UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias (Física)

“ Transiciones estructurales en sistemas autoensamblados conformados por cristales líquidos ”

TESIS
Que para obtener el grado
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
Mtro. Noé de Jesús Atzin Cañas
Matrícula: 2112800078
Orcid: 0000-0001-7249-2073
noe.atzin@gmail.com

DIRECTOR DE TESIS:
DR. Orlando Guzmán López

JURADO:
Presidente:
Dr. Alejandro Gil-Villegas Montiel
Secretario:
Dr. Orlando Guzmán López
Vocal:
Dr. Jorge Garza Olguín
Vocal:
Dra.Jaqueline Quintana Hinojosa
Vocal:
Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes

Iztapalapa, Ciudad de México a 12 de diciembre del 2018

II

Índice general

Índice de figuras — Página vii

Índice de tablas — Página xvii

Resumen — Página xix

Agradeciemientos — Página xxi

1 Introducción — Página 1

1.1 Cristales líquidos. 4
1.2 Fases nemática y esméctica. 7
1.3 Fibras de cristal líquido. 10
1.4 Autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un nemático. 13

2 Objetivos — Página 19

2.1 Objetivo general 19
2.2 Objetivos particulares 19

3 Metodología — Página 21

3.1 Parámetros de orden para cristales líquidos. 23
3.2 Energía libre en términos del director ($\hat{n}$) para una fibra de cristal líquido. 30
3.2.1 Densidad de energía libre elástica. 32
3.2.2 Densidad de energía libre de compresión de capas. 34
3.2.3 Densidad de energía libre electrostática. 35
3.2.4 Densidad de energía libre de la tensión superficial. 37

3.2.5 Densidad de energía libre de la divergencia de polarización. 37
3.3 Energía libre en términos del parámetro de orden tensorial (**Q**) para una gota nemática. 38
3.3.1 Densidad de energía libre de Landau-de Gennes. 40
3.3.2 Densidad de energía elástica. 46
3.3.3 Densidad de energía interfacial. 49
3.4 Minimización de la energía libre mediante un método Monte Carlo de recocido simulado. 50
3.4.1 Método Monte Carlo de Metropolis para sistemas mesoscópicos. 51
3.4.2 Recocido simulado. 54

4 TRANSICIONES ESTRUCTURALES EN FIBRAS DE CRISTAL LÍQUIDO PÁGINA 57
4.1 Modelo de la fibra con ángulos de orientación constantes. 58
4.2 Modelo de una fibra con un ángulo de orientación variable. 64
4.3 Transiciones estructurales en el modelo de un ángulo variable. 67
4.3.1 Energía libre para diferentes valores de θ_{plano}. 67
4.3.2 Energía libre para diferentes valores del radio de la fibra (R_{ext}). 69
4.4 Implementación del método Monte Carlo. 71
4.5 Configuraciones de equilibrio calculadas con simulación numérica. 73
4.5.1 Transición estructural en función del parámetro θ_{plano}. 74
4.5.2 Transición estructural en función del radio exterior R_{ext}. 78
4.6 Radio de equilibrio en el modelo de un ángulo variable. 82
4.7 Modelo de una fibra con dos ángulos de orientación variables. 85
4.7.1 Aproximación analítica a la transición estructural en el modelo de dos ángulos variables. 89
4.7.2 Implementación Monte Carlo. 92
4.7.3 Transición estructural como función del parámetro θ_{plano} en el modelo de dos ángulos variables. 94
4.7.4 Radio de equilibrio en fibras de cristal líquido. 96
4.7.5 Diagrama de la transición estructural. 98

5 AUTOENSAMBLAJE DE MICROCASCARONES DE NANOPARTÍCULAS INMERSAS EN UN CRISTAL LÍQUIDO — PÁGINA 101

5.1 Modelo termodinámico de una gota de nemático rodeada por un cascarón de nanopartículas. 103
5.1.1 Densidad de energía libre de las nanopartículas 103
5.1.2 Densidad de energía libre elástica 104
5.1.3 Densidad de energía libre de Landau-de Gennes 104
5.2 Variables adimensionales del modelo. 105
5.3 Simulación Monte Carlo del sistema. 107
5.4 Aproximación analítica para el campo del parámetro de orden y la energía libre. 111
5.5 Transición de primer orden en la formación de microcascarones. 115
5.6 EL papel del término elástico en la barrera de activación de la transición. 119

6 CONCLUSIONES — PÁGINA 121

A ARTÍCULO PUBLICADO — PÁGINA 125

B PROGRAMA PARA SIMULAR UNA FIBRA DE CRISTAL LÍQUIDO — PÁGINA 133

C PROGRAMA PARA SIMULAR UNA GOTA NEMÁTICA CONFINADA POR UN MICROCASCARÓN — PÁGINA 139

BIBLIOGRAFÍA — PÁGINA 151

Índice de figuras

1.1 En (a) mostramos el experimento hecho por Jakli *et al.* [12] demostrandon la formación de fibras de cristal líquido por moléculas de núcleo doblado. En la (b) mostramos la configuración interna de la fibra que predicen Pérez Ortiz *et al.* [2]. En sus cálculos encuentran que la inclinación $\theta(r)$ de las moléculas con respecto al eje radial de la fibra debe ser homogénea, excepto en una pequeña región cercana a la superficie. 2

1.2 Se muestra el proceso de autoensamblaje de nanopartículas fluorescentes inmersas en un cristal líquido nemático observado por el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced [15]. Comenzando por una mezcla isótropa de mesógenos y nanopartículas (a), se enfría el sistema y se observa que, al transcurrir el tiempo, se forman regiones luminosas donde se concentran las nanopartículas (b). Conforme sigue avanzando el tiempo, estas regiones toman una forma esférica (c) y (d). Finalmente, para una temperatura crítica estas regiones esféricas forman un microcascarón (e). Imagen tomada del trabajo de Amaral *et al.* [15]. 3

1.3 Hegmann *et al.* [20] muestran moléculas con geometría anisotrópica, también llamadas mesógenos, que forman mesofases. Las moléculas representadas en la figura a) son moléculas no anfifílicas: de arriba a abajo se ilustran una molécula calamítica o con forma de aguja, una molécula de núcleo doblado y una molécula discótica. En (b) se representan a las moléculas anfifílicas y en (c) se muestran a las moléculas anfotrópicas. 5

1.4 Representamos a una partícula calamítica (a) y una molécula de núcleo doblado (b). En ambas partículas estamos considerando que al no poder diferenciar entre la parte superior e inferior de la partícula, estas se pueden orientar hacía un eje común, pero no tendrán una dirección preferencial, sino que presentarán simetría de reflexión en planos perpendiculares a dicho eje común. 6

1.5 Los estados de agregación llamados mesofases (b-e) tienen orden orientacional y un grado variable de orden posicional, como se detalla en la tabla 1.1. En (a) mostramos el líquido más desordenado, el líquido isótropo. El líquido nemático (b), que solo presenta orden orientacional. En (c) se muestra la fase esméctica que, además de presentar orden orientacional, también tiene orden posicional en una dimensión ya que sus moléculas se arreglan por capas. La fase columnar mostrada en (d) está conformada por moléculas discóticas, tiene orden orientacional y posicional en dos dimensiones. Finalmente, en (e) presentamos un sólido cristalino, que tiene orden orientacional y posicional en las tres dimensiones. 7

1.6 Mostramos tres fases para un sistema de mesógenos calamíticos: a) isótropa, b) nemática y c) esméctica. El orden molecular se incrementa desde a) hacia c). Al vector unitario que es paralelo a la dirección en la que están orientadas mayoritariamente los mesógenos se le llama director $\hat{n}$. Debido a que en la fase isotrópica no hay orientación, en esta fase no está definido el director. 9

1.7 Nos limitaremos a describir dos tipos fases esmécticas y vamos a diferenciarlas de la siguiente manera. Con respecto a la normal de las capas, $\hat{k}$, si el director es (a) paralelo a $\hat{k}$ la fase es un esméctico A; (b) si el director no es paralelo a $\hat{k}$, la fase es un esméctico C. 9

1.8 Se muestra el fenómeno de la inestabilidad de Plateau-Rayleigh. La imagen muestra cómo se fragmenta un filamento del líquido y se forman gotas. Esta foto fue tomada del trabajo de Rutland y Jameson [30]. 10

1.9 En la figura se muestra el experimento realizado por Mahaja *et al.* [33], donde formaron un puente de cristal líquido para forman un filamento. Compararon la longitud L de tal filamento al cambiar de fase nemática a esméctica y observan que en esta última fase los filamentos son de mayor longitud y mayores que el diámetro d de la fibra. 11

1.10 En la figura tenemos el experimento hecho por Jákli *et al.* [12] en donde depositan una gota de cristal líquido entre dos portaobjetos y a una velocidad de 0.1 milímetro por segundo observan la longitud y el diámetro que estas fibras forman. 12

1.11 Se muestra la imagen obtenida mediante FFTEM por Cheng *et al.* [34]. Usando esta metodología de microscopía electrónica de transmisión usando una muestra congelada, se observa que la estructura interna de la fibra es en forma de espiral con un defecto topológico en el centro de esta. 13

1.12 El experimento que realizaron Marx *et al.* [36] se muestra como se autoensamblan NP en presencia de moléculas de núcleo doblado: (a) muestra los mesógenos de núcleo doblado, (b) la nanopartícula que utilizaron, (c) ilustra la interacción entre NP y mesógenos, mientras (d) muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución que evidencia el autoensamblaje de las NP en un arreglo regular. 14

1.13 Rodarte *et al.* [8] realizó experimentos en el grupo de las investigadoras S. Gosh y L. Hirst en UC Merced. En estos experimentos utilizaron puntos cuánticos de CdSe/ZnS en una mezcla de 40% de mesógenos del compuesto 4-Cyano-4'-pentilbifenilo (5CB) y un 60% de mesógenos del compuesto de carbonato de colesteril-oleil (COC). En la imagen (a) se observa que las nanopartículas están separadas por un paso, calientan la mezcla hasta 43^oC para que los mesógenos formen una fase isótropa haciendo que las nanopartículas se dispersen homogéneamente, como se observa en la imagen (b). Finalmente, en la imagen (c) enfrían esta mezcla y obtienen la estructura que presentaban al principio. . 15

1.14 En estas imágenes se observa, de izquierda a derecha, el autoensamblaje de las nanopartículas a distintas temperaturas. Comenzando a una temperatura en la que el cristal líquido está en fase isótropa (40^oC) y finalizando en una fase nemática (34.1^oC). En la parte superior tenemos imágenes de microscopía de fluorescencia y en la parte inferior imágenes de microscopía de luz polarizada. 16

1.15 El grupo de S. Gosh y L. Hirst estudió el autoensamblaje de nanopartículas inmersas en una fase nemática [11, 3, 15]. En la primera etapa (a), las nanopartículas están dispersadas homeotrópicamente en la fase isótropa del 5CB. En la segunda etapa (b), los mesógenos del 5CB se encuentran por debajo de la temperatura de transición al nemático y se puede observar que las nanopartículas están segregadas en regiones donde el 5CB se encuentra aún en la fase isótropa. Finalmente, en la etapa tres (c) los dominios que formaron las nanopartículas tienen una fase nemática en su interior y las nanopartículas han formado un microcascarón. 17

1.16 La estructura interna de los microcascarones, tal como la conjetura Rodarte *et al.* [3]. En esta imagen las nanopartículas están representadas por círculos amarillos que tienen en la superficie adheridos mesógenos calamíticos blancos. Las partículas calamíticas azules representan a las moléculas del 5CB y están ordenadas de esa forma porque se encuentran en la fase nemática. 18

3.1 El vector de orientación de las moléculas con geometría anisotrópica está orientado a lo largo del eje mayor de la molécula. Al ángulo que se forma entre el director y el vector de orientación de la molécula ($\hat{x}_l$) es θ_l 22

3.2 En a) tenemos la función de distribución angular en fase isotrópica, debido a que las moléculas tienen la misma probabilidad de estar orientadas en cualquier dirección, la función de distribución es uniforme. En b) se ejemplifica la fase nemática [22], donde las moléculas están orientadas mayormente en una dirección (y también en la dirección diametralmente opuesta). 23

3.3 Mkaddem y Gartland estudiaron las estructura de los defectos topológicos de esferas nemáticas. En su trabajo [39] calculan los eigenvalores de las tres componentes de los ejes principales. En la gráfica se observan los valores como función de la coordenada radial y se observa que son valores continuos desde el centro de la esfera hasta la superficie. 29

3.4 En la figura (a) describimos el sistema de coordenadas cilíndricas que utilizamos. En (b) mostramos un corte transversal de la fibra para evidenciar la simetría en el eje azimutal. En (c) usando el sistema de coordenadas (R,ϕ,z) para describir la orientación de los mesógenos en la fibra. 31

3.5 Los tres modos elásticos que vamos a considerar son: a) *splay* es cuando las líneas de campo del director se ensanchan; b) *twist* corresponde a la rotación de las lineas de campo del director entre planos paralelos; c) *blend*, corresponde a una curvatura del director al seguir una línea de campo. 33

3.6 Modelamos al mesógeno por el paralelepípedo que lo contienen. En este esquema se muestran a los ejes mediano (L_1), corto (L_2) y largo (L_3) del mesógeno como los lados del paralelepípedo. 34

3.7 Diagrama de las dos secciones en que hemos dividido el experimento. En a) tenemos una región de NPs distribuidas homogéneamente mezcladas con mesógenos en fase isótropa rodeada por una fase nemática. Al descender la temperatura (b), tenemos un microcascarón de NPs y mesógenos confinando una gota nemática en el centro de ella. 39

3.8 Graficamos la densidad de energía libre de Landau-de Gennes $f_{\mathrm{LdG}}(T)$ para cuatro temperaturas distintas. Comenzando por el valor más alto de la temperatura (línea de puntos rojos), se aprecia que solo existe un mínimo en el origen. A una temperatura igual a la del límite de metaestabilidad del nemático $T = T^{**}$ (línea a trazos cortos verdes), que es el límite de metaestabilidad del nemático, se observa un punto de inflexión en $S > 0$. Para la temperatura de transición $T = T_c$ (línea a trazos largos azules), tenemos que existen dos mínimos con la misma energía. Finalmente para temperaturas por debajo del límite de metaestabilidad de la fase isótropa $T < T^*$ (línea negra), solo existe el mínimo en la fase nemática. 42

3.9 Para explicar el proceso iterativo realizado en la simulación Monte Carlo mostramos una malla simplificada del tipo usado para la simulación de una gota de CL. Los nodos rojos son los que se encuentran en la superficie de la gota, los nodos azules son los que se encuentran en el interior de esta. La malla generada tiene una una configuración rectangular regular en el interior de la gota y los nodos en la superficie se ajustan para que cada fila y columna tenga un nodo en la superficie. 52

3.10 Mostramos la energía libre de una fibra de cristal líquido para los últimos 30 millones de pasos Monte Carlo, donde hemos hecho un recocido cada 10 millones Los tres valores centrales alrededor de los cuales fluctúa F corresponden a tres distintas etapas del recocido con valores sucesivamente crecientes de β. Finalizamos la simulación cuando el error relativo en la energía libre del sistema es menor al 0.01 %. . 55

4.1 Bailey *et al.* [1] Utilizan esta representación de una fibra de cristal líquido para proponer su modelo de energía libre en el año 2007. Representan a la fibra como anillos concéntricos y en el centro de la fibra hay un defecto topológico. El espesor de la capa es el parámetro d, L es el eje mayor del mesógeno, d_2 es el eje mediano y d_1 es el eje menor. 58

4.2 Bailey *et al.* [1] proponen un modelo de energía libre para modelar una fibra de cristal líquido de mesógenos con núcleo doblado (Ec. 4.4). Suponen una inclinación homogénea de las moléculas en el interior de la fibra, encuentran el radio de equilibrio como función del valor de la polarización espontánea. Este cálculo es numérico y lo realizan en tres caso distintos de la energía debida a la divergencia de la polarización (Ec. 4.11): el primer caso es la línea de cruces que es cuando consideraron $c' = 0$; la línea de cuadrados es para $c'' = 0$; la línea de círculos sólidos es cuando incluyen ambos parámetros. 63

4.3 Pérez-Ortiz *et al.* usaron un método variacional para obtener la ecuación de Euler-Lagrange. Resolviendo las ecuaciones para las configuraciones de equilibrio, encontraron las configuraciones que se muestran en (a). Esta estructura es un valor constante en toda la fibra y solo cerca de la superficie, se curva para formar una capa límite. Al valor constante en el interior de la fibra lo denominamos como θ_{bulto}. Al minimizar la energía de estas configuraciones, en función del radio de la fibra, encuentran que, para los valores reportados en la tabla 4.1, el radio estable de la fibra es de 3.08 μm, tal como se observa en (b). 64

4.4 Graficamos los valores de la energía adimensional para distintos valores de θ_{plano} manteniendo el radio exterior fijo en una micra ($R_{\text{Ext}} = 1.0\mu$m). En el caso de $\theta_{\text{plano}} = 0^{\text{o}}$, línea sólida negra, existe un solo mínimo y es para la configuración $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. Aumentando el valor del parámetro θ_{plano} a $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$, línea azul a trazos, notamos que la configuración de $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ es menos energética que los mínimos en $\theta_{\text{bulto}} \neq 0$. Para un valor de $\theta_{\text{plano}} = 41.6^{\text{o}}$, línea gris a punto y trazo, el mínimo en $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} > 0$ tienen la misma energía. Finalmente, para $\theta_{\text{plano}} = 45^{\text{o}}$, el mínimo con menos energía es para $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$. 68

4.5 Graficamos la energía libre adimensional de la fibra como función de θ_{bulto} a distintos radios con $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$. Comenzamos por el radio exterior de 200 nm, línea sólida azul, la configuración con menos energía libre ocurre cuando $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$. La línea gris de punto y trazo es la energía libre de una fibra con radio exterior de 789 nm, para este caso, las configuraciones con $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$ tienen la misma energía. El último caso mostrado (línea roja) es cuando el radio exterior es de 900 nm, para el cual la configuración con menos energía libre ocurre para $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. 70

4.6 Mostramos como están distribuidos los nodos en la malla a lo largo del eje radial de la fibra. La malla inicia a media longitud de coherencia o sea, a 5 nm. Como se observa, la distribución de los nodos no es homogénea, la mitad de ellos están distribuidos en las 15 longitudes de coherencia cercanas a la superficie y el resto está distribuido en el espacio restante. 72

4.7 Mostramos energía libre para el sistema con $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$. Iniciamos el sistema con $\theta(r) = 57.3^{\text{o}}$ y encontramos a la configuración inclinada con una energía de $F = -136.273 \pm 0.001$. Después de recocer el sistema, la configuración paralela es la menos energética con $F = -215.853 \pm 0.001$. 74

4.8 Mostramos la orientación del director para las dos configuraciones encontradas y una instantánea de la transición para el sistema con $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$. Iniciamos la simulación con$\theta(r) = 1.0$. La configuración paralela es la menos energética, E= = -215.853 ± 0.001, mientras que la energía de la configuración inclinada tiene de energía E= = -136.273 ± 0.001. 75

4.9 No utilizamos el recocido para ir de una configuración a la otra por ser igualmente energéticas. Se muestra la orientación del director para ambas configuraciones. Solamente la configuración paralela muestra una curvatura en la capa límite. 76

4.10 Iniciamos la simulación con $\theta(r) = 0.0^{\text{o}}$ y el sistema adopta la configuración más energética, que es la configuración paralela. Después de recocer el sistema, el sistema adopta la configuración inclinada. Graficamos la orientación del director para ambas configuraciones. 77

4.11 Mostramos el resultado de la simulación del sistema con $\theta_{\text{plano}} = 40.5^{\text{o}}$ y un radio exterior de 200 nm. La configuración paralela es metaestable ($F = -50.754 \pm 0.001$) y la configuración inclinada es estable ($F = -51.185 \pm 0.01$). Graficamos la orientación del director para ambas configuraciones. Además notamos que la capa límite del estado metaestable presenta una curvatura. 79

4.12 Realizamos dos simulaciones con $R_{\text{ext}} = 255$, una para la configuración paralela con energía $F = -63.14 \pm 0.01$ y otra para la inclinada con energía $F = -63.13 \pm 0.01$. La energía de ambas configuraciones es la misma. Ambos sistemas tienen la misma energía pero, como se en la figura b), la orientación del director es distinta. Nuevamente la capa límite de la configuración paralela muestra una curvatura. 80

4.13 Para el caso en que $R_{\text{ext}} = 900$ nm. iniciamos la simulación en $\theta(r) = 57.3^{\text{o}}$ y la orientación que adquiere la configuración inclinada (E= -150.007 ± 0.001), que es la configuración metaestable pues es la que tiene más energía. Realizando el recocido, el sistema adquiere la configuración paralela, que es la estable con una energía de E= -124.352 ± 0.001. Mostramos la orientación del director para ambas configuraciones. En esta caso, las capas límite no presentan ninguna torcedura. 81

4.14 Presentamos el radio de equilibrio para la configuración paralela cuando $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$, ya que este caso no fue abordado por Pérez-Ortiz *et al.* Graficamos los resultados obtenidos utilizando los valores de la tabla 4.1. El radio de equilibrio es de 2.37 μm. 83

4.15 Utilizando los mismo valores para todos los parámetros que en el caso anterior, modificamos el parámetro c' y lo incrementamos 2.3 veces, con esto logramos incrementar el radio de equilibrio de la fibra a 22.18 ± 0.1 μm, casi 10 veces el radio de equilibrio encintado anteriormente, como se explica en la ecuación 4.37. 84

4.16 a) Graficamos la energía libre adimensional como función de θ_{bulto} y α_{bulto} para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$. En esta imagen se aprecia la existencia de dos mínimos en la energía, uno para $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$ y el otro en $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. b) Graficando la energía por contorno podemos ver que el mínimo con menos energía es cuando $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$. 90

4.17 En este caso estamos graficando la energía para el valor $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$. La energía libre exhibe los mismos dos mínimos del caso $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$ pero, se puede apreciar que ahora ambos mínimos tienen la misma energía. De esta forma, el modelo predice la existencia de una transición de primer orden entre estos dos estados. 91

4.18 Considerando un valor de $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$, observamos que la energía mantiene la existencia de dos mínimos (Fig. a) pero, para este caso, el mínimo de menor energía es para la configuración $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. Con esto, el modelo sugiere la una transición de primer orden entre estas dos configuraciones. 92

4.19 Graficamos los dos estados con $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$. Para la configuración I la energía es $F = -246.185 \pm 0.001$ y para la configuración II $F = -241.453 \pm 0.001$. Siendo la configuración I el estado estable. 94

4.20 Para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$ la configuración I y II tienen la misma energía ($F = -242.55 \pm 0.01$). Graficamos la orientación de los ángulos θ y α. En la figura (a) esta la configuración I y en (b) esta la configuración II. 95

4.21 Para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$ la configuración II es el estado estable con una energía libre energía ($F = -208.180 \pm 0.001$). En esta caso la configuración I es la más energética con una energía libre de $F = -208.180 \pm 0.001$. Graficamos la orientación de los ángulos θ y α. En la figura (a) esta la configuración I y en (b) esta la configuración II. 96

4.22 Utilizando los valores de la tabla 4.1 con $\theta_{\text{plano}} = 22.9^{\text{o}}$ encontramos que el radio de equilibrio de la fibra esta en 29.01 ± 0.01 μm. Este resultado está dentro de las observaciones experimentales pero es 10 veces mayor al resultado para un sólo ángulo variable. 97

4.23 Graficamos lo valores de θ_{plano} y α_{plano} en los que se encuentra la transición entre la configuración I y la configuración II. 98

5.1 Una de las contribuciones de este trabajo es el explicar el fenómeno observado en el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced. Esto lo hicimos en el trabajo titulado *Free-energy model for nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting* [48]. 101

5.2 Diagrama de las dos secciones en que hemos dividido el experimento. En la figura a) estamos considerando que las NP's y los mesógenos en fase isótropa ya han conformado una región esférica. En la figura b) ya se ha formado una fase nemática en el centro de la gota y las NP's están confinadas en un cascarón que delimita a la gota nemática interna. 102

5.3 Realizamos un ajuste a los datos experimentales del parámetro de orden del 5CB, reportados por Horn [70] (círculos sólidos rojos), para obtener el modelo analítico 5.9 (línea negra). 105

5.4 Tomando como ejemplo una gota de 160 nm, solo para poder apreciar a todos los nodos, hemos marcado en rojo los nodos en la superficie y en azul los que están dentro de la esfera nemática. 108

5.5 Realizamos un recocido simulado para encontrar la configuración de gotas internas nemáticas que minimiza su energía libre. En este ejemplo el radio interior es $R_{\text{int}} = 0.2\mu$m y el parámetro de orden en el bulto $S_{\text{b}} = 0.5$. Iniciamos con una configuración de $S = 0$ en toda la gota y un anclaje radial fuerte (Fig a). En el primer recocido (Fig. b) se observa que comienza a formarse un defecto topológico en el centro. El parámetro de orden S aún no es homogéneo en el resto de la gota. Finalizamos la simulación cuando observamos que S es homogéneo en la gota salvo en el centro, donde se ha formado el defecto topológico. 110

5.6 Graficamos el valor del parámetro de orden escalar S para tres microgotas de radios distintos. Los rombos rojos corresponden a la microgota de 200 nm, los cuadrados azules a la de 400 nm y los círculos verdes a la de 600 nm. Podemos observar que sin importar el radio de la microgota, en todas, el radio del núcleo del defecto es el mismo. La línea sólida negra es el modelo de perfil gaussiano de la ecuación 5.22. . . . 112

5.7 Comparando el cálculo de la energía obtenido analíticamente de las ecuaciones 5.26 y 5.27 con el cálculo hecho por simulación se obtienen un error r.m.s. de 5 %. En las gráficas, los círculos son los datos de simulación y las líneas son los cálculos analíticos. 114

5.8 Graficamos dos modelos analíticos: (a) el correspondiente a la Ec. 5.30, que considera que el parámetro S es constante en toda la gota (linea a trazos) y (b) el modelo de perfil gaussiano para S, que corresponde a la ecuación 5.22 (línea sólida). Los círculos son los datos de simulación. Como se puede apreciar, el modelar a S constante en toda la gota sobreestima el valor de la energía elástica en toda la región que estamos estudiando. 114

5.9 Mostramos las componentes de la energía libre de la ecuación 5.1, como función del radio de la gota interna, para el caso en el que $\Delta T = -0.6$ K y fracción de volumen inicial de $\eta_0 = 0.02$. La línea punteada corresponde a la energía necesaria para empaquetar a las NP's, la línea sólida a la energía elástica y la linea a trazos a la energía de transición de fase. Como se puede apreciar, la energía elástica contribuye muy débilmente. 115

5.10 Graficamos la energía libre del sistema, como función del tamaño de la gota nemática interna, para tres temperaturas distintas y en todas hemos considerado una fracción de volumen inicial$\eta_0 = 0.02$. La linea negra corresponde a una temperatura a 0.2 K por debajo de la transición. Para este temperatura solo hay un mínimo, que es cuando el sistema se conserva en fase isótropa. La linea azul es pata un sistema con una temperatura a 0.5 K por debajo de la transición. En este sistema notamos que la formación de la gota nemática es energéticamente igual a que el sistema permanezca en la fase isotrópica. Finalmente, la linea roja a trazos es para una temperatura 1.0 K por debajo de la transición. En este caso, la configuración menos energética es cuando el sistema forma el microcascarón. 116

5.11 Graficamos el radio de equilibrio de una gota de 1 micra de radio como función de la temperatura para dos fracciones de volumen. La línea sólida negra es para η_0 = 0.01 y la línea a trazos roja es para η_0 = 0.02. Se puede apreciar que, a una fracción de volumen mayor, es necesario disminuir más la temperatura para que se forme la gota nemática. Además, para temperaturas cercanas a la transición de isótropo a nemático, la configuración estable es cuando la mezcla se mantiene en fase isótropa. . 117
5.12 Mostramos el resultado de calcular el radio de equilibrio como función de la concentración inicial de NPs para dos temperaturas. La línea a trazos roja es para el caso en que la temperatura está 5.0 K por debajo de la transición y la línea sólida negra es para una gota a 0.6 K por debajo de la transición. Lo que se puede notar es que la gota que se encuentra a una temperatura más fría logra formar la gota nemática a concentraciones más altas. Al igual que en el caso anterior, el radio de equilibrio cambia de $R_{\text{ext}} = 0$ a $R_{\text{ext}} > 0$ de forma discontinua. 118
5.13 Comparamos el comportamiento de la energía libre de una gota de R_{ext} = 1.0 micra, ΔT = -0.5 K y η_0 = 0.02 *versus* la energía de esa misma gota sin incluir el término elástico. La línea sólida negra representa a la energía libre con los tres términos y la línea a trazos roja es cuando no incluimos el término elástico. Podemos notar que la energía elástica es la que determina el tamaño de la barrera de activación (punto A). . . 120

Índice de tablas

1.1 Podemos clasificar a las distintas fases desde un líquido isótropo hasta un sólido cristalino,en términos del tipo de orden orientacional y posicional que poseen. Las mesofases nemática, esméctica y columnar poseen orden orientacional pero difieren en el número de dimensiones espaciales en que se manifiesta su orden posicional. 8

4.1 Aquí se muestran los valores asignados a los parámetros utilizados en nuestros cálculos, estos valores han sido usados ya por Bailey *et al.* [1] y por Pérez-Ortiz *et al.* [2] en sus modelos de la fibra de mesógenos de núcleo doblado. 66

4.2 Mostramos la energía libre para los tres distintos casos simulados, para $R_{\text{ext}} = 1\mu$m. La transición ocurre cuando $\theta_{\text{plano}} = 43.6^{\text{o}}$. Para valores de θ_{plano} por debajo de 43.6^{o} la configuración paralela es la estable. Para valores por encima de 43.6^{o} la configuración estable es la inclinada. 75

4.3 Mostramos la energía para los tres distintos casos simulados con $\theta_{\text{plano}} = 40.5^{\text{o}}$. Para radios menores de 255 nm la configuración estable es la configuración inclinada. Para un radio exterior de 255 nm ambas configuraciones tienen la misma energía. Finalmente, Para radios mayores a 255 nm la configuración paralela es el estado estable. 78

4.4 El estado estable obtenido de la simulación con $R = 1\mu$m para los tres distintos casos simulados es: para valores de θ_{plano} por debajo de 24.4^{o} la configuración I es la estable; la transición está en $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$; finalmente, para valores por encima de $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$ la configuración estable es la II. 94

Resumen

En esta tesis estudiamos el autoensamblaje estático en dos fenómenos que involucran cristales líquidos: la formación de fibras compuestas por mesógenos de núcleo doblado y el autoensamblaje de nanopartículas inmersas en cristal líquido nemático. A través de cálculos analíticos y simulaciones, encontramos las configuraciones de equilibrio y comparamos nuestros resultados con observaciones experimentales hechas por otros investigadores.

En la primera parte de esta tesis estudiamos las fibras conformadas por mesógenos de núcleo doblado utilizando el modelo de energía libre propuesto por Bailey *et al.* [1] y revisado por Pérez-Ortiz *et al.* [2]. Este funcional de energía libre está en términos del director $\hat{n}$. Obtenemos la configuración de equilibrio de la fibra minimizando la energía libre, para esto implementamos el método Monte Carlo donde perturbamos la orientación del director. Encontramos que existen dos tipos de configuraciones de equilibrio y que hay una transición de primer orden entre ellas. Debido a que no existe un modelo de energía libre elástica que dependa de la orientación del dipolo molecular $\hat{p}$, generalizamos el modelo, asegurándonos que en el límite de $\hat{p}$ constante se recupera el modelo de Pérez-Ortiz *et al.* Nuevamente, usando simulaciones Monte Carlo, encontramos las nuevas configuraciones de equilibrio y determinamos una nueva transición de primer orden entre ellas.

En la segunda parte de la tesis analizamos el autoensamblaje de microcascarones formados a partir de nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático, tal como fue observado por el grupo de S. Gosh y L. Hirst en la Universidad de California en Merced (UC Merced) [3]. Proponemos un funcional de energía libre de Helmholtz para modelar el autoensamblaje en este sistema en términos del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$. A través de simulaciones Monte Carlo donde perturbamos a $\mathbf{Q}$, encontramos las configuraciones de equilibrio minimizando la energía libre del sistema y a partir de los resultados desarrollamos una aproximación analítica para el campo $\mathbf{Q}(\vec{r})$. Sustituyendo nuestra aproximación de $\mathbf{Q}(\vec{r})$ en el funcional de energía libre, identificamos que la formación de los microcascarones corresponde a una transición estructural de primer orden, donde compiten el calor latente de la transición isótropo a nemático y el efecto del volumen excluido de las nanopartículas.

