álgebra lineal [11]  $v$  es el director nemático si maximiza el valor de la ecuación 1.7 que resulta ser igual al parámetro de orden  $S$  definido en la sección anterior.

## 1.5. Funciones de correlación y parámetros de orden en 2 dimensiones

Para analizar las transiciones en cristales líquidos en 2 dimensiones se utilizan diversas funciones de correlación. La definición general de las funciones de correlación orientacional está dada por[6]:

$$g_m = \langle\cos(m\Delta\theta)\rangle_r \quad (1.8)$$

donde  $m$  es un entero,  $\Delta\theta$  es el ángulo entre dos partículas que están a una distancia  $r + dr$  y se toma el promedio entre todas las partículas que estén a esa distancia. Para el caso  $m = 2$ ,  $g_2$  mide el grado de ordenamiento nemático (alineamiento paralelo a un eje principal) y para  $m = 4$  el grado de ordenamiento tetrático (alineamiento en 2 ejes perpendiculares).

Para los parámetros de orden en 2 dimensiones, la forma general es[6]:

$$S_m = \max_{\theta_0} \langle\cos[m(\theta - \theta_0)]\rangle \quad (1.9)$$

con  $\theta$  la orientación de la molécula y  $\theta_0$  la orientación de un eje principal. Para el caso  $m = 2$  esto se puede convertir a un problema de eigenvalores como vimos en la sección anterior.

## 1.6. Teoría elástica de cristales líquidos

En un sistema en mesofase nemática ideal, cada molécula apunta en la dirección del director nemático, pero en la realidad, debido a efectos externos y/o impurezas, la orientación de las

moléculas varía en cada punto del espacio. Para modelar estos defectos en un sistema se construye una teoría que cuantifique estas deformaciones.

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

$$a\nabla\mathbf{n} \ll 1 \quad (1.10)$$

Con  $a$ , la longitud molecular.

Podemos definir una energía libre de las deformaciones de  $\mathbf{n}$ ,  $F_d$ , la cual se anula cuando  $\nabla\mathbf{n} = 0$  y se puede expandir en serie de potencias de  $\nabla\mathbf{n}$ . Las propiedades que debe cumplir  $F_d$  son las siguientes[5]:

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

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

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

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

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \{ \partial_\alpha\mathbf{n}_\beta + \partial_\beta\mathbf{n}_\alpha \} \quad (1.11)$$

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

$$(\nabla \times \mathbf{n})_z = \partial_x\mathbf{n}_y - \partial_y\mathbf{n}_x \quad (1.12)$$

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

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

$$0 = \nabla(\mathbf{n}_x^2 + \mathbf{n}_y^2 + \mathbf{n}_z^2) = 2\mathbf{n}_z\nabla\mathbf{n}_z + 0 = 2\nabla\mathbf{n}_z \quad (1.13)$$

entonces:

$$e_{zz} = 0 \quad (1.14)$$

$$e_{zx} = \frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{n})_y \quad (1.15)$$

$$e_{zy} = -\frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{n})_x \quad (1.16)$$

y también

$$e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_{xx} + e_{yy} = \nabla \cdot \mathbf{n} \quad (1.17)$$

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

$$F_d = F_c + F_e + F_{ec} \quad (1.18)$$

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

$$F_e = \lambda_1 e_{zz}^2 + \lambda_2 (e_{xx} + e_{yy})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \lambda_4 e_{zz} (e_{xx} + e_{yy}) + \lambda_5 (e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \quad (1.19)$$

Usando las propiedades de 1.16, la ecuación anterior se reduce a:

$$F_e = \lambda_2 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \frac{1}{4} \lambda_5 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.20)$$

Usando la identidad:

$$e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} = (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \partial_\alpha (\mathbf{n}_\beta \partial_\beta \mathbf{n}_\alpha) - \partial_\beta (\mathbf{n}_\beta \partial_\alpha \mathbf{n}_\alpha) + \frac{1}{2} (\nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.21)$$

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

$$(\nabla \times \mathbf{n})^2 = (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.22)$$

Entonces  $F_e$  es la suma de tres términos de la forma  $(\nabla \cdot \mathbf{n})^2$ ,  $(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2$  y  $(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2$ .

Para  $F_c$  los términos para un sistema con simetría  $C_\infty$  son:

$$F_c = \mu_1 (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \mu_2 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.23)$$

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

$$F_{ec} = \nu (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.24)$$

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

$$F_d = \frac{1}{2} \mathbf{K}_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} \mathbf{K}_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} \mathbf{K}_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.25)$$

### 1.6.1. Tipos de deformaciones

Al observar la ecuación 1.25, notamos que tiene 3 términos, éstos describen deformaciones que puede tener un sistema modelado bajo una teoría continua:

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

Con estas tres deformaciones, se puede describir toda deformación que ocurre en el sistema. Además, es posible que se tenga estados con sólo una de cada deformación, por lo tanto, cada una de las constantes  $\mathbf{K}_i$  de la ecuación 1.25 deben ser positivas; si no, el estado sin ningún defecto no podría ser el mínimo de  $F_d$ .

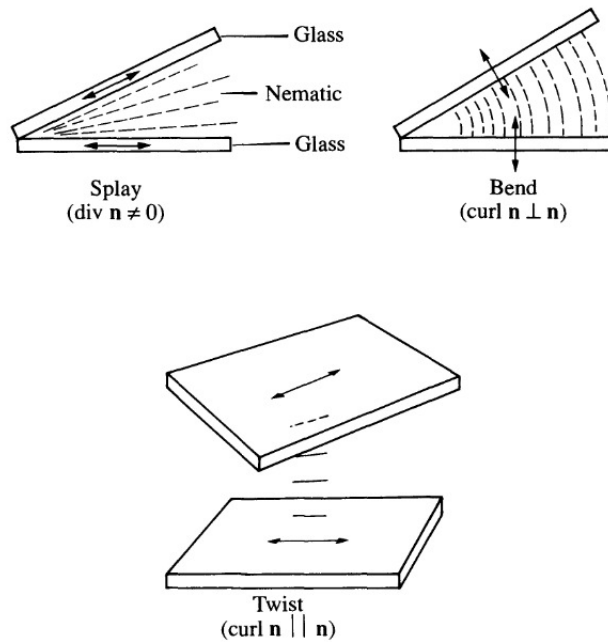


Figura 1.12. Tipos de defectos en un nemático. Imagen tomada de [5].

### 1.6.2. Aproximación a una constante

La forma completa de la ecuación 1.25 resulta ser muy compleja de resolver, pues no se conoce a priori el valor de cada constante  $\mathbf{K}_i$ , ya que al ser distintas, la solución se complica bastante. Una buena aproximación si se quiere obtener resultados cualitativos del sistema, es considerar que

todas las constantes  $\mathbf{K}_i$  tienen el mismo valor:

$$\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 = \mathbf{K}$$

De esta forma, la ecuación 1.25 la reescribimos como:

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K} [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (1.26)$$

Y usando la relación dada en 1.22, podemos simplificar la ecuación de la energía libre:

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K} [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (1.27)$$

### 1.6.3. Teoría elástica en 2 dimensiones

La ecuación 1.25 está dada para 3 dimensiones, si se quiere obtener la expresión para el caso de dos dimensiones, tenemos que observar que el término  $\frac{1}{2}\mathbf{K}_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2$  se anula debido a la falta de la tercera dimensión. De esta forma, la ecuación 1.25 se reescribe como:

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K}_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}\mathbf{K}_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.28)$$

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

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \cos\theta(\mathbf{r})\hat{x} + \sin\theta(\mathbf{r})\hat{y} \quad (1.29)$$

podemos expresar la ecuación 1.28 de dos formas equivalentes [12]:

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K}_3(\nabla\theta)^2 + \frac{\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_3}{2} [\sin\theta(\mathbf{r})\partial_x\theta(\mathbf{r}) - \cos\theta(\mathbf{r})\partial_y\theta(\mathbf{r})] \quad (1.30)$$

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K}_1(\nabla\theta)^2 + \frac{\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1}{2} [\cos\theta(\mathbf{r})\partial_x\theta(\mathbf{r}) - \sin\theta(\mathbf{r})\partial_y\theta(\mathbf{r})] \quad (1.31)$$

Ahora, usando la aproximación de una constante ( $\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_3$ ), la forma final de la energía libre de Frank para 2 dimensiones queda como:

$$F_d = \frac{1}{2}\mathbf{K}(\nabla\theta)^2 \quad (1.32)$$

### 1.6.4. Transición Kosterlitz-Thouless

Una vez que obtuvimos la expresión para la energía libre  $F_d$  de la forma de la ecuación 1.32, podemos relacionar el modelo de cristal líquido en 2 dimensiones con el modelo XY con el que se predijo la transición KT. En esta transición, lo que se observa es que la correlación orientacional no decae exponencialmente como en un líquido isotrópico ni tampoco tiene un valor límite no nulo como un nemático en 3 dimensiones. Lo que ocurre es que las correlaciones orientacionales tienen un decaimiento algebraico[8]

$$\langle n(r)n(0) \rangle = \left(\frac{r}{L}\right)^\eta \quad (1.33)$$

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



## 1.7. Modelos moleculares

En general, todos los cristales líquidos presentan cierto grado de anisotropía en sus moléculas, por lo que entre los modelos más simples con los que se pueden describir en tres dimensiones están los elipsoides y esferocilindros rígidos con anisotropía adecuada.

### 1.7.1. Modelos duros

Para 1980 no se tenía conocimientos de que un modelo de moléculas duras en 3 dimensiones tuviera fase esméctica, pero con el trabajo de Stroobants et al. en 1986 [16] se observó una transición nemática-esméctica para un modelo duro de esferocilindros. Esto provocó una nueva serie de estudios que buscaban conocer en qué medida afecta la forma geométrica de la molécula la formación de fases esmécticas. Para 2 dimensiones, los avances se dieron en la generación de modelos que presentaran transiciones de fases isotrópica-nemática como el modelo de Bates y Frenkel [2]. Este modelo en dos dimensiones, que es la proyección en un plano del modelo de [16], no presenta transición nemática-esméctica y sólo tiene transición isotrópica-nemática para ciertas condiciones geométricas en las moléculas. Si bien hubo modelos en 2 dimensiones que empezaron a presentar fases esmécticas [13], estos modelos eran infinitamente delgados y fue hasta el trabajo de [1] donde se tuvo evidencia de fase esméctica en modelos con volumen (área en 2-D) molecular. Una característica que comparten ambos modelos bidimensionales que tienen fase esméctica, es que sus moléculas tienen quiralidad, por lo que estudiar modelos semejantes a los de [1] sin ser quirales ayudará a determinar hasta qué punto, esa propiedad geométrica contribuye a la formación de fases líquido-cristalinas.