Los resultados obtenidos proporcionan una explicación sobre las transiciones estructurales en los sistemas autoensamblados. En el caso de las fibras, el radio de equilibrio del estado estable que se obtiene está dentro de las observaciones experimentales y a través de un diagrama de transición estructural, damos un criterio para saber qué configuración es la de equilibrio. En el autoensamblaje de microcascarones conformados por nanopartículas, demostramos qué términos de la energía libre son los que determinan el radio de equilibrio además, damos evidencia de que la barrera de activación está determinada por la energía elástica.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor Orlando Guzmán López, por todo el apoyo brindado, ya que en él encontré no solo un mentor que me guió en mis estudios, también hallé un amigo en el que siempre he podido confiar. A mi familia por motivarme a alcanzar mis metas. A Tonalli por su amistad y sus consejos. Al área de Física de Líquidos por todo el apoyo que me brindaron.

Agradezco al programa de "Becas para realizar estudios de maestría y doctorado en la UAM" de la Universidad Autónoma Metropolitana por solventar mi manutención para realizar mis estudios de doctorado. Al apoyo recibido por parte del programa de UC-MEXUS/Conacyt a través del proyecto *"3D assembly of nanoparticles via liquid crystalline (LC) templates for the design and synthesis of responsive ("smart")* multifunctional materials", para poder realizar 3 visitas a la Universidad de California en Merced y poder colaborar con el grupo de las profesoras S. Gosh y L. Hirst. Por último agradezco al proyecto "Fronteras de la Ciencia" 2015-02-1450 de CONACyT por el apoya para poder presentar mi trabajo doctoral en *Gordon Research Conference on Liquid Crystals* en el año 2017.

1 Introducción

Entendemos por autoensamblaje a aquellos procesos donde los componentes de un sistema se organizan sin la intervención directa del ser humano. Estos procesos se presentan en diferentes escalas, desde las macroscópicas, como la organización que se observa en las parvadas o cardúmenes, hasta escalas microscópicas, como en la formación de estructuras cristalinas. Clasificamos el autoensamblaje en dos tipos: a) estático, cuando el sistema autoensamblado es estable, es decir, no requiere de un suministro de energía para mantenerse en este estado; y b) dinámico, cuando el sistema autoensamblado requiere de un suministro constante de energía para mantenerse como tal [4].

En particular, nuestro interés se enfoca a sistemas de materia suave, donde el término materia suave se refiere a sistemas que están conformados por partículas con una débil interacción, haciendo fácil el deformarlos [5]. Entre algunos de los materiales que incluye la materia suave están los geles, polímeros, tensoactivos, cristales líquidos, entre otros. Es común que estos materiales se estructuren en una escala mesoscópica, es decir, tienen orden en una escala mayor a la de los átomos pero mucho menor que la macroscópica [6]. Esta espontánea formación de estructuras mesoscópicas es de gran interés y por ejemplo, ha contribuido al descubrimiento de nuevas fases [7]. En particular, los cristales líquidos son fluidos compuestos por moléculas que se orientan y producen distintos estados de agregación. Además, es posible manipular su orientación a través de campos externos o de la superficie que los confinan [8, 9]. El autoensamblado que se observa en los cristales líquidos es, principalmente, un autoensamblaje estático, donde las estructuras que se encuentran corresponden a estados de

equilibrio termodinámico del sistema [10].

En este trabajo nos enfocaremos en el estudio de dos fenómenos de autoensamblaje estático: las transiciones estructurales en fibras de cristal líquido compuestas por moléculas de núcleo doblado [2, 1] y el autoensamblaje en microcascarones de nanopartículas (NPs) inmersas en un cristal líquido nemático (CLN) [8, 11].

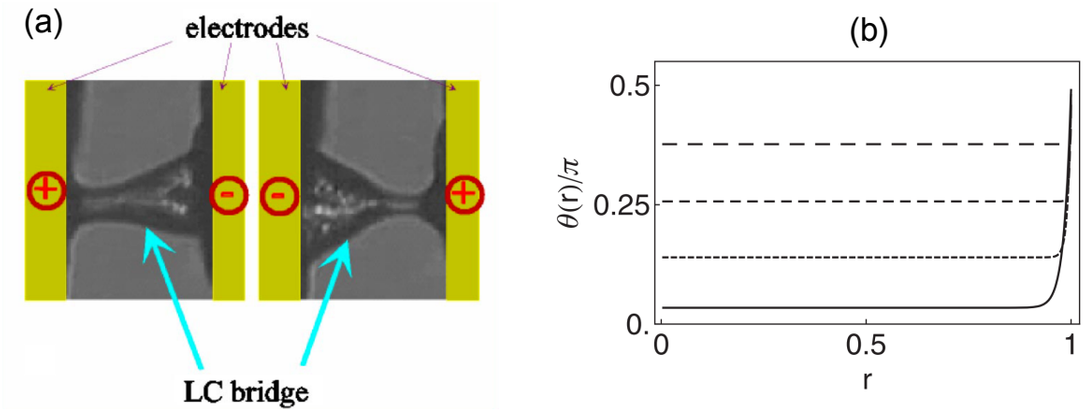


Figura 1.1: En (a) mostramos el experimento hecho por Jakli *et al.* [12] demostrandon la formación de fibras de cristal líquido por moléculas de núcleo doblado. En la (b) mostramos la configuración interna de la fibra que predicen Pérez Ortiz *et al.* [2]. En sus cálculos encuentran que la inclinación $\theta(r)$ de las moléculas con respecto al eje radial de la fibra debe ser homogénea, excepto en una pequeña región cercana a la superficie.

Comencemos por hablar de las fibras de cristal líquido. En la figura 1.1 mostramos las fibras que Jakli *et al.* [12] formaron al usar moléculas de núcleo doblado. La formación de fibras es un tema de gran interés debido a qué los fluidos cuya viscosidad es constante en el tiempo, conocidos como fluidos newtonianos, no forman fibras, sino gotas de forma elongada cuya longitud es del orden de su circunferencia [13]. Pero tampoco se observa la formación de fibras en fases nemáticas, por eso es de interés observar la formación de las fibras en otras fases. La estructura interna de estas fibras es un tema abierto: en la figura 1.1 b) tenemos como ejemplo el trabajo hecho por Pérez Ortiz *et al.* [2], el cual demuestra qué la estructura interna de la fibra no puede ser homogénea, sino que debe tener una capa límite muy delgada. Esto resulta de gran interés porque este tipo de fibras puede usarse como guía de ondas [14].

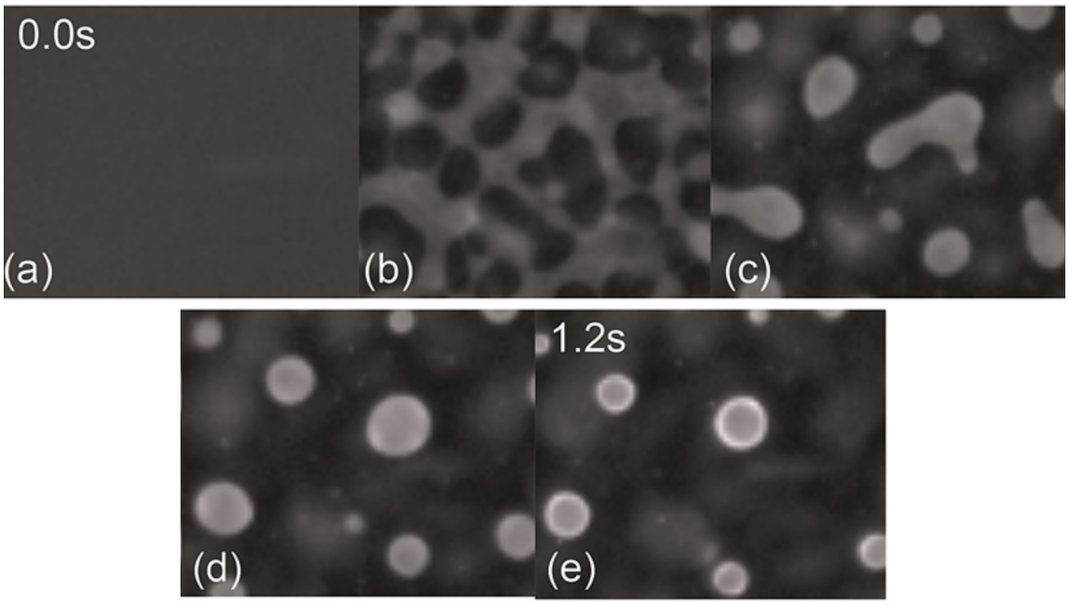


Figura 1.2: Se muestra el proceso de autoensamblaje de nanopartículas fluorescentes inmersas en un cristal líquido nemático observado por el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced [15]. Comenzando por una mezcla isótropa de mesógenos y nanopartículas (a), se enfría el sistema y se observa que, al transcurrir el tiempo, se forman regiones luminosas donde se concentran las nanopartículas (b). Conforme sigue avanzando el tiempo, estas regiones toman una forma esférica (c) y (d). Finalmente, para una temperatura crítica estas regiones esféricas forman un microcascarón (e). Imagen tomada del trabajo de Amaral *et al.* [15].

El segundo fenómeno que estudiaremos en esta tesis es el de autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático. Este fenómeno ha sido estudiado experimentalmente por el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced [11, 3, 15]. En la figura 1.2 se muestra el proceso de autoensamblaje de las nanopartículas realizado por Amaral *et al.* [15]: primero, en (a) se observa que mientras el sistema está en fase isótropa no se forma ninguna estructura. Al enfriarse por debajo de la temperatura de transición al nemático, se observa que las nanopartículas empiezan a formar cúmulos, que son las zonas brillantes de la figura 1.2 (b). Conforme avanza el tiempo, estos cúmulos forman regiones esféricas (c) y (d). Finalmente, después de 1.2 segundos, estos cúmulos forman microcascarones (ver Fig. 1.2 e).

En el primer problema de interés, la formación de fibras, el cristal líquido está en fase esméctica, mientras que en la formación de los microcascarones, el cristal líquido está en fase

nemática. Para poder estudiar estos dos fenómenos, en la siguiente sección comenzaremos por describir en detalle qué son los cristales líquidos, cómo clasificarlos y cuáles son las características de las fases nemáticas y esmécticas. Una vez que dejemos claros estos conceptos, daremos una descripción con más detalle de los procesos que serán de estudio en esta tesis.

1.1 Cristales líquidos.

Podemos clasificar a la materia en función del orden que presente su estructura interna, es decir, el arreglo de sus moléculas. Un cristal es un estado de agregación de la materia que presenta un arreglo periódico y este arreglo prevalece a largas distancias. Por otra parte, los líquidos isótropos y homogéneos tienen una simetría rotacional y traslacional completa. Aunque podríamos hablar de otros estados de la materia, como los gases, en esta tesis nos centramos en hablar únicamente de los líquidos isótropos y las fases que se forman entre estos y los sólidos cristalinos, conocidas como mesofases [16, 17].

Las mesofases fueron observadas por primera vez por Friedrich Reinitzer en 1888 [7, 18], mientras se encontraba realizando investigaciones en el Instituto de Fisiología de Plantas en la Universidad de Praga. Observó que el benzoato de colesteril presentaba una doble temperatura de fundición. A los 145.5 ^{o}C el cristal su funde y se observa como un líquido turbio y a los 178.5^{o}C se aclaraba. Por este motivo sugirió que se trataba de una nueva fase de la materia. En colaboración con el físico alemán Otto Lehmann, realizaron experimentos en donde descubrirían que esta fase tiene una estructura única. Más adelante, Reinitzer nombraría *cristal líquido* a esta fase de la materia[7].

Las mesofases se pueden presentar en sistemas conformados por moléculas con geometría anisotrópica. Estas moléculas anisotrópicas pueden ser anfifílicas, que poseen un extremo hidrofílico y otro que es hidrofóbico o no anfifílicas, que se caracterizan por ser solubles en disolventes polares. A los cristales líquidos que se forman al cambiar la temperatura se les conoce como cristales líquidos termotrópicos y se presentan en sistemas conformados por moléculas no anfifílicas como las mostradas en la Fig. 1.3 (a). Por otra parte, a los cristales líquidos que se

forman al cambiar la concentración se les conoce como liotrópicos. Las moléculas anfifílicas que los forman están representadas en la figura 1.3 (b). Finalmente, en la figura 1.3 (c), se muestran las moléculas anfotrópicas que presentan tanto comportamiento termotrópicos como liotrópicos [19].

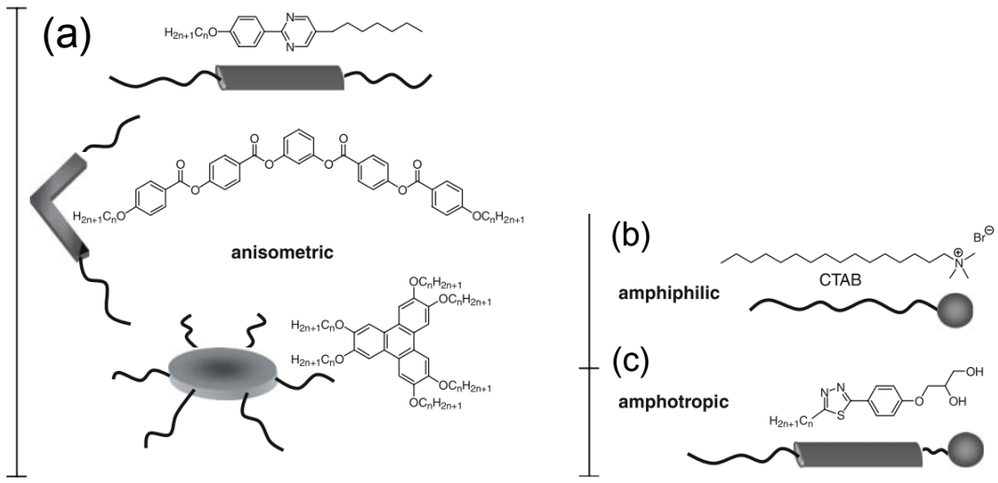


Figura 1.3: Hegmann *et al.* [20] muestran moléculas con geometría anisotrópica, también llamadas mesógenos, que forman mesofases. Las moléculas representadas en la figura a) son moléculas no anfifílicas: de arriba a abajo se ilustran una molécula calamítica o con forma de aguja, una molécula de núcleo doblado y una molécula discótica. En (b) se representan a las moléculas anfifílicas y en (c) se muestran a las moléculas anfotrópicas.

Dependiendo de su estructura molecular, los mesógenos se pueden modelar con distintas formas geométricas [20]. Nosotros nos enfocaremos en los mesógenos calamíticos, como los observados la figura 1.3 (a). A estas mesógenos calamíticos les asociamos la forma de un esferocilindro y a los mesógenos de núcleo doblado, como la segunda molécula que se observa en la figura 1.3 (a). Le asociamos dos esferocilindros formando un ángulo, tal como se muestra en la figura 1.4.

En la figura 1.5 mostramos el incremento en el ordenamiento de la estructura de un sistema conformado por moléculas anisotrópicas, empezando por un líquido isótropo y concluyendo con un sólido cristalino. En la tabla 1.1 se resume la siguiente clasificación de las mesofases en función del orden posicional y orientacional: cuando el líquido está en una fase isótropa (figura

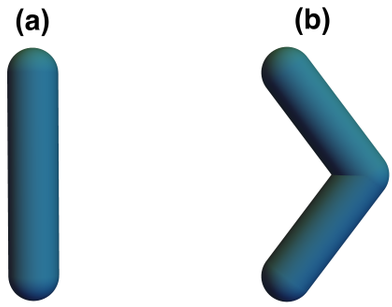


Figura 1.4: Representamos a una partícula calamítica (a) y una molécula de núcleo doblado (b). En ambas partículas estamos considerando que al no poder diferenciar entre la parte superior e inferior de la partícula, estas se pueden orientar hacía un eje común, pero no tendrán una dirección preferencial, sino que presentarán simetría de reflexión en planos perpendiculares a dicho eje común.

1.5 a), cualquier rotación o traslación del sistema deja invariante a la fase pues la posición y orientación de las moléculas están completamente al azar. Esto es distinto de lo que sucede en una fase de cristal líquido, ya que ahí las moléculas están orientadas mayormente en una misma dirección. La fase nemática es la más desordenada en las fases de cristal líquido (ver figura 1.5 b): en esta fase las moléculas están orientadas hacia un mismo eje pero no presenta ningún orden posicional en ninguna dimensión. Es decir, los centros de masa de las moléculas están distribuidos aleatoriamente. Por el contrario, en la fase esméctica no solo hay un eje preferencial, sino que además hay orden posicional en una dimensión, ya que las moléculas se arreglan en capas. Sin embargo, los centros de masa de las moléculas en cada capa están distribuidos aleatoriamente, como se observa en la figura 1.5 c). Por su parte, la fase columnar está conformada por moléculas discóticas, como se muestra en la Fig. 1.5 e). En esta fase las moléculas tienen orden orientacional y posicional en dos dimensiones, pues se ordenan en dos dimensiones: además de estar orientadas hacia un eje preferencial, las moléculas discóticas se ensamblan en cilindros que se empaquetan entre sí. Sin embargo, a lo largo del cilindro los centros de masa de las mesógenos están dispuestos de forma aleatoria, como se puede observar en la figura 1.5 e). Por último, tenemos al sólido cristalino (Fig. 1.5 f), el cual tiene orden orientacional y posicional en tres dimensiones.

Dado que en esta tesis nos centraremos en el estudio de las fases nemáticas y fases

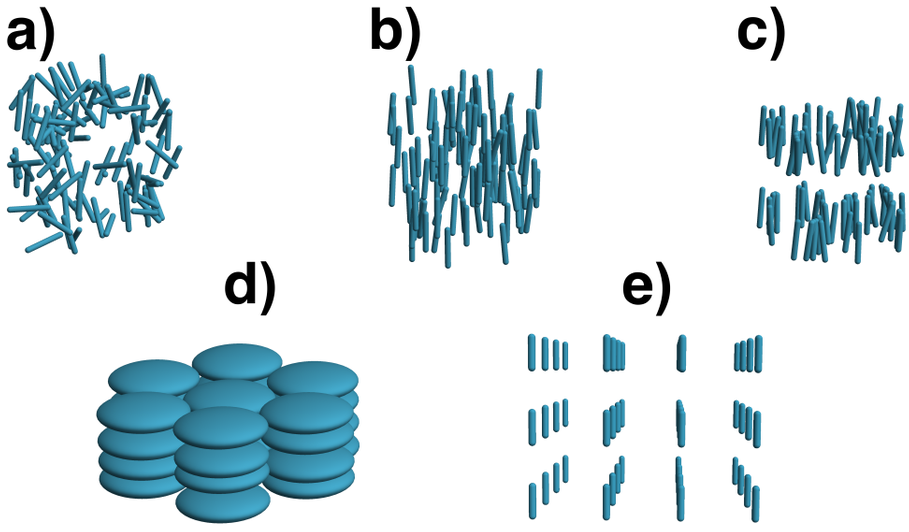


Figura 1.5: Los estados de agregación llamados mesofases (b-e) tienen orden orientacional y un grado variable de orden posicional, como se detalla en la tabla 1.1. En (a) mostramos el líquido más desordenado, el líquido isótropo. El líquido nemático (b), que solo presenta orden orientacional. En (c) se muestra la fase esméctica que, además de presentar orden orientacional, también tiene orden posicional en una dimensión ya que sus moléculas se arreglan por capas. La fase columnar mostrada en (d) está conformada por moléculas discóticas, tiene orden orientacional y posicional en dos dimensiones. Finalmente, en (e) presentamos un sólido cristalino, que tiene orden orientacional y posicional en las tres dimensiones.

esmécticas, en la siguiente sección profundizaremos en la descripción de estas mesofases.

1.2 Fases nemática y esméctica.

Las fases de cristal líquido se han estudiado teóricamente durante mucho tiempo. Un ejemplo de esto es el trabajo hecho por Onsager, el cual fue dado en una plática en el *Meeting of the New England Section of the American Physical Society* en 1942 [21]. Después en 1949, publicó este trabajo [22], en el cual, considerando un fluido de partículas de geometría anisotrópica y utilizando únicamente la exclusión de volumen, dio una predicción de una transición de una fase isotrópica a una fase anisotrópica (nemática) determinada por la concentración de las partículas. Desde entonces hasta la fecha se han seguido estudiando la fase nemática y sus

Fase	Orden orientacional	Orden posicional
Líquido Isótropo	No	No
Nemático	Si	No
Esméctico	Si	unidimensional
Columnar	Si	bidimiensional
Sólido Cristal	Si	tridimensional

Tabla 1.1: Podemos clasificar a las distintas fases desde un líquido isótropo hasta un sólido cristalino,en términos del tipo de orden orientacional y posicional que poseen. Las mesofases nemática, esméctica y columnar poseen orden orientacional pero difieren en el número de dimensiones espaciales en que se manifiesta su orden posicional.

posibles aplicaciones tecnológicas, ya que al poder manipular fácilmente su configuración interna con campos externos es posible utilizarla en la fabricación de dispositivos electrónicos como las pantallas de televisores o de diversos dispositivos móviles [23]. Además, ligeras modificaciones a estos dispositivos han hecho que sea posible tener pantallas flexibles [24]. Otra aplicación que se ha dado a los cristales líquidos es la de utilizarlos como sensores biológicos, esto debido a la respuesta que tienen los cristales líquidos con proteínas, virus, bacterias y otros materiales biológicos [25, 26], un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Lowe *et al.* [27] en donde se mostró que utilizando la interfase que se forma entre el cristal líquido y el material biológico es posible obtener información del sistema o influir en el comportamiento de este sistema biológico.

Recordando lo mencionado en la sección anterior, la fase nemática es la mesofase más desordenada de los cristales líquidos: los centros de masa de los mesógenos están distribuidos al azar de manera uniforme en todo el líquido (de una forma similar a la que están en una fase isótropa) pero, en su mayoría, los mesógenos están orientados hacia una misma dirección [20]. Al vector unitario que es paralelo a la dirección en la que se orientan los mesógenos se llama *director* ($\hat{n}$)[17, 20], con la salvedad de que debido a la equivalencia entre las dos orientaciones de mesógenos respecto a $\hat{n}$ y $-\hat{n}$, el signo del director no es significativo. Como ya hemos dicho, en esta tesis nos centraremos en el estudio de las fases nemáticas (fig. 1.6 b) y esmécticas (fig. 1.6 c) formadas por sistemas termotrópicos. La mesofase esméctica se caracteriza por formar capas en donde los centros de masa de los mesógenos están distribuidos aleatoriamente en el plano de cada capa [28]. En la figura 1.6 se ilustra el proceso de pasar de la fase isótropa a la esméctica al descender la temperatura.

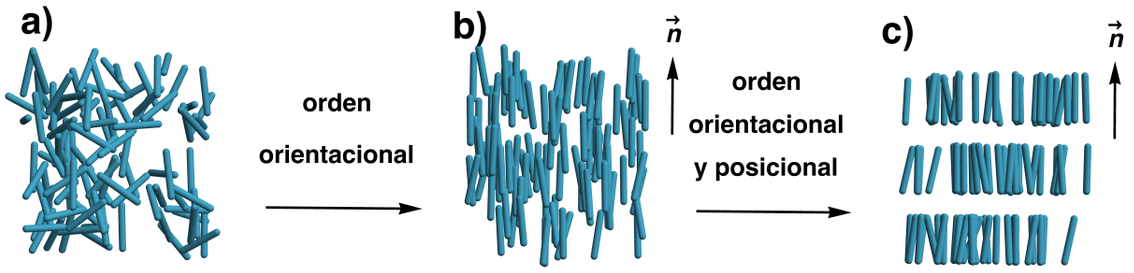


Figura 1.6: Mostramos tres fases para un sistema de mesógenos calamíticos: a) isótropa, b) nemática y c) esméctica. El orden molecular se incrementa desde a) hacia c). Al vector unitario que es paralelo a la dirección en la que están orientadas mayoritariamente los mesógenos se le llama director $\hat{n}$. Debido a que en la fase isotrópica no hay orientación, en esta fase no está definido el director.

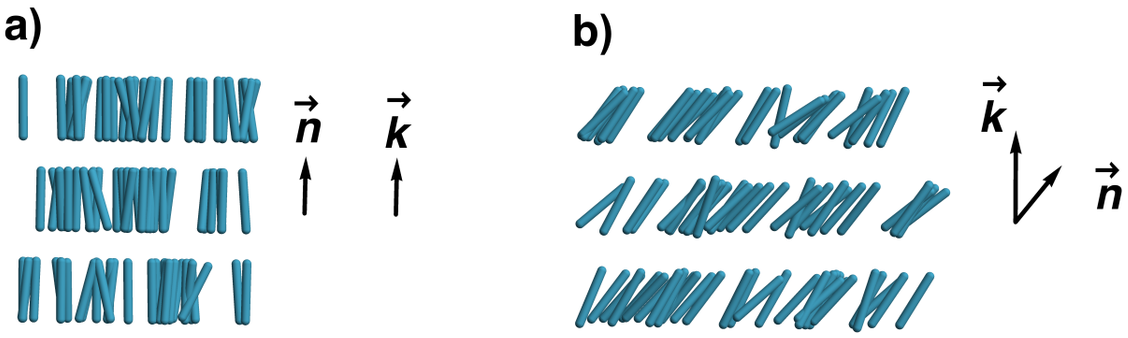


Figura 1.7: Nos limitaremos a describir dos tipos fases esmécticas y vamos a diferenciarlas de la siguiente manera. Con respecto a la normal de las capas, $\hat{k}$, si el director es (a) paralelo a $\hat{k}$ la fase es un esméctico A; (b) si el director no es paralelo a $\hat{k}$, la fase es un esméctico C.

La fase esméctica se puede clasificar en varios tipos dependiendo del arreglo que hay en sus moléculas. Sin embargo, en esta tesis nos limitaremos a describir solamente a los esmécticos A y C. Para diferenciar entre una fase esméctica A y una fase esméctica C, lo haremos dependiendo del ángulo que forma el director y la normal a las capas que forma la fase esméctica, como se observa en la figura 1.7. Los esmécticos A son aquellos cuyo director es paralelo a la normal a las capas, mientras que en los esmécticos C el director forma un ángulo distinto de cero con respecto

a dicha normal [29, 20]. Es decir, si el ángulo formado entre los vectores $\hat{k}$ y $\hat{n}$ es cero estamos hablando de un esméctico A, pero si es distinto de cero, tenemos un esméctico C.

1.3 Fibras de cristal líquido.

Como mencionamos al principio de este capítulo, estamos interesados en la formación de fibras debido a que los fluidos newtonianos, no las forman de manera estable.

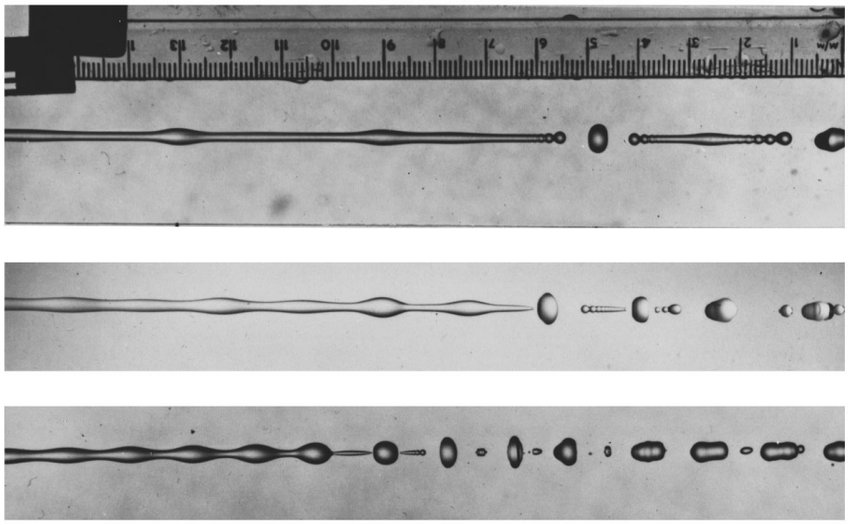


Figura 1.8: Se muestra el fenómeno de la inestabilidad de Plateau-Rayleigh. La imagen muestra cómo se fragmenta un filamento del líquido y se forman gotas. Esta foto fue tomada del trabajo de Rutland y Jameson [30].

Esto lo podemos observar cuando al verter un líquido e intentar hacerlo lo más delgado posible, observamos cómo el radio del chorro deja de ser constante y, para un valor crítico, este chorro se rompe en gotas. Este fenómeno conocido como la inestabilidad de Plateau-Rayleigh fue observado por el físico belga Joseph Plateau en 1873 [31] y explicado teóricamente de una manera más formal en el año 1878 por Lord Rayleigh [32]. En la figura 1.8 se observa un ejemplo de este fenómeno pero, a diferencia de las consideraciones teóricas hechas por Rayleigh, estos filamentos de líquido son finitos. En la imagen observamos el rompimiento del filamento en gotas.

Tal como mencionamos al principio del capítulo, la formación de fibras sí se observa ciertas en fases líquido cristalinas. Comencemos por las hechas por Mahaja *et al.* [33] para el caso de fases nemáticas. En los experimentos realizados por Mahaja *et al.* se conectan dos superficies planas de aluminio a través de un puente en forma de fibra de cristal líquido usando el mesógeno llamado 8CB, tal como se observa en la figura 1.9. Mahaja *et al.* mostraron que si el cristal líquido está en fase nemática, la fibra no es estable si la longitud (L) de la fibra es mayor al diámetro d de la fibra. Sin embargo, en el mismo trabajo se muestra que en fase esméctica se observa un comportamiento distinto, es decir, sí es posible mantener estable la fibra para $L > d$.

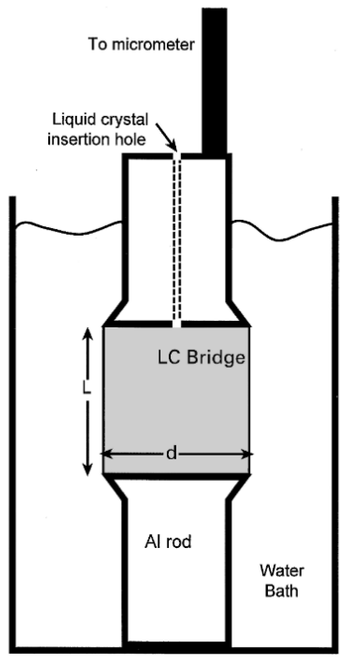


Figura 1.9: En la figura se muestra el experimento realizado por Mahaja *et al.* [33], donde formaron un puente de cristal líquido para forman un filamento. Compararon la longitud L de tal filamento al cambiar de fase nemática a esméctica y observan que en esta última fase los filamentos son de mayor longitud y mayores que el diámetro d de la fibra.

Recientemente, tras la producción de mesógenos de núcleo doblado, Jákli *et al.* [12] realizaron experimentos en el 2003 en donde usaron diferentes moléculas con una estructura de dicho tipo. En la figura 1.10 se muestra una imagen de lo que realizaron: primero colocaron una gota de cristal líquido Cr116B$_7$117I entre dos portaobjetos y luego separaron los portaobjetos a

una velocidad de 0.1 mm/s. Con ello, consiguieron formar fibras donde la longitud de la fibra es miles de veces mayor que su diámetro.

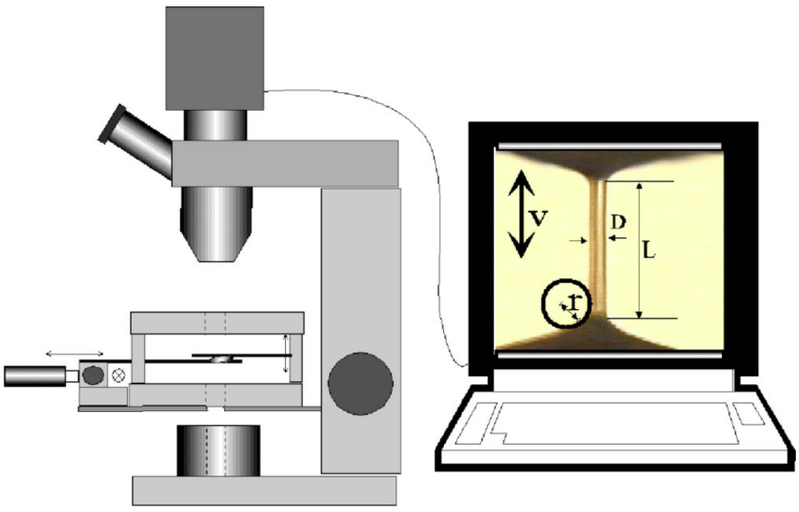


Figura 1.10: En la figura tenemos el experimento hecho por Jákli *et al.* [12] en donde depositan una gota de cristal líquido entre dos portaobjetos y a una velocidad de 0.1 milímetro por segundo observan la longitud y el diámetro que estas fibras forman.

Cheng *et al.* [34] mostraron experimentalmente que, a diferencia de los mesógenos calamíticos, los mesógenos de núcleo doblado pueden formar fibras largas y de gran estabilidad, con una configuración interna de una espiral de capas esmécticas con dipolos moleculares bien alineados. Ellos realizaron experimentos donde ponen la muestra entre dos portaobjetos y después enfrían la muestra hasta encontrarse en la fase llamada B7, la cual determinaron a través de microscopía óptica. Una vez en la fase B7, usando microscopía de electrónica de transmisión en la muestra congelada (FFTEM) obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 1.11 donde se observa la estructura de capas en espiral.

Con estos precedentes construiremos la base para modelar a las fibras y dar una explicación del radio de la fibra que se observa experimentalmente. El modelo que utilizaremos para describir a la fibra se presenta en el capítulo 3 en la sección 3.2, mientras que la implementación del método Monte Carlo usado para simular estas fibras, así como los resultados obtenidos, se detallan en el capítulo 4. A continuación daremos una discusión de los antecedentes del segundo fenómeno de

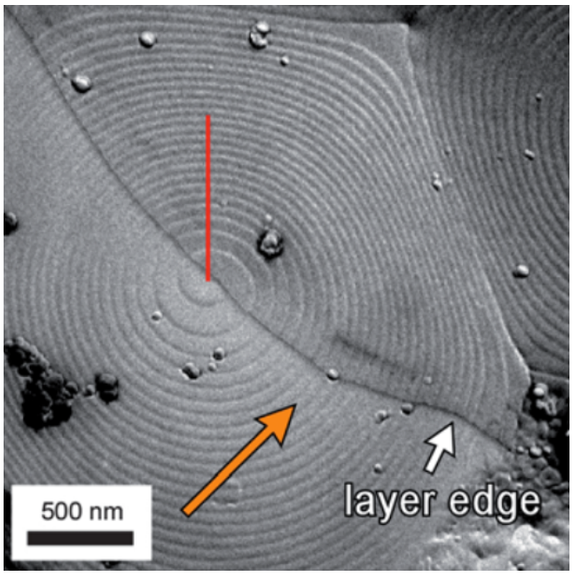


Figura 1.11: Se muestra la imagen obtenida mediante FFTEM por Cheng *et al.* [34]. Usando esta metodología de microscopía electrónica de transmisión usando una muestra congelada, se observa que la estructura interna de la fibra es en forma de espiral con un defecto topológico en el centro de esta.

nuestro interés, el autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático.

1.4 Autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un nemático.

El estudio de nanomateriales y nanoestructuras ha sido de gran interés en las últimas dos décadas, ya que las propiedades y el comportamiento de una sola nanopartícula es muy diferente de aquel en que tal partícula se encuentra en un cúmulo de más nanopartículas. Además, debido a los esfuerzos en crear nuevos nanomateriales, actualmente se pueden sintetizar nanopartículas de diversos tamaños, formas, materiales y además, en la superficie de éstas es posible adherir otras moléculas cambiando la manera en la que interactúan entre ellas. Así, el interés de la industria ha ido creciendo y esto genera que se desarrollen nuevos campos de investigación donde se observan

fenómenos que requieren explicarse. Debido a que los CL son materiales suaves, resultan ser un medio propicio para estudiar el autoensamblaje de nanopartículas y manipular sus estructuras autoensambladas a través de campos externos. Además, las mismas nanopartículas, al interactuar con el cristal líquido, pueden tener efectos electroópticos y ser precursores de nuevos dispositivos [20, 35].

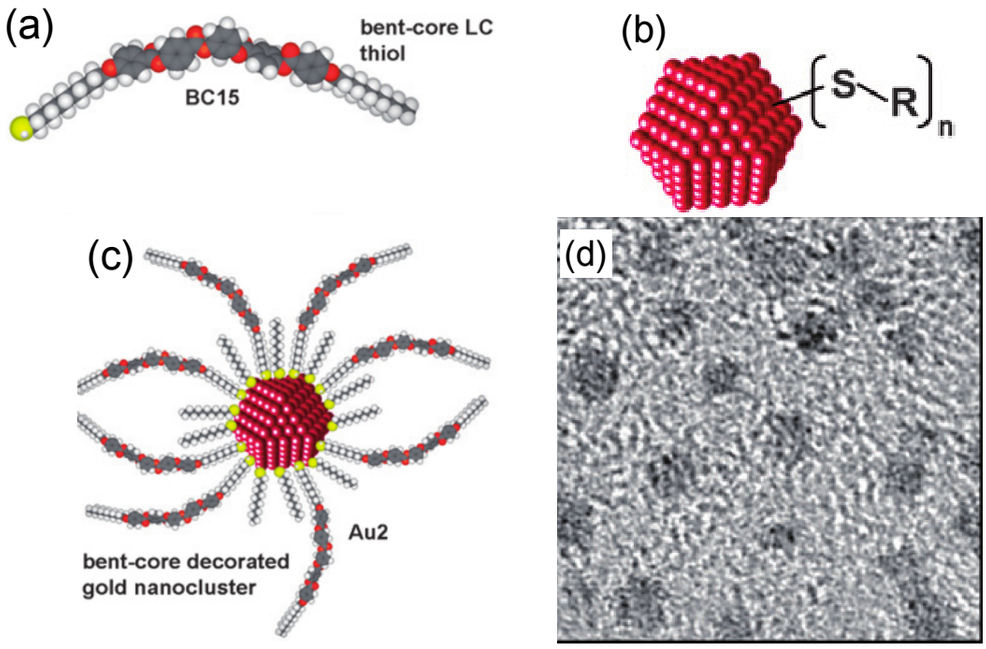


Figura 1.12: El experimento que realizaron Marx *et al.* [36] se muestra como se autoensamblan NP en presencia de moléculas de núcleo doblado: (a) muestra los mesógenos de núcleo doblado, (b) la nanopartícula que utilizaron, (c) ilustra la interacción entre NP y mesógenos, mientras (d) muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución que evidencia el autoensamblaje de las NP en un arreglo regular.

Distintos tipos de mesógenos han sido usados para estudiar el autoensamblaje de nanopartículas. Un ejemplo de esto son los experimentos realizados por Marx *et al.* [36] en el año 2008, donde estudiaron el autoensamblaje que se produce al mezclar moléculas de núcleo doblado con nanopartículas de oro (ver Fig. 1.12). Sintetizaron moléculas de núcleo doblado con la característica de una de sus esquinas era afín a las nanopartículas de oro, estimulando el autoensamblaje. El autoensamblaje de las NP en un arreglo regular se muestra en el recuadro (d).

A diferencia de las fibras, el autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un cristal líquido no solo se limita a la fase esméctica, sino que también se observa en otras fases. En el grupo de las investigadoras S. Gosh y L. Hirst en UC Merced se llevan múltiples experimentos de estos autoensamblajes.

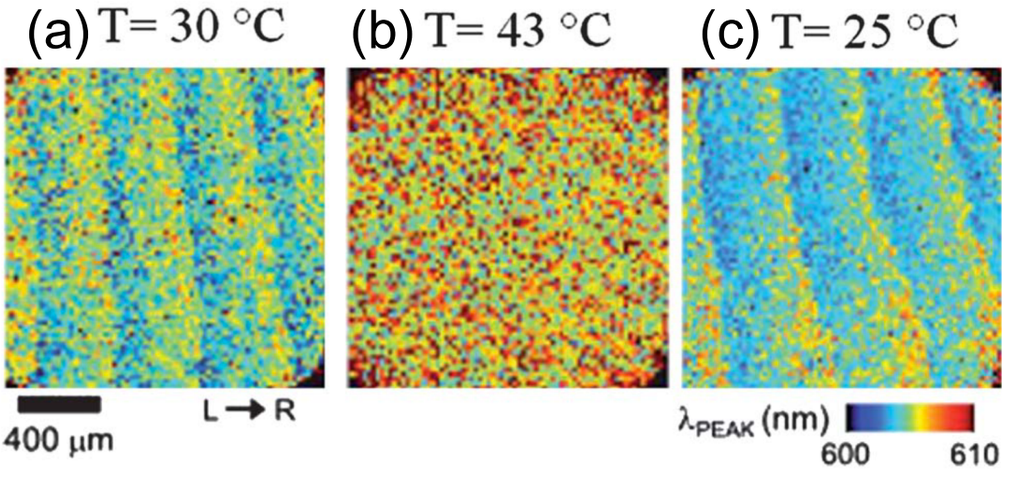


Figura 1.13: Rodarte *et al.* [8] realizó experimentos en el grupo de las investigadoras S. Gosh y L. Hirst en UC Merced. En estos experimentos utilizaron puntos cuánticos de CdSe/ZnS en una mezcla de 40% de mesógenos del compuesto 4-Cyano-4'-pentilbifenilo (5CB) y un 60% de mesógenos del compuesto de carbonato de colesteril-oleil (COC). En la imagen (a) se observa que las nanopartículas están separadas por un paso, calientan la mezcla hasta 43^oC para que los mesógenos formen una fase isótropa haciendo que las nanopartículas se dispersen homogéneamente, como se observa en la imagen (b). Finalmente, en la imagen (c) enfrían esta mezcla y obtienen la estructura que presentaban al principio.

Un ejemplo de esto es el experimento realizado Rodarte *et al.* [8], usando puntos cuánticos de CdSe/ZnS, que emiten luz con una longitud de onda de 609 nm, inmersos en una mezcla compuesta por 40% de mesógenos del compuesto 4-Cyano-4'-pentilbifenilo (5CB) y un 60% de mesógenos del compuesto de carbonato de colesteril-oleil (COC). Esta mezcla presenta una fase colestérica a los 25^o C con un paso de 600 nm. En la figura 1.13 se observa el resultado del experimento. En (a) las nanopartículas están separadas por un paso de la estructura colestérica. Cuando se calienta la mezcla para que esté en fase isótropa, los puntos cuánticos se dispersan isotrópicamente (b). Finalmente, en (c) se vuelve a enfriar a la mezcla y se recupera el autoensamblaje que se observaba en (a).

Como ya hemos mencionado al principio del capítulo, es en el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced donde se desarrollaron experimentalmente las estructuras que nos interesan en esta tesis [11, 3, 15]. Estas estructuras fueron realizadas por Rodarte *et al.* [11] y en estos experimentos se observa que al tener nanopartículas de CdSe/ZnS inmersas en mesógenos calamíticos específicamente mesógenos del 5CB, se observa que las nanopartículas se autoensamblan a una temperatura por debajo del punto de aclarado. El proceso de este autoensamblaje se muestra en la figura 1.14, donde se presentan imágenes de microscopía de fluorescencia en la parte superior y de microscopía de luz polarizada en la parte inferior.

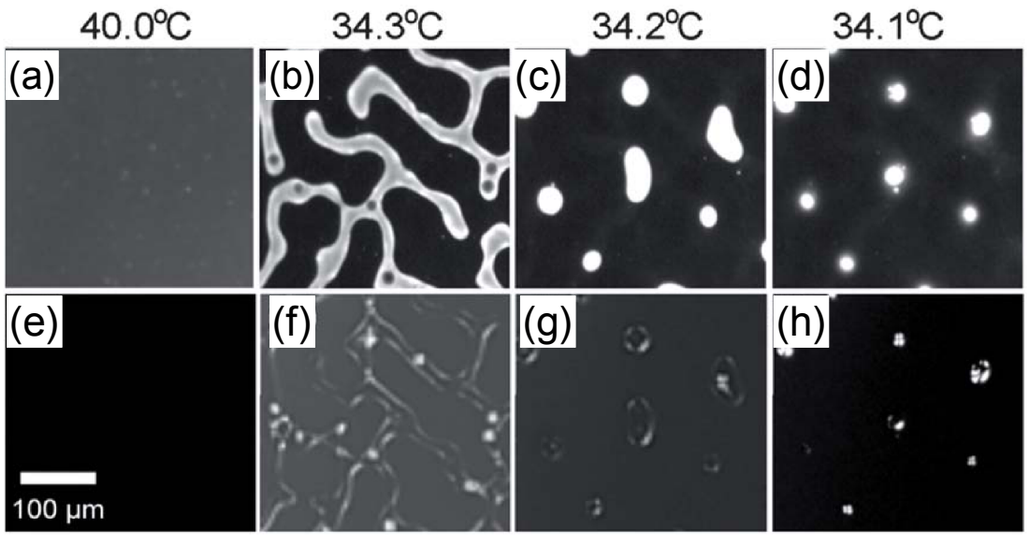


Figura 1.14: En estas imágenes se observa, de izquierda a derecha, el autoensamblaje de las nanopartículas a distintas temperaturas. Comenzando a una temperatura en la que el cristal líquido está en fase isótropa (40°C) y finalizando en una fase nemática (34.1°C). En la parte superior tenemos imágenes de microscopía de fluorescencia y en la parte inferior imágenes de microscopía de luz polarizada.

En las imágenes de microscopía de fluorescencia (figuras 1.14 a-d), las regiones brillantes corresponden a zonas ricas en NPs fluorescentes, mientras que la fase nemática corresponde a las regiones oscuras. Se puede apreciar que al principio de este proceso, a una temperatura de 40°C, se obtiene una mezcla isótropa de nanopartículas y moléculas de 5CB (Fig. 1.14 a). Enfriando el sistema a una temperatura de 34.3 °C (figura 1.14 b), observamos que las nanopartículas comienzan a aglomerarse y la fase nemática no contiene nanopartículas. Si

continuamos enfriando el sistema a una temperatura de 34.2 ^{o}C, las regiones donde se acumulan las nanopartículas forman regiones cada vez más esféricas (c). Al final del proceso a una temperatura de 34.1 ^{o}C en la figura 1.14 d), el sistema se dividen en varios dominios esféricos y otro dominio continuo en su exterior. El interior de los dominios esféricos está conformado por los mesógenos del 5CB en la fase nemática, mientras que las nanopartículas han formado un microcascarón que separa la fase nemática en el interior de la fase nemática del exterior (ver Fig. 1.15).

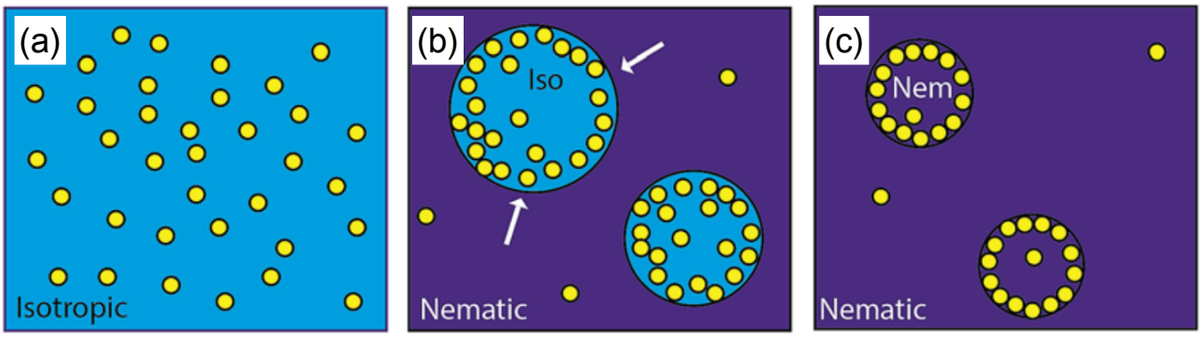


Figura 1.15: El grupo de S. Gosh y L. Hirst estudió el autoensamblaje de nanopartículas inmersas en una fase nemática [11, 3, 15]. En la primera etapa (a), las nanopartículas están dispersadas homeotrópicamente en la fase isótropa del 5CB. En la segunda etapa (b), los mesógenos del 5CB se encuentran por debajo de la temperatura de transición al nemático y se puede observar que las nanopartículas están segregadas en regiones donde el 5CB se encuentra aún en la fase isótropa. Finalmente, en la etapa tres (c) los dominios que formaron las nanopartículas tienen una fase nemática en su interior y las nanopartículas han formado un microcascarón.

En la formación del microcascarón se puede observar que las nanopartículas están separando a los mesógenos del 5CB en dos regiones pero, en ambas, el 5CB se encuentra en fase nemática. De este proceso nosotros estamos interesados en explicar la formación de los microcascarones ya que, cuando abordamos el problema, el mecanismo de formación no había sido explicado y tampoco se conocían los parámetros que determinaban el tamaño del microcascarón. Esto es importante porque estos microcascarones encuentran aplicaciones para encapsular distintos materiales, tales como fármacos.

Las observaciones experimentales hechas por Rodarte *et al.* [3] mostraron que la formación de microcascarones presenta histéresis pues, una vez formados los microcascarones, es necesario calentar el sistema a una temperatura mayor a la transición de isótropo a nemático para lograr

que las NPs se dispersen homogéneamente en toda la muestra.

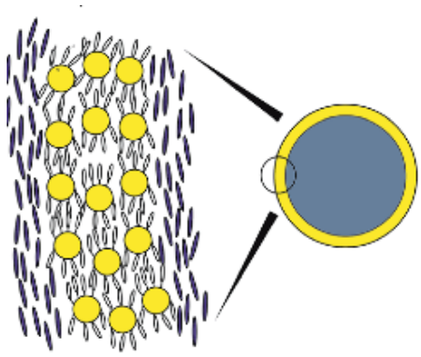


Figura 1.16: La estructura interna de los microcascarones, tal como la conjetura Rodarte *et al.* [3]. En esta imagen las nanopartículas están representadas por círculos amarillos que tienen en la superficie adheridos mesógenos calamíticos blancos. Las partículas calamíticas azules representan a las moléculas del 5CB y están ordenadas de esa forma porque se encuentran en la fase nemática.

La estructura interna propuesta cualitativamente por Rodarte *et al.* de estos microcascarones se exhibe en la figura 1.16. En esta imagen los círculos amarillos son las NPs, las cuales tienen anclados a los mesógenos que están en color blanco y los elipsoides azules son los mesógenos del 5CB que es el CLN en el que se encuentran inmersas los NPs. Como mencionamos para el caso de las fibras de CL de mesógenos de núcleo doblado, la metodología que utilizaremos para modelar el autoensamblaje de las nanopartículas la plantearemos en el capítulo 3, en la sección 3.3.

Ya que hemos presentado los dos fenómenos que vamos a modelar, a continuación, nos plantearemos los objetivos generales y particulares de cada fenómeno en el Capítulo 2.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

I.- Reproducir y proporcionar una explicación de la formación de estructuras autoensambladas observadas experimentalmente en los sistemas de cristales líquidos a través de simulaciones computacionales y aproximaciones analíticas. Nos enfocaremos en dos casos particulares: 1) fibras de cristal líquido formadas por mesógenos de núcleo doblado y 2) autoensamblaje de nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático.

II.- Comprender cuáles son las contribuciones principales a la energía libre de los dos tipos de sistemas a estudiar y cómo afectan cada una de ellas al proceso de autoensamblaje.

III.- Identificar los distintos grupos adimensionales, entender cuáles son los que gobiernan la formación de las estructuras autoensambladas y bajo qué condiciones estas configuraciones son estables.

2.2 Objetivos particulares

1) Para el caso de las fibras de cristal líquido de núcleo doblado, utilizaremos el modelo de

energía libre propuesto por Bailey *et al.* [1] y revisado por Pérez-Ortiz *et al.* [2], es decir, a partir de un funcional de energía libre que está en términos del director $\hat{n}$ obtendremos las configuraciones de equilibrio. Con esto, los objetivos que nos proponemos en el caso de las fibras de cristal líquido de núcleo doblado son:

1. a) Codificar un programa Monte Carlo que simule la estructura interna de una fibra, utilizando el modelo de energía libre propuesto por Bailey *et al.* y revisado por Pérez-Ortiz *et al* [1, 2].

1. b) Calcular las estructuras de equilibrio al interior de la fibra, mediante el método de recocido simulado.

1. c) Calcular el radio de equilibrio de las fibras a partir de valores de los parámetros del material compatibles con el experimento y comparar el resultado con los valores experimentales.

1. d) Identificar los parámetros adimensionales más importantes para determinar el radio de la fibra.

2) Para el caso del autoensamblaje de microcascarones de nanopartículas inmersas en cristal líquido, utilizaremos las observaciones realizadas por el grupo de S. Gosh y L. Hirst en la Universidad de California en Merced (UC Merced) [3]. Proponemos un funcional de energía libre de Helmholtz para modelar el autoensamblaje en este sistema en términos del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$. Así, los objetivos para esta sección son:

2. a) Proponer un modelo de energía libre para el sistema conformado por nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático.

2. b) Codificar un programa que simule la configuración de equilibrio del nemático confinado al interior de un microcascarón, mediante el método Monte Carlo de recocido simulado.

2. c) Identificar los parámetros adimensionales que determinan la formación y el tamaño de los microcascarones.

2. d) Determinar las regiones en el espacio de parámetros del sistema en las que el autoensamblaje de las nanopartículas es estable.

3 Metodología

En este capítulo desarrollaremos los métodos que implementaremos para analizar los dos fenómenos de autoensamblaje, descritos en el Capítulo 1, de forma analítica y numérica. Comenzaremos por utilizar la geometría anisotrópica de las moléculas para poder asignarles una orientación y así, poder determinar la probabilidad de la orientación de las moléculas a través de la función de distribución angular. En la sección 3.1 utilizaremos los momentos de la distribución angular para definir los parámetros de orden que vamos a utilizar. En la sección 3.2 modelaremos a la fibra de cristal líquido de mesógenos de núcleo doblado a través de un funcional de energía libre de Helmholtz para que al minimizarlo obtengamos las configuraciones estables. En la sección 3.3 propondremos el modelo de energía libre de Helmholtz para explicarlas la formación de microcascarones que se observa experimentalmente. Una vez que hayamos construido los dos modelos de energía libre de Helmholtz, describiremos el método de Monte Carlo que implementaremos para minimizar numéricamente la energía del sistema, esto lo haremos en la sección 3.4.

Comencemos pues por hablar de la orientación de las moléculas. Tal como lo explicamos en el capítulo 1, las moléculas de los líquidos que estamos estudiando tienen una geometría anisotrópica, es por esto que podemos asociarles un vector de orientación a cada una de ellas. El vector de orientación de la l-ésima molécula sería entonces tal como se observa en la figura 3.1, este vector de orientación es paralelo al eje mayor de las moléculas.

Establecemos el sistema coordenado de tal forma que, sin perdida de generalidad, el vector

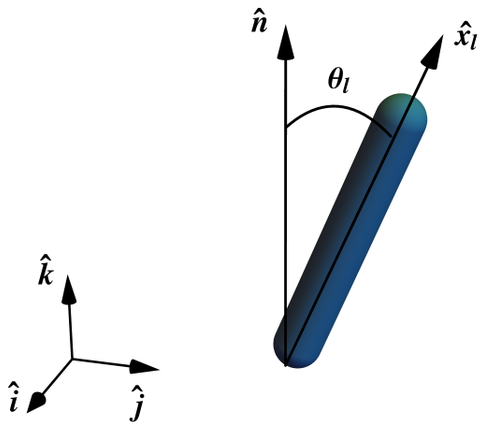


Figura 3.1: El vector de orientación de las moléculas con geometría anisotrópica está orientado a lo largo del eje mayor de la molécula. Al ángulo que se forma entre el director y el vector de orientación de la molécula ($\hat{x}_l$) es θ_l

$\hat{k}$ y $\hat{n}$ son paralelos, tal como se observa en la figura 3.1. De esta forma, el vector de orientación $\hat{x}_l$ queda definido como,

$$\hat{x}_l = \sin\theta_l \cos\phi_l \; \hat{i} + \sin\theta_l \sin\phi_l \; \hat{j} + \cos\theta_l \; \hat{k}. \tag{3.1}$$

La función de distribución angular, $f(\hat{x})$, es la función que determina cual es la probabilidad de que en una región del espacio ($\mathrm{d}\vec{x}$), las moléculas tengan una orientación determinada. De esta forma, la función de distribución angular nos da información sobre la orientación del sistema, mostrándonos si las moléculas del sistema están orientadas en todas las direcciones, formando una fase isotrópica o, si tienen una dirección preferencial, formando una fase anisotrópica como la predicha por Onsager [22]. De esta forma, en la fase isotrópica $f_{\mathrm{iso}}(\hat{x})$ es una constante y en una fase nemática $f_{\mathrm{nem}}(\hat{x})$ tiene máximos para ciertas orientaciones determinadas, como se observa en la figura 3.2. Además, dado que la fase nemática es invariante ante una reflexión en un plano perpendicular a la orientación preferencial de las moléculas, podemos invertir el sentido del director ($\hat{n} \to -\hat{n}$) y la función de distribución angular no se altera ($(f_{\mathrm{nem}}(\hat{x}) = f_{\mathrm{nem}}(-\hat{x}))$) [37].

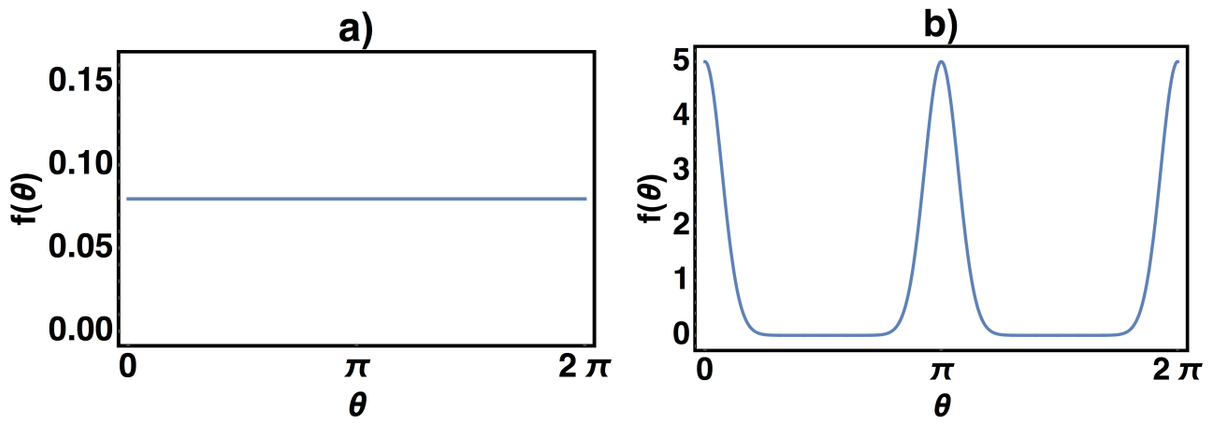


Figura 3.2: En a) tenemos la función de distribución angular en fase isotrópica, debido a que las moléculas tienen la misma probabilidad de estar orientadas en cualquier dirección, la función de distribución es uniforme. En b) se ejemplifica la fase nemática [22], donde las moléculas están orientadas mayormente en una dirección (y también en la dirección diametralmente opuesta).

A continuación propondremos un parámetro de orden que nos determine en qué fase se encuentra el sistema, este parámetro lo construiremos utilizando los momentos de la función de distribución angular.

3.1 Parámetros de orden para cristales líquidos.

Dado que estamos estudiando la transición de fase del isótropo al nemático, es necesario tener un parámetro de orden específico para esta transición.

Para empezar calcularemos el valor de la función angular cuando el sistema de moléculas anisotrópicas se encuentra en fase isótropa ($f_{\text{iso}}(\hat{x})$), que tal como hemos dicho, al tener la misma probabilidad de estar orientadas en cualquier dirección, $f_{\text{iso}}(\hat{x})$ es constante. Integrando a la función angular en el ángulo sólido Ω y suponiendo normalizada la función, el resultado de esta integral es igual a uno:

$$\int_{\Omega} f_{\text{iso}}(\hat{x})\mathrm{d}\Omega \quad = \quad 1. \tag{3.2}$$

Dado que $f_{\text{iso}}(\hat{x})$ es constante,

$$f_{\text{iso}}(\hat{x}) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta \ \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \quad = \quad 1, \tag{3.3}$$

con lo que $f_{\text{iso}}(\hat{x})$ es

$$f_{\text{iso}}(\hat{x}) \quad = \quad \frac{1}{4\pi}. \tag{3.4}$$

Por otra parte, el primer momento de la función de distribución es,

$$\mathbf{m} \quad = \quad \int_\Omega f(\hat{x}) \ \hat{n} \ \mathrm{d}\Omega. \tag{3.5}$$

Proyectando momento en la dirección del director tenemos

$$\mathbf{m} \cdot \hat{n} \quad = \quad \int_\Omega f(\hat{x}) \ \hat{x} \cdot \hat{n} \ \mathrm{d}\Omega, \tag{3.6}$$

sea $m = \mathbf{m} \cdot \hat{n}$ y de la figura 3.1 sabemos que $\hat{x} \cdot \hat{n} = \cos\theta$ así,

$$m \quad = \quad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\hat{x}) \ \cos\theta \ \sin\theta \ \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi. \tag{3.7}$$

De la figura 3.2 tenemos que, $f_{\text{nem}}(\hat{x}) = f_{\text{nem}}(-\hat{x})$ y $f_{\text{iso}}(\hat{x}) = f_{\text{iso}}(-\hat{x})$, es decir, f es una función par en ambas fases. Esto quiere decir que ya que la función coseno es par y la función seno es impar, podemos determinar el valor de m como idénticamente nulo:

$$m \quad = \quad \int_0^{2\pi} \underbrace{\int_0^{\pi} f(\hat{x}) \ \cos\theta \ \sin\theta \ \mathrm{d}\theta}_{0} \mathrm{d}\phi, \tag{3.8}$$

$$m \quad = \quad 0. \tag{3.9}$$

Ya que $m = 0$, el primer momento no es suficiente para distinguir entre las fases nemática e isótropa pues, en ambos casos, $\mathbf{m} = \vec{0}$. Por este motivo, construiremos el segundo momento de $f(\hat{x})$.