## Objetivo

### Objetivo General

Estudiar las mesofases presentes en un cristal líquido en dos dimensiones cuyas moléculas presentan polaridad geométrica, pero ausencia de quiralidad.

### Objetivos particulares

Comparar los datos obtenidos con otro modelo que además de tener polaridad geométrica, es quiral [1], con la finalidad de establecer las dependencias del sistema respecto a éstas propiedades geométricas de las moléculas.

# Capítulo 2

## Metodología

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

$$r = \frac{P(X_j)}{P(X_i)} \geq \zeta \quad (2.1)$$

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

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

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

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left( 1, \exp \left( -\beta \left[ U(s^N, V') - U(s^N, V) + P(V - V') - N\beta^{-1} \ln(V'/V) \right] \right) \right) \quad (2.2)$$

Donde:

$U(s^N, V)$  = Energía interna del sistema.

$V$  = Volumen inicial del sistema.

$V'$  = Volumen debido al cambio en el paso de Monte-Carlo.

$P$  = Presión del sistema.

$N$  = Número de partículas del sistema.

$\beta = 1/kT$  con  $k$ , la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.

## 2.1. Condiciones en los pasos de Monte-Carlo

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

### 2.1.1. Desplazamientos y rotaciones

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

### 2.1.2. Cambio de Área

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

### 2.1.3. Ajuste en el criterio de aceptación

Un número de intentos de desplazamientos, rotaciones y cambios de área se denotan como ciclo Monte-Carlo (MC) y los valores de  $\Delta$ ,  $\Delta_\theta$  y  $\Delta_A$  son los cambios máximos permitidos que se ajustan a lo largo de la simulación, de tal manera que aproximadamente 30 % de todas las configuraciones de prueba sean aceptadas. Debido a la polaridad geométrica del modelo, los movimientos rotacionales estándar no son eficientes para muestrear el espacio configuracional. Para solucionar esto, es necesario implementar un movimiento especial MC llamado movimiento orientacional sesgado *orientational bias move*. En este movimiento, el peso probabilístico está dado por un muestreo Rosenbluth[7]; este método ha sido aplicado con éxito a otros sistemas [1]. Este paso MC consiste en desplazar una partícula a la vez que se proponen diferentes orientaciones aleatorias. El criterio

de aceptación de este paso está dado por el factor de Rosenbluth  $W(r)$  definido por la ecuación:

$$W(r) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta u^{or}(\mathbf{b}_i)} \quad (2.3)$$

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

## 2.2. Dimensiones del sistema

Las simulaciones se hicieron con 504 y 1008 partículas. En cada caso se tomaron 2 rutas de simulación para obtener la ecuación de estado ( $\rho = \rho(p)$ ): empezar desde un estado de baja densidad e ir subiendo paulatinamente la presión en cada paso de simulación hasta alcanzar un estado sólido. El otro camino fue empezar en un estado de alta densidad y presión, y comenzar a disminuir la presión por etapas hasta llegar a un estado de baja densidad.

En la tabla siguiente se muestra cómo se hizo el procedimiento:

**Tabla 2.1.** Procedimiento de simulación

Tipo	Presión inicial	Presión final	Cambio de presión
Expansión	0.70	0.03	0.01
Compresión	0.03	0.70	0.01

Los parámetros del sistema se definen de la siguiente manera:

1. Densidad:  $\rho^* = \frac{N}{L_x^* L_y^*}$ , donde  $N$  es el número de moléculas y  $L_i^*$  las dimensiones de la caja de simulación.
2. Presión:  $p^* = \frac{k_b T}{B^2}$ , donde se ha escogido  $k_B T = 1$  pues el modelo es atermal.

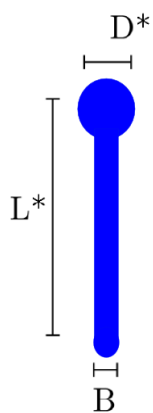
El número de pasos Monte-Carlo para cada valor de presión fueron de  $10^7$  con un número de intentos cambios de posición, orientación y cambio de área de  $10^3$ . Esto fue para alcanzar un estado lo más cercano posible al equilibrio termodinámico y así poder avanzar en la simulación sin tener correlaciones fuertes entre cada cambio de presión.

### 2.2.1. Tamaño de las moléculas

Las dimensiones de las moléculas se escogieron basándose en el trabajo de [1] y [2]. A continuación se muestra una tabla con las dimensiones escogidas:

**Tabla 2.2.** Valores en las dimensiones de las moléculas

$D^*$	$L^*$	$B$
1.25	15	1.0
1.5	15	1.0
2.0	15	1.0
2.5	15	1.0
3.0	15	1.0
3.5	15	1.0

**Figura 2.1.** Dimensiones de la molécula modelo.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Ecuación de estado

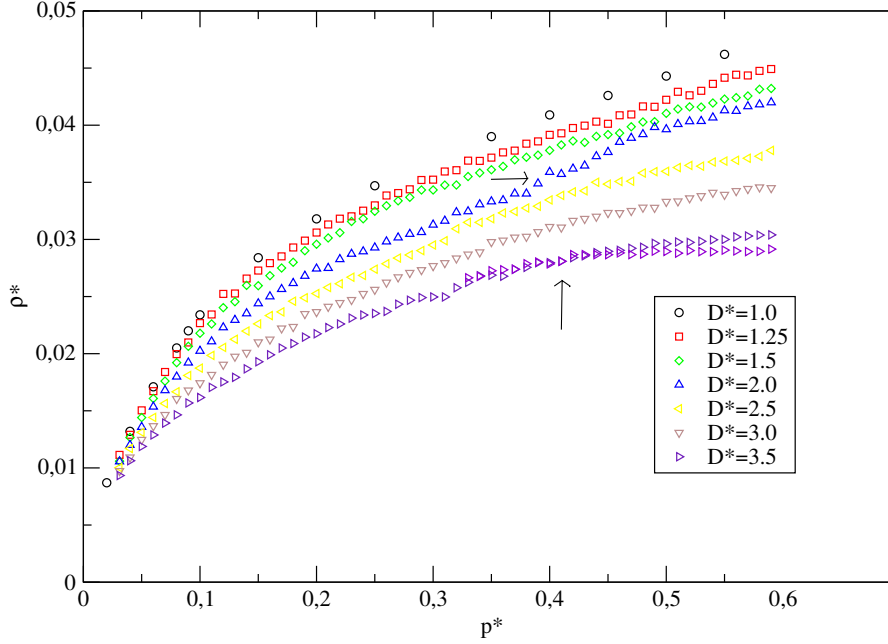
La ecuación de estado  $\rho^* = \rho^*(p^*)$  se obtuvo para cada diámetro  $D^*$  de la tabla 2.2. La figura 3.1 muestra los resultados obtenidos junto con la ecuación de estado para el caso de los discorectángulos ( $D^* = 1.0$ ).

Podemos notar, al menos en la escala usada, en la fig. 3.1 que para todos los casos, excluyendo  $D^* = 2.0, 3.5$ , la ecuación de estado del sistema es una curva continua y sin cambios bruscos en la derivada de ésta. Cuando se compararon para cada  $D^*$  (con excepción de  $D^*3.5$ ) las ecuaciones de estado obtenidas por compresión y expansión del sistema, éstas no presentaron diferencias significativas y se propuso que las ecuaciones son continuas.

#### 3.1.1. Caso $D^*3.5$

El caso de  $D^*3.5$  está ilustrado en la fig. 3.3. Para este valor de  $D^*$ , el sistema pasó de un estado isotrópico a un estado sólido sin la evidencia de una fase nemática o esméctica estable. Esto se pudo ver a través del cálculo del parámetro de orden nemático  $S$ , el cual para este diámetro resultó ser muy variable (fig.3.4) y sólo hasta altas presiones se estabiliza en un valor muy reducido, lo que concide con la formación de la fase sólida (fig. 3.5d) formada por cúmulos que apuntan en direcciones aleatorias.

Este modelo molecular tiene una anisotropía, definida como la razón largo/ancho, menor a los demás debido a lo grande de la cabeza del modelo respecto a su longitud, ya que reduce la razón  $D^*/L$ . Al comparar este sistema con otros encontrados en la literatura, encontramos una explicación de este fenómeno. En el artículo de Frenkel [2], los autores observan que al disminuir la razón de  $D/L$  en sus moléculas con forma de disco-rectángulos, el sistema deja de presentar fase nemática y pasa directamente de una fase isotrópica a una sólida, con la formación de pequeños cúmulos que son los responsables de que el sistema no presente una fase totalmente alineada y se vaya directamente a uno de los brazos de la ecuación de estado sin poder pasar al otro de forma aleatoria



**Figura 3.1.** Ecuaciones de estado del sistema. Se observa en la ecuación de estado de D2.0 que hay un cambio apreciable en la pendiente de la curva (flecha horizontal). Para D3.5 se observa histéresis en la simulación para  $P^* \geq 0.4$  (flecha vertical).

(fig. 3.3), de esta forma, una vez que el sistema quedó en una densidad de las dos posibles, ya no hay forma que brinque a la otra, lo que provoca una histéresis en la simulación. Ésta se observa en el momento en que las dos vías de simulación producen dos ecuaciones de estado diferentes en la región de transición, que es lo que se observa en la fig. 3.2, lo cual apunta a una transición de primer orden.