Definimos al segundo momento de la distribución angular como el siguiente tensor simétrico:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \int_{\Omega} f(\hat{x}) \ [\hat{x} \otimes \hat{x}] \ \mathrm{d}\Omega, \\ &= \int_{\Omega} f(\hat{x}) \begin{pmatrix} x_1^2 & x_1 x_2 & x_1 x_3 \\ x_2 x_1 & x_2^2 & x_2 x_3 \\ x_3 x_1 & x_3 x_2 & x_3^2 \end{pmatrix} \mathrm{d}\Omega, \end{aligned} \tag{3.10}$$

donde, nuevamente, Ω es el ángulo sólido. Por la definición de $\mathbf{M}$ y dado que la orientación $\hat{x}$ está representada por un vector unitario, la traza del tensor $\mathbf{M}$ es igual a uno:

$$\mathrm{Tr}(\mathbf{M}) = \int_{\Omega} \left(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2\right) f(\hat{x}) \mathrm{d}\Omega \tag{3.11}$$

$$= \int_{\Omega} f(\hat{x}) \mathrm{d}\Omega, \tag{3.12}$$

ya que $f(\hat{x})$ es una función normalizada:

$$\mathrm{Tr}(\mathbf{M}) = 1. \tag{3.13}$$

Con esto, sabemos que el segundo momento de la función de distribución angular no es idénticamente nulo y podemos utilizarlo para construir al parámetro de orden que buscamos. Comenzamos por calcular el valor del segundo momento cuando el sistema está en fase isotrópica ($\mathbf{M}_{\mathrm{iso}}$), es decir

$$\mathbf{M}_{\mathrm{iso}} = \int_{\Omega} f_{\mathrm{iso}}(\hat{x}) \begin{pmatrix} x_1^2 & x_1 x_2 & x_1 x_3 \\ x_2 x_1 & x_2^2 & x_2 x_3 \\ x_3 x_1 & x_3 x_2 & x_3^2 \end{pmatrix} \mathrm{d}\Omega. \tag{3.14}$$

Sustituyendo la ecuación 3.4 y la definición del vector de orientación de la ecuación 3.1 en

la ecuación 3.14,

$$\mathbf{M}_{\text{iso}} = \frac{1}{4\pi}\int_{\Omega}\begin{pmatrix} \sin\theta^2\cos\phi^2 & \sin\theta\sin\phi\cos\phi & \sin\theta\cos\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi\cos\phi & \sin\theta^2\sin\phi^2 & \sin\theta\cos\theta\sin\phi \\ \sin\theta\cos\theta\cos\phi & \sin\theta\cos\theta\sin\phi & \cos\theta^2 \end{pmatrix} \mathrm{d}\Omega. \tag{3.15}$$

Calculando los valores de cada una de las cinco componentes independientes de $\mathbf{M}_{\text{iso}}$ tenemos,

$$M_{1,1} = \frac{1}{4\pi}\underbrace{\int_0^{\pi}\sin^3\theta\ d\theta}_{4/3}\underbrace{\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\ d\phi}_{\pi} = \frac{1}{3}, \tag{3.16}$$

$$M_{1,2} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin^3\theta\ d\theta\ \underbrace{\int_0^{2\pi}\cos\phi\ \sin\phi\, d\phi}_{0} = 0, \tag{3.17}$$

$$M_{1,3} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin^2\theta\cos\theta\ d\theta\underbrace{\int_0^{2\pi}\cos\phi\ d\phi}_{0} = 0, \tag{3.18}$$

$$M_{2,2} = \frac{1}{4\pi}\underbrace{\int_0^{\pi}\sin^3\theta\ d\theta}_{4/3}\underbrace{\int_0^{2\pi}\sin^2\phi\ d\phi}_{\pi} = \frac{1}{3}, \tag{3.19}$$

$$M_{2,3} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin^2\theta\ \cos\theta\ d\theta\ \underbrace{\int_0^{2\pi}\sin\phi\ d\phi}_{0} = 0, \tag{3.20}$$

$$M_{3,3} = \frac{1}{4\pi}\underbrace{\int_0^{\pi}\cos^2\theta\ \sin\theta\ d\theta}_{2/3}\underbrace{\int_0^{2\pi}d\phi}_{2\,\pi} = \frac{1}{3}. \tag{3.21}$$

De la ecuación 3.10 sabemos que **M** es un tensor simétrico, por lo que

$$M_{1,2} = M_{2,1}, \tag{3.22}$$

$$M_{1,3} = M_{3,1}, \tag{3.23}$$

$$M_{2,3} = M_{3,2}. \tag{3.24}$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.16 -3.21 y las ecuaciones 3.22-3.24 en la ecuación 3.14, $\mathbf{M}_{\text{iso}}$ es

$$\mathbf{M}_{\text{iso}} = \frac{1}{3}\mathbf{I}. \tag{3.25}$$

Sabiendo que en general **M** no es nulo y conociendo el valor de $\mathbf{M}_{\text{iso}}$, definimos al parámetro de orden tensorial **Q** como

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M} - \mathbf{M}_{\text{iso}}. \tag{3.26}$$

Calculamos la traza de **Q** utilizando la ecuación 3.26,

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}] = \text{Tr}[\mathbf{M} - \mathbf{M}_{\text{iso}}] \tag{3.27}$$

$$= \text{Tr}[\mathbf{M}] - \text{Tr}[\mathbf{M}_{\text{iso}}], \tag{3.28}$$

sustituyendo las ecuaciones 3.13 y 3.25, encontramos que **Q** tiene traza cero:

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}] = 1 - \frac{1}{3}\text{Tr}[\mathbf{I}] = 0. \tag{3.29}$$

Debido a que **M** está constituido por valores reales, podemos determinar que las entradas del tensor **Q** son valores reales y su traza es cero,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 & Q_2 & Q_3 \\ Q_2 & Q_4 & Q_5 \\ Q_3 & Q_5 & -Q_1 - Q_4 \end{pmatrix}. \tag{3.30}$$

Además, dado que **Q** es real, cuadrado y simétrico, sabemos que **Q** es ortogonalmente diagonalizable. En su sistema de ejes principales, podemos expresar a **Q** como:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}(\eta - S) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}(\eta + S) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}S \end{pmatrix}, \tag{3.31}$$

donde S es parámetro de orden escalar y η es la biaxialidad del sistema. En la ecuación 3.31 estamos suponiendo que $\hat{n}$ es paralelo al eje z. En el caso de un cristal líquido uniaxial ($\eta = 0$), **Q** se reduce a

$$\mathbf{Q} = S\left[\hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I}\right]. \tag{3.32}$$

Para conocer el intervalo de valores que puede adquirir el parámetro de orden escalar S, proyectamos la ecuación 3.32 en la dirección del director,

$$S\left(\hat{n}\cdot\left[\hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I}\right]\cdot\hat{n}\right) = \hat{n}\cdot\mathbf{Q}\cdot\hat{n}, \tag{3.33}$$

utilizando la ecuación 3.26 podemos sustituir a **Q**,

$$S\left(\hat{n}\cdot[\hat{n}\hat{n}]\cdot\hat{n} - \frac{1}{3}\hat{n}\cdot\mathbf{I}\cdot\hat{n}\right) = \hat{n}\cdot[\mathbf{M}_{\text{nem}} - \mathbf{M}_{\text{iso}}]\cdot\hat{n}, \tag{3.34}$$

$$S\left(1 - \frac{1}{3}\right) = \hat{n}\cdot\mathbf{M}_{\text{nem}}\cdot\hat{n} - \hat{n}\cdot\mathbf{M}_{\text{iso}}\cdot\hat{n}, \tag{3.35}$$

utilizando las ecuaciones 3.10 y la ecuación 3.25

$$\frac{2}{3}S = \int_{\Omega} f(\hat{x})\ \cos^2\theta \mathrm{d}\Omega - \frac{1}{3}, \tag{3.36}$$

$$= \int_{\Omega} f(\hat{x})\ \cos^2\theta \mathrm{d}\Omega - \frac{1}{3}\int_{\Omega} f(\hat{x})\ \mathrm{d}\Omega, \tag{3.37}$$

$$\frac{2}{3}S = \int_{\Omega} f(\hat{x}) \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) d\Omega, \tag{3.38}$$

$$= \langle \cos^2\theta - \frac{1}{3} \rangle, \tag{3.39}$$

así, S es

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2\theta - \frac{1}{3} \rangle . \tag{3.40}$$

De esta forma, el intervalo de S va desde 1, cuando $\theta = 0$, hasta -0.5 cuando $\theta = \pi/2$. La transición entre la fase nemática y la fase isótropa es de primer orden y el valor de S en la fase nemática es $S \geq 1/3$ [38].

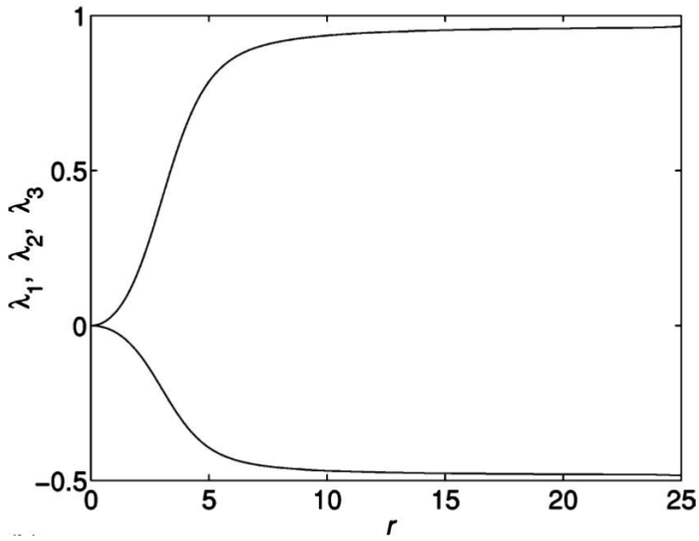


Figura 3.3: Mkaddem y Gartland estudiaron las estructura de los defectos topológicos de esferas nemáticas. En su trabajo [39] calculan los eigenvalores de las tres componentes de los ejes principales. En la gráfica se observan los valores como función de la coordenada radial y se observa que son valores continuos desde el centro de la esfera hasta la superficie.

En un CL uniforme el director mantiene la misma dirección en todo el sistema. Sin embargo, en los experimentos realizados en la fibra de cristal líquido de mesógenos de núcleo doblado [34] se puede apreciar que, en el núcleo de la fibra, hay un cambio discontinuo en la orientación del director. A las regiones donde la orientación del director tiene un cambio discontinuo se les

conocen como defectos topológicos. El utilizar al director para expresar a la energía libre del sistema tiene el inconveniente de que en un defecto topológico, el director no está definido. En cambio, podemos utilizar al parámetro de orden tensorial (**Q**), el cual no tiene este inconveniente porque las componentes de **Q** son continuas [40, 39] (ver Fig. 3.3).

Ya construido el parámetro de orden lo que haremos es proponer un funcional de energía libre de Helmholtz que minimizaremos para conocer cuales son los estados de equilibrio del sistema modelado. Además, los sistemas que estamos estudiando están confinados, por esta razón, nuestro funcional de energía debe considerar las contribuciones debido a la energía volumétrica y la debida a la energía superficial. Podemos establecer el funcional de energía de estos sistemas y dejarlos en función del director o dejarlos en función del parámetro de orden tensorial. En las siguientes dos secciones describiremos ambos casos: el primero será el funcional de energía de la fibra de CL de núcleo doblado, que está en términos del director($\hat{n}$); el segundo que será el funcional de energía de las NPs inmersas en un CLN está en términos del parámetro de orden tensorial (**Q**).

3.2 Energía libre en términos del director ($\hat{n}$) para una fibra de cristal líquido.

Para el caso específico de las fibras formadas por moléculas de núcleo doblado, vamos a establecer un funcional de energía que sea función del director. Como vimos en la sección 1.3, estas moléculas forman una fibra con un radio de equilibrio del orden de unas 2 μm [2, 41].

En la figura 3.4 (a) se muestra una imagen de lo que se ha observado de los experimentos realizados por Chen *et al.* [34]. Estamos modelando la fibra de la siguiente manera: primero establecemos un sistema de coordenadas cilíndricas (Fig. 3.4 a); haciendo un corte transversal a la fibra, podemos observar la representación de la configuración interna en la figura 3.4 (b). Representamos al radio exterior por R_{Ext} y al radio del núcleo del defecto topológico por R_{c}. Finalmente, definimos la orientación de un mesógeno, utilizando el sistema de coordenadas que

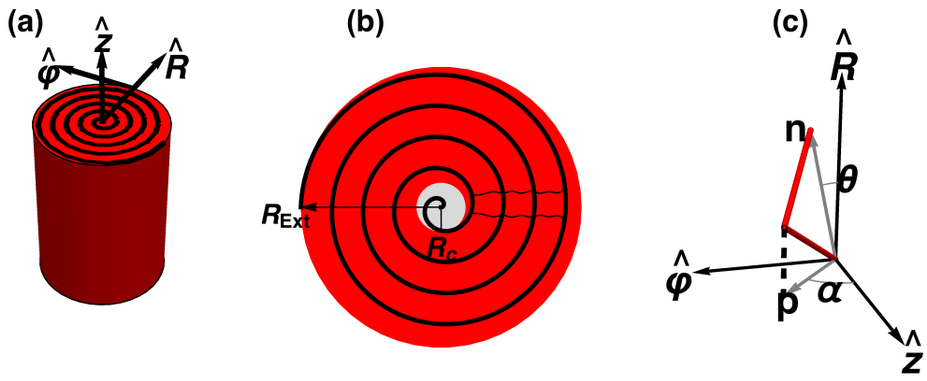


Figura 3.4: En la figura (a) describimos el sistema de coordenadas cilíndricas que utilizamos. En (b) mostramos un corte transversal de la fibra para evidenciar la simetría en el eje azimutal. En (c) usando el sistema de coordenadas (R,ϕ,z) para describir la orientación de los mesógenos en la fibra.

hemos establecido, mediante los ángulos θ y α como se observa en la figura 3.4 (c).

Del sistema de coordenadas de la figura 3.4 c, podemos parametrizar al director $\hat{n}$ y el vector de la polarización $\hat{p}$ como:

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \cos\theta\,\hat{R} + \sin\theta\,\hat{\phi}, \\ \hat{p} &= \sin\theta\,\sin\alpha\,\hat{R} - \cos\theta\,\sin\alpha\,\hat{\phi} + \cos\alpha\,\hat{z}, \\ \hat{m} &= \sin\theta\,\cos\alpha\,\hat{R} - \cos\theta\,\cos\alpha\,\hat{\alpha} - \sin\alpha\,\hat{z}, \end{aligned} \tag{3.41}$$

el vector $\hat{m}$ es tal que $\hat{m} = \hat{n} \times \hat{p}$, con esto, $\hat{m}$ completa una base ortonormal.

Utilizamos el modelo propuesto por Bailey [1] con las modificaciones hechas por Pérez-Ortiz [2]. Este modelo consiste en describir a la energía libre de la fibra a través del comportamiento del director y del vector de polarización en toda la fibra. El modelo consta de cinco contribuciones energéticas, de las cuales tres términos son volumétricos y dos términos son superficiales :

$$\mathfrak{F} = \int_{\Omega} [\mathfrak{f}_{\text{Elas}} + \mathfrak{f}_{\text{Com}} + \mathfrak{f}_{\text{Elec}}]\, \mathrm{d}r^3 + \int_{\partial\Omega} [\mathfrak{f}_{\text{Ten}} + \mathfrak{f}_{\text{Div}}]\, \mathrm{d}r^2. \tag{3.42}$$

Las cinco densidades de energía libre corresponden a las siguientes contribuciones: elástica ($\mathfrak{f}_{\text{Elas}}$), de compresión de la capa ($\mathfrak{f}_{\text{Com}}$), electrostática ($\mathfrak{f}_{\text{Elec}}$), de tensión superficial ($\mathfrak{f}_{\text{Ten}}$) y de divergencia dipolar ($\mathfrak{f}_{\text{Div}}$). A continuación daremos la expresión detallada de cada una de estas densidades de energía.

3.2.1. Densidad de energía libre elástica.

Ya que la orientación del director en el interior de la fibra no es homogénea, consideramos la energía libre debido a las distorsiones en el director. Para esto utilizamos el modelo propuesto por Frank-Oseen [42, 43], el cual es

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_{\text{F–O}} \quad &= \int \mathrm{d}V \left\{ \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] - q_0 K_{22} [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})] \right\}. \end{aligned} \tag{3.43}$$

De este modelo, solo consideraremos los tres primeros términos. El cuarto término, conocido como *saddle-splay*, se expresa como integral de superficie [44, 45] y para la superficie de un cilindro este término no contribuye. El quinto término está en función de la quiralidad del cristal líquido: si factorizamos el término $(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}$ en la ecuación 3.43, podemos reescribirla como

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_{\text{F–O}} \quad &= \int \mathrm{d}V \left\{ \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left[(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n} - q_0 \right]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] \right\} + \frac{1}{2} K_{22} q_0. \end{aligned} \tag{3.44}$$

De esta forma, podemos notar que, aunque $(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}$ sea despreciable en el segundo término, puede existir una contribución elástica de K_{22} si $q_0 \neq 0$. Suponiendo que el CL no es

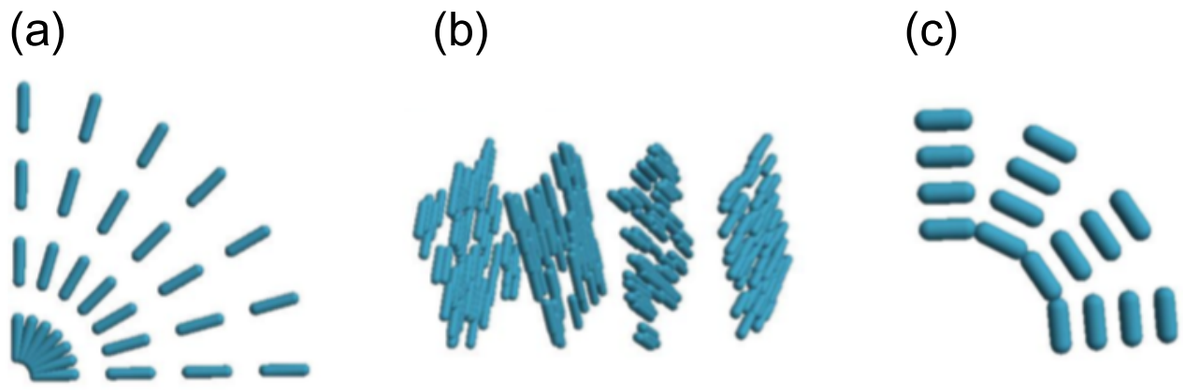


Figura 3.5: Los tres modos elásticos que vamos a considerar son: a) *splay* es cuando las líneas de campo del director se ensanchan; b) *twist* corresponde a la rotación de las lineas de campo del director entre planos paralelos; c) *blend*, corresponde a una curvatura del director al seguir una línea de campo.

intrínsecamente quiral, la densidad de energía elástica que consideraremos para la fibra es,

$$f_{\text{Elas}} = \frac{K_{11}}{2}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{K_{22}}{2}[(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}]^2 + \frac{K_{33}}{2}[\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \ , \tag{3.45}$$

que corresponden a las distorsiones de ensanchamiento (*splay*), torcedura (*twist*) y curvatura (*bend*) del director, respectivamente [37, 17]. En la figura 3.5 se observa una representación de estos modos elásticos.

Haciendo la suposición de que $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, la ecuación 3.45 se puede expresar como,

$$f_{\text{Elas}} = \frac{K}{2}\left[(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2\right], \tag{3.46}$$

que se conoce como la aproximación de una sola constante elástica [17, 46].

Utilizando la parametrización del director de la ecuación 4.1, la densidad de energía libre elástica es, finalmente:

$$f_{\text{Elas}}(\theta') = \frac{K}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2\right]. \tag{3.47}$$

3.2.2. Densidad de energía libre de compresión de capas.

El grosor de la capa es función de la inclinación del director. Esto se puede observar en las figuras 3.4 c y 3.6 pues, si el director es paralelo al radio($\theta = 0$), la capa es más gruesa que en el caso en que sea perpendiculares, ya que en el primer caso la capa es del grosor de la longitud de la molécula y en el segundo caso el grosor es del ancho de esta. La energía libre debida a la deformación del grosor de la capa lo modelamos a partir de la expresión:

$$f_{\text{Com}} = \frac{B\,\gamma^2}{2}, \tag{3.48}$$

donde

B es el módulo de compresión,

γ es la deformación de la capa.

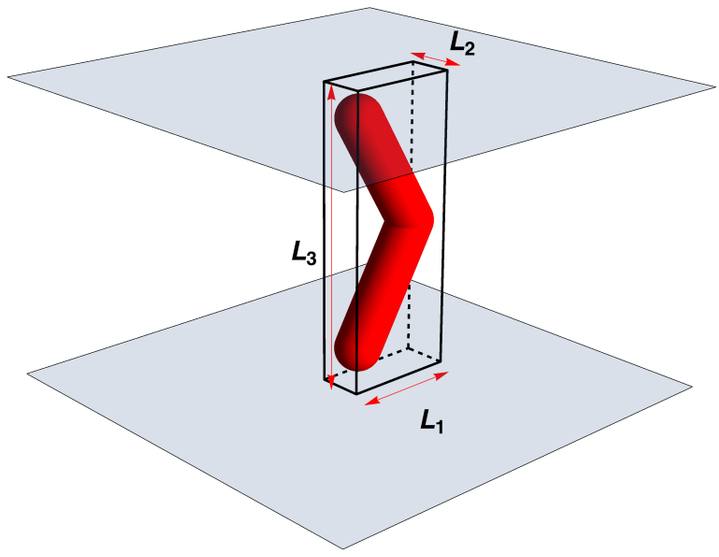


Figura 3.6: Modelamos al mesógeno por el paralelepípedo que lo contienen. En este esquema se muestran a los ejes mediano (L_1), corto (L_2) y largo (L_3) del mesógeno como los lados del paralelepípedo.

Aproximando el volumen ocupado por el mesógeno por un paralelepípedo con lados L_1, L_2 y L_3, como se observa en la figura 3.6, el grosor de la capa queda determinado como [1, 2]

$$L(\theta,\alpha) = L_3|\cos\theta| + L_2|\cos\alpha\sin\theta| + L_1|\sin\alpha\sin\theta|, \tag{3.49}$$

donde $L_i = |\vec{L}_i|$ con $i = 1,2,3$.

Así, la deformación γ es

$$\gamma = \frac{L - L_0}{L_0}, \tag{3.50}$$

donde el parámetro L_0 es el ancho de la capa esméctica plana, es decir,

$$L_0 = L_3|\cos\theta_{\text{plana}}| + L_2|\cos\alpha_{\text{plana}}\sin\theta_{\text{plana}}| + L_1|\sin\alpha_{\text{plana}}\sin\theta_{\text{plana}}|, \tag{3.51}$$

donde θ_{plana} y α_{plana} son los ángulos de la capa esméctica antes de formar fibras. De esta forma, la densidad de energía libre de compresión de capa es

$$f_{\text{Com}}(\theta,\alpha) = \frac{B}{2}\left(\frac{L(\theta,\alpha)}{L_0} - 1\right)^2. \tag{3.52}$$

3.2.3. Densidad de energía libre electrostática.

Cuando los mesógenos se arreglan en una capa espiral se genera una polarización espontánea, haciendo que exista una autointeracción electrostática. Para modelar este efecto, usaremos la ecuación deducida por Landau para representar a la densidad de energía electrostática de un dieléctrico a carga constante [47],

$$f_{\text{Elec}} = \frac{1}{2}\epsilon_0 \vec{E}\cdot\overleftrightarrow{\epsilon}\cdot\vec{E}, \tag{3.53}$$

donde $\overleftrightarrow{\epsilon}$ es el tensor dieléctrico biaxial,

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \epsilon_1\hat{n}\hat{n} + \epsilon_2\hat{m}\hat{m} + \epsilon_3\hat{p}\hat{p}. \tag{3.54}$$

Esta densidad de energía electrostática está restringida a la relación constitutiva

$$\vec{D} = \vec{P}_s + \epsilon_0 \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \vec{E}, \tag{3.55}$$

donde $\vec{P}_s$ es la polarización espontánea. Suponiendo ausencia de carga total, el campo eléctrico queda determinado si utilizamos la ley Gauss y la relación constitutiva:

$$\int_A \epsilon_0 \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \vec{E} \cdot \mathrm{d}\vec{A} = -\int_V (\nabla \cdot \vec{P}_s) \mathrm{d}V \,. \tag{3.56}$$

En el método utilizado por Bailey *et al.* [1] y Pérez-Ortiz *et al.* [2], se hace la suposición de que $\vec{p}$ es paralelo a $\vec{P}_s$:

$$\vec{P}_s = P_0 \vec{p}, \tag{3.57}$$

dado que estamos en el caso electrostático, se usa la ecuación $\nabla \times \vec{E} = 0$ y así determinamos que el campo eléctrico solo tiene componente radial:

$$E_r = -\frac{P_0 \ \sin\alpha}{r \ \epsilon_0 \epsilon_{rr}} \int_0^r \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} r \sin\theta(r) \right] r \mathrm{d}r \tag{3.58}$$

$$= -\frac{P_0 \ \sin\alpha}{\epsilon_0 \epsilon_{rr}} \sin\theta(r), \tag{3.59}$$

donde el tensor dieléctrico se desarrolla en términos de sus componentes

$$\epsilon_{rr}(\theta) = \epsilon_1 \cos^2\theta(r) + \left(\epsilon_2 \cos^2\alpha + \epsilon_3 \sin^2\alpha\right) \sin^2\theta(r). \tag{3.60}$$

Sustituyendo la ecuación del campo eléctrico en la ecuación 3.53, la densidad de energía libre electrostática es:

$$\mathfrak{f}_{\mathrm{Elec}}(\theta) = \frac{1}{2} \frac{P_0^2 \ \sin^2\alpha}{\epsilon_0 \ \epsilon_{rr}[\theta(r)]} \sin^2\theta(r). \tag{3.61}$$

3.2.4. Densidad de energía libre de la tensión superficial.

Al formarse la fibra, existe una interfase entre el cristal líquido y el aire. El modelo considera que la densidad de energía debido a la tensión superficial de la fibra está dada por

$$f_{\text{Ten}} = \hat{R} \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \hat{R}, \tag{3.62}$$

donde $\overleftrightarrow{\sigma}$ es el tensor biaxial de tensión superficial. Este tensor está dado por

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \sigma_1 \hat{n}\hat{n} + \sigma_2 \hat{m}\hat{m} + \sigma_3 \hat{p}\hat{p}, \tag{3.63}$$

donde σ_1, σ_2 y σ_3 son los eigenvalores del tensor asociados a las direcciones $\hat{n}$, $\hat{p}$ y $\hat{m}$, respectivamente.

De esta forma, la densidad de energía libre debido a la tensión superficial es,

$$f_{\text{Ten}}(\theta, \alpha) = \sigma_1 \cos^2\theta + \left(\sigma_2 \cos^2\alpha + \sigma_3 \sin^2\alpha\right) \sin^2\theta. \tag{3.64}$$

3.2.5. Densidad de energía libre de la divergencia de polarización.

La divergencia de la polarización introduce dos términos de densidad de energía libre volumétrica: el primer término es una contribución debida al máximo empaquetamiento que puede darse en las moléculas; el segundo término es una contribución electrostática debido a la polarización espontánea en la fibra

$$f_{\text{Div}}^{\text{Vol}} = c'\left(\nabla \cdot \hat{p}\right) + c''\left(\nabla \cdot \vec{P}_s\right), \tag{3.65}$$

donde c' y c'' son parámetros característicos de cada material.

Nuevamente, suponiendo que $\vec{P}_s$ es paralelo a $\hat{p}$, se puede integrar y convertir esta contribución en un término puramente superficial [2]:

$$f_{\text{Div}} = \left(c' + c''\, P_0\right) \sin\alpha \sin\theta. \tag{3.66}$$

Ya teniendo expresados a todos los términos de la ecuación 3.42 en términos del director, podemos encontrar una solución numérica al problema de minimizar la energía libre de la fibra. Esto lo discutiremos en la sección 3.4. Los valores utilizados para los parámetros del funcional de energía libre de la fibra están en la tabla 4.1.

Con esto concluimos el objetivo de proponer un modelo para el autoensamblaje en fibras de cristal líquido de mesógenos de núcleo doblado. Lo que haremos en la siguiente sección es construir el modelo para el autoensamblaje de NPs inmersas en un CL.

3.3 Energía libre en términos del parámetro de orden tensorial (Q) para una gota nemática.

En esta sección describiremos el modelo de energía libre que estamos utilizando para analizar la formación de microcascarones. Basándonos en las observaciones experimentales (figura 3.7) [48], estamos dividiendo la evolución de este proceso en dos partes: en la primera parte (figura 3.7 a) consideramos una región esférica con una mezcla homogénea de mesógenos en fase isótropa y nanopartículas, esta mezcla está rodeada por mesógenos en fase nemática. En la segunda parte (figura 3.7 b), tenemos a los mesógenos en fase nemática en el centro de la gota además, una mezcla isótropa de mesógenos y NPs formando un cascarón que rodea a esta gota nemática y mesógenos en fase nemática en su exterior.

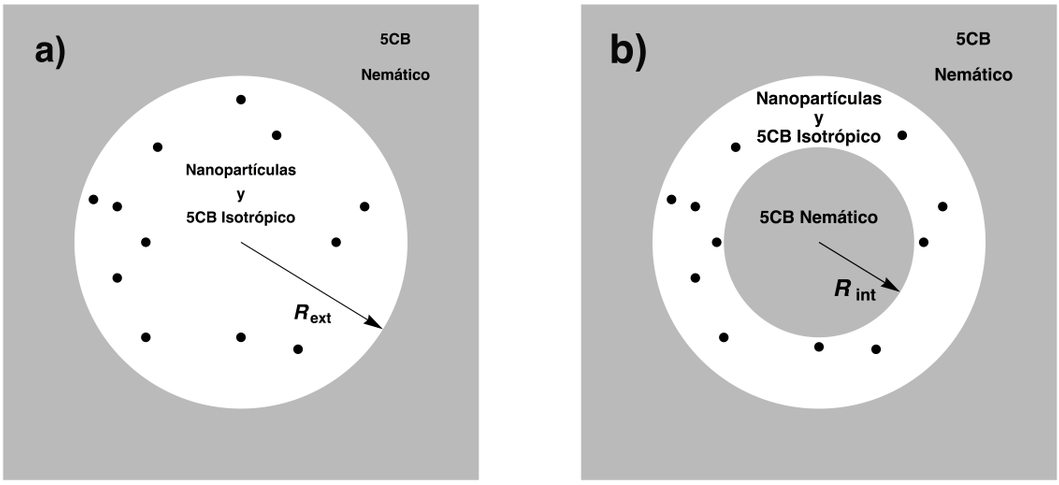


Figura 3.7: Diagrama de las dos secciones en que hemos dividido el experimento. En a) tenemos una región de NPs distribuidas homogéneamente mezcladas con mesógenos en fase isótropa rodeada por una fase nemática. Al descender la temperatura (b), tenemos un microcascarón de NPs y mesógenos confinando una gota nemática en el centro de ella.

La energía libre de Helmholtz de nuestro modelo está dada por

$$\mathscr{F} = \int_{\Omega} \left[f^*_{\mathrm{LdG}} + f^*_{\mathrm{Elas}} + f^*_{\mathrm{NPs}} \right] \, \mathrm{dr}^3 + \int_{\mathrm{interfaz}} \left[f^*_{\mathrm{NPs-CL}} \right] \mathrm{r}^2 \tag{3.67}$$

donde las densidades de energía libre corresponden a las siguientes contribuciones:

f^*_{LdG},	de Landau-de Gennes del CL;
f^*_{Elas},	elástica del CL;
f^*_{NPs},	volumen excluido de las NPs;
$f^*_{\mathrm{NPs-CLN}}$,	anclaje del CL en la interfaz con el microcascarón.

En caso de tener una gota isótropa como la figura 3.7 a), solo tendríamos contribución energética debido al término de volumen excluido. Sin embargo, para el caso b), todos los términos contribuyen a la energía libre del sistema. A continuación describiremos a detalle cada uno de estos términos.

3.3.1. Densidad de energía libre de Landau-de Gennes.

Para poder modelar la transición de fase de isótropa a fase nemática usaremos el modelo propuesto por Landau-de Gennes. Este expresa a la energía libre como un desarrollo en serie de la traza de potencias del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$. Para un tensor uniaxial tenemos que

$$\mathrm{Tr}\left[\mathbf{Q}^n\right] \propto S^n, \tag{3.68}$$

si $|S| < 1$ podemos garantizar que la potencias no diverge y además, truncar la serie es una aproximación razonable. De esta forma, la densidad de energía libre $f^*_{\mathrm{LdG}}(T,\mathbf{Q})$ es

$$f^*_{\mathrm{LdG}}(T) = f_0 + \frac{1}{2}\mathfrak{a}(T)\, Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{ji}} + \frac{1}{3}\mathfrak{B}(T) Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}} Q_{\mathrm{li}} + \frac{1}{4}\mathfrak{c}(T) Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}}\, Q_{\mathrm{lm}}\, Q_{\mathrm{mi}} \ + \cdots . \tag{3.69}$$

En la ecuación 3.69 no hay término lineal en $\mathbf{Q}$ pues sabemos que $Q_{ii} = 0$. Además, definimos el cero de la densidad de energía como la densidad de energía correspondiente a la fase isótropa de tal modo que $f_0 = 0$. Truncando hasta el cuarto orden de $\mathbf{Q}$, obtenemos

$$f^*_{\mathrm{LdG}}(T) = \frac{1}{2}\mathfrak{a}(T)\, Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{ji}} + \frac{1}{3}\mathfrak{B}(T) Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}} Q_{\mathrm{li}} + \frac{1}{4}\mathfrak{c}(T) Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}}\, Q_{\mathrm{lm}}\, Q_{\mathrm{mi}}. \tag{3.70}$$

Por el teorema de Cayley, podemos expresar a $\mathrm{Tr}\left[\mathbf{Q}^4\right]$ en función de $\mathrm{Tr}\left[\mathbf{Q}^2\right]$ como

$$\left(Q_{\mathrm{ij}} Q_{\mathrm{ji}}\right)^2 = \frac{1}{2} Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}}\, Q_{\mathrm{lm}}\, Q_{\mathrm{mi}} \ , \tag{3.71}$$

de este modo podemos expresar a la densidad de energía de Landau-deGennes como [17, 28]

$$f^*_{\mathrm{LdG}}(T,\mathbf{Q}) \quad = \quad \frac{1}{2}\mathfrak{a}(T)\, Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{ji}} + \frac{1}{3}\mathfrak{B}(T) Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}} Q_{\mathrm{li}} + \frac{1}{4}\mathfrak{C}(T)\left[Q_{\mathrm{ij}}\, Q_{\mathrm{jl}}\right]^2 \ , \tag{3.72}$$

donde $\mathfrak{C}(T) = \frac{1}{2}\mathfrak{c}(T)$.

Para estudiar la transición de fase del isótropo al nemático, consideremos por un momento el caso más simple, un cristal líquido uniaxial, es decir, sustituimos la ecuación 3.32 en la ecuación

3.72. Así, la densidad de energía libre la reescribimos como

$$f^*_{\mathrm{LdG}}(T) = \frac{1}{2}\left[\frac{2}{3}\mathfrak{a}(T)\right]S^2 + \left(\frac{1}{3}\cdot\frac{2}{9}\mathfrak{B}(T)\right)S^3 + \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{9}\mathfrak{C}(T)\right)S^4. \tag{3.73}$$

Simplificaremos los coeficientes de las potencias de S como sigue:

$$r(T) = \frac{2}{3}\mathfrak{a}(T), \tag{3.74}$$

$$w = \frac{2}{27}\mathfrak{B}(T), \tag{3.75}$$

$$u = \frac{1}{9}\mathfrak{C}(T), \tag{3.76}$$

de esta forma, la ecuación 3.73 es

$$f^*_{\mathrm{LdG}} = \frac{1}{2}r(T)S^2 - wS^3 + uS^4. \tag{3.77}$$

Debido a que la teoría de Landau-de Gennes es una teoría fenomenológica los coeficientes se deben ajustar a través de experimentos, simulaciones o predecir teóricamente. Típicamente, se considera que solo el coeficiente r es función de la temperatura y que los otros coeficientes son constantes [49, 17]. Al coeficiente r lo expresamos como

$$r = a(T - T^*), \tag{3.78}$$

donde T^* es el límite de la metaestabilidad de la fase isotrópica y como ejemplo tomemos el caso particular de utilizar al MBBA, con los valores $w = 2.1333 \times 10^3$ J/m^3 y $u = 8.75 \times 10^2$ J/m^3 [39].

En la figura 3.8 graficamos el comportamiento de la densidad de energía como función del parámetro de orden escalar (S) para diferentes temperaturas.

Para temperaturas altas, solo existe un mínimo que se encuentra en el origen (línea a trazos) y debido a que $S = 0$ ahí, este mínimo corresponde a la fase isótropa. Para una temperatura igual a la del límite de metaestabilidad del nemático T^{**}, la densidad de energía adquiere un punto de inflexión, tal como se aprecia en la línea punteada. Para temperaturas T entre la temperatura de

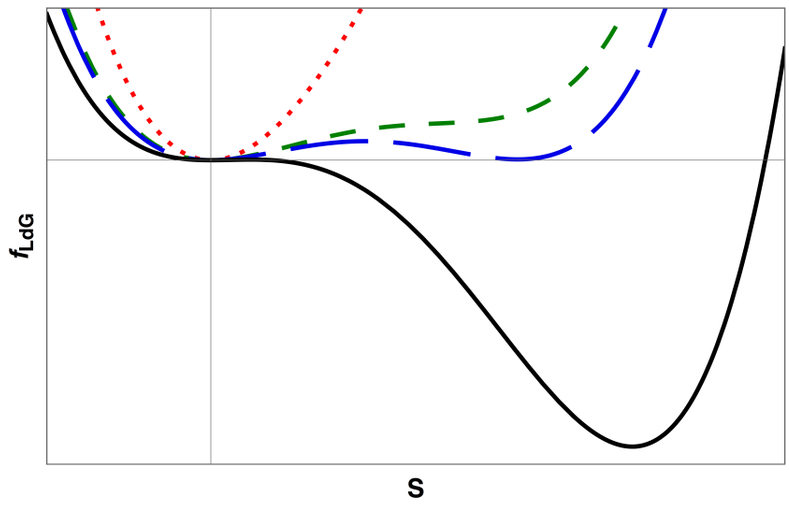


Figura 3.8: Graficamos la densidad de energía libre de Landau-de Gennes $f_{\mathrm{LdG}}(T)$ para cuatro temperaturas distintas. Comenzando por el valor más alto de la temperatura (línea de puntos rojos), se aprecia que solo existe un mínimo en el origen. A una temperatura igual a la del límite de metaestabilidad del nemático $T = T^{**}$ (línea a trazos cortos verdes), que es el límite de metaestabilidad del nemático, se observa un punto de inflexión en $S > 0$. Para la temperatura de transición $T = T_c$ (línea a trazos largos azules), tenemos que existen dos mínimos con la misma energía. Finalmente para temperaturas por debajo del límite de metaestabilidad de la fase isótropa $T < T^*$ (línea negra), solo existe el mínimo en la fase nemática.

metaestabilidad del nemático y la transición de fase (T_c), se observa otro mínimo local con $S \neq 0$, pero el mínimo global sigue en la fase isótropa ($S = 0$). De este modo, en el intervalo $T_c<T<T^{**}$, la fase nemática es metaestable frente a la fase isótropa. Para una temperatura T igual a la temperatura de transición de fase ($T = T_c$), ambos mínimos son igualmente energéticos, tal como se muestra con la línea continua. Si la temperatura es mayor al límite de metaestabilidad de la fase isótropa (T^*) pero, por debajo de la temperatura de transición ($T^* < T < T_c$), el mínimo absoluto se encuentra en la fase nemática (siendo la fase isótropa un estado metaestable). Finalmente, con la línea de puntos y trazos ejemplificamos el comportamiento para una temperatura menor al límite de metaestabilidad de la fase isótropa ($T < T^*$), donde la densidad de energía libre de Landau-de Gennes solo tiene un mínimo que está en la fase nemática.

Del mismo modo que se observa en el experimento, este modelo presenta una transición de primer orden entre la fase isótropa y la fase nemática. Para determinar los valores de S y r en la temperatura de transición ($S(T_c) = S_c$ y $r(T_c) = r_c$), evaluaremos a la densidad de energía en la

temperatura de transición ($f^*_{\mathrm{LdG}}\big|_{T=T_c}$) y a la derivada de la densidad con respecto al parámetro de orden. Ambas cantidades deben ser cero en la transición para tener dos mínimos con la misma energía libre.

Evaluando la ecuación 3.77 a la temperatura T_c e igualando a cero obtenemos

$$f^*_{\mathrm{LdG}}\big|_{T=T_c} = \left(\frac{1}{2}r_c - wS_c + uS_c^2\right)S_c^2 = 0. \tag{3.79}$$

Para determinar los valores que extreman a la parcial de la densidad de energía con respecto al parámetro de orden escalar, nuevamente igualamos a cero:

$$\left(\frac{\partial F^*_{LdG}}{\partial S}\right)\Big|_{T=T_c} = \left[r - 3wS + 4uS^2\right]S\big|_{S=S_c, r=r_c} = 0. \tag{3.80}$$

Igualando las ecuaciones 3.79 y 3.80 podemos despejar a r_c y S_c en términos de u y w. Así tenemos que, en la transición de fase,

$$S_c = \frac{1}{2}w/u, \tag{3.81}$$

$$r_c = \frac{1}{2}w^2/u. \tag{3.82}$$

En el cálculo anterior usamos los valores de datos experimentales para determinar los coeficientes de la densidad de energía. Sin embargo, también se pueden determinar estos coeficientes utilizando la teoría molecular de Doi [50]. Esta teoría parte de la ecuación cinética para la función de distribución angular f

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \bar{D}_r\mathscr{R}\cdot\left[\mathscr{R}f + \frac{f}{K_{\mathrm{B}}\,T}\mathscr{R}\left(U_{scf} + U_e\right)\right] - \mathscr{R}\cdot\left(\hat{x}\times\vec{v}\cdot\hat{x}f\right), \tag{3.83}$$

donde D_r es el coeficiente de difusión rotacional, $\mathscr{R}$ es el operador gradiente $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}$, U_{scf} es el potencial de campo medio que actúa sobre los mesógenos, U_e es el potencial debido a un campo externo, $\vec{v}$ es la velocidad del fluido.

Ya que consideramos un campo externo nulo ($U_e = 0$) y que el cristal líquido no está fluyendo ($\vec{v} = 0$), la ecuación 3.83 la podemos simplificar como

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \bar{D}_r \mathscr{R} \cdot \left[\mathscr{R} f + \frac{f}{K_B T} \mathscr{R} U_{scf} \right]. \tag{3.84}$$

Para el potencial de campo medio que actúa sobre los mesógenos, utilizaremos la aproximación de la teoría de campo medio de Maier y Saupe [17], es decir

$$U_{scf} = -\frac{3}{2} U k_B T x_\alpha x_\beta \langle x_\alpha x_\beta \rangle. \tag{3.85}$$

Usando la ecuación 3.85 reescribimos la ecuación 3.84 como

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \bar{D}_r \mathscr{R} \cdot \left[\mathscr{R} f - \frac{3U}{2} f \mathscr{R} x_\alpha x_\beta \langle x_\alpha x_\beta \rangle \right]. \tag{3.86}$$

Ahora, hacemos una proyección en la ecuación 3.86 en el segundo momento de esta función de distribución para obtener la siguiente ecuación,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathrm{d}\hat{x}' f \left(x_i x_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) = \int \left\{ \bar{D}_r \mathscr{R} \cdot \left[\mathscr{R} f - \frac{3U}{2} f \mathscr{R} x_\alpha x_\beta \langle x_\alpha x_\beta \rangle \right] \right\} \left(x_i x_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \mathrm{d}\hat{x}'. \tag{3.87}$$

Integrando la ecuación 3.87, obtenemos[50]

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -6 \bar{D}_r Q_{ij} + 6 \bar{D}_r U \left[Q_{i\alpha} \langle x_\alpha x_j \rangle - Q_{\alpha\beta} \langle x_i x_j x_\alpha x_\beta \rangle \right]. \tag{3.88}$$

Para tener una ecuación cerrada que no incluya los términos del cuarto momento de la función de distribución, Doi hizo la siguiente aproximación

$$Q_{\alpha\beta} \langle x_i x_j x_\alpha x_\beta \rangle = Q_{\alpha\beta} \langle x_\alpha x_\beta \rangle \langle x_i x_j \rangle. \tag{3.89}$$

Con esto, la ecuación 3.88 queda exclusivamente en términos del segundo momento de la

función de distribución:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -6\bar{D}_r\left[\left(1-\frac{U}{3}\right)Q_{ij} - U\left(Q_{i\alpha}Q_{j\alpha} - \frac{\delta_{ij}}{3}Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}\right) + UQ_{ij}\left(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}\right)\right]. \tag{3.90}$$

Así, tenemos una ecuación que describe la evolución temporal del parámetro tensorial que se deduce de la teoría molecular de Doi. Sin embargo, la evolución temporal del parámetro tensorial también se obtener partiendo de la ecuación de convección difusión

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla\right]\mathbf{Q} - \mathfrak{S}(\mathbf{W},\mathbf{Q}) = \Gamma\mathbf{H}, \tag{3.91}$$

donde $\mathfrak{S}(\mathbf{W},\mathbf{Q})$ describe el gradiente del flujo pero, como estamos considerando que el cristal líquido no fluye, simplificamos la ecuación 3.91

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\mathbf{Q} = \Gamma\mathbf{H}, \tag{3.92}$$

con Γ como la constante de difusión y $\mathbf{H}$ es el término que describe la relajación del parámetro $\mathbf{Q}$ hacía el mínimo de la densidad de energía libre de Landau-de Gennes

$$\mathbf{H} = \left[\frac{\delta \mathrm{f}_{\mathrm{LdG}}}{\delta\mathbf{Q}} - \frac{\mathbf{I}}{3}\mathrm{Tr}\left(\frac{\delta \mathrm{f}_{\mathrm{LdG}}}{\delta\mathbf{Q}}\right)\right]. \tag{3.93}$$

De esta forma, hemos simplificado a la ecuación 3.91 a

$$\frac{\partial\mathbf{Q}}{\partial t} = -\Gamma\left[\frac{\delta \mathrm{f}_{\mathrm{LdG}}}{\delta\mathbf{Q}} - \frac{\mathbf{I}}{3}\mathrm{Tr}\left(\frac{\delta \mathrm{f}_{\mathrm{LdG}}}{\delta\mathbf{Q}}\right)\right], \tag{3.94}$$

donde se han despreciando fluctuaciones termodinámicas y flujo hidrodinámico [38, 51].

Sustituyendo la ecuación 3.72 para la densidad de energía libre en la ecuación 3.94 para la evolución de $\mathbf{Q}$, obtenemos:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = \Gamma\left[2\mathfrak{a}(T)\,Q_{ij} + 3\mathfrak{B}(T)\left(Q_{i\alpha}Q_{j\alpha} - \frac{\delta_{ij}}{3}Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}\right) + 4\mathfrak{C}(T)Q_{ij}\left(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}\right)\right]. \tag{3.95}$$

Para que las ecuaciones 3.95 y 3.90 sean consistentes, los coeficientes de ambas deben

cumplir las siguientes ecuaciones:

$$\Gamma = 6\bar{D}_r, \tag{3.96}$$

$$\mathfrak{a}(T) = \frac{A}{2}\left(1-\frac{U}{3}\right), \tag{3.97}$$

$$\mathfrak{B}(T) = -\frac{A\,U}{3}, \tag{3.98}$$

$$\mathfrak{C}(T) = \frac{A\,U}{4}. \tag{3.99}$$

Al sustituir estos coeficientes en la ecuación 3.72, tenemos

$$f^*_{\mathrm{LdG}} = \frac{A}{2}\left(1-\frac{U}{3}\right)\mathrm{Tr}\left(\mathbf{Q}^2\right) - \frac{AU}{3}\mathrm{Tr}\left(\mathbf{Q}^3\right) + \frac{AU}{4}\left[\mathrm{Tr}\left(\mathbf{Q}^2\right)\right]^2. \tag{3.100}$$

3.3.2. Densidad de energía elástica.

La energía libre elástica puede expresarse en términos de gradientes del tensor $\mathbf{Q}$:

$$F^*_{\mathrm{Elas}}(\partial\mathbf{Q}) = \int f^*_{\mathrm{Elas}}(\partial\mathbf{Q})\mathrm{d}V, \tag{3.101}$$

donde $f_{\mathrm{Elas}}(\partial\mathbf{Q})$ es la densidad de energía elástica. Para construir el modelo que usaremos para f_{Elas} Mori *et al.* [42, 43] consideraron que tal modelo debe reducirse al funcional de Frank-Oseen en el caso de un CL uniaxial con S constante. De la sección 3.2.1 recordamos que el modelo de Frank-Oseen [17, 42, 43, 52] es

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_{\mathrm{F-O}} = \int \mathrm{d}V \Big\{ &\frac{1}{2}K_{11}\left(\nabla\cdot\hat{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left[(\nabla\times\hat{n})\cdot\hat{n}\right]^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left[\hat{n}\times(\nabla\times\hat{n})\right]^2 \\ &-\frac{1}{2}\left(K_{22}+K_{24}\right)\nabla\cdot\left[\hat{n}\left(\nabla\cdot\hat{n}\right)+\hat{n}\times(\nabla\times\hat{n})\right] - q_0K_{22}\left[\hat{n}\cdot(\nabla\times\hat{n})\right]\Big\}.\end{aligned} \tag{3.102}$$

Escribiendo de forma vectorial la ecuación 3.102 tenemos

$$f^*_{\mathrm{F-O}} = \vec{K}_{\mathrm{elas}}\cdot\vec{F}_{\mathrm{F\text{-}O}}, \tag{3.103}$$

donde,

$$\vec{K}_{\text{elas}} = \left(\frac{K_{11}}{2}, \frac{K_{22}}{2}, \frac{K_{33}}{2}, -\frac{K_{22}+K_{24}}{2}, -\frac{q_0 K_{22}}{2}\right), \tag{3.104}$$

$$\vec{F}_{F-O} = \left((\nabla\cdot\hat{n})^2, [(\nabla\times\hat{n})\cdot\hat{n}]^2, [\hat{n}\times(\nabla\times\hat{n})]^2, \nabla\cdot[\hat{n}(\nabla\cdot\hat{n}) + \hat{n}\times(\nabla\times\hat{n})], [\hat{n}\cdot(\nabla\times\hat{n})]\right). \tag{3.105}$$

El vector $\vec{F}_{\text{F-O}}$ lo podemos expresar usando explícitamente las derivadas parciales de las componentes del director de la siguiente manera

$$\vec{F}_{\text{F-O}} = \mathbf{A}\cdot\vec{f}, \tag{3.106}$$

donde

$$\vec{f} = \left[\left(\frac{\partial n_i}{\partial r_i}\right)^2, \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j}\right)\left(\frac{\partial n_i}{r_j}\right), n_i\, n_j \left(\frac{\partial n_k}{\partial r_i}\right)\left(\frac{\partial n_k}{\partial r_j}\right), \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j}\right)\left(\frac{\partial n_j}{\partial r_i}\right), \epsilon_{ijk}\, n_i\, \frac{\partial n_k}{\partial r_j}\right], \tag{3.107}$$

ϵ_{ijk} es el pseudotensor de Levi-Civita y el tensor **A** es

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.108}$$

Así, la ecuación 3.103 conduce a que

$$f^*_{\text{F-O}} = \vec{K}_{\text{elas}}\cdot\mathbf{A}\cdot\vec{f}. \tag{3.109}$$

Suponiendo que el tensor **Q** es uniaxial (ecuación 3.32), también se puede expresar al vector $\vec{f}$ en términos de las derivadas parciales del parámetro tensorial **Q**

$$\vec{f} = \mathbf{B}\cdot\vec{g}, \tag{3.110}$$

donde

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{6}\begin{pmatrix} 1 & -6 & 0 & 0 & 2 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -6 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.111}$$

$$\vec{g} = \left(\frac{1}{S^2}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^2}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^2}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k}, \frac{\epsilon_{jkl}}{S^2}Q_{jm}\frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^3}Q_{jk}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k}\right), \tag{3.112}$$

Sustituyendo la ecuación 3.110 en la ecuación 3.109 tenemos

$$f^*_{\mathrm{F-O}} = \vec{K}_{\mathrm{elas}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cdot \vec{g}, \tag{3.113}$$

$$\begin{aligned} = & \left(\frac{1}{12S^2}\left(-K_{11}+3K_{22}+K_{33}\right), \frac{1}{2S^2}\left(K_{11}-K_{22}-K_{24}\right),\right. \\ & \left.\frac{1}{2S^2}k_{24}, \frac{1}{S^2}q_0K_{22}, -\frac{1}{6\,S^3}\left(K_{11}-K_{33}\right)\right) \times \\ & \left(\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}, \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l}, \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k}, \epsilon_{jkl}Q_{jm}\frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l}, Q_{jk}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k}\right). \end{aligned} \tag{3.114}$$

Ahora definimos al vector de constantes elásticas $\vec{L}_{\mathrm{elas}}$ asociadas a las derivadas del parámetro de orden tensorial, como

$$\vec{L}_{\mathrm{elas}} = \frac{1}{2S^2}\left(\frac{1}{6}\left(-K_{11}+3K_{22}+K_{33}\right), \left(K_{11}-K_{22}-K_{24}\right), k_{24}, 2q_0K_{22}, \frac{1}{3S}\left(K_{33}-K_{11}\right)\right), \tag{3.115}$$

con este resultado definimos a las componentes de $\vec{L}_{\mathrm{elas}}$ como

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{1}{12\,S^2}\left(-K_{11}+3K_{22}+K_{33}\right), \\ L_2 &= \frac{1}{2\,S^2}\left(K_{11}-K_{22}-K_{24}\right), \\ L_3 &= \frac{1}{2\,S^2}k_{24}, \qquad L_4 = \frac{1}{S^2}q_0K_{22}, \qquad L_5 = \frac{1}{6\,S^3}\left(K_{33}-K_{11}\right). \end{aligned} \tag{3.116}$$

Finalmente, Mori *et al.* [42] propusieron que la densidad de energía elástica en términos del tensor **Q**, en general, está dada por

$$f^*_{\text{Elas}} = \frac{1}{2}\left[L_1 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} + L_3 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} + L_4 \epsilon_{jkl} Q_{jm}\frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l} + L_5 Q_{jk}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j}\frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k}\right]. \tag{3.117}$$

Como ya hemos mencionado, en esta representación está incluida la constante k_{24} (*saddle-splay*) y la quiralidad del sistema en el término proporcional a L_4, las que para nuestro propósito no vamos a considerar.

3.3.3. Densidad de energía interfacial.

Para modelar la interfaz que se forma entre la superficie interna del microcascarón y el CLN, consideramos que esta superficie induce un anclaje homeotrópico al CLN. La energía libre superficial se puede expresar en términos de una densidad de energía libre superficial,

$$F^*_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = \int f^*_{\text{Sup}}(\mathbf{Q})\ \mathrm{d}r^2. \tag{3.118}$$

Partiendo del modelo propuesto por Rapini y Papoular en 1969 [53, 54], tenemos que la densidad de energía de anclaje es

$$f^*_{\text{Sup}} = \frac{W}{2}\,\theta^2, \tag{3.119}$$

donde θ es el ángulo que se forma entre el vector normal a la superficie y el director.

Este resultado se obtuvo de considerar que el ángulo θ es muy pequeño ($\theta << 1$). Pero para ángulos mayores la densidad de energía libre es [55]

$$f^*_{\text{Sup}} = \frac{W}{2}\sin^2\theta. \tag{3.120}$$

donde W es la intensidad de energía de anclaje superficial. Esta misma ecuación se puede expresar en términos de las componentes del vector normal a la superficie y el director

$$f^*_{\text{Sup}} = \frac{W}{2}\left(1-\cos^2\theta\right), \tag{3.121}$$

$$= \frac{W}{2}\left(n_i\, n_i\, n_j n_j - 2n_i\, n_i^{\text{hom}}\, n_j\, n_j^{\text{hom}} + n_i^{\text{hom}}\, n_i^{\text{hom}}\, n_j^{\text{hom}}\, n_j^{\text{hom}}\right), \tag{3.122}$$

$$f^*_{\text{Sup}} = \frac{W}{2}\left(3n_i\, n_j - \delta_{ij} - 3n_i^{\text{hom}}\, n_j^{\text{hom}} + \delta_{ij}\right)\left(3n_j\, n_i - \delta_{ji} - 3n_j^{\text{hom}}\, n_i^{\text{hom}} + \delta_{ji}\right), \tag{3.123}$$

donde n_i son las componentes del director y n_i^{hom} son las componentes del vector normal a la superficie.

Finalmente, si el parámetro de orden tensorial es uniaxial (ecuación 3.32), podemos expresar la ecuación 3.123 en términos del parámetro $\mathbf{Q}$ como

$$f^*_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = \frac{W_{\text{hom}}}{2}\,\text{Tr}\left[(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}_{\text{hom}})^2\right] \tag{3.124}$$

donde $\mathbf{Q}_{\text{hom}}$ es el tensor correspondiente a una orientación uniaxial con director homeotrópica a la superficie y W_{hom} es la intensidad del anclaje superficial homeotrópico.

3.4 Minimización de la energía libre mediante un método Monte Carlo de recocido simulado.

Aún cuando podríamos utilizar una metodología con una descripción molecular para estudiar a nuestros sistemas, como dinámica molecular o Monte Carlo molecular, debemos tener en cuenta que para simular una gota de 1μm de radio, necesitamos del orden de miles de millones

de mesógenos. El número de mesógenos lo podemos calcular a partir de la ecuación

$$n_m = \frac{4}{3}\pi\ \rho^*\ \left(\frac{R}{\sigma_0}\right)^3, \tag{3.125}$$

donde n_m es el número de mesógenos, ρ^* es la densidad reducida, R es el radio de la esfera y σ_0 es el grosor de la molécula calamítica. Considerando que el mesógeno 5CB tiene por longitud 2 nm [56, 57] y del modelo utilizado por Moreno-Razo *et al.* en simulaciones moleculares se obtienen los valores, $\sigma_0 \approx 0.45$ nm y $\rho^* = 0.203$ [9]. Así, para un radio $R = 1$ μm, el numero de moléculas que se requiere para una simulación molecular de tal gota es de $n_m = 9.04 \times 10^9$ moléculas. Debido al número de moléculas que deberíamos simular, esto conlleva un gran costo computacional así como tiempo de simulación además, dado que mucha de la información que se generaría no es útil para el proceso que deseamos explicar, usaremos el método Monte Carlo mesoscópico.

3.4.1. Método Monte Carlo de Metropolis para sistemas mesoscópicos.

El método Monte Carlo fue diseñado para poder evaluar integrales multidimensionales donde la solución analítica no es viable. Por este motivo, ha tenido aplicación en la mecánica estadística pues, al estudiar sistemas que tienen por un número muy grande de grados de libertad (>100), utilizar esta metodología permite obtener información del sistema sin requerir soluciones exactas. Históricamente, los sistemas de esferas duras fueron de los primeros sistemas estudiados con esta metodología [58].

Gruhn y Hess [59] y Ruhwandl y Terentjev [60] introdujeron el uso del método Monte Carlo en una teoría mesoscópica para cristales líquidos, al estudiar el campo del director usando el modelo elástico de Frank-Oseen y condiciones de anclaje. Sin embargo, esta metodología ha sido adaptada también para el uso del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$ [61], lo que hace posible utilizarla en ambos fenómenos descritos en esta tesis.

Como ya hemos mencionado, el método Monte Carlo de Metropolis para sistemas mesoscópicos requiere un modelo de la energía libre de Helmholtz del cristal líquido en términos del campo del parámetro de orden del sistema, tal como los presentados en las secciones 3.2 y 3.3.

Para encontrar cual es la configuración de equilibrio del sistema, el método usa el algoritmo de recocido simulado, que consiste en una secuencia de simulaciones Monte Carlo implementando el criterio de Metropolis [58].

Para evaluar numéricamente las integrales de volumen y de superficie requeridas para obtener la energía libre total del sistema, se define una malla dentro del sistema a simular, en la que hacemos el muestreo del parámetro de orden. Como ejemplo, en la figura 3.9 mostramos una malla simplificada, similar a la que usamos para la simulación de las gotas nemáticas confinadas por microcascarones.

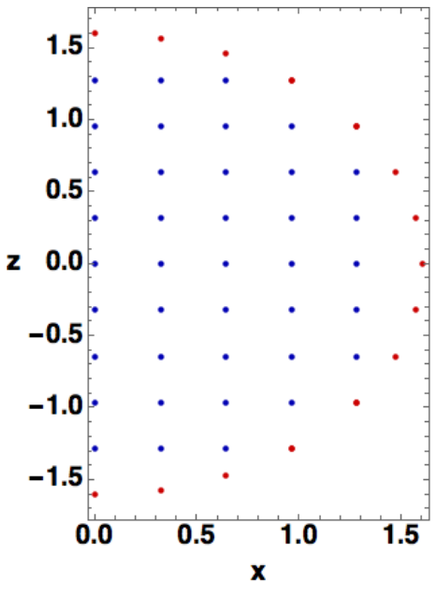


Figura 3.9: Para explicar el proceso iterativo realizado en la simulación Monte Carlo mostramos una malla simplificada del tipo usado para la simulación de una gota de CL. Los nodos rojos son los que se encuentran en la superficie de la gota, los nodos azules son los que se encuentran en el interior de esta. La malla generada tiene una una configuración rectangular regular en el interior de la gota y los nodos en la superficie se ajustan para que cada fila y columna tenga un nodo en la superficie.

Una vez creada la malla, se inicia la simulación dando valores al parámetro de orden en cada nodo de la malla. A partir de ahora, designamos la configuración de valores del parámetro de orden en el paso i como C^i. Seleccionando al azar el k-ésimo de los nodos en la malla, perturbamos el valor del parámetro de orden en ese nodo, de tal forma que tenemos una nueva configuración

(C^j):

$$C^j(\vec{r}_k) = C^i(\vec{r}_k) + \zeta(\vec{r}_k) \tag{3.126}$$

donde $\zeta(\vec{r}_k)$ es la perturbación aleatoria que hacemos al nodo k-ésimo.

Para seleccionar cual de las dos configuraciones se acepta como el siguiente estado en la simulación, imponemos la condición de balance detallado.

$$\mathcal{N}_{\text{eq}}(C^i)\ \pi(C^i \to C^j) = \mathcal{N}_{\text{eq}}(C^j)\ \pi(C^j \to C^i) \tag{3.127}$$

donde

C^i y C^j	son las configuraciones original y perturbada del sistema,
$\mathcal{N}_{\text{eq}}(C^i)$	es la densidad de probabilidad en el equilibrio de la configuración C^i,
$\pi(C^i \to C^j)$	es la probabilidad de transición de la configuración C^i a la C^j.

La utilidad de la condición de balance detallado es que garantiza que la simulación tienda finalmente al equilibrio: desde el inicio de la simulación Monte Carlo, la densidad de probabilidad instantánea $\mathcal{N}(i, t=0)$ evoluciona de acuerdo con la ecuación

$$\mathcal{N}(C^i, t+1) = \mathcal{N}(C^i, t) + \sum_j \mathcal{N}(C^j, t)\pi(C^i \to C^j) - \sum_j \mathcal{N}(C^i, t)\pi(C^j \to C^i). \tag{3.128}$$

Después de un número muy grande de pasos, la condición de balance detallado implica que la probabilidad de ir de un estado $(C^j, t) \to (C^j, t+1)$ y de ir del estado $(C^i, t+1) \to (C^j, t+2)$ sea la misma, haciendo que la densidad de probabilidad sea invariante en el tiempo. Es decir, la densidad de probabilidad se aproxima al equilibrio a tiempos largos [62]:

$$\lim_{t\to\infty} \mathcal{N}(C^i, t) = \mathcal{N}_{\text{eq}}(C^i). \tag{3.129}$$

La propuesta de Metropolis para garantizar el cumplimiento del balance detallado y por ende, la convergencia al equilibrio, es usar la siguiente ecuación para la probabilidad de aceptar o rechazar una nueva configuración:

$$P(C^i \to C^j) = \min\left[1, \exp(-\beta\Delta\mathscr{F})\right], \tag{3.130}$$

donde $\Delta\mathscr{F} = \mathscr{F}^j - \mathscr{F}^i$ es la diferencia de la energía entre la configuración perturbada C^j y la configuración original C^i y β un parámetro que corresponde a la temperatura inversa ($\beta = 1/k_B T$). Es decir, si la configuración nueva tiene menos energía libre, entonces la aceptamos con probabilidad uno. En caso de que la energía libre aumente, aceptamos la nueva configuración con una probabilidad determinada por $\exp(-\beta\Delta\mathscr{F}) < 1$.

3.4.2. Recocido simulado.

Aún cuando el utilizar el método Monte Carlo mesoscópico requiere de un costo computacional menor que el requerido en un descripción molecular, es necesario implementar una optimización en el muestreo de nuestros sistemas. Esto debido a que el número de nodos en la malla no es fijo para todos los sistemas simulados: simular los sistemas de mayor tamaño requieran de mayor tiempo de simulación. Con esto en mente, optimizamos nuestro método Monte Carlo al implementar un recocido simulado.

En 1983 Kirkpatrick *et al.* [63] describió el método de optimización de recocido simulado y nombrándolo en analogía con el proceso de recocido de los sólidos, donde se calientan y después se les enfría poco a poco.

Para realizar el recocido simulado, establecemos un valor de β y dejamos que la energía libre del sistema se equilibre al realizar la simulación de Monte Carlo utilizando el criterio de Metropolis. Luego iteramos este procedimiento aumentando el valor de β. Para la elección de β, seguimos el criterio de buscar que probabilidad de aceptación P_{acc} sea del orden de un tercio [64, 65], para tener un buen muestreo. Esto quiere decir que, para valores positivos de ΔF, requerimos que

$$\exp(-\beta\Delta F) \approx 1/3. \tag{3.131}$$

Los valores típicos de δF están determinados por la máxima perturbación permitida $\zeta_{\max}$ y por el funcional de energía libre específico de cada sistema. Así, dado un valor de $\zeta_{\max}$, ajustamos el valor de β de tal forma que se cumpla el criterio de aceptación 3.131.

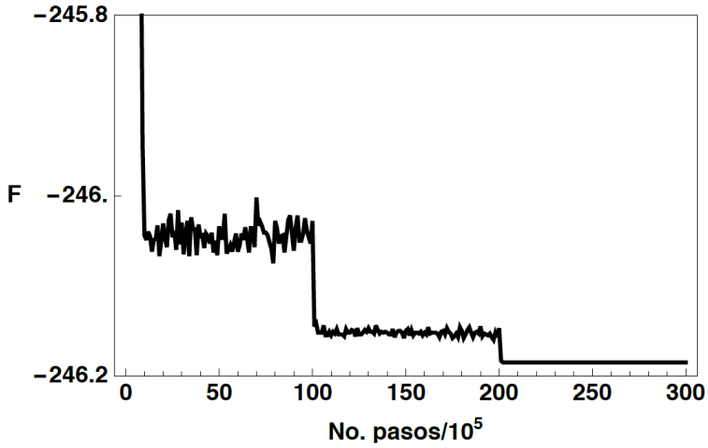


Figura 3.10: Mostramos la energía libre de una fibra de cristal líquido para los últimos 30 millones de pasos Monte Carlo, donde hemos hecho un recocido cada 10 millones Los tres valores centrales alrededor de los cuales fluctúa F corresponden a tres distintas etapas del recocido con valores sucesivamente crecientes de β. Finalizamos la simulación cuando el error relativo en la energía libre del sistema es menor al 0.01 %.