### 3.1.2. Caso $D^*2.0$

El caso  $D^*2.0$  también muestra un comportamiento inusual respecto a los demás diámetros. De la fig. 3.1, se observa que el sistema tiene un cambio apreciable en la pendiente de la ecuación de estado. Cambios abruptos en la pendiente se atribuyen generalmente a una transición de orden continuo (fig. 1.5). Si bien, la fig. 3.2b no muestra alguna discontinuidad de la ecuación de estado, se procedió a realizar un ajuste numérico a ésta con el fin de analizar mejor la ecuación resultante. El ajuste se realizó utilizando un polinomio de quinto grado cuya ecuación es:

$$\rho^*(p^*) = 1.540p^{*5} - 3.536p^{*4} + 3.000p^{*3} - 1.187p^{*2} + 0.263p^* + 0.003 \quad (3.1)$$

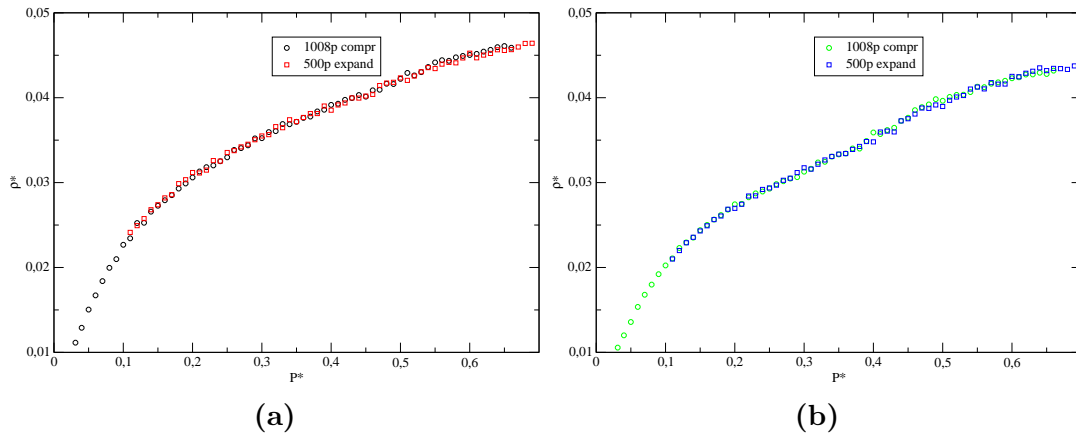


Figura 3.2. Ecuación de estado por tamaño de sistema. a)  $D^*1.25$ . b)  $D^*2.0$ .

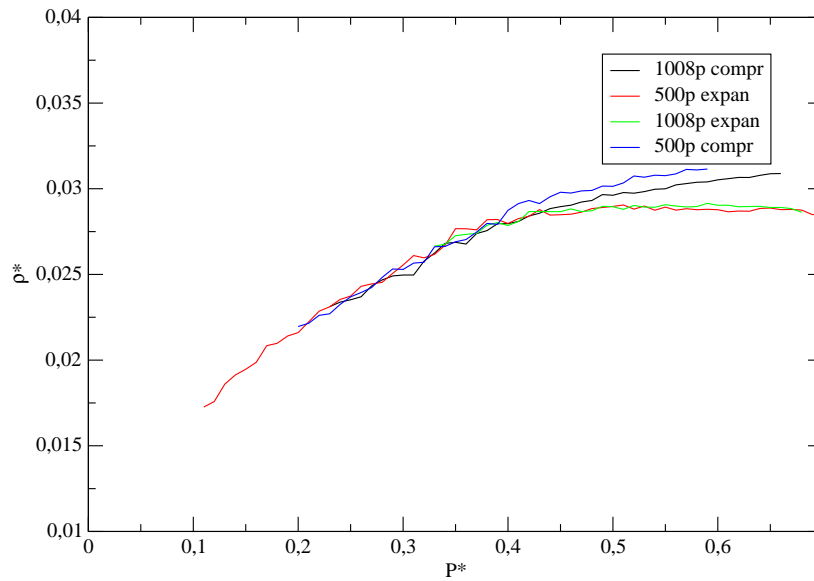
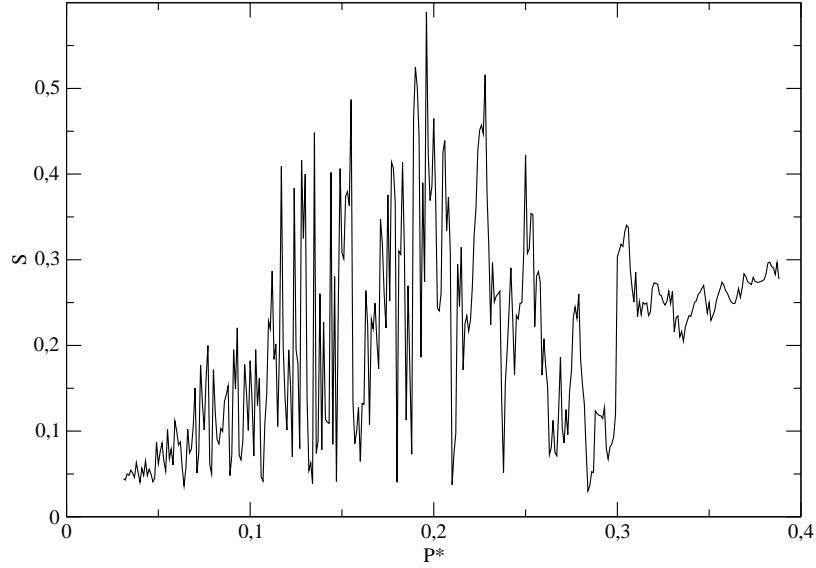


Figura 3.3. Ecuaciones de estado para  $D^*3.5$ . Se observa en las ecuaciones de estado como el sistema llega a valores diferentes en la densidad dependiendo del camino de simulación y el tamaño de sistema.





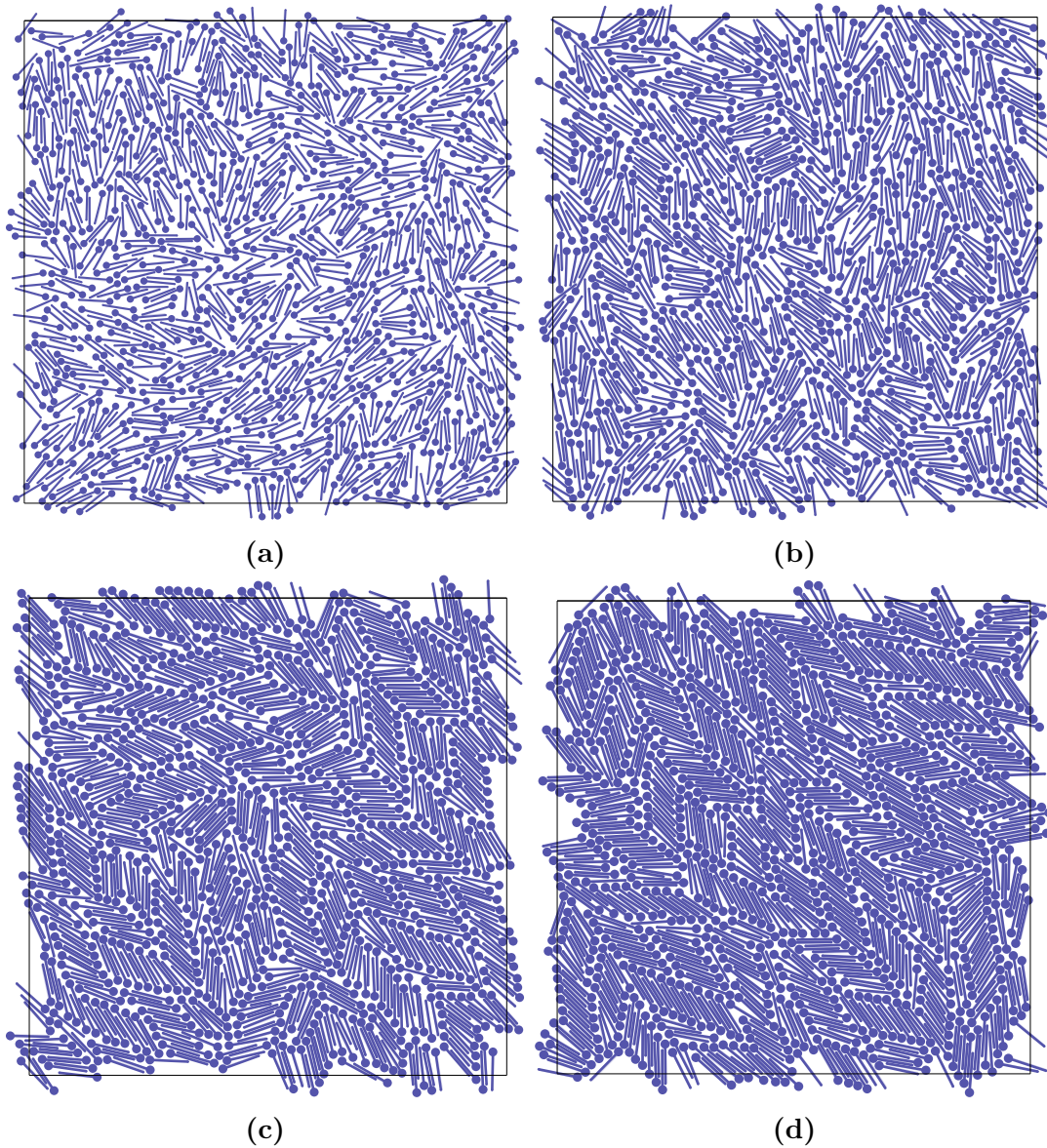
**Figura 3.4.** Parámetro de orden nemático para el sistema  $D^*3.5$ . Se observa que el sistema nunca tiene un valor estable de  $S$  y sólo hasta  $P^* \geq 0.3$  se empieza a estabilizar.

Este polinomio nos da un ajuste muy bueno a la ecuación de estado como podemos ver en la fig 3.6. Este ajuste nos permite analizar numéricamente a la ecuación de estado y concluir usando el criterio de la segunda y tercera derivada de una función, que existe un cambio de concavidad en la ecuación de estado en el punto  $p^* = 0.398$  el cual se acerca al punto de discontinuidad que aparece en el parámetro de orden nemático  $S$  alrededor de  $p^* = 0.40$  en la fig. 3.7. Si bien este ajuste continuo a la ecuación de estado no nos va a mostrar una posible discontinuidad en la ecuación de estado o en el calor específico  $C_p$ , pues éste está relacionado con la primera derivada de la ecuación de estado (ec. 3.2), sí nos muestra que en la región alrededor de  $p^* = 0.40$  el sistema está teniendo un comportamiento especial que hay que investigar un poco más a detalle como se hace analizando el parámetro de orden nemático y las funciones de correlación orientacionales.

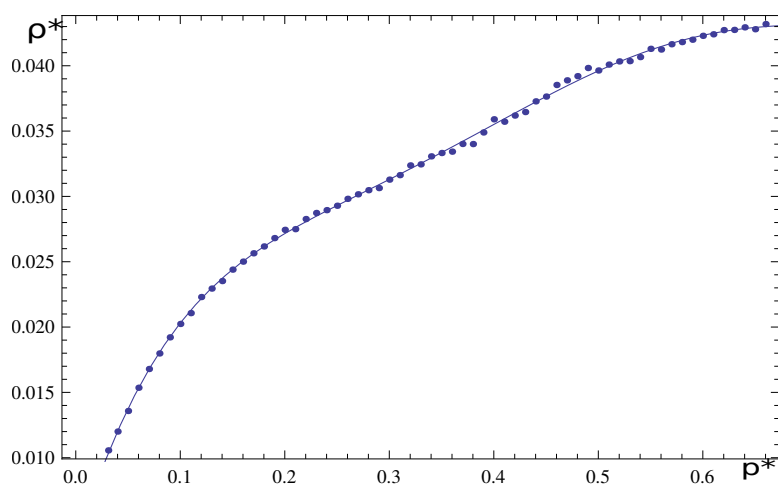
Al analizar las funciones de correlación  $g_2(r)$  y  $g_4(r)$  para este sistema, notamos que para esta región, el sistema pasa de una  $g_4$  pequeña, a un estado con  $g_4$  mucho mayor y presenciamos la disminución continua en los valores límite de  $g_2$  junto con una ondulación en la forma de la función. Esta situación es debida a la formación de cúmulos que empiezan a agruparse perpendicularmente unos respecto a otros (fig. 3.9). Un método para analizar el orden de la transición es observar el comportamiento del calor específico a presión constante:  $C_p$ . Este valor está definido como  $C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$  y en nuestro modelo  $C_v = 1$  y es atermal, por tanto:

$$C_p = 1 + \frac{p^2}{\rho^2} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_T \quad (3.2)$$

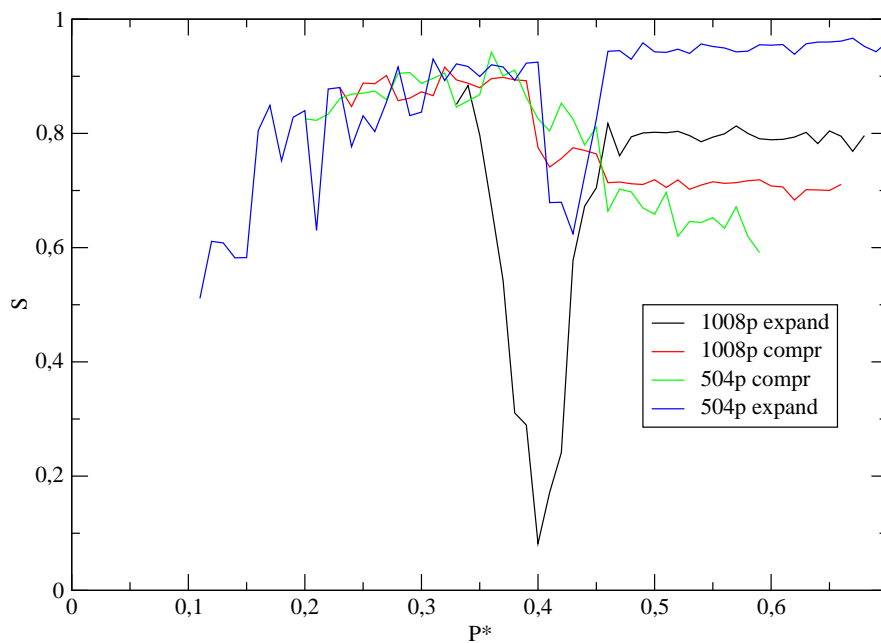
Otra forma de calcular el valor de  $C_p$  es utilizar las fluctuaciones en el área de la caja de simulación para calcular el calor específico  $C_p \propto \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$ . Estos datos se muestran en la fig. 3.10.



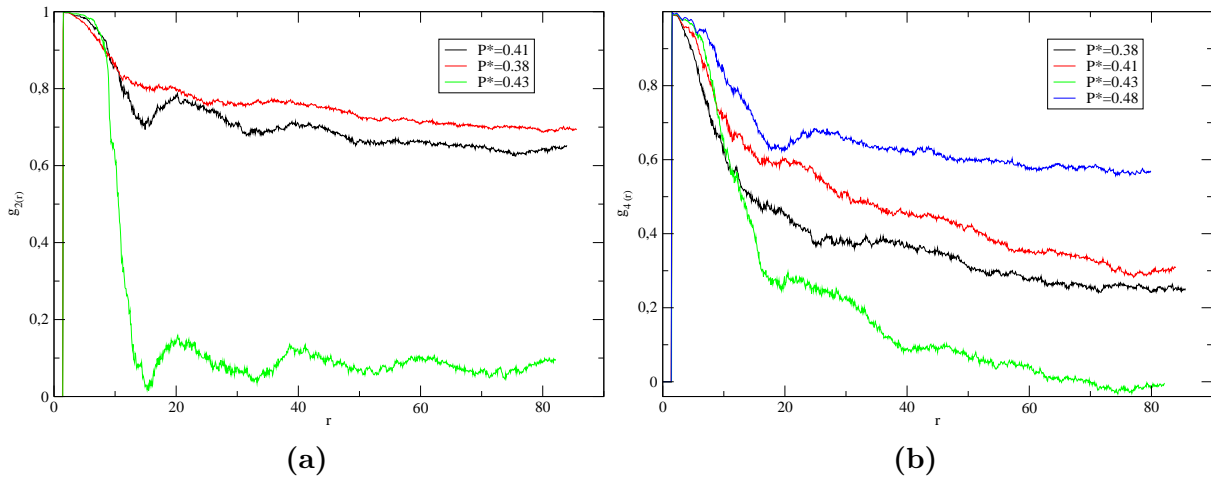
**Figura 3.5.** Imágenes del sistema  $D^*3.5$  con 1008 partículas. a)  $P^* = 0.13$ . Se observa la fase isotrópica. b)  $P^* = 0.22$ . Se observa un ligero alineamiento sin ser general en el sistema c)  $P^* = 0.43$  Se empiezan a formar cúmulos de moléculas alineadas pero en direcciones aleatorias. d)  $P^* = 0.70$ . El sistema está en un estado sólido con cúmulos bien definidos apuntando en direcciones aleatorias.



**Figura 3.6.** Ajuste numérico a la ecuación de estado de  $D^* = 2.0$ .



**Figura 3.7.** Parámetro de orden nemático de  $D^*2.0$ . Se observa en la gráfica la discontinuidad del parámetro de orden en  $P^* = 0.40$ . Así mismo, es evidente la dependencia de su valor con el tamaño del sistema.



**Figura 3.8.** Funciones de correlación orientacional para  $D^*2.0$ . a)  $g_2(r)$ . Se observa una disminución continua en los valores límite de la función al aumentar la presión. b)  $g_4(r)$ . Se observa un descenso del valor límite de la función ( $P^* = 0.43$ ) seguido de un aumento considerable de los valores límite al pasar de la presión de 0.48.

Los resultados que arrojan las gráficas de  $C_p$ , muestran que si hay una inestabilidad en la derivada de  $C_p$  esta es muy pequeña para hablar de transiciones de primer o segundo orden.

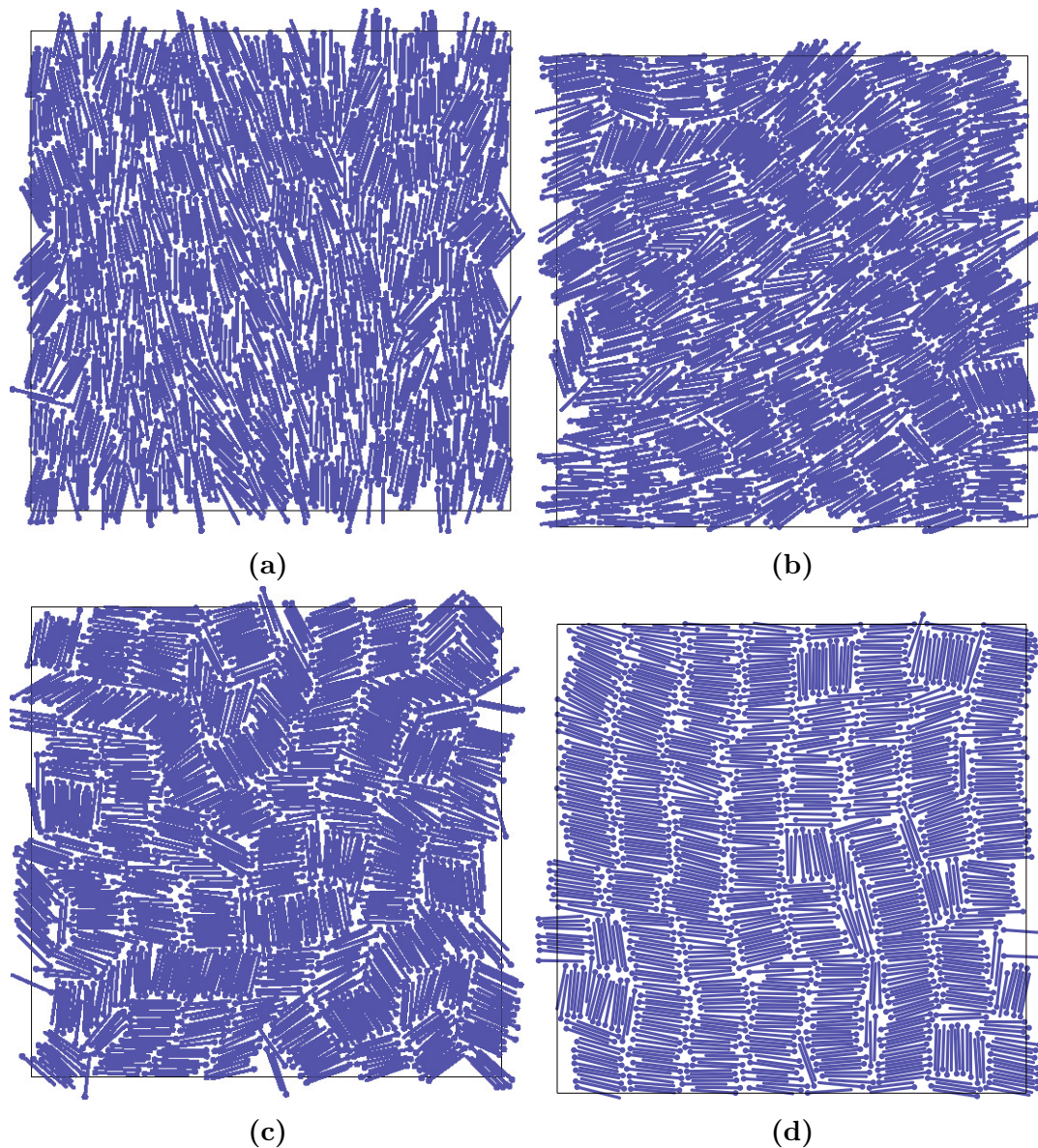
## 3.2. Fase nemática

La fig. 3.12 muestra el valor del parámetro de orden  $S$  al variar la presión del sistema en las simulaciones efectuadas. Se consideró que el sistema llega a una fase nemática si el parámetro de orden  $S$  alcanza o supera el valor de 0.8 sin que aparezcan correlaciones posicionales en las moléculas[20]. Los únicos valores de  $D^*$  que no alcanzaron ese valor fueron 3.0 y 3.5.