Usaremos como ejemplo del método de recocido simulado una simulación de la energía de una fibra de cristal líquido. Partiendo de una inclinación uniforme del director, mostramos el comportamiento de la energía libre de esta simulación en la figura 3.10. Para encontrar los estados de equilibrio que vamos a utilizar en la estadística de nuestros resultados, comenzamos por un valor de $\beta = 7 \times 10^2$, apropiado para valores de $\Delta\mathscr{F} \approx 4 \times 10^{-2}$ con los que simulamos los primeros 10 millones de pasos. Después, cambiamos los valores de nuestro parámetros a $\beta = 3 \times 10^3$ ($\Delta\mathscr{F} \approx 5 \times 10^{-3}$). Finalizamos el proceso cuando el error relativo en la energía libre del sistema es menor al 0.01 %. Son estos últimos 10 millones de pasos los que utilizamos en nuestros resultados para determinar y analizar las configuraciones de equilibrio discutidas en el Capítulo 4 y 5, esto lo haremos a continuación.

4 Transiciones estructurales en fibras de cristal líquido

En este capítulo estudiamos los filamentos conformados por mesógenos de núcleo doblado que se forman entre dos superficies planas a la cual llamamos fibra de cristal líquido [33, 12, 34]. Tal como se habló en la sección 1.3, estas fibras son de gran interés ya que los mesógenos calamíticos no forman estos filamentos [33], además de que son utilizadas como guías de onda [66].

Iniciaremos el capítulo en la sección 4.1 revisando el modelo propuesto por Bailey *et al.* [1], discutiremos los resultados que obtuvieron y las limitantes debidas a las consideraciones que implementaron. En la sección 4.2 se mostrarán las modificaciones hechas por Pérez-Ortiz *et al.* [2] al modelo de Bailey *et al.* que, al considerar que la inclinación del director no es constante sino función de la posición radial, dan como resultado que la configuración del director a lo largo de la fibra muestra una capa límite. En la sección 4.3 utilizando el modelo de Peréz-Ortiz *et al.*, hacemos una aproximación analítica para conocer el comportamiento de la energía libre como función de la inclinación del director en el bulto. Observamos dos estados de equilibrio y mostramos la posibilidad de tener transiciones entre distintos tipos de estructura de la fibra. Para ir más allá de la aproximación analítica, discutimos los resultados de una simulación numérica la realizamos en la sección 4.4 y los estados de equilibrio que encontramos se presentan en la sección 4.5, estos estados de equilibrio confirman la transición de primer orden calculada con la aproximación analítica que no había sido encontrada en los trabajos previos. Una vez que identificamos cual es

la configuración estable, calculamos el radio de equilibrio de la fibra en la sección 4.6. Finalmente, en la sección 4.7, repetimos este proceso, considerando que los dos ángulos del modelo propuesto por Pérez-Ortiz et al. son función de la posición radial, para conocer como cambian los resultados al considerar un solo ángulo variable.

4.1 Modelo de la fibra con ángulos de orientación constantes.

En el año 2007 Bailey *et al.* [1] propusieron un modelo de energía libre de Helmholtz para describir a la fibra. Al minimizar esta energía, pudieron reproducir el radio de equilibrio que se observa experimentalmente [33, 12, 34]. En la figura 4.1 se muestra la representación que utilizaron para modelar a la fibra. En esta representación el director $\hat{n}$, el dipolo molecular $\hat{p}$ y el vector $\hat{m} = \hat{n} \times \hat{p}$ quedan parametrizados por dos ángulos, θ y α, pues el modelo considera que el director está confinado al plano perpendicular al eje longitudinal de la fibra.

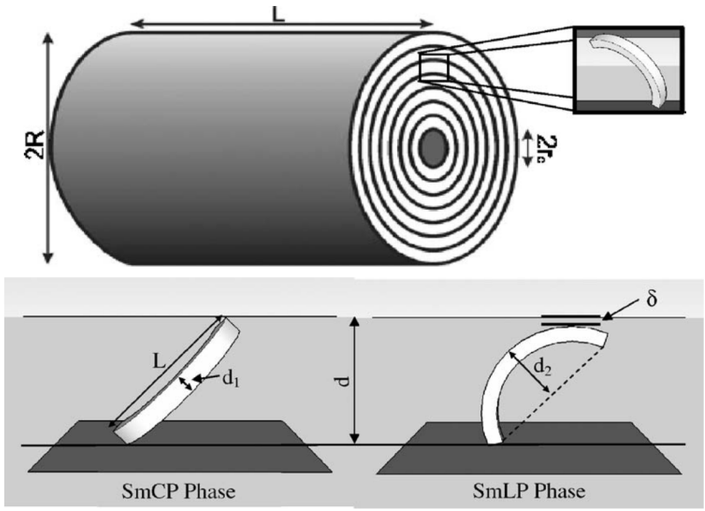


Figura 4.1: Bailey *et al.* [1] Utilizan esta representación de una fibra de cristal líquido para proponer su modelo de energía libre en el año 2007. Representan a la fibra como anillos concéntricos y en el centro de la fibra hay un defecto topológico. El espesor de la capa es el parámetro d, L es el eje mayor del mesógeno, d_2 es el eje mediano y d_1 es el eje menor.

En esta parametrización, θ es el ángulo entre el director y el eje radial, mientras que α es el ángulo formado entre el momento dipolar y el eje longitudinal:

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \cos\theta\ \hat{R} + \sin\theta\ \hat{\phi}, \\ \hat{p} &= \sin\theta\ \sin\alpha\ \hat{R} - \cos\theta\ \sin\alpha\ \hat{\phi} + \cos\alpha\ \hat{z}, \\ \hat{m} &= \sin\theta\ \cos\alpha\ \hat{R} - \cos\theta\ \cos\alpha\ \hat{\alpha} - \sin\alpha\ \hat{z}, \end{aligned} \tag{4.1}$$

Este modelo de la energía libre está en función del director y del vector $\hat{p}$, teniendo una contribución volumétrica y otra superficial:

$$F(r,\theta,\alpha) = \int f_B\ \mathrm{d}V + \int S\ \mathrm{d}S, \tag{4.2}$$

$$= \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_{r_c}^R f_B\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\phi\ \mathrm{d}l + \int_0^L \int_0^{2\pi} R\ S\ \mathrm{d}\phi\ \mathrm{d}l. \tag{4.3}$$

donde R es el radio de la fibra.

Considerando que la inclinación del director es constante a lo largo de la coordenada ϕ y de la coordenada z que va a lo largo de la fibra, la integral se simplifica a

$$F(r,\theta,\alpha) = 2\pi\ L\left\{\int_{r_c}^R \left[f_{\mathrm{N}}(R) + f_{\mathrm{D}}(r,\theta,\alpha) + f_{\mathrm{E}}(r,\theta,\alpha) + f_{\mathrm{C}}(r,\theta,\alpha)\right]\mathrm{d}r + R\ S\right\}. \tag{4.4}$$

El modelo de energía libre de Bailey *et al.* considera de 5 contribuciones a la energía libre: cuatro contribuciones a la energía volumétrica las cuales son: energía elástica (f_{N}), energía debida a la divergencia de la polarización(f_{D}), energía electrostática (f_{E}), energía por compresión de capas (f_{C}); una a la energía superficial, la energía interfacial (S). A continuación describimos a cada una de ellas.

1.- **La energía elástica** está asociada a las distorsiones en el director y considerando la aproximación de una sola constante en el modelo de Frank-Oseen (ec. 3.46), se obtiene que

$$f_{\mathrm{N}}(r) = \frac{K}{2}\left[(\nabla\cdot\hat{n})^2 + (\nabla\times\hat{n})^2\right]. \tag{4.5}$$

Debido a que Bailey *et al.* consideran una inclinación constante del director en la fibra, la ecuación se puede simplificar

$$f_{\mathrm{N}}(r) = \frac{1}{2} K \left(\frac{1}{r^2} \right), \tag{4.6}$$

2.- **La energía debida a la divergencia de la polarización** consta de dos términos, el primero esta relacionado al empaquetamiento de las moléculas y el segundo a la repulsión electrostática,

$$f_{\mathrm{D}}(r,\theta,\alpha) = c' \left(\nabla \cdot \hat{p} \right) + c'' \left(\nabla \cdot \vec{P} \right), \tag{4.7}$$

Bailey *et al.* suponen que $\hat{p}$ y $\vec{P}$ son paralelos,

$$\vec{P} = P_0 \hat{p}, \tag{4.8}$$

y así la ecuación 4.7 se simplifica a

$$\begin{aligned} f_{\mathrm{D}}(r,\theta,\alpha) &= c' \left(\nabla \cdot \hat{p} \right) + c'' P_0 \left(\nabla \cdot \hat{p} \right), & (4.9) \\ &= (c' + c'' P_0) \left(\nabla \cdot \hat{p} \right), & (4.10) \end{aligned}$$

con lo que el modelo que implementan es

$$f_{\mathrm{D}}(r,\theta,\alpha) = C_{eff} \left(\nabla \cdot \hat{p} \right). \tag{4.11}$$

3.- **La energía electrostática** consta de tres términos, el primero debido a la interacción del dieléctrico con el campo generado por la polarización espontánea, el segundo es la interacción del dieléctrico con un campo externo y el tercero es el debido a la polarización espontánea con el campo externo e interno,

$$f_{\mathrm{E}}(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2} \vec{D}_i \cdot \vec{E}_i - \frac{1}{2} \vec{D}_e \cdot \vec{E}_e - \vec{P} \cdot \left(\vec{E}_e + \vec{E}_i \right), \tag{4.12}$$

expresando a $\vec{D}$ en términos del campo eléctrico

$$f_{\mathrm{E}}(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2}\varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_i\cdot\vec{E}_i - \frac{1}{2}\varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_e\cdot\vec{E}_e - \vec{P}\cdot\left(\vec{E}_e+\vec{E}_i\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0\left(E_i^2-E_e^2\right), \tag{4.13}$$

y despreciando la interacción con un campo externo,

$$f_{\mathrm{E}}(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2}\varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_i\cdot\vec{E}_i - \vec{P}\cdot\vec{E}_i + \frac{1}{2}\varepsilon_0 E_i^2\,. \tag{4.14}$$

Finalmente, Bailey *et al.* expresan a $\vec{P} = \frac{1}{2}\varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_i$ y consideran que en una fibra real, las cargas libres afectan considerablemente los efectos del campo eléctrico fuera de la fibra y anulan el último término. De esta forma, la densidad de energía que obtienen es

$$f_{\mathrm{E}}(r,\theta,\alpha) = \varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_i^2. \tag{4.15}$$

Utilizando la ley de Gauss

$$\int \varepsilon_0(\overline{\varepsilon}-\overline{I})\vec{E}_i\,\mathrm{d}\vec{A} \quad = \quad \int\left(\nabla\cdot\vec{P}\right)\,\mathrm{d}V \tag{4.16}$$

y que el campo eléctrico es radial, se obtiene que

$$\vec{E}_i = \frac{P_0}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{rr}}\sin\alpha\,\sin\theta\left(1-\frac{r_c}{r}\right). \tag{4.17}$$

4.- **La energía de compresión de capas** expresa la energía debido a que la anchura de la capa esta relacionada con la inclinación de los mesógenos,

$$f_{\mathrm{C}}(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2}B\left(\frac{d-d_0}{d_0}\right)^2, \tag{4.18}$$

donde B es un módulo elástico y d el espesor de la capa dado geométricamente por la expresión

$$d = d_1 + (L-d1)\cos^2\theta + (d_2-d_1)\sin^2\theta\sin^2\alpha. \tag{4.19}$$

Tal como se ilustra en la figura 4.1, el parámetro L es el eje mayor de la molécula, d_2 es el eje mediano, d_1. Además, d_0 es la inclinación del director en una capa plana, antes de que se formen las fibras:

$$d_0 = d_1 + (L - d1)\cos^2\theta_0 + (d_2 - d_1)\sin^2\theta_0 \sin^2\alpha_0, \tag{4.20}$$

donde θ_0 y α_0 son los valores de θ y α sin estrés antes de formarse la fibra.

Desarrollando la ecuación 4.18, obtenemos

$$f_C(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2}B\left(\frac{d_1 + (L - d1)\cos^2\theta + (d_2 - d_1)\sin^2\theta\sin^2\alpha}{d_1 + (L - d1)\cos^2\theta_0 + (d_2 - d_1)\sin^2\theta_0\sin^2\alpha_0} - 1\right)^2. \tag{4.21}$$

Si $d_1/L << 1$ y $(d_2 - d_1)/(L - d_1)$, se obtiene la siguiente aproximación

$$f_C(r,\theta,\alpha) \approx \frac{1}{2}B\left(\frac{d_2 - d_1}{L - d_1}\tan^2\theta_0\right)^2 (\sin^2\alpha - \sin^2\alpha_0)^2. \tag{4.22}$$

Definiendo el parámetro B_{eff} como

$$B_{\text{eff}} = B\left(\frac{d_2 - d_1}{L - d_1}\tan^2\theta_0\right)^2, \tag{4.23}$$

la densidad de energía de compresión de capas usada por Bailey et al. es:

$$f_C(r,\theta,\alpha) = \frac{1}{2}B_{\text{eff}}\ (\sin^2\alpha - \sin^2\alpha_0)^2. \tag{4.24}$$

5.- **La energía de tensión superficial** es la energía asociada a la interfaz. Para este término Bailey *et al.* supusieron que el costo energético asociado a la creación de esta interfaz se puede modelar a través del tensor de tensión superficial baixial $\overline{\sigma}$, definido como

$$\overline{\sigma} = \sigma_1 \hat{n}\otimes\hat{n} + \sigma_2 \hat{m}\otimes\hat{m} + \sigma_3 \hat{p}\otimes\hat{p}, \tag{4.25}$$

donde σ_1, σ_2 y σ_3 son los eigenvalores del tensor asociados a las direcciones $\hat{n}$, $\hat{p}$ y $\hat{m}$,

respectivamente. Ya que el vector perpendicular a la superficie de la fibra es el vector $\hat{R}$, el término de densidad de energía de la tensión superficial es

$$S(\theta,\alpha) = \hat{R}\cdot\overline{\sigma}\cdot\hat{R}, \tag{4.26}$$

$$S(\theta,\alpha) = \sigma_1(\hat{n}\cdot\hat{R})^2+\sigma_2(\hat{m}\cdot\hat{R})^2+\sigma_3(\hat{p}\cdot\hat{R})^2 \tag{4.27}$$

Utilizando la parametrización de los vectores $\hat{n}$, $\hat{p}$ y $\hat{m}$, dada en la ecuación 4.2, tenemos que la densidad de energía superficial es

$$S(\theta,\alpha) = \sigma_1\cos^2\theta+\sigma_2\sin^2\theta\cos^2\alpha+\sigma_3\sin^2\theta\sin^2\alpha. \tag{4.28}$$

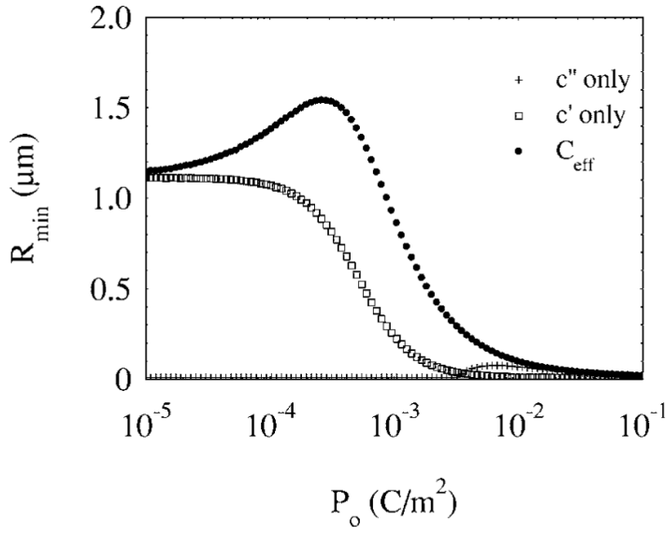


Figura 4.2: Bailey *et al.* [1] proponen un modelo de energía libre para modelar una fibra de cristal líquido de mesógenos con núcleo doblado (Ec. 4.4). Suponen una inclinación homogénea de las moléculas en el interior de la fibra, encuentran el radio de equilibrio como función del valor de la polarización espontánea. Este cálculo es numérico y lo realizan en tres caso distintos de la energía debida a la divergencia de la polarización (Ec. 4.11): el primer caso es la línea de cruces que es cuando consideraron $c' = 0$; la línea de cuadrados es para $c'' = 0$; la línea de círculos sólidos es cuando incluyen ambos parámetros.

Integrando estas densidades y suponiendo una orientación constante del director, es decir

que θ y α son constantes en toda la fibra, Bailey *et al.* encontraron sus estados de equilibrio y un radio de estabilidad en el intervalo de las observaciones experimentales hechas por Jakli *et al.* [12], como se observa en la figura 4.2.

En este trabajo, supusieron que la configuración interna del director era constante pero, esta restricción no satisface la condición de frontera que se le impone al modelo. Esto se discutirá en la siguiente sección en el trabajo hecho por Pérez-Ortiz *et al.* [2], cuando consideran que el ángulo θ es función de la posición radial.

4.2 Modelo de una fibra con un ángulo de orientación variable.

Pérez Ortiz *et al.* [2] revisaron el modelo de Bailey *et al.* [1] pero realizaron su trabajo considerando que θ es función de la posición en el eje radial, es decir, $\theta = \theta(R)$.

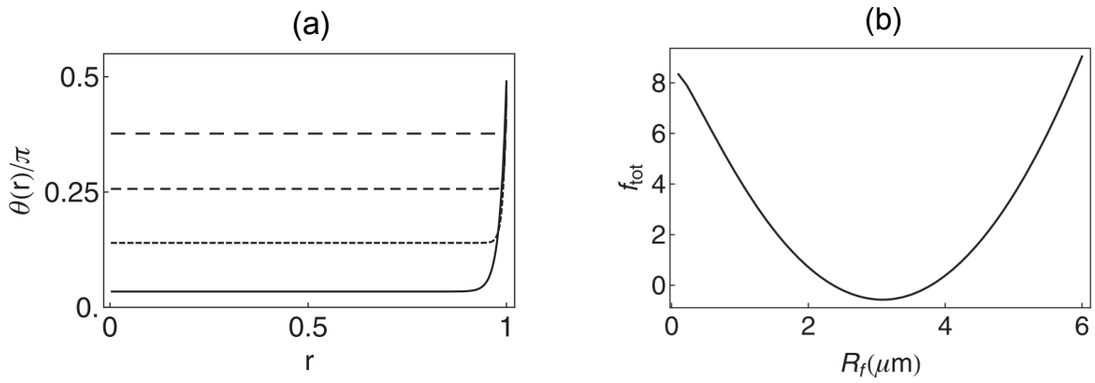


Figura 4.3: Pérez-Ortiz *et al.* usaron un método variacional para obtener la ecuación de Euler-Lagrange. Resolviendo las ecuaciones para las configuraciones de equilibrio, encontraron las configuraciones que se muestran en (a). Esta estructura es un valor constante en toda la fibra y solo cerca de la superficie, se curva para formar una capa límite. Al valor constante en el interior de la fibra lo denominamos como θ_{bulto}. Al minimizar la energía de estas configuraciones, en función del radio de la fibra, encuentran que, para los valores reportados en la tabla 4.1, el radio estable de la fibra es de 3.08 μm, tal como se observa en (b).

A través de cálculo variacional, encuentran qué tipo de estructura tiene la fibra en el interior, tal como se ilustra en la figura 4.3 (a). La configuración de θ en toda la fibra es un valor constante que se curva cerca superficie. Al valor constante de θ en el bulto de la fibra le denominamos como θ_{bulto}. Minimizando la energía libre como función del radio encuentran cuál es el radio de equilibrio de la fibra (ver Fig. 4.3 b).

El modelo de energía libre de la fibra que Pérez-Ortiz *et al.* utilizaron es el que se describió en la sección 3.2,

$$F = \frac{\mathfrak{F}}{2\pi L_z K} = \int_{r_c}^{r_f} \left[f_{\text{Elas}} + A_{\text{Com}} f_{\text{Com}} + A_{\text{Elec}} f_{\text{Elec}} \right] \mathrm{d}r + A_{\text{Ten}} f_{\text{Ten}} + A_{\text{Dip}} f_{\text{Dip}} \,, \tag{4.29}$$

donde las constantes adimensionales son,

$$\begin{aligned}
& & f_{\text{Elas}}(\theta') &= \tfrac{r}{2}\left(\theta'(r)^2 + \tfrac{1}{r^2}\right), \\
A_{\text{Com}} &= BR_f^2/K, & f_{\text{Com}}(\theta) &= \tfrac{r}{2}\left(\tfrac{L[\theta(r)]}{L_0} - 1\right)^2 \\
A_{\text{Elec}} &= P_0^2 R_f^2/(\epsilon_0 K), & f_{\text{Elec}}(\theta) &= \tfrac{r}{2}\tfrac{\sin^2\alpha}{\epsilon_{rr}[\theta(r)]}\sin^2\theta(r), \\
A_{\text{Ten}} &= \sigma_1 R_f/K, & f_{\text{Ten}}(\theta_{r_f}) &= \cos^2\theta_{r_f} + \left(\tfrac{\sigma_2}{\sigma_1}\cos^2\alpha + \tfrac{\sigma_3}{\sigma_1}\sin^2\alpha\right)\sin^2\theta_{r_f}, \\
A_{\text{Dip}} &= \left(c' + c''P_0\right)R_f/K, & f_{\text{Dip}}(\theta_{r_f}) &= \sin\alpha\,\sin\theta_{r_f},
\end{aligned} \tag{4.30}$$

donde θ_{r_f} es el valor de θ en la superficie.

Tal como hemos mostrado en la figura 3.4, si la fibra a lo largo del eje z, es homogénea y suponiendo que tiene simetría cilíndrica, la coordenada ϕ tampoco es un grado de libertad. Así, la única coordenada en la que el valor de θ varía es la coordenada radial, es por esto que el funcional de energía libre $\theta(r)$. Utilizando un enfoque variacional Pérez-Ortiz *et al.* encontraron que, debido a las condiciones de frontera del problema, debe existir una capa límite, donde la orientación del director no es homogénea (Fig. 4.3 a). Para resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange que encontraron, las linealizaron y asumen que la contribución electrostática es pequeña en comparación con las otras energías. De esta forma, consiguen una solución analítica,

mostrando que la capa límite es de aproximadamente 100 nanómetros de espesor. Finalmente, minimizan la energía libre en función del radio exterior de la fibra. Para los parámetros de la fibra reportados en la tabla 4.1, con una magnitud de polarización espontánea de $P_0 = 10^{-4}$ Cm^{-2}, encontraron que el radio de equilibrio es de 3.08 μm, que está dentro de las observaciones experimentales [12, 41, 34].

Sin embargo, si $P_0 = 10^{-3}$ Cm^{-2}, el valor de la contribución electrostática ya es comparable con las otras energías volumétricas y ya no es factible la implementación del método utilizado por Pérez-Ortiz *et al.* Buscando en la literatura, no hemos encontrado el caso en el que, suponiendo que la energía electrostática es del mismo orden de magnitud en comparación con otros términos en la energía libre, se explore la orientación del director cuando esta depende de la posición, ya sea teóricamente o con simulaciones numéricas.

Tabla

Variable	Valor	Descripción
θ_{plano}	$0^o \leq \theta_{\text{plano}} \leq 90^o$	Ángulo de inclinación de la fase esméctica
α_{plano}	0^o	Ángulo de polarización en una capa sin estrés
α	-90^o	Ángulo de polarización en la fibra (si α =Cte.)
R_c	5.0 nm	Radio del núcleo
K	10^{-11} N	Constante elástica
B	10^5 Pa	Módulo de compresión de capa
L_1	1.5 nm	Eje medio del mesógeno
L_2	0.5 nm	Eje corto del mesógeno
L_3	5.0 nm	Eje largo del mesógeno
P_0	10^{-4} C m^{-2}<P_0 <10^{-1} C m^{-2}	Magnitud de la polarización espontánea
c'	0.017 N/m	Constante elástica de la div. de polarización
c''	11.2 N m C^{-1}	Constante eléctrica de la div. de polarización
ϵ_1	7	Constante dieléctrica en la dirección $\hat{n}$
ϵ_2	10	Constante dieléctrica en la dirección $\hat{m}$
ϵ_3	12	Constante dieléctrica en la dirección $\hat{p}$
σ_1	0.026 N m^{-1}	Tensión superficial en la dirección de $\hat{n}$
σ_2	0.024 N m^{-1}	Tensión superficial en la dirección de $\hat{m}$
σ_3	0.025 N m^{-1}	Tensión superficial en la dirección de $\hat{p}$

Tabla 4.1: Aquí se muestran los valores asignados a los parámetros utilizados en nuestros cálculos, estos valores han sido usados ya por Bailey *et al.* [1] y por Pérez-Ortiz *et al.* [2] en sus modelos de la fibra de mesógenos de núcleo doblado.

A continuación mostraremos nuestro estudio del modelo de energía libre utilizado por Pérez-Ortiz *et al.* es decir, donde estamos interesados en el caso cuando la contribución electrostática es del mismo orden que el término de compresión de capa. Comenzaremos por aproximar el valor de la energía libre como función de la inclinación del director en el bulto de la fibra con diferentes valores del parámetro de inclinación θ_{plano} para una capa plana. Veremos en la ecuación 3.49 que debido a los términos de valor absoluto, la energía libre del sistema no es suave en el origen, lo que genera mínimos no diferenciables que fueron ignorados en el análisis variacional de Pérez-Ortiz *et al.*

4.3 Transiciones estructurales en el modelo de un ángulo variable.

Partiendo de este punto, nuestro trabajo empezó por aproximar analíticamente el valor de la energía libre. Para esto, utilizamos los valores de la tabla 4.1 para todos los cálculos que realizamos. En estos cálculos analíticos consideramos la estructura interna de la fibra propuesta por Pérez-Ortiz *et al.* [2], es decir, supondremos una estructura de capa límite en interior de la fibra del tipo, $\theta(r) = \theta_{\text{bulto}} + (\theta(1) - \theta_{\text{bulto}})r^n$. Este cálculo lo haremos en dos partes: a) calcularemos la energía para distintos valores del ángulo θ_{plano}, que recordando, es el ángulo de inclinación del director en la fase esméctica antes de formar la fibra, es decir, libre de tensión; en la segunda parte calcularemos a la energía libre para distintos radios externos de la fibra.

4.3.1. Energía libre para diferentes valores de θ_{plano}.

Analizamos el comportamiento de la energía libre adimensional, para distintos valores de θ_{plano}, manteniendo fijo el valor del radio externo en 1 μm. El resultado lo podemos observar en la figura 4.4, observamos que para valores bajos de θ_{plano}, $\theta_{\text{plano}} < 36^{\text{o}}$, se observa que existe un único mínimo en la energía, este está en el origen y debido al modelo de compresión de capa que estamos utilizando, $f_{\text{Com}}(\theta) = \frac{r}{2}\left(\frac{L[\theta(r)]}{L_0} - 1\right)^2$ y de la ecuación 3.49 sabemos que L es

$L(\theta,\alpha) = L_3|\cos\theta| + L_2|\cos\alpha\sin\theta| + L_1|\sin\alpha\sin\theta|$, debido a que L esta definido en términos del valor absoluto, la energía libre del sistema no es diferenciable en el origen.

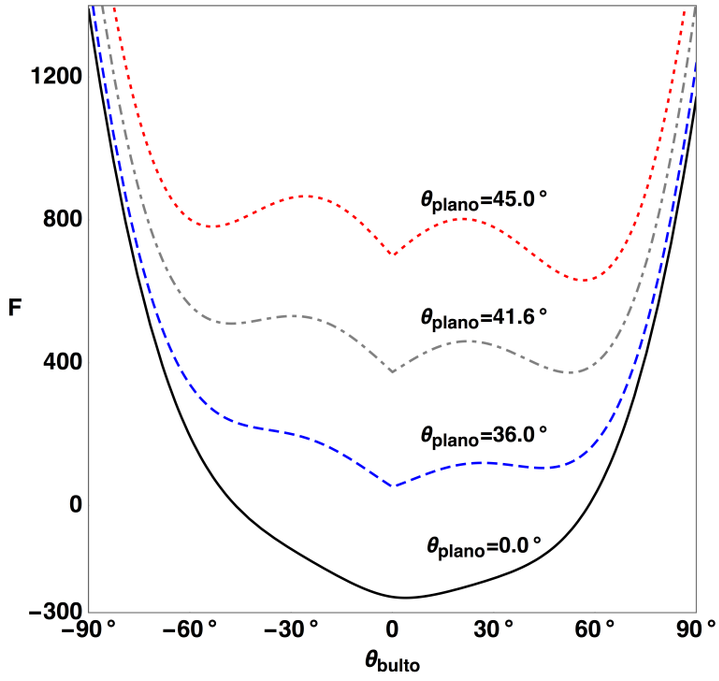


Figura 4.4: Graficamos los valores de la energía adimensional para distintos valores de θ_{plano} manteniendo el radio exterior fijo en una micra ($R_{\text{Ext}} = 1.0\mu$m). En el caso de $\theta_{\text{plano}} = 0^{\text{o}}$, línea sólida negra, existe un solo mínimo y es para la configuración $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. Aumentando el valor del parámetro θ_{plano} a $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$, línea azul a trazos, notamos que la configuración de $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ es menos energética que los mínimos en $\theta_{\text{bulto}} \neq 0$. Para un valor de $\theta_{\text{plano}} = 41.6^{\text{o}}$, línea gris a punto y trazo, el mínimo en $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} > 0$ tienen la misma energía. Finalmente, para $\theta_{\text{plano}} = 45^{\text{o}}$, el mínimo con menos energía es para $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$.

Para valores de θ_{plano} en el intervalo de $36^{\text{o}} < \theta_{\text{plano}} < 41.6^{\text{o}}$, se observa que existe otro mínimo en la energía, este mínimo es para $\theta_{\text{bulto}} \neq 0^{\text{o}}$. Del trabajo de Pérez-Ortiz *et al.* sabemos que existe un mínimo cuando $\theta_{\text{bulto}} \neq 0^{\text{o}}$ pero, debido a que no teníamos conocimiento de lo que sucedía cuando $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$, realizamos estos cálculos. Como se demostraremos a continuación (ver Fig. 4.4), la existencia de un mínimo para el caso de $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ hace que sea necesario saber cual de las dos configuraciones es la de menor energía. Para el valor de $\theta_{\text{plano}} = 41.6^{\text{o}}$ se observa que ambos mínimos tienen la misma energía, lo cual sugiere la existencia de una transición de

primer orden en la estructura de la fibra. Por último, para valores θ_{plano} mayores al de la transición, $\theta_{\text{plano}} > 41.6^{\text{o}}$ el mínimo absoluto es para $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$.

Al utilizar la capa límite, que obtuvo Pérez Ortiz *et at.* en el funcional de energía libre, encontramos que el modelo sugiere una transición de orden de primer orden al mantener el radio externo fijo y variar el parámetro θ_{plano}. Esta misma transición se observa si variamos el radio de la fibra, es decir, la configuración de menor energía no es fija sino que, dependiendo del grosor de la fibra, la configuración de menos energía cambia de $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ a $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$, esto se discute a continuación.

4.3.2. Energía libre para diferentes valores del radio de la fibra (R_{ext}).

Para el cálculo de la energía libre, como función del radio exterior, lo que haremos es mantener fijo el valor del parámetro $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$ y haremos cálculos con distintos radios de la fibra. En la figura 4.4 podemos ver que para $R_f = 1.0$ μm y $\theta_{\text{plano}} < 41.6^{\text{o}}$, se espera que el valor estable de θ_{bulto} sea cero, por lo que tomamos el valor de $\theta_{\text{plano}} = 40.5^{\text{o}}$.

Sin embargo, tal como vimos en la sección 1.3, conforme el filamento se va haciendo más delgado, tiende a formar gotas. Para conocer cual es el radio mínimo que mantiene estable a las fibras de cristal líquido utilizamos la expresión de la inestabilidad de Plateau-Rayleigh. Esta relación considera dos efectos, por un lado el de la tensión superficial, que tiende a disminuir el diámetro de la fibra y por otro lado la compresión de capas, que se resiste a un cambio en el grosor de las capas del esméctico. Así, la relación de Plateau-Rayleigh da el radio mínimo de fibras estables en función del coeficiente de tensión superficial (σ) y el módulo de compresión (B),

$$R_{\text{min}} = \frac{\sigma}{2\,B}. \tag{4.31}$$

Utilizando los valores experimentales típicos para este tipo de material (ver tabla 4.1)[12, 1, 2], $B \approx 10^5$ N/m^2 y $\sigma \approx$0.03 N/m, podemos estimar que el radio mínimo de la fibra es de 150 nm.