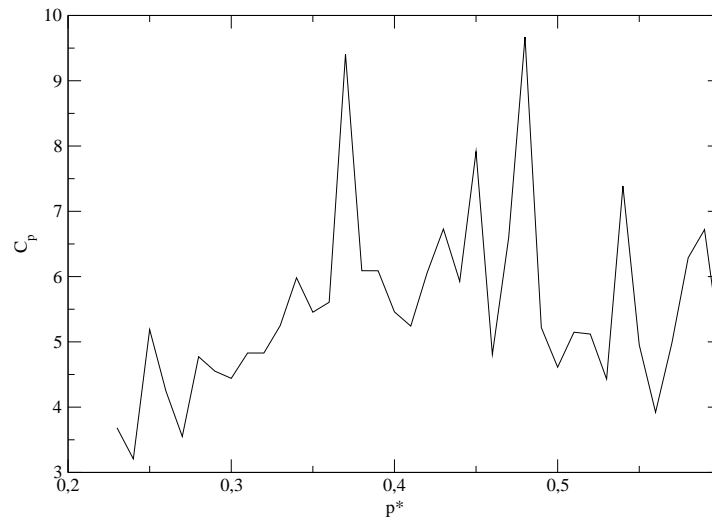
Siguiendo un análisis de la región de transición, calculamos el calor específico de los sistemas en la región mencionada. Los resultados al hacer un análisis de tamaño finito, muestran que no hay una divergencia en los valores de  $C_p$  ( fig. 3.13); esto nos sugiere que la transición es del tipo continuo pero no de orden finito, es probable que se trate de una transición tipo Kosterlitz-Thouless (KT)[4].

Para comprobar que se trate de una transición KT, analizamos las funciones de correlación  $g_2$  y  $g_4$  antes y después de la transición. Los resultados (ver fig. 3.14) muestran que  $g_2$  pasa de tener un decaimiento del tipo exponencial antes de la transición a un decaimiento que sigue una ley de potencias  $g_2 \approx r^\alpha$ , confirmando que el sistema alcanza un orden de cuasi largo alcance (QLRO) cuando está en la fase nemática (fig. 3.16).

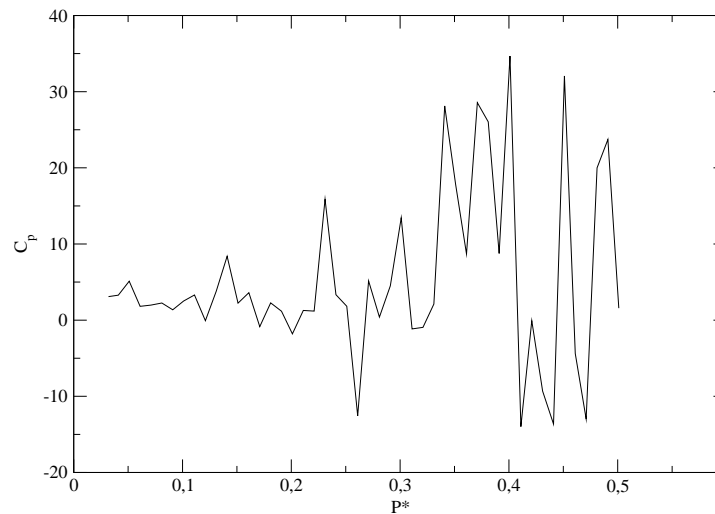
Para modelar este tipo de transición y encontrar la densidad donde ocurre el cambio, nos basamos en el trabajo de [2] y [1]. La idea principal de este método es considerar que el sistema líquido cristalino de este trabajo se puede modelar via la teoría elástica para cristales líquidos. De esta forma,



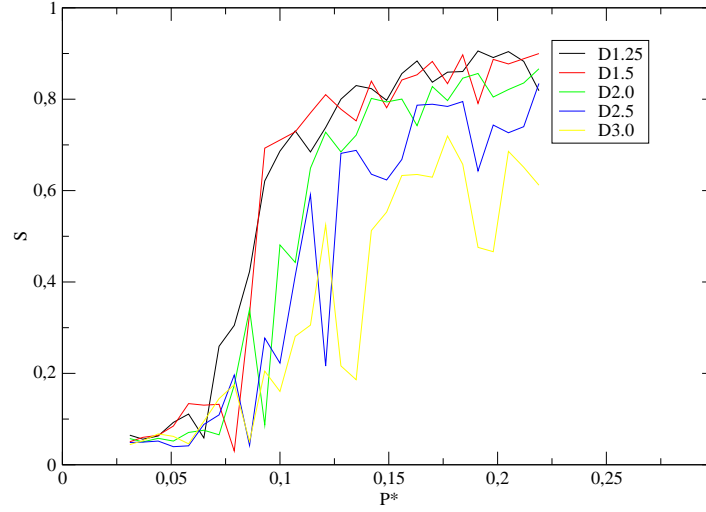
**Figura 3.9.** Imágenes del sistema  $D^*2.0$  con 1008 partículas. a)  $P^* = 0.38$ . Se observa la fase nemática. b)  $P^* = 0.41$ . Se ve un ligera formación de cúmulos. c)  $P^* = 0.43$  Se empiezan a formar cúmulos de moléculas más grandes y en direcciones perpendiculares. d)  $P^* = 0.48$ . El sistema está en un estado semejante al esméctico pero tiene cúmulos orientados perpendicularmente a las franjas mayores, provocando disminución del valor de  $g_2$  y aumento de  $g_4$ .



**Figura 3.10.** Calor específico de  $D^*2.0$  calculado usando variaciones de área. Se observa una inestabilidad alrededor de  $P^* \in [0.3 - 0.5]$  pero no se observa una gran discontinuidad en  $C_p$ .



**Figura 3.11.** Calor específico de  $D^*2.0$  calculado usando diferenciación numérica de los datos originales y no del ajuste numérico. Se observa una inestabilidad alrededor de  $P^* \in [0.3 - 0.5]$  pero no se observa una gran discontinuidad en  $C_p$ .



**Figura 3.12.** Transición isotrópico-nemática para distintos valores de  $D^*$ . Se observa como el parámetro de orden  $S$  crece durante la transición.

la energía libre del sistema toma la forma de la ecuación 1.32. Considerando esto, el parámetro de orden  $S$  y las funciones de correlación siguen un decaimiento algebraico:

$$g_l(\mathbf{r}) = c'(\mathbf{r})^{-l^2 k_B T / 2\pi K}; l = 2, 4 \quad (3.3)$$

$$S = cN^{-k_B T / 2\pi K} \quad (3.4)$$

De esta manera, la transición KT ocurre cuando la constante de Frank ( $K$ ) alcanza su valor crítico:

$$\frac{\pi K_c}{8k_B T} = 1 \quad (3.5)$$

Definamos ahora la constante elástica  $\mathcal{K} = \pi K / 8k_B T$ . Respecto a la ecuación 3.5, la fase nemática será inestable cuando  $\mathcal{K} < 1$ . Para encontrar el valor en el que ocurre esto realizamos el siguiente procedimiento:

1. Definimos  $b = k_B T / 2\pi K$ , de esta manera reescribimos las ecuaciones 3.3 y 3.4 como:

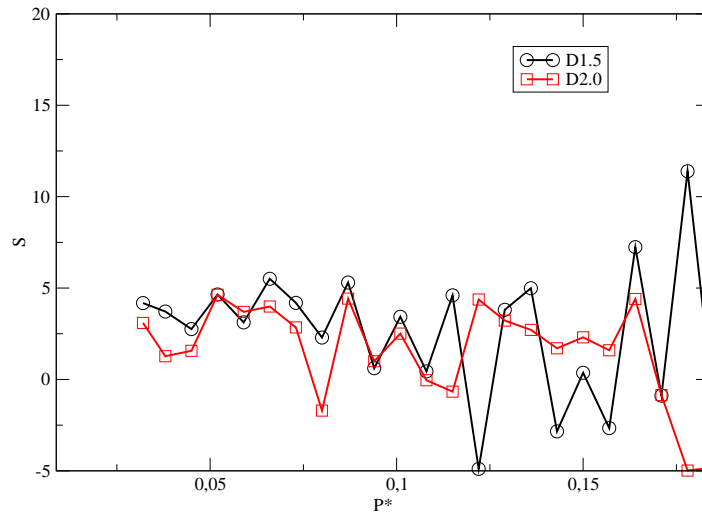
$$g_l = c'(\mathbf{r})^{-l^2 b} \quad (3.6)$$

$$S = cN^{-b} \quad (3.7)$$

2. Hacemos un ajuste logarítmico de la ecuación 3.7 y de esta forma podemos obtener el valor de  $b_l$  para cada densidad calculada en la simulación mediante un ajuste de rectas por mínimos cuadrados:

$$\log(g_l) = -l^2 b \log(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

$$m_l = -l^2 b \quad (3.9)$$



**Figura 3.13.** Calor específico ( $C_p$ ) para distintos valores de  $D^*$ . No se observa algún salto brusco en  $C_p$  en la región de transición.

3. Promediamos los valores de  $b$  encontrados en  $g_2$  y  $g_4$ :

$$\langle b \rangle = \frac{-m_2/4 - m_4/16}{2} \quad (3.10)$$

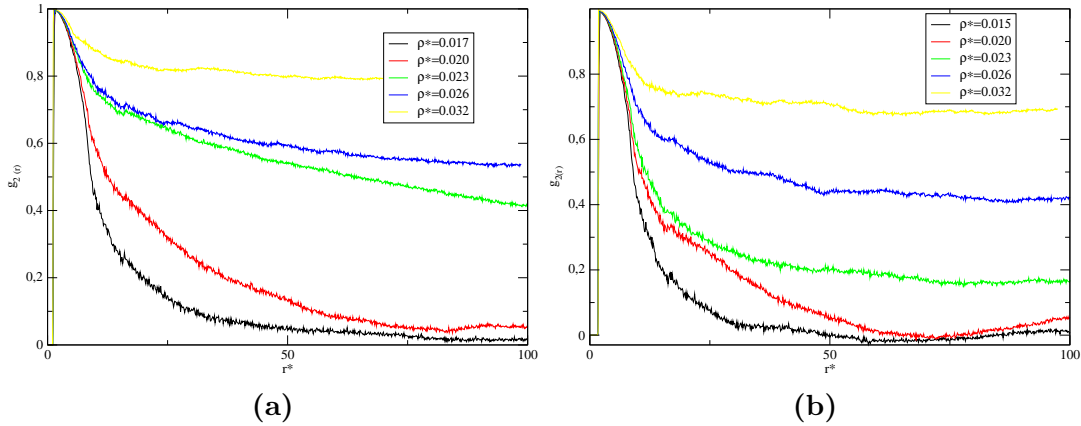
4. Usando la relación dada por Frenkel en [2]:  $\mathcal{K} = 1/16 \langle b \rangle$  ajustamos una ecuación  $\mathcal{K} = \mathcal{K}(\rho)$  y obtenemos el valor de  $\rho$  que haga  $\mathcal{K} = 1$  con lo que obtenemos la densidad de transición para cada  $D^*$  en nuestro trabajo.

En la tabla 3.1, mostramos las densidades de transición obtenidas con el método antes descrito.

**Tabla 3.1.** Densidades de transición Iso-nem para 1008 partículas

$D^*$	$\rho_{\text{nem}}^*$
1.25	0.0204
1.5	0.0201
2.0	0.0182
2.5	0.0174





**Figura 3.14.** Funciones de correlación  $g_2$  en la región de transición isotrópico-nemática. a)  $D^*1.25$  1008p. b)  $D^*2.5$  1008p.

### 3.3. Fase esméctica

Para analizar la posible existencia de una fase esméctica en los modelos estudiados, se calcularon las funciones de correlación  $g_{\perp}$  y  $g_{\parallel}$  respecto al director esméctico para encontrar en qué instante el sistema empieza a tener correlación posicional en una dirección (formación de franjas esmécticas y la aparición de crestas y valles en la función  $g_{\parallel}$ ) mientras que en la dirección perpendicular a las franjas, mantiene un estado líquido (la función  $g_{\perp}$  no muestra correlaciones de largo alcance). Se determinó la menor densidad donde ocurre eso en nuestros modelos y se concluye que esa es la densidad de transición. Los modelos que presentaron fase esméctica junto con su densidad de transición se muestran en la tabla 3.2.

Al hacer un análisis en los máximos de la función  $g_{\parallel}$ , se observa que siguen un decaimiento del tipo QLRO. Para los casos  $D^* = 1.25$  y  $D^* = 1.5$  un análisis del  $C_p$  no muestra discontinuidades. Todo esto, junto con la continuidad de la ecuación de estado para estos sistemas, nos sirve para afirmar que la transición nemática-esméctica no es de primer orden.

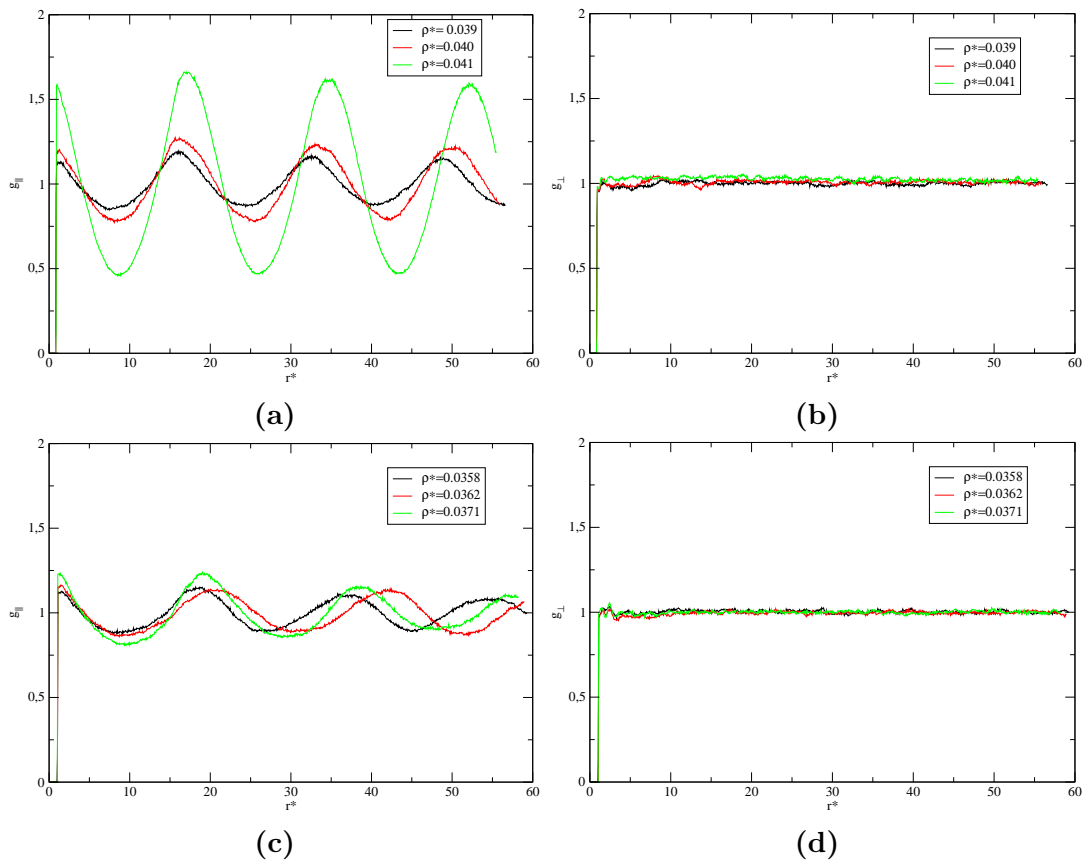
El modelo  $D^* = 2.0$  representa un caso especial de los sistemas que exhibieron fase esméctica, ya que como mencionamos al inicio de este capítulo, la fase esméctica presenta una posible transición hacia una probable fase tetrática, lo que provoca la disminución en el valor del parámetro de orden nemático (fig. 3.7) y un decremento en el valor de las funciones de correlación tanto posicional  $g_{\parallel}$  como orientacional  $g_2$  (fig. 3.15c y fig. 3.8a respectivamente).

### 3.4. Empaquetamiento de las moléculas

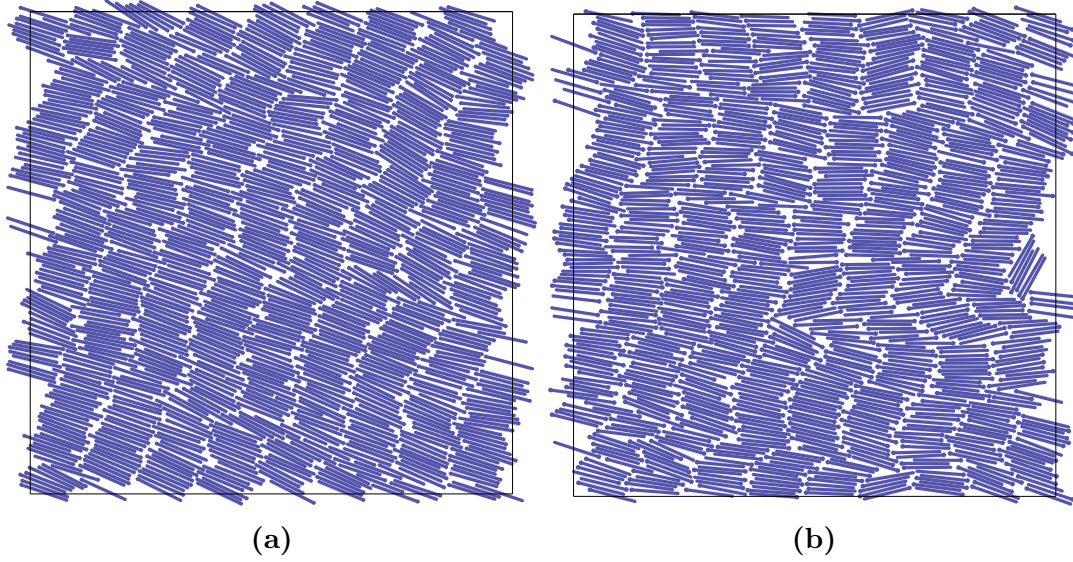
Una característica que presentan todos los modelos estudiados al aumentar la densidad, independientemente de si alcanzaron la fase esméctica o no, es que las moléculas se empiezan a agrupar de forma antiparalela en los cúmulos que van formando, esto se puede ver en las imágenes de los sistemas (figs. 3.16, 3.9 y 3.5). Para tratar de explicar esta tendencia tenemos que analizar la forma

Tabla 3.2. Densidades de transición Nem-Sm para 1008 partículas

$D^*$	$\rho_{\text{nem}}^*$
1.25	0.0403
1.5	0.0386
2.0	0.0358



**Figura 3.15.** Funciones de correlación  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ . a)  $D^* = 1.5$ . Se observa el crecimiento de la función al subir la densidad. b)  $D^* = 1.5$ . Se ve la falta de correlación posicional en las franjas esmécticas. c)  $D^* = 2.0$ . Se observa que la fase esméctica tiene mucho menor ordenamiento que en el caso  $D^* = 1.5$ . d)  $D^* = 2.0$ . Se observa la falta de orden posicional en la dirección perpendicular al director esméctico.