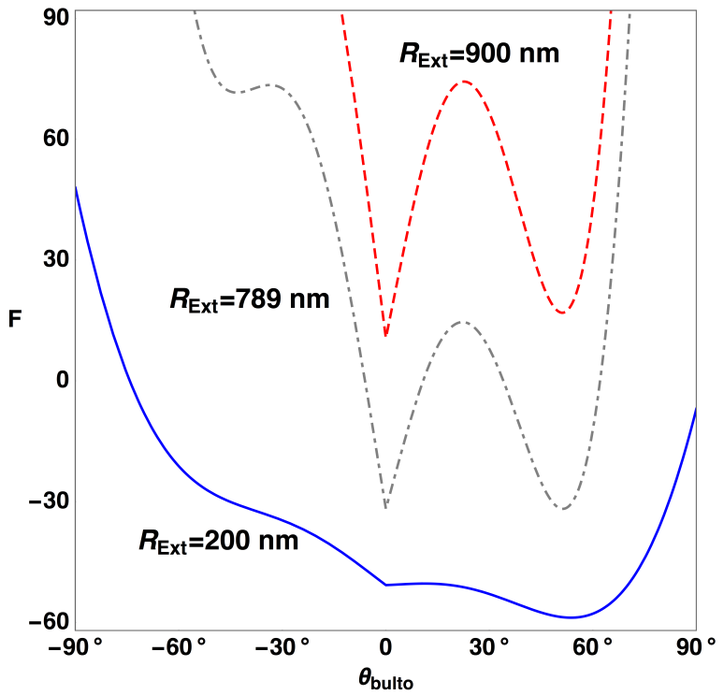


Figura 4.5: Graficamos la energía libre adimensional de la fibra como función de θ_{bulto} a distintos radios con $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$. Comenzamos por el radio exterior de 200 nm, línea sólida azul, la configuración con menos energía libre ocurre cuando $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$. La línea gris de punto y trazo es la energía libre de una fibra con radio exterior de 789 nm, para este caso, las configuraciones con $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$ tienen la misma energía. El último caso mostrado (línea roja) es cuando el radio exterior es de 900 nm, para el cual la configuración con menos energía libre ocurre para $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$.

Por esta razón, comenzamos nuestro análisis para un radio exterior de $R_{\text{Ext}} = 200$ nm, que es mayor al radio de estabilidad de Plateau-Rayleigh. En la figura 4.5 se puede observar el resultado. Para un radio exterior en el intervalo de 200 nm $< R_{\text{Ext}} <$ 789 nm, tenemos un mínimo global para $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$ y un mínimo local en $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. Si el radio exterior es $R_{\text{Ext}} = 789$ nm, los mínimos en $\theta_{\text{bulto}} > 0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$ son igualmente energéticos. Finalmente, para valores mayores del radio exterior $R_{\text{Ext}} > 789$ nm el mínimo absoluto es para $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. En los experimentos [12, 41, 34], se observa que el radio de las fibras es mayor a 1μm por lo que, para valores de $\theta_{\text{plano}} < 41.6^{\text{o}}$, de nuestro análisis se espera que el mínimo estable corresponde a la configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0^{\text{o}}$. En caso contrario, si $\theta_{\text{plano}} > 41.6^{\text{o}}$, el mínimo estable se espera que sea la configuración con $\theta_{\text{bulto}} >$

0^o.

Este análisis del funcional de energía libre nos sugiere que existe una transición de primer orden en la estructura de la fibra. Sin embargo, en ambos casos, el comportamiento de la energía libre en $\theta_{\text{bulto}} = 0^o$ muestra que no es derivable, ésta es la razón por la que no se encontró al utilizar el método variacional que emplearon Pérez-Ortiz *et al.* Por otra parte, ya que estamos restringiendo el comportamiento de la inclinación del director al propuesto por Pérez-Ortiz, no sabemos si el ancho de la capa límite es el que estamos suponiendo, ni si se la inclinación de director, a la largo de la fibra, sigue el modelo $\theta(r) = \theta_{\text{Bulto}} + (\theta(1) - \theta_{\text{bulto}})\ r^n$ propuesto por Pérez-Ortiz *et al.*

Con esta evidencia, consideramos pertinente realizar un cálculo numérico para poder confirmar estas predicciones. Para ello, necesitamos implementar un método numérico, esto lo realizaremos en la siguiente sección. Antes de continuar, definiremos a las configuraciones encontradas en dos clases, dependiendo del valor del ángulo θ_{bulto}: si $\theta_{\text{bulto}} = 0^o$ la llamaremos configuración paralela; si $\theta_{\text{bulto}} > 0^o$ la llamaremos una configuración inclinada. A continuación presentamos los resultados de simulaciones numéricas para determinar la configuración interna de la fibra y si la transición entre la configuración paralela y la configuración inclinada se observa en ellas.

4.4 Implementación del método Monte Carlo.

En esta sección explicaremos como implementamos la simulación numérica para poder encontrar cuales son las configuraciones de equilibrio de la fibra. Utilizando el método Monte Carlo descrito en la sección 3.4, minimizaremos la energía libre del sistema para encontrar las configuraciones de la fibra como función de r, pues queremos saber como se comporta en la capa límite. Además, queremos conocer cuál es la energía libre total del sistema para, así poder determinar qué configuración es la menos energética.

Tal como hemos descrito anteriormente, el sistema tiene simetría cilíndrica por lo que θ solo es función de r, es decir, $\theta = \theta(r)$. Para realizar la simulación numérica, generamos una malla de

100 nodos a lo largo del radio de la fibra tal como se observa en la figura 4.6. Esta malla inicia a 5 nm del centro ya que, al existir un defecto topológico en núcleo de la fibra, consideramos que la energía de este defecto topológico es constante en todas las fibras y no contribuye al análisis termodinámico. Los nodos en la malla no están distanciados de forma regular debido a que se espera que la inclinación del director sea homogénea en el interior de la fibra y solo cerca de la superficie sea inhomogénea (debido a la capa límite predicha por Pérez Ortiz *et al.*[2]). Por este motivo, distribuimos la mitad de los nodos en las 15 longitudes de coherencia más cercanas a la superficie y la otra mitad en el resto de la fibra.

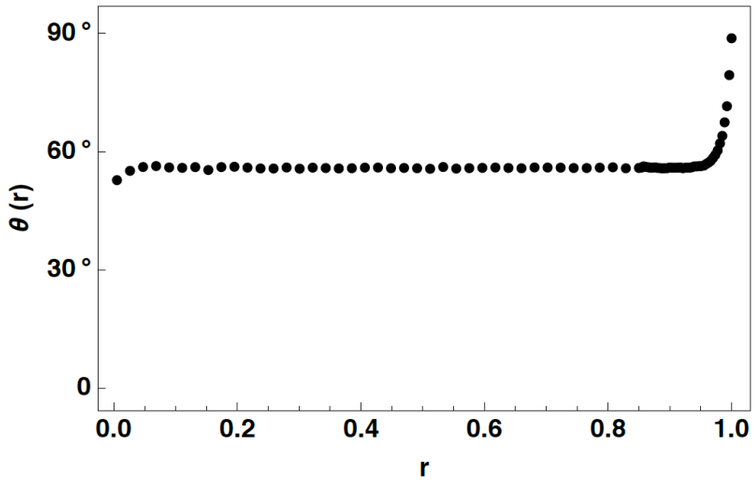


Figura 4.6: Mostramos como están distribuidos los nodos en la malla a lo largo del eje radial de la fibra. La malla inicia a media longitud de coherencia o sea, a 5 nm. Como se observa, la distribución de los nodos no es homogénea, la mitad de ellos están distribuidos en las 15 longitudes de coherencia cercanas a la superficie y el resto está distribuido en el espacio restante.

Implementamos la metodología del algoritmo de Metrópolis para la fibra de la siguiente manera. Iniciamos la simulación desde una configuración homogénea, a la cual llamamos la configuración actual, C^a, como la propuesta por Bailey *et al.* [1]. Ahora, aplicando la metodología de la simulación Monte Carlo vista en la sección 3.4, de la configuración actual (C^a) seleccionamos al azar el j-ésimo nodo (C^a_j) para perturbarlo y de esta forma, tener una nueva configuración (C^n_j):

$$\theta^n_j = \theta^a_j + 2\Delta\theta\,[\text{Random}(0,1) - 0.5]\,, \tag{4.32}$$

donde Random$(0,1)$ es un número aleatorio en el intervalo [0,1] y $\Delta\theta$ es la perturbación máxima.

Calculamos numéricamente a la energía libre total (adimensional) F como la suma:

$$F = \sum_{i=1}^{\text{No. Nod}} \left[f_{\text{N}}(\dot{\theta}_i,) + A_{\text{L}} f_{\text{L}}(\theta_i) + A_{\text{E}} f_{\text{E}}(\theta_i) \right] \Delta r_i + A_S f_S(\theta_{rf}) + A_D f_D(\theta_{rf}). \tag{4.33}$$

Para aceptar o rechazar la nueva configuración utilizamos el criterio de Metropolis [58],

$$P_{\text{acep}} = \min\left[1, \exp\left(-\beta \Delta F\right)\right], \tag{4.34}$$

donde ΔF es la diferencia de energía libre entre la configuración nueva y la actual.

$$\Delta F = F\left[C_j^n\right] - F\left[C_j^a\right]. \tag{4.35}$$

En una simulación típica, iteramos este proceso 10 millones de veces y después, simulamos un recocido aumentando el valor del parámetro β^* [63]. Escogimos para el recocido simulado a la secuencia de valores β =3.0×10^2, 7.0×10^2, 2.0×10^4, $\Delta\theta$ =0.1, 0.05, 0.01, de tal forma que se acepten entre el 30% y el 35% de las configuraciones generadas [65, 64]. El programa que se usó para realizar estas iteraciones se escribió en Fortran 90, y se presenta en el apéndice B. Las visualizaciones las realizamos con el programa Mathematica 10.0 [67].

Ya que tenemos establecido el método numérico y una manera sistemática para realizar las simulaciones, lo que nos resta es verificar numéricamente las predicciones de la aproximación analítica hechas en la sección 4.3. Esto lo hacemos en la sección siguiente.

4.5 Configuraciones de equilibrio calculadas con simulación numérica.

En esta sección mostraremos que, al realizar las simulaciones, se encontró que en efecto

existe un estado de energía mínima local con $\theta_{\text{bulto}} = 0$, tal como se observó en el cálculo analítico hecho en la sección anterior. Encontramos que se observan dos configuraciones con energía mínima local, la configuración paralela y la configuración inclinada, con lo que se confirmó la predicción analítica. Mostraremos que, al comparar la energía de estas dos configuraciones, pudimos encontrar que la configuración menos energética esta en función del valor de θ_{plano} y del radio exterior de la fibra y que las simulaciones realizadas proporcionan evidencia de la existencia de una transición de primer orden en la inclinación del director en el bulto de la fibra.

4.5.1. Transición estructural en función del parámetro θ_{plano}.

Realizamos la simulación utilizando los valores en la tabla 4.1. En la figura 4.4 podemos ver que para $R_f = 1.0$ μm y $\theta_{\text{plano}} = 36^{\text{o}}$, de nuestra aproximación analítica de la sección 4.3, se espera que la configuración estable sea la paralela.

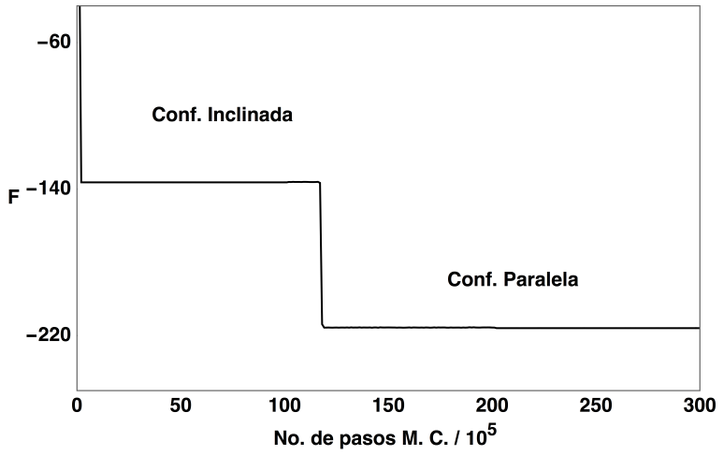


Figura 4.7: Mostramos energía libre para el sistema con $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$. Iniciamos el sistema con $\theta(r) = 57.3^{\text{o}}$ y encontramos a la configuración inclinada con una energía de $F = -136.273 \pm 0.001$. Después de recocer el sistema, la configuración paralela es la menos energética con $F = -215.853 \pm 0.001$.

Iniciamos la configuración del sistema con una distribución constante $\theta(r) = 1.0$ y al estudiar la evolución de la energía libre de este sistema, tras un paso de recocido simulado, observamos que

θ_{plano}	Conf. paralela	Conf. inclinada
36.0^{o}	-136.27 ± 0.01	-215.85 ± 0.01
43.6^{o}	-111.96 ± 0.01	-111.97 ± 0.01
45.0^{o}	-80.81 ± 0.01	-109.97 ± 0.01

Tabla 4.2: Mostramos la energía libre para los tres distintos casos simulados, para $R_{\text{ext}} = 1\mu$m. La transición ocurre cuando $\theta_{\text{plano}} = 43.6^{o}$. Para valores de θ_{plano} por debajo de 43.6^{o} la configuración paralela es la estable. Para valores por encima de 43.6^{o} la configuración estable es la inclinada.

el sistema adquiere las dos configuraciones y estas tiene distintas energías, siendo la configuración inclinada la de mayor energía con $F = -136.273 \pm 0.001$ y la configuración paralela fue la de energía más baja con $F = -215.853 \pm 0.001$. En la figura 4.7 graficamos la evolución de la energía libre de esta simulación. Al principio, dado que iniciamos con $\theta(r) = 1.0$, el sistema adquiere la configuración inclinada que es metaestable y al disminuir β el sistema adquiere la configuración paralela, que es la estable, tal como se resume en la tabla 4.2. Finalmente, regresamos al valor inicial de β y la configuración permanece en el estado estable.

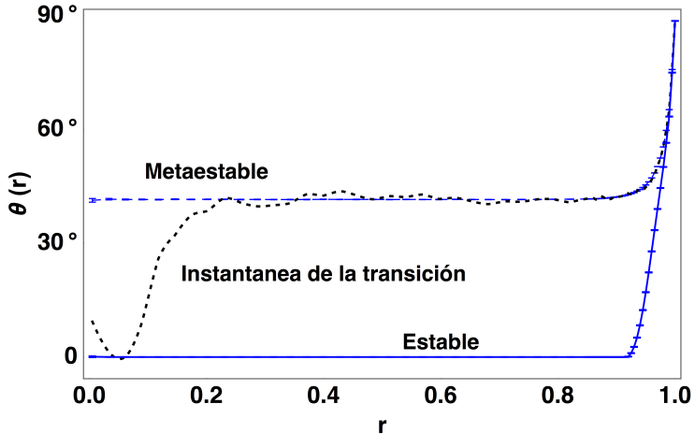


Figura 4.8: Mostramos la orientación del director para las dos configuraciones encontradas y una instantánea de la transición para el sistema con $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{o}$. Iniciamos la simulación con$\theta(r) = 1.0$. La configuración paralela es la menos energética, E= $= -215.853 \pm 0.001$, mientras que la energía de la configuración inclinada tiene de energía E= $= -136.273 \pm 0.001$.

En la figura 4.8 se muestran las dos configuraciones encontradas, la metaestable (línea a

trazos largos) es la configuración inclinada y la estable es la configuración paralela (línea sólida). También mostramos en la figura cómo cambia el sistema de una configuración a otra (línea a trazos cortos). Ya que estamos proponiendo una malla de nodos independientes en donde se acepta la nueva configuración con el criterio de Metropolis, lo que se observa es que algunos nodos en el bulto superan la barrera energética y esto se propaga a lo largo de r.

En la figura 4.4 observamos que la aproximación analítica de F predice que para $\theta_{\text{plano}} = 41.6^{\text{o}}$ sucede la transición entre las configuraciones paralela e inclinada. En las simulaciones realizadas, ubicamos el punto de transición cuando la energía libre de ambas configuraciones es la misma: esto sucede para $\theta_{\text{plano}} = 43.6^{\text{o}}$, es decir, la aproximación analítica difiere del resultado de la simulación en 4.6 %.

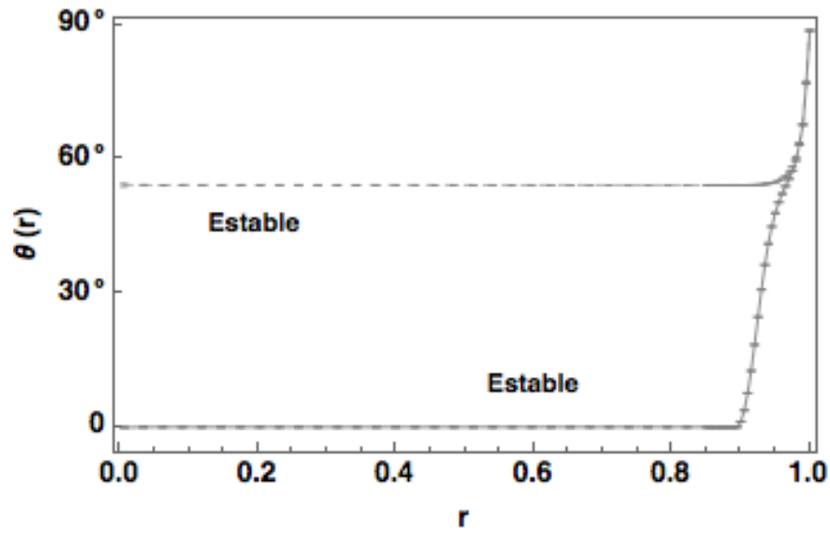


Figura 4.9: No utilizamos el recocido para ir de una configuración a la otra por ser igualmente energéticas. Se muestra la orientación del director para ambas configuraciones. Solamente la configuración paralela muestra una curvatura en la capa límite.

Para identificar el punto de transición no usamos recocido simulado para ir de una configuración a otra pues, ambos sistemas tienen la misma energía. La configuración paralela con una energía de $F = -111.96 \pm 0.01$ y la inclinada con $F = -111.97 \pm 0.001$. La Figura 4.9 muestra los dos campos de orientación encontrados por la simulación: a partir del campo

uniforme $\theta(r) = 0.0^o$, el sistema desarrolla una capa límite. La segunda configuración se encontró comenzando desde el campo uniforme $\theta(r) = 57.3^o$: después del último recocido, la configuración fue $\theta_{\text{bulto}} = 54.0^o \pm 0.1$. Cabe hacer notar que la capa límite de la configuración paralela muestra una inflexión cuando pasa por el valor de θ_{bulto} asociado a la configuración inclinada (ver Fig. 4.9). La configuración inclinada no tiene inflexión en su capa límite pues no pasa por $\theta = 0.0^o$ para alcanzar su valor de superficie.

Ahora, de la aproximación analítica a F (ver Fig. 4.4), esperamos que el mínimo metaestable para $\theta_{\text{plano}} = 45.0^o$ sea para la configuración paralela. Así, realizamos una nueva simulación con $\theta_{\text{plano}} = 45^o$ y los mismos valores de los parámetros que en la simulación anterior.

En esta ocasión inicializamos al sistema con una configuración constante $\theta(r) = 0.0^o$ dado que esperamos que este sea un mínimo metaestable. La energía libre adimensional de esta simulación para la configuración paralela es $F = -80.81 \pm 0.01$ y para la configuración inclinada $F = -109.97 \pm 0.01$. Al igual que en el caso anterior, el sistema muestra dos configuraciones con energías distintas. Pero al contrario de la simulación anterior, para esta ocasión la configuración con mayor energía es para la paralela y la configuración con menor energía es la inclinada.

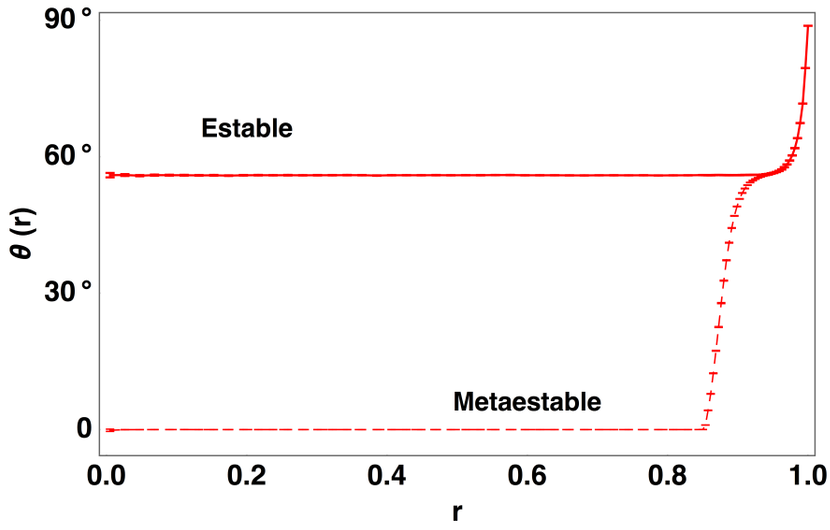


Figura 4.10: Iniciamos la simulación con $\theta(r) = 0.0^o$ y el sistema adopta la configuración más energética, que es la configuración paralela. Después de recocer el sistema, el sistema adopta la configuración inclinada. Graficamos la orientación del director para ambas configuraciones.

Nuevamente, observamos que ambas configuraciones de equilibrio muestran una capa limite. Sin embargo, en esta ocasión la configuración metaestable muestra un punto de inflexión cuando pasa por el valor de θ asociado a la configuración estable, que es la configuración inclinada (ver figura 4.10). Debido a que los nodos de la capa límite de la configuración metaestable exploran de forma continua desde $\theta = 0^o$ hasta 90^o, los nodos que se encuentran cercanos al valor de equilibrio del estado estable tienden a minimizar su energía al permanecer cerca del mínimo correspondiente a la configuración inclinada y esto hace que se forme un punto de inflexión en la capa límite.

Esto confirma la predicción de la aproximación analítica, hecha en la sección 4.3, sobre la transición de primer orden entre la configuración paralela y la inclinada. Además de que el ángulo encontrado en la configuración inclinada por la aproximación analítica y la simulación difieren en un 4.6 %.

Ya confirmada la transición de primer orden como función del parámetro θ_{plano}, lo que haremos a continuación es confirmar la existencia de la transición como función del radio exterior.

4.5.2. Transición estructural en función del radio exterior R_{ext}.

Para estudiar la transición estructural en función del radio exterior mantendremos fijo el parámetro $\theta_{\text{plano}} = 40.5^o$ y nuevamente, las simulaciones hechas han confirmado la transición estructural entre la configuración paralela y la inclinada, tal como se resume en la tabla 4.3.

R_{Ext}/nm	Conf. paralela	Conf. inclinada
200	-50.75 ± 0.01	-51.18 ± 0.01
255	-63.14 ± 0.01	-63.13 ± 0.01
900	-124.35 ± 0.01	-159.01 ± 0.01

Tabla 4.3: Mostramos la energía para los tres distintos casos simulados con $\theta_{\text{plano}} = 40.5^o$. Para radios menores de 255 nm la configuración estable es la configuración inclinada. Para un radio exterior de 255 nm ambas configuraciones tienen la misma energía. Finalmente, Para radios mayores a 255 nm la configuración paralela es el estado estable.

Comenzaremos por la simulación de la fibra con radio exterior de 200nm. Esta simulación la inicializamos con una configuración constante $\theta(r) = 0.0^{o}$. El valor de la energía libre es diferente en las dos configuraciones encontradas: para la configuración paralela $F = -50.754 \pm 0.001$ y para la configuración inclinada es $F = -51.185 \pm 0.01$. Por lo tanto, la configuración metaestable es la configuración paralela y la configuración estable es la inclinada.

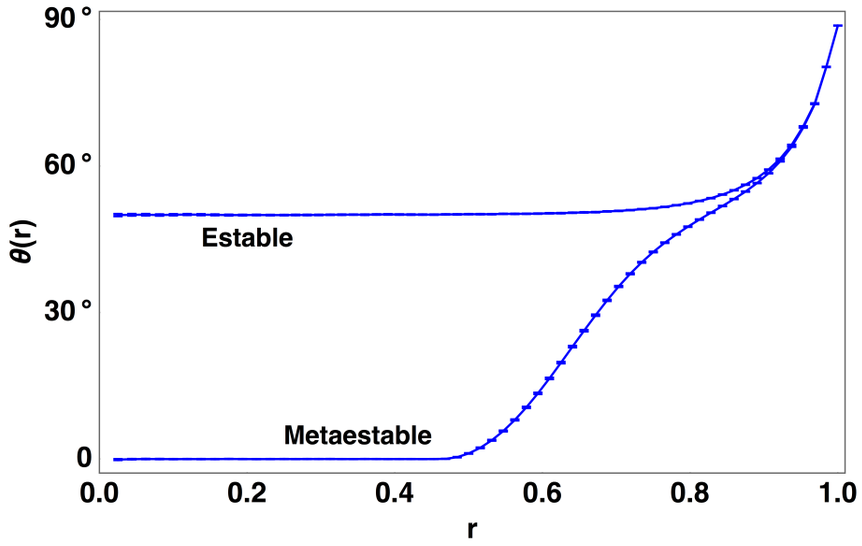


Figura 4.11: Mostramos el resultado de la simulación del sistema con $\theta_{\text{plano}} = 40.5^{o}$ y un radio exterior de 200 nm. La configuración paralela es metaestable ($F = -50.754 \pm 0.001$) y la configuración inclinada es estable ($F = -51.185 \pm 0.01$). Graficamos la orientación del director para ambas configuraciones. Además notamos que la capa límite del estado metaestable presenta una curvatura.

En la figura 4.11 tenemos las dos configuraciones que se encontraron para esta simulación. Al principio, dado que iniciamos con $\theta(r) = 0.0$, el sistema adquiere la configuración más energética (configuración paralela) y al disminuir β^{*} el sistema adquiere la configuración menos energética (configuración inclinada). Finalmente, regresamos al valor inicial de β^{*} y la configuración permanece en el estado menos energético. Debido a que el radio exterior es de 200 nm, la capa límite es considerablemente más apreciable que en los casos anteriores donde el radio exterior era de una micra. Esto se puede apreciar sobre todo en el caso de la configuración paralela donde la capa límite abarca la mitad de la fibra.

El siguiente caso simulado es cuando ambas configuraciones de la fibra tienen la misma energía. Esta situación se da en el caso de $R_{\text{ext}} = 255$ nm que difiere en mucho con la predicción analítica de un radio exterior de 789 nm.

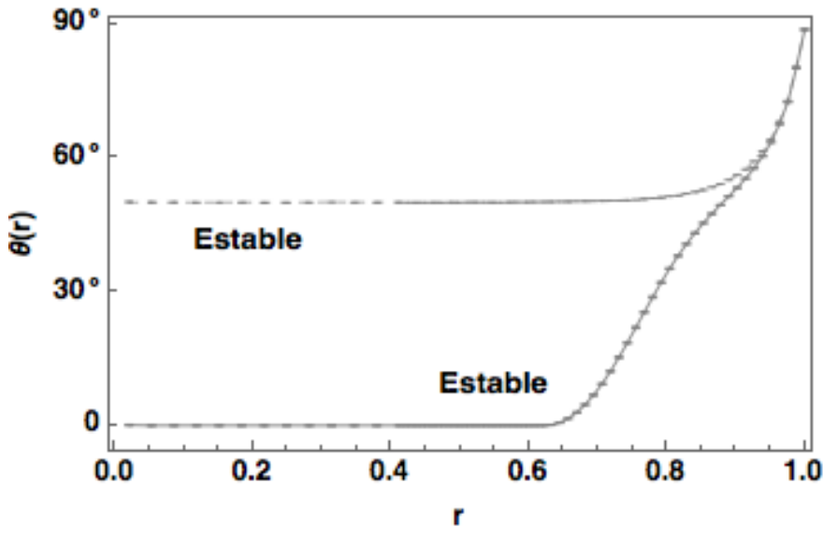


Figura 4.12: Realizamos dos simulaciones con $R_{\text{ext}} = 255$, una para la configuración paralela con energía $F = -63.14 \pm 0.01$ y otra para la inclinada con energía $F = -63.13 \pm 0.01$. La energía de ambas configuraciones es la misma. Ambos sistemas tienen la misma energía pero, como se en la figura b), la orientación del director es distinta. Nuevamente la capa límite de la configuración paralela muestra una curvatura.

Las configuraciones obtenidas de la simulación de $R_{\text{ext}} = 255$ nm están graficadas en la figura 4.12. La energía libre adimensional para la configuración paralela es $F = -63.14 \pm 0.01$ y para la configuración inclinada es $F = -63.13 \pm 0.01$. Al igual que en la transición cuando variamos θ_{plano}, no utilizamos el recocido para ir de una configuración a la otra porque ambos sistemas tienen la misma energía. Cuando iniciamos la simulación con la configuración constante $\theta(r) = 57.3^{\text{o}}$, el sistema adquiere la configuración inclinada. Para el otro caso, si iniciamos con $\theta(r) = 0.0^{\text{o}}$, el sistema adquiere la configuración paralela. Nuevamente se observa que para la configuración paralela la orientación del director presenta una inflexión en su de la capa límite.

Para finalizar esta sección presentamos los resultados de la simulación para $R_{\text{ext}} = 900$ nm. Tal como se predijo en la aproximación analítica (ver Fig. 4.5), para este radio esperamos que

la configuración paralela sea la estable: numéricamente obtuvimos que la energía libre es $F = -124.352 \pm 0.001$. En este caso iniciamos la simulación con $\theta(r) = 57.3^{o}$ y la orientación del director en el bulto adquiere inicialmente la configuración inclinada con energía libre $F = -159.007 \pm 0.001$. Después del recocido, la orientación del director se encuentra en el estado menos energético que es la configuración paralela.

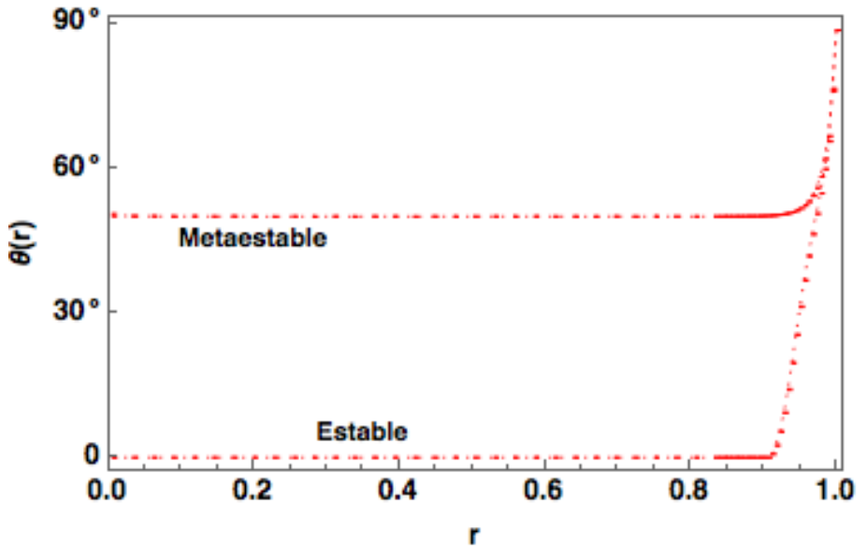


Figura 4.13: Para el caso en que $R_{\text{ext}} = 900$ nm. iniciamos la simulación en $\theta(r) = 57.3^{o}$ y la orientación que adquiere la configuración inclinada (E= -150.007 ± 0.001), que es la configuración metaestable pues es la que tiene más energía. Realizando el recocido, el sistema adquiere la configuración paralela, que es la estable con una energía de E= -124.352 ± 0.001. Mostramos la orientación del director para ambas configuraciones. En esta caso, las capas límite no presentan ninguna torcedura.

En este caso, observamos que el estado estable es la configuración paralela y no muestra inflexión en la capa limite (ver Fig. 4.13). Esto es debido a que, aún cuando los nodos de la capa límite de la configuración paralela exploran de forma continua el mínimo en el valor de bulto de la configuración inclinada, la configuración inclinada no es la de mínima energía y los nodos que se encuentran cercanos a este valor no forman la inflexión en la capa limite.