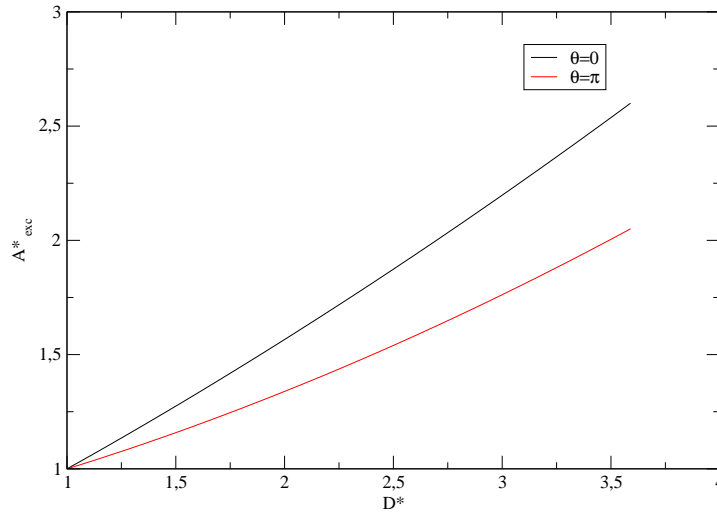
**Figura 3.16.** Imágenes de la fase esméctica en los sistemas  $D^* = 1.25$  y  $D^* = 1.5$ . a)  $D^*1.25$  1008p. b)  $D^*1.5$  1008p.

en que el sistema tenderá a ocupar el área de la caja de simulación. Hemos visto que cuando el sistema ha llegado a cierta presión y densidad, las moléculas se encontrarán muy cerca una de otras y tenderán a alinearse entre sí, al seguir aumentando la presión, las moléculas se alinean localmente casi perfectamente. A este nivel, el alineamiento puede ser paralelo, las cabezas de las moléculas apuntan a la misma dirección, o antiparalelo, con las cabezas en direcciones opuestas. El por qué el sistema se va a alguna de las configuraciones mencionadas depende de que tan eficiente es el empaquetamiento de las moléculas. Hay estudios que han tratado de obtener cuál es la orientación relativa con área excluida mínima [15], pero éstos depende fuertemente de la forma y no se pueden generalizar fácilmente. Para medir el empaquetamiento de las moléculas, utilizamos el área excluida, que es el área que no puede ocupar el centro de masa de una molécula debido a la presencia de otra y dependerá de la orientación relativa entre las moléculas. Mientras menor sea el área excluida, mejor será el empaquetamiento y más estable será el sistema en esa configuración ya que tendrá menor variación posicional. En nuestro modelo, hemos obtenido una expresión analítica para el área excluida en los casos que la orientación relativa sea paralela ( $\theta = 0$ ) y antiparalela ( $\theta = \pi$ ). A continuación mostramos las expresiones:

Para  $\theta = 0$ :

$$A_{exc} = 30(D^* + 1) + \frac{\pi}{4}(D^* + 1)^2 + 2D^{*2} \left[ \arcsen\left(\frac{B}{D^*}\right) + \left(\frac{B}{D^*}\right) \sqrt{1 - \frac{B^2}{D^{*2}}} \right] - 2D^*B - 2B \quad (3.11)$$

$$B = \sqrt{\frac{3}{4}D^{*2} - \frac{1}{2}D^* - \frac{1}{4}} \quad (3.12)$$



**Figura 3.17.** Gráfica del área excluida como función de  $D$ . Se observa como la configuración paralela tiene una mayor área que la antiparalela para una misma  $D > 1$ .

Para  $\theta = \pi$ :

$$A_{exc} = 30 + 15(D^* + 1) + \frac{\pi}{2}(D^{*2} + 1) + A_1 + A_2 \quad (3.13)$$

$$A_1 = D^{*2} \left[ \arcsen\left(\frac{B}{D^*}\right) + \left(\frac{B}{D^*}\right) \sqrt{1 - \frac{B^2}{D^{*2}}} \right] - D^*B - B \quad (3.14)$$

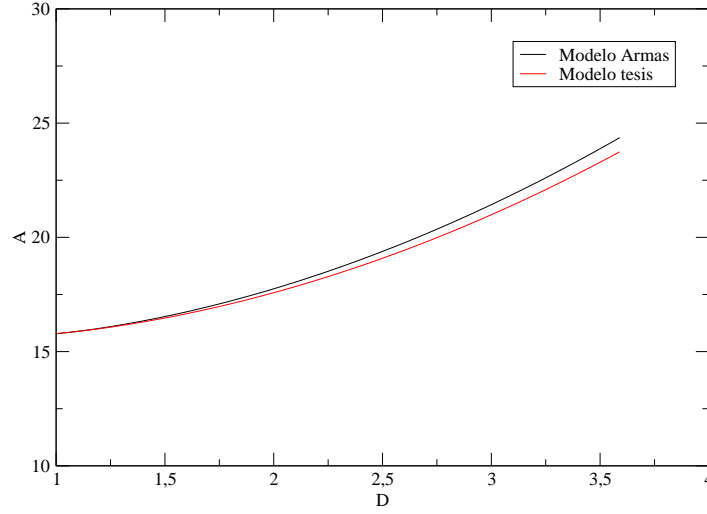
$$A_2 = R^2 \left[ \arcsen\left(\frac{B_1}{R}\right) + \left(\frac{B_1}{R}\right) \sqrt{1 - \frac{B_1^2}{R^2}} \right] - 2\sqrt{R^2 - 1} \quad (3.15)$$

$$B = \sqrt{\frac{3}{4}D^{*2} - \frac{1}{2}D^* - \frac{1}{4}} \quad (3.16)$$

$$B_1 = \sqrt{\frac{1}{4}D^{*2} + \frac{1}{2}D^* - \frac{3}{4}} \quad (3.17)$$

$$R = \frac{D^* + 1}{2} \quad (3.18)$$

Estas ecuaciones están graficadas en la fig. 3.17 donde el área excluida se normalizó con el valor del área excluida de un discorectángulo de igual altura y anchura:  $A_{exc}^* = \frac{A_{exc}}{A_0}$  con  $A_0 = 60 + \pi$ . Notamos de la fig. 3.17 que el área excluida es menor para la configuración antiparalela en cada diámetro y que su diferencia respecto a la configuración paralela aumenta más al aumentar  $D^*$ . Esto nos permite entender la razón de que en todos los diámetros analizados, la configuración antiparalela sea la dominante para altas presiones y que al aumentar  $D^*$  disminuyan drásticamente las configuraciones paralelas respecto a los diámetros  $D^*$  más pequeños.



**Figura 3.18.** Gráfica del área de la molécula como función de  $D$ . Se observa como el modelo quiral tiene una mayor área que el aquiral para una misma  $D$ .

### 3.5. Comparación con el modelo de Armas-Pérez *et al.*

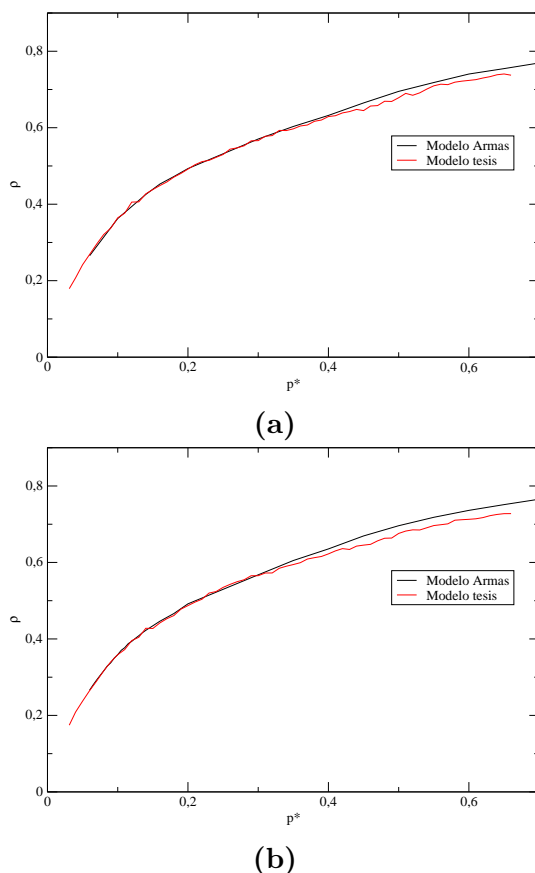
En esta parte haremos una comparación entre el modelo de este trabajo y el desarrollado por Armas-Pérez *et al.* en [1]. Si bien el modelo aquiral de esta tesis surgió como una variación del modelo quiral polar del trabajo de Armas, éstos presentan además de la quiralidad, diferencias en otras propiedades. Un ejemplo es el valor del volumen (área en 2D) de la molécula como función del diámetro  $D$  con  $L = 15$  y  $B = 1$ ; para el modelo quiral este valor viene dado por la siguiente ecuación:

$$A(D) = 15 + \frac{\pi}{8} + \frac{3}{16}\pi D^2 - \frac{D^2}{8} \left[ \arcsen\left(\frac{2}{D} - 1\right) + \left(\frac{2}{D} - 1\right) \left( \sqrt{1 - \left(\frac{2}{D} - 1\right)^2} \right) \right] \quad (3.19)$$

Mientras que para el modelo aquiral de esta tesis, el área está dada por:

$$A(D) = 15 + \frac{\pi}{8} + \frac{1}{4}\pi D^2 - \frac{D^2}{4} \left[ \arcsen\left(\frac{1}{D}\right) + \left(\frac{1}{D}\right) \left( \sqrt{1 - \left(\frac{1}{D}\right)^2} \right) \right] \quad (3.20)$$

En la fig. 3.18 podemos observar las gráficas de ambas funciones notando que el modelo quiral ocupa una mayor área al aumentar el valor del diámetro de la cabeza. Tomando en cuenta esta área de la molécula, podemos comparar de una mejor manera las ecuaciones de estado obtenidas para cada uno de los modelos analizados ya que la densidad que se utilizó ( $\rho^* = \frac{N}{L_x^* L_y^*}$ ) se modifica por  $\rho = A(D) \frac{N}{L_x^* L_y^*}$  para poder hacer una mejor comparación en los datos.

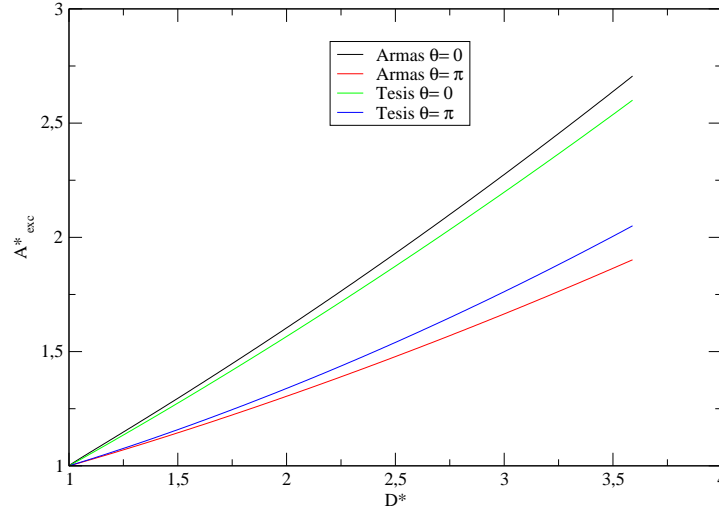


**Figura 3.19.** Imágenes de la ecuación de estado en los sistemas  $D^* = 1.25$  y  $D^* = 1.5$ . a)  $D^*1.25$  1008p. b)  $D^*1.5$  1008p.

### 3.5.1. Ecuaciones de estado

En las siguientes figuras están las ecuaciones de estado del modelo quiral de Armas y el aquiral desarrollado en este trabajo: En las figuras 3.19a y 3.19b observamos como las ecuaciones de estado son muy similares entre sí en bajas presiones y sólo al aumentar la presión se observa una diferencia en los valores de la densidad que no pueden ser explicados solamente debido a una mayor área molecular en el caso del modelo de Armas, ya que la diferencia de área (fig. 3.18) es casi imperceptible para los diámetros  $D^* = 1.25$  y  $D^* = 1.5$ . La causa para que las ecuaciones de estado se separen al aumentar la densidad tiene que ver con la forma en que las moléculas se empaquetan al reducirse el volumen de la caja de simulación, el área excluida. En la fig. 3.20 está la comparación entre el área excluida del modelo de Armas y el modelo de esta tesis. En ella se observa que  $A_{exc}^*$  es menor para el modelo de Armas en la configuración antiparalela y por tanto el sistema alcanzará una mayor densidad para presiones altas, explicando por qué la ecuación de estado del modelo aquiral permanece ligeramente debajo de la del modelo quiral al aumentar la presión.

La comparación en el caso  $D^* = 2.0$  resulta ser muy interesante como lo ha sido a lo largo de esta tesis. En la fig. 3.21 se observan las 2 ecuaciones de estado. En ella es evidente que el sistema



**Figura 3.20.** Gráfica del área excluida como función de  $D$  para los modelos quiral y aquiral. Se observa como el modelo quiral tiene una mayor área excluida que el aquiral para la configuración paralela, mientras que en la antiparalela ocurre lo contrario.

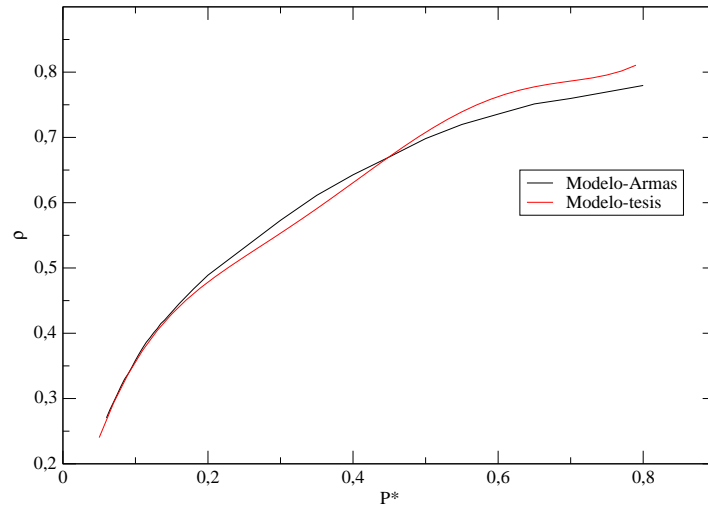
aquiral tiene un comportamiento muy distinto al quiral en la región de  $p^* = 0.2 - 0.5$ . En el sistema de Armas, la ecuación de estado tiene una misma curvatura y experimenta una sola transición Nem-Sm. En nuestro caso, hay un cambio medible en la curvatura de la ecuación de estado y como se ha analizado, el sistema tiene una transición Nem-Sm junto con una posible Sm-T. Se puede notar también que al aumentar la presión y superar la región mencionada anteriormente, las ecuaciones de estado se separan teniendo mayor densidad el modelo aquiral, lo que contrasta con los casos mencionados anteriormente donde la densidad era menor para el modelo aquiral que el quiral en esta región de presión.

### 3.5.2. Transiciones de fase

En esta parte compararemos las transiciones de fase que se dieron en ambos modelos.

#### Fase nemática

La fase nemática estuvo presente en ambos modelos para los mismos diámetros  $D^* = (1.25 - 2.5)$ . En la tabla 3.3 se muestran los valores de la densidad  $\rho$  de transición en ambos modelos. La transición Iso-nem ocurre en cada caso a menor densidad para el modelo aquiral de esta tesis que en el modelo quiral de Armas.



**Figura 3.21.** Imagen de la ecuación de estado para  $D^* = 2.0$ . Lo graficado es el ajuste numérico (eq. 3.1). Se observa un comportamiento distinto de las ecuaciones de estado para la región  $p^* = 0.2 - 0.8$ .

**Tabla 3.3.** Densidades de transición Iso-nem para ambos modelos

$D^*$	$\rho_{nem}$ Modelo Armas	$\rho_{nem}$ Modelo tesis
1.25	0.3589	0.3278
1.5	0.3671	0.3310
2.0	0.3816	0.3199



**Tabla 3.4.** Densidades de transición Nem-Sm para ambos modelos

$D^*$	$\rho_{\text{nem}}$ Modelo Armas	$\rho_{\text{nem}}$ Modelo tesis
1.25	0.6347	0.6476
1.5	0.6349	0.6357
2.0	0.6088	0.6293

### Fase esméctica

Al igual que la fase nemática, en ambos modelos la fase estuvo presente en los mismos diámetros  $D^* = (1.25-2.0)$ . Los datos de la tabla 3.4 muestran que en el caso de la fase esméctica, la transición ocurre en la misma región de densidad de cada modelo.

# Capítulo 4

## Conclusiones.

- El modelo desarrollado en este trabajo presenta fase nemática con los diámetros  $D^* = 1.25, 1.5, 2.0, 2.5$  que al compararlos con los obtenidos en el trabajo de Armas *et al.*[1] coinciden en todos los diámetros que presentaron esa transición, esto muestra que en estos modelos, los sistemas con diámetros de cabeza menores a 2.5, pueden tener la transición isotrópico-nemática aún si la cabeza es desplazada a lo largo de una línea perpendicular al eje principal de la molécula.
- La fase esméctica está presente en los sistemas  $D^* = 1.25, 1.5, 2.0$  que coinciden totalmente con los obtenidos por [1]. La diferencia radica en que en el modelo de ellos, el esméctico formado es del tipo *C*, en cambio, para el nuestro se trata de un esméctico tipo *A*. Esto muestra que si bien la posición de la cabeza respecto al eje principal de la molécula permite variación sin que desaparezca la fase esméctica, esta posición sí afecta qué tipo de esméctico se forma en el modelo. Obtuvimos de esta manera un sistema no quiral y polar que tiene una transición nemático-esméctica cuando las investigaciones anteriores parecían mostrar que sólo los sistemas quirales en 2 dimensiones tenían esa transición.
- A diferencia del modelo  $D^* = 2.0$  de [1], en nuestro modelo, este sistema tiene una posible fase tetrática, de la que se ha tratado de dilucidar el valor de la transición. Un estudio más refinado en esta región de transición definirá mejor la causa de esta transición.



# Bibliografía

- [1] Julio C. Armas-Pérez and Jacqueline Quintana-H. Numerical evidence for nematic and smectic behavior of two-dimensional hard models. *Phys. Rev. E*, 83:051709, May 2011.
- [2] Martin A. Bates and Daan Frenkel. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 112(22):10034–10041, 2000.
- [3] K Binder. Phase transitions in reduced geometry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43(1):33–59, 1992.
- [4] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [5] Pierre Gilles de Gennes. *The Physics of Liquid Crystals*. Monographs in Physics. Oxford University Press, 1974.
- [6] Aleksandar Donev, Joshua Burton, Frank H. Stillinger, and Salvatore Torquato. Tetratic order in the phase behavior of a hard-rectangle system. *Phys. Rev. B*, 73:054109, Feb 2006.
- [7] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: for Algorithms to Applications*. Academic Press, 1996.
- [8] Henrik Jeldtoft Jensen. The kosterlitz-thouless transition. Department of Mathematics Imperial College.
- [9] L. P. Kadanoff. More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories. *Journal of Statistical Physics*, 137:777–797, December 2009.
- [10] Leo P Kadanoff. Phases of matter and phase transitions; from mean field theory to critical phenomena. *J. Phys.: Cond. Matt*, 12:1496, 2009.
- [11] Robert J. Low. Measuring order and biaxiality. *Eur. J. Phys.*, 23:111–117, 2002.
- [12] David R. Nelson and Robert A. Pelcovits. Momentum-shell recursion relations, anisotropic spins, and liquid crystals in  $2 + \epsilon$  dimensions. *Phys. Rev. B*, 16:2191–2199, Sep 1977.

- 
- [13] Jorge Peón, Jimena Saucedo-Zugazagoitia, Fabian Pucheta-Mendez, Raúl A. Perusquía, Godhard Sutmann, and Jacqueline Quintana-H. Two-dimensional chiral model for liquid crystals, bent hard needles: A monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 125(10):–, 2006.
- [14] E. B. Priestley, Peter J. Wojtowicz, and Ping Sheng, editors. *Introduction to liquid crystals*. Plenum Press, 2 edition, 1979.
- [15] Riccardo Rosso. Excluded area computations for non-convex molecules. *Molecular Physics*, 106(21-23):2487–2506, 2008.
- [16] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1452–1455, Sep 1986.
- [17] Derek A. Tripllett and Kristen A. Fichthorn. Monte carlo simulation of two-dimensional hard rectangles: Confinement effects. *Phys. Rev. E*, 77:011707, Jan 2008.
- [18] Szabolcs Varga, Péter Gurin, Julio C. Armas-Pérez, and Jacqueline Quintana-H. Nematic and smectic ordering in a system of two-dimensional hard zigzag particles. *The Journal of Chemical Physics*, 131(18):–, 2009.
- [19] C. N. Yang and T. D. Lee. Statistical theory of equations of state and phase transitions. i. theory of condensation. *Phys. Rev.*, 87:404–409, Aug 1952.
- [20] Kang Sub Yim, Gerald G. Fuller, Achim Datko, and Claus D. Eisenbach. Isotropic-nematic phase transitions of lyotropic, two-dimensional liquid crystalline polymer solutions. *Macromolecules*, 34(20):6972–6977, 2001.