La transición estructural entre la configuración paralela y la configuración inclinada no fue

detectada por Pérez-Ortiz *et al.* al utilizar las ecuaciones de Euler-Lagrange. Esto es debido a que el modelo no es diferenciable en el origen y esto implica que no se detecte el mínimo en el origen utilizando las técnicas de cálculo variacional que normalmente asumen una forma sin cúspides en las densidades de energía libre.

Hay que hacer notar que la diferencia en el radio de transición predicha por la aproximación analítica y la simulación se debe a que en la aproximación analítica estamos considerando una orientación del director dada por $\theta(r) = \theta_{\text{bulto}} + (\theta(1) - \theta_{\text{bulto}})r^n$ y como se aprecia en la figura 4.11 y 4.12, la orientación del director para el caso $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ es más compleja. Con el estudio de las configuraciones de equilibrio que se realizó, se ha cumplido con el segundo objetivo de las fibras de cristal líquido: calcular los estados de equilibrio, mediante el método Monte Carlo de recocido simulado.

Experimentalmente es más accesible manipular el radio de la fibra que cambiar el parámetro θ_{plano} del material, por lo que en la siguiente sección compararemos con lo que se observa experimentalmente, calculando el radio de equilibrio de la configuración estable. Además, daremos una propuesta para controlar este radio de equilibrio en las fibras a través de los parámetros adimensionales definidos en la ecuación 4.30.

4.6 Radio de equilibrio en el modelo de un ángulo variable.

Comenzamos por determinar el radio de equilibrio para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$ debido a que, como confirmamos en la sección 4.5, la configuración estable es la configuración paralela para este caso. Nos interesa este caso porque la configuración paralela no se estudió en el trabajo hecho por Pérez-Ortiz *et al.* y queremos saber si la configuración paralela tiene un radio de equilibrio en el intervalo reportado experimentalmente.

Para esta serie de simulaciones iniciamos al sistema con una distribución constante $\theta(r) = 0.0^{\text{o}}$. Calculamos el valor promedio y la desviación estándar de la energía libre adimensional de

los últimos 2.5 millones de iteraciones de una simulación Monte Carlo con recocido de 5 millones de pasos. En la gráfica 4.14 mostramos los resultados obtenidos. Debido a que lo que nos interesa es conocer cual es el radio con menor energía, graficamos en el eje de las abscisas la diferencia energética entre la simulación con menor energía y las demás simulaciones.

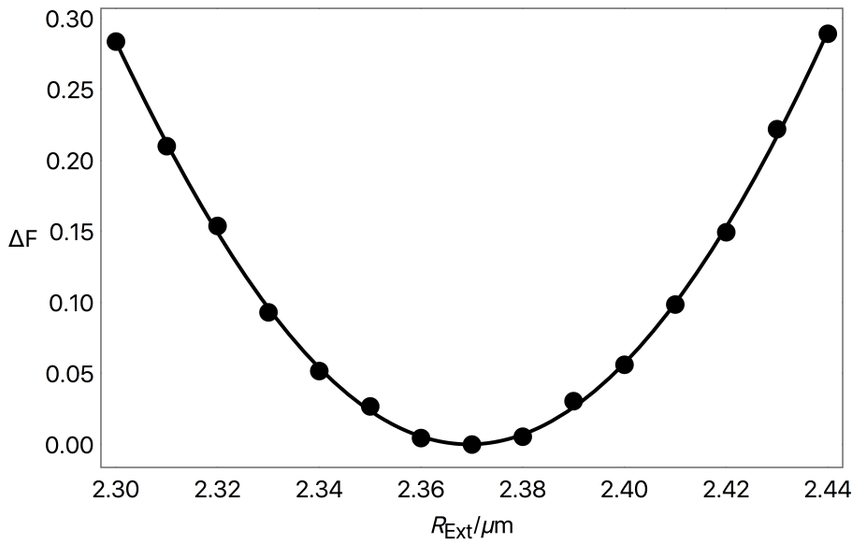


Figura 4.14: Presentamos el radio de equilibrio para la configuración paralela cuando $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$, ya que este caso no fue abordado por Pérez-Ortiz *et al.* Graficamos los resultados obtenidos utilizando los valores de la tabla 4.1. El radio de equilibrio es de 2.37 μm.

Encontramos que el radio de equilibrio para este caso particular corresponde a $2.37 \pm 0.01\mu$m. Así, utilizando los parámetros de la tabla 4.1 con $\theta_{\text{plano}} = 36.0^{\text{o}}$, hemos reproducido las observaciones experimentales del radio de equilibrio para fibras de cristal líquido [12, 41, 34].

Para modificar el radio de equilibrio modificando una sola de las constantes adimensionales, proponemos modificar el valor del parámetro c', pues este parámetro solo modifica a la constante A_{Dip}. De la ecuación 4.30, la constante adimensional A_{Dip} es

$$A_{\text{Dip}} = \frac{\left(c' + c'' P_0\right) R_f}{K}. \tag{4.36}$$

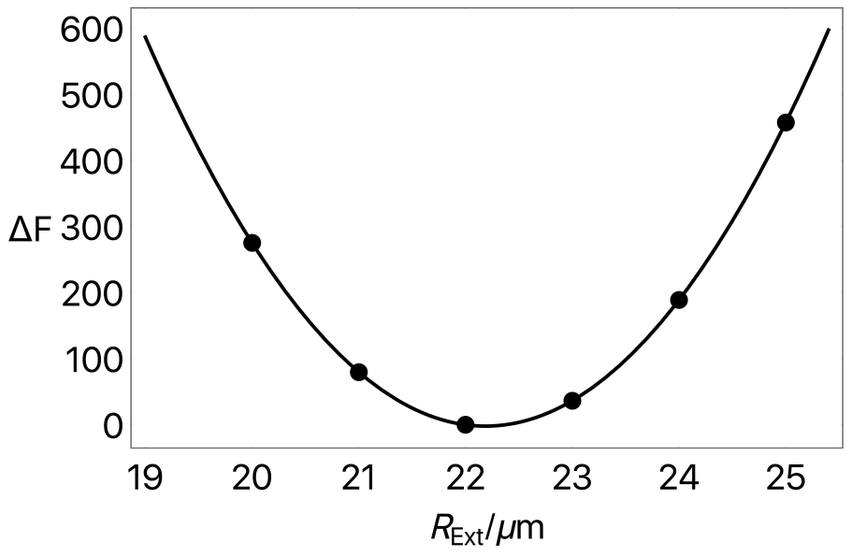


Figura 4.15: Utilizando los mismo valores para todos los parámetros que en el caso anterior, modificamos el parámetro c' y lo incrementamos 2.3 veces, con esto logramos incrementar el radio de equilibrio de la fibra a 22.18±0.1 μm, casi 10 veces el radio de equilibrio encintado anteriormente, como se explica en la ecuación 4.37.

Para este grupo de simulaciones mantendremos los mismos valores de los parámetros que en el caso anterior y únicamente variaremos a c', de 0.017 N/m a 0.04 N/m. Este segundo valor todavía está incluido dentro del intervalo para c' citado en la literatura [2, 1]. Al igual que en el caso de $c' = 0.017$ N/m, realizaremos 5 millones de iteraciones en la simulación Monte Carlo con recocido. Nuevamente, calculamos el valor promedio de la energía libre adimensional, junto con su desviación estándar, de los últimos 2.5 millones de pasos de la simulación. En la figura 4.14 b), al igual que lo hicimos en el caso anterior, mostramos la diferencia energética entre la simulación con menos energía y las demás para distintos radios. Al variar c' de 0.017 N/m a 0.04 N/m, el radio de equilibrio de la fibra pasa de 2.37±0.01 a 22.18±0.1 μm. Es decir, al incrementar en 2.3 veces el parámetro c' el radio se incrementa por un factor de nueve:

$$\frac{c'^f}{c'} = 2.3; \qquad \frac{R_{\text{eq}}^f}{R_{\text{eq}}} = 9.36. \tag{4.37}$$

Hasta este punto en nuestro estudio, hemos considerado que el ángulo α es constante. Debido a que sabemos que la inclinación de los mesógenos en la capa límite no es homogénea, en la sección siguiente plantearemos un modelo que sea más general, permitiendo que el ángulo α sea función de la posición radial. Esto lo hacemos debido a que, por el trabajo de Pérez-Ortiz *et al.*, sabemos que el dejar que el ángulo θ sea función de la posición cambia la configuración interna de la fibra respecto del resultado obtenido con θ constante [1]. En la siguiente sección dejaremos dos ángulos variables (θ y α) para investigar qué sucede con las configuraciones y las transiciones entre ellas.

4.7 Modelo de una fibra con dos ángulos de orientación variables.

Aún cuando los resultados anteriores concuerdan con las observaciones experimentales, tienen la limitante de estar considerando que el ángulo α es constante. Sabemos que cerca de la superficie la inclinación del director no es la misma que la que se tiene en el bulto: por esta razón, en esta sección estudiaremos los efectos en la energía libre del sistema al considerar que el ángulo α es función de la posición radial, es decir, $\alpha = \alpha(r)$. Nuevamente, partimos del funcional de energía en la ecuación 3.42:

$$F = \frac{\mathfrak{F}}{2\pi L_z K} = \int_{r_c}^{r_f} \left[f_{\text{Elas}} + A_{\text{Com}} f^*_{\text{Com}} + A_{\text{Elec}} f^*_{\text{Elec}} \right] \mathrm{d}r + A_{\text{Ten}} f^*_{\text{Ten}} + A_{\text{Dip}} f^*_{\text{Dip}} \,, \tag{4.38}$$

donde las constantes adimensionales son iguales que en la sección 4.2 pero, las densidades de energía ahora también dependen del ángulo α. Esto no genera cambios en la densidad de energía de los términos superficiales f^*_{Dip} y f^*_{Ten} pues solo evalúan el valor de θ y α en la superficie. Tampoco hay mayor cambio en la energía debida a la compresión de capa f^*_{Com} donde el cambio consiste en evaluar el valor que tengan θ y α en el punto seleccionado. Sin embargo, la energía electrostática y la elástica si requieren calcularse nuevamente pues, al deducir la forma de éstas densidades de energía, el suponer que α ya no es constante sí genera un cambio en la expresión. Comencemos por el calculo de la energía electrostática.

a) **Densidad de energía electrostática**, según la sección 3.2 está dada por

$$\mathfrak{f}_{\text{Elec}} = \frac{1}{2}\epsilon_0 \vec{E}\cdot\overleftrightarrow{\epsilon}\cdot\vec{E}, \tag{4.39}$$

donde $\overleftrightarrow{\epsilon}$ es el tensor dieléctrico biaxial previamente definida en la ecuación 3.54. Utilizando la relación constitutiva

$$\vec{D} = \vec{P}_s + \epsilon_0\overleftrightarrow{\epsilon}\cdot\vec{E}, \tag{4.40}$$

donde $\vec{P}_s$ es la polarización espontánea. El campo eléctrico queda determinado como

$$\int_A \epsilon_0\overleftrightarrow{\epsilon}\cdot\vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{A} = -\int_V(\nabla\cdot\vec{P}_s)\mathrm{d}V\,. \tag{4.41}$$

Ya que hemos supuesto que $\vec{p}$ es paralelo a $\vec{P}_s$

$$\vec{P}_s = P_0\vec{p}, \tag{4.42}$$

además, como ya hemos visto, el campo eléctrico solo tiene componente radial,

$$E = -\frac{P_0}{r\,\epsilon_0\epsilon_{rr}}\int_0^r\frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}r\,\sin\theta(r)\,\sin\alpha(r)\right]r\,\mathrm{d}r \tag{4.43}$$

$$= -\frac{P_0}{\epsilon_0\epsilon_{rr}}\sin\theta(r)\,\sin\alpha(r)\,. \tag{4.44}$$

De esta forma, la densidad de energía electrostática que utilizaremos para el caso en que los ángulos θ y α son dependientes de la posición a lo largo del eje radial es

$$\mathfrak{f}_{\text{E}}(\theta) = \frac{1}{2}\frac{P_0^2}{\epsilon_0\;\epsilon_{rr}\,[\theta(r),\alpha(r)]}\sin^2\theta(r)\,\sin^2\alpha(r)\,,$$

donde debido a que el tensor dieléctrico es función del valor de θ y α, la componente ϵ_{rr} del tensor

es

$$\epsilon_{rr}(\theta(r),\alpha(r)) = \epsilon_1 \cos^2\theta(r) + \left(\epsilon_2 \cos^2\alpha(r) + \epsilon_3 \sin^2\alpha(r)\right)\sin^2\theta(r). \tag{4.45}$$

b) **Densidad de energía elástica**, también es necesario calcularla ya que la expresión utilizada en la sección anterior consideramos a α constante y necesitamos un modelo que considere la distorsión elástica de los otros dos vectores ortonormales ($\hat{p}$ y $\hat{m}$).

Debido a que no encontramos un modelo que considere la distorsión elástica de los tres vectores que parametrizan a los mesógenos de núcleo doblado, proponemos una generalización del modelo propuesto por Bauman *et al.* [29]. Ellos representan a la fibra como capas esmécticas concéntricas y la energía libre se expresa a través de los términos elásticos, compresión y deformación de las capas, auto interacciones eléctricas, contribuciones de divergencia dipolar y la tensión superficial. Suponiendo que el ancho de las capas esmécticas es pequeño en comparación con el radio de la fibra, encontraron un criterio para la estabilidad de las fibras: si la energía Frank es comparable a la energía para doblar la capa esméctica, entonces una fibra circular es estable.

El modelo de Bauman considera la distorsión elástica debida a los vectores $\hat{n}$ y $\hat{p}$ es decir,

$$f_{\text{Elas}}^{\text{Bauman}} = \frac{K}{2}\left[(\nabla\cdot\hat{n})^2 + (\nabla\times\hat{n})^2 + \left(\nabla\cdot\hat{p}\right)^2 + \left(\nabla\times\hat{p}\right)^2\right], \tag{4.46}$$

donde esta considerando que la constante elástica es la misma para $\hat{n}$ y $\hat{p}$. Utilizando la parametrización de la ecuación 4.2 la ecuación 4.46 es

$$f_{\text{Elas}}^{\text{Bauman}} = \frac{K}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \frac{\sin^2\alpha}{R^2} + \frac{\sin(2\alpha)}{R}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}\right) + \sin^2\alpha\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}\right)^2\right]. \tag{4.47}$$

Tomando el límite de α =Cte en la ecuación 4.47, obtenemos

$$f_{\text{Elas}}^{\text{Bauman}} = \frac{K}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \sin^2\alpha\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2\right]. \tag{4.48}$$

Como podemos notar, al tomar el límite de que α sea constante, no se recupera el modelo

de la densidad de energía elástica utilizado por Jakli *et al.* Es por esta razón que proponemos considerar la energía elástica debida a los tres vectores ortogonales $\hat{n}$, $\hat{p}$ y $\hat{m}$, es decir

$$\mathfrak{f}_{\text{Elas}} = \frac{K}{2}\left[(\nabla\cdot\hat{n})^2 + (\nabla\times\hat{n})^2 + \left(\nabla\cdot\hat{p}\right)^2 + \left(\nabla\times\hat{p}\right)^2 + (\nabla\cdot\hat{m})^2 + (\nabla\times\hat{m})^2\right]. \tag{4.49}$$

Debido a que no tenemos datos experimentales sobre como son las constantes elásticas para cada vector supondremos, al igual que lo hizo Bauman *et al.*, que es la misma para todos. Utilizando la parametrización del director de la ecuación 4.1, la densidad de energía elástica es,

$$\mathfrak{f}_{\text{Elas}}(\theta',\alpha') = \frac{2K}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}\right)^2\right], \tag{4.50}$$

definimos a $K' = 2K$ y el modelo de la densidad de energía elástica que obtenemos es

$$\mathfrak{f}_{\text{Elas}}(\theta',\alpha') = \frac{K'}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}\right)^2\right]. \tag{4.51}$$

Si tomamos el límite de $\alpha = \text{Cte.}$ para la ecuación 4.51, el resultado es

$$\mathfrak{f}_{\text{Elas}}(\theta') = \frac{K'}{2}\left[\frac{1}{R^2} + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}R}\right)^2\right], \tag{4.52}$$

que es el modelo utilizado por otros investigadores [1, 2].

Una vez calculadas estas expresiones, tenemos que las densidades de energía libre de Helmholtz para la fibra donde los ángulos θ y α son función de la posición en el radio de la fibra son

$$\begin{aligned}
&f_{\text{Elas}}(\theta',\alpha'(r)) = \tfrac{r}{2}\left(\theta'(r)^2 + \alpha'(r)^2 + \tfrac{2}{r^2}\right), && \\
&f_{\text{Com}}(\theta,\alpha(r)) = \tfrac{r}{2}\left(\tfrac{L[\theta(r),\alpha(r)]}{L_0} - 1\right)^2, && A_{\text{Com}} = BR_f^2/K, \\
&f_{\text{Elec}}(\theta,\alpha(r)) = \tfrac{r}{2}\tfrac{\sin^2\theta(r)\sin^2\alpha(r)}{\epsilon_{rr}[\theta(r),\alpha(r)]}, && A_{\text{Elec}} = P_0^2R_f^2/(\epsilon_0 K), \\
&f_{\text{Ten}}(\theta_{r_f},\alpha_{r_f}) = \cos^2\theta_{r_f} + \left(\tfrac{\sigma_2}{\sigma_1}\cos^2\alpha_{r_f} + \tfrac{\sigma_3}{\sigma_1}\sin^2\alpha_{r_f}\right)\sin^2\theta_{r_f}, && A_{\text{Ten}} = \sigma_1 R_f/K, \\
&f_{\text{Dip}}(\theta_{r_f},\alpha_{r_f}) = \sin\alpha_{r_f}\,\sin\theta_{r_f}, && A_{\text{Dip}} = \left(c' + c''P_0\right)R_f/K,
\end{aligned} \tag{4.53}$$

donde θ_{r_f} y α_{r_f} son los valores de θ y α en la superficie.

Al igual que en el caso en que α era constante, haremos una estimación teórica utilizando la estructura interna de la fibra propuesta por Pérez-Ortiz *et al.* [2], pero en esta ocasión supondremos que, la estructura de capa límite en interior de la fibra, hace que los variando ángulos θ y α sean función de la posición radial. Por este motivo, modelaremos a ambos ángulos con la propuesta de Pérez-Ortiz *et al.*, es decir, $\theta(r) = \theta_{\text{bulto}} + (\theta(1) - \theta_{\text{bulto}})r^n$ y $\alpha(r) = \alpha_{\text{bulto}} + (\alpha(1) - \alpha_{\text{bulto}})r^n$, que satisface la condición de inclinación constante en el bulto pero, para satisfacer la condición de frontera, la configuración del campo vectorial debe adquirir una capa limite debido a la competencia energética de los términos, tal como se explica en el trabajo de Pérez-Ortiz *et al.* [2].

4.7.1. Aproximación analítica a la transición estructural en el modelo de dos ángulos variables.

A continuación, utilizando los valores de la tabla 4.1, analizaremos el comportamiento de la energía libre adimensional con $\alpha_{\text{plano}} = 0.0^{\text{o}}$ y para distintos valores de θ_{plano}, manteniendo fijo el valor del radio externo en 1 μm. Debido a que ahora estamos considerando que ambos ángulos son función de la posición radial, cada configuración tendrán un valor para el ángulo θ en el bulto (θ_{bulto}) y un valor para el ángulo α en el bulto (α_{bulto}). Por este motivo, haremos una gráfica para cada uno de los distintos valores de θ_{plano}.

Comenzamos por un valor bajo de θ_{plano}. En la figura 4.16 observamos como ejemplo el caso particular de $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$, se observa que la energía tiene un mínimo global para la configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$. Además, podemos apreciar que existe otro mínimo más energético para los valores de $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. De estos dos estados de equilibrio encontrados, tenemos que la configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$ es la misma que la configuración paralela del caso con un ángulo variable pero, la configuración $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ no es igual a la configuración inclinada pues la configuración inclinada considera que $\alpha_{\text{bulto}} = -90^{\text{o}}$.

Si seleccionamos el valor de $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$, se observa en la figura 4.17 que la configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$ y la configuración con $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ tiene la misma

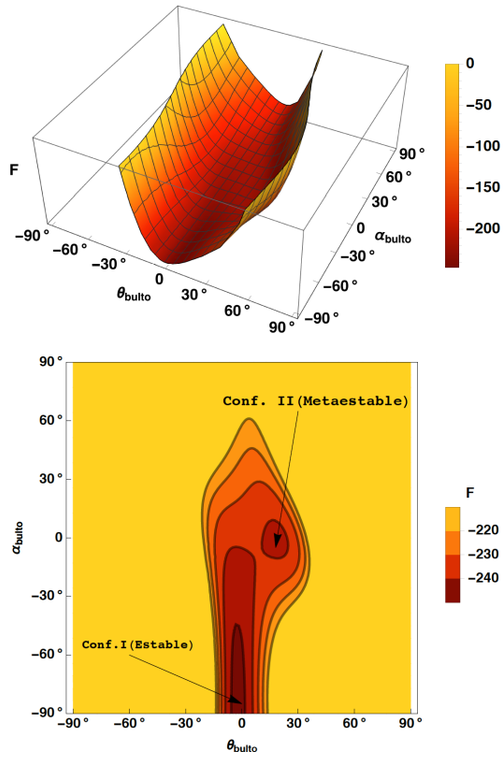


Figura 4.16: a) Graficamos la energía libre adimensional como función de θ_{bulto} y α_{bulto} para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$. En esta imagen se aprecia la existencia de dos mínimos en la energía, uno para $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$ y el otro en $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. b) Graficando la energía por contorno podemos ver que el mínimo con menos energía es cuando $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$.

energía. Con esto, el modelo de dos ángulos variables tiene un valor de transición estructural entre estos dos estados. Sin embargo, solo la configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$y la configuración paralela son la misma configuración.

Al igual que cuando manteníamos el parámetro α constante, en esta ocasión hemos encontrado un valor de θ_{plano} para el cual, estas dos configuraciones tiene la misma energía. Ahora nos falta confirmar que para valores más grande de θ_{plano} el estado de mínima energía es cuando $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0$ para saber si el modelo predice la existencia de una transición de primer orden, esto lo haremos en el siguiente caso.

Por último, para valores $\theta_{\text{plano}} > 26.4^{\text{o}}$, para este ejemplo $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$, la configuración

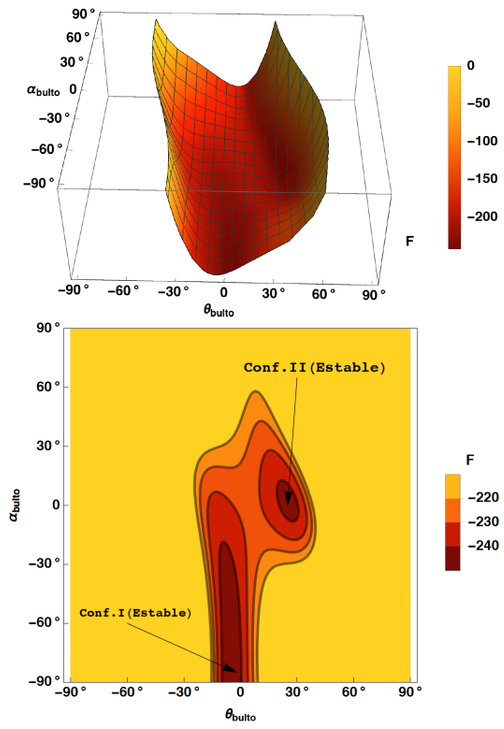


Figura 4.17: En este caso estamos graficando la energía para el valor $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$. La energía libre exhibe los mismos dos mínimos del caso $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$ pero, se puede apreciar que ahora ambos mínimos tienen la misma energía. De esta forma, el modelo predice la existencia de una transición de primer orden entre estos dos estados.

$\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ es la menos energética. Notamos que se invierte el estado estable ya que, en este caso, el estado estable es para la configuración $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$.

Al igual que en el caso en que manteníamos a α constante a lo largo de la fibra, el análisis analítico al funcional de energía nos sugiere la existencia de una transición de primer orden en la estructura de la fibra, entre dos estados, el primero para θbulto $= 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$ y el segundo cuando θbulto $> 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. Antes de continuar, definiremos las dos configuraciones encontrados como: configuración I si $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}}$; configuración II si θbulto $> 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. Solo debemos recordar que la configuración I es la configuración paralela que encontramos cuando la orientación del ángulo α es constante.

Ya que la aproximación analítica nos predice una transición de primer orden entre las

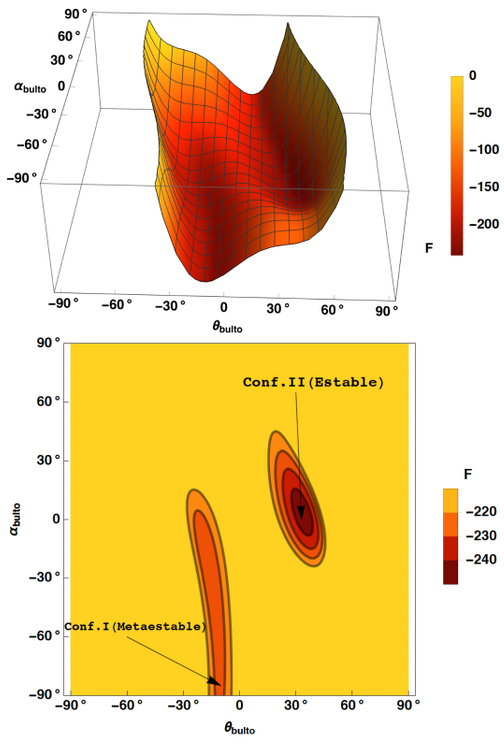


Figura 4.18: Considerando un valor de $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$, observamos que la energía mantiene la existencia de dos mínimos (Fig. a) pero, para este caso, el mínimo de menor energía es para la configuración $\theta_{\text{bulto}} \neq 0.0^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$. Con esto, el modelo sugiere la una transición de primer orden entre estas dos configuraciones.

configuraciones I y II, lo que haremos a continuación es realizar una simulación numérica para determinar esta transición.

4.7.2. Implementación Monte Carlo.

Implementaremos el método Monte Carlo, visto en la sección 3.4, para determinar las configuraciones estables en la fibra, teniendo en cuenta que existe dependencia posicional a lo largo del eje radial en ambos ángulos. Para realizar la simulación numérica, generamos una malla de 100 nodos a lo largo del radio de la fibra y en estos nodos evaluaremos a los ángulos θ y α. De igual manera que en la malla anterior, inicia a 5 nm del centro y termina en la superficie de la fibra. Debido a que el campo del director no es homogénea en la fibra, los nodos en la malla no están

distanciados de forma regular, lo que hacemos es distribuir la mitad de los nodos en las primeras 15 longitudes de coherencia empezando por la superficie y la otra mitad en el resto de la fibra.

Calculamos numéricamente a $\mathscr{F}^*$ como la suma:

$$\mathscr{F}^* \approx \sum_{i=1}^{\text{Nod}} \left[f_{\text{N}}^*(\dot{\theta}_i, \dot{\alpha}_i) + A_{\text{L}} f_{\text{L}}^*(\theta_i, \alpha_i) + A_{\text{E}} f_{\text{E}}^*(\theta_i, \alpha_i) \right] \Delta r_i + A_S f_S^*(\theta_{rf}, \alpha_{rf}) + A_D f_D^*(\theta_{rf}, \alpha_{rf}). \quad (4.54)$$

La simulación inicia desde una configuración homogénea en ambos ángulos, que llamamos, configuración actual (C^a), de la misma manera en que se realizó en la sección 4.4. De la configuración actual (C^a) seleccionamos al azar el j-ésimo nodo (C_j^a) y de este nodo, seleccionamos al azar con una probabilidad del 50% el ángulo θ o α para perturbarlo y de esta forma, tener una nueva configuración (C_j^n). La perturbación la hacemos de la siguiente manera

$$\alpha_j^n = \alpha_j^a + \Delta\left[\text{Random}(0,1) - 0.5\right], \quad (4.55)$$

$$\theta_j^n = \theta_j^a + \Delta\left[\text{Random}(0,1) - 0.5\right], \quad (4.56)$$

donde Random$(0,1)$ es un número aleatorio entre 0 y 1 y Δ es la perturbación. Para aceptar o rechazar la nueva configuración utilizamos el criterio de Metropolis [58],

$$P_{\text{acep}} = \min\left[1, \exp\left(-\beta^* \Delta\mathscr{F}^*\right)\right], \quad (4.57)$$

con

$$\Delta\mathscr{F}^* = \mathscr{F}^*\left[C_j^a\right] - \mathscr{F}^*\left[C_j^n\right]. \quad (4.58)$$

Simulamos un recocido al variar el valor del parámetro β^* [63] y escogemos el valor de Δ y β^* de tal forma que se acepten entre el 30% y el 35% de las configuraciones generadas [65, 64]. En una simulación típica, iteramos este proceso y cada 10 millones de veces recocemos el sistema. El programa que se utiliza para realizar estas iteraciones se escribió en Fortran 90 y las visualizaciones las realizamos con el programa Mathematica 10.0. A continuación hablaremos de los resultados obtenidos en las simulaciones.

4.7.3. Transición estructural como función del parámetro θ_{plano} en el modelo de dos ángulos variables.

Al simular el modelo de la fibra con dos ángulos variables, pudimos confirmar la existencia de las dos configuraciones predichas por aproximación analítica de la energía del sistema (ver Fig. 4.16). Además, de la misma forma que en el caso en el que α es constante, la simulación confirma la transición de primer orden entre estos dos configuraciones. Recordemos que, como en todos los casos, el valor de los parámetros utilizados en las siguientes simulaciones están en la tabla 4.1.

θ_{plano}	Conf. I	Conf. II
20.1^{o}	-246.185 ± 0.001	-241.453 ± 0.001
24.4^{o}	-242.551 ± 0.001	-242.552 ± 0.001
34.4^{o}	-208.180 ± 0.001	-246.333 ± 0.001

Tabla 4.4: El estado estable obtenido de la simulación con $R = 1\mu$m para los tres distintos casos simulados es: para valores de θ_{plano} por debajo de 24.4^{o} la configuración I es la estable; la transición está en $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$; finalmente, para valores por encima de $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$ la configuración estable es la II.

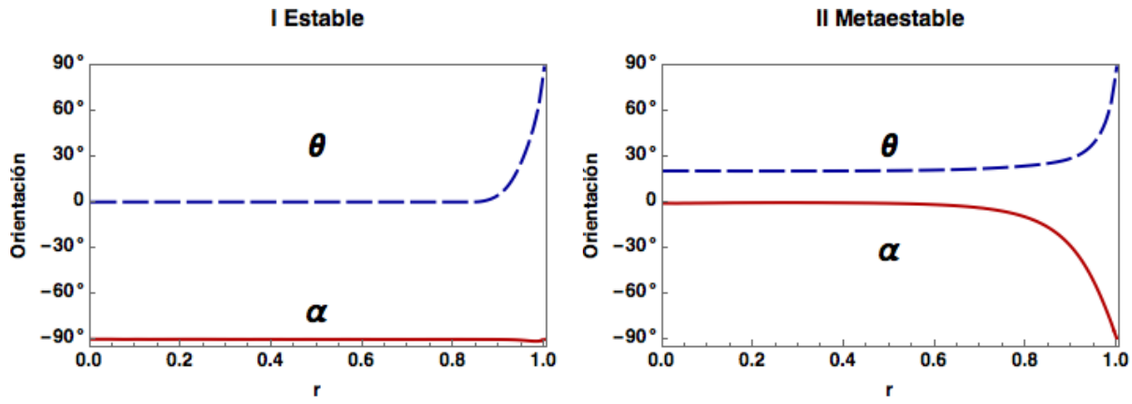


Figura 4.19: Graficamos los dos estados con $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$. Para la configuración I la energía es $F = -246.185 \pm 0.001$ y para la configuración II $F = -241.453 \pm 0.001$. Siendo la configuración I el estado estable.

De la figura 4.16 sabemos que el modelo predice dos mínimos y para valores menores

a $\theta_{\text{plano}} < 26.4^{\text{o}}$. El estado estable es para la configuración I. Con esto en mente, Primero realizamos dos simulaciones con $\theta_{\text{plano}} = 20.1^{\text{o}}$. En la figura 4.19 tenemos el resultado para las dos configuraciones. La configuración I tiene una energía $F = -246.185 \pm 0.001$ y para la configuración II la energía es $F = -241.453 \pm 0.001$. Así, la configuración I es el estado estable.

El modelo da como predicción de la transición cuando $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$. Sin embargo, al realizar las simulaciones encontramos que esta transición ocurre para el valor de $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$. Para verificar esto, comparamos la energía de ambas configuraciones. Para la configuración I $F = -242.551 \pm 0.001$ y para la configuración II $F = -242.552 \pm 0.001$.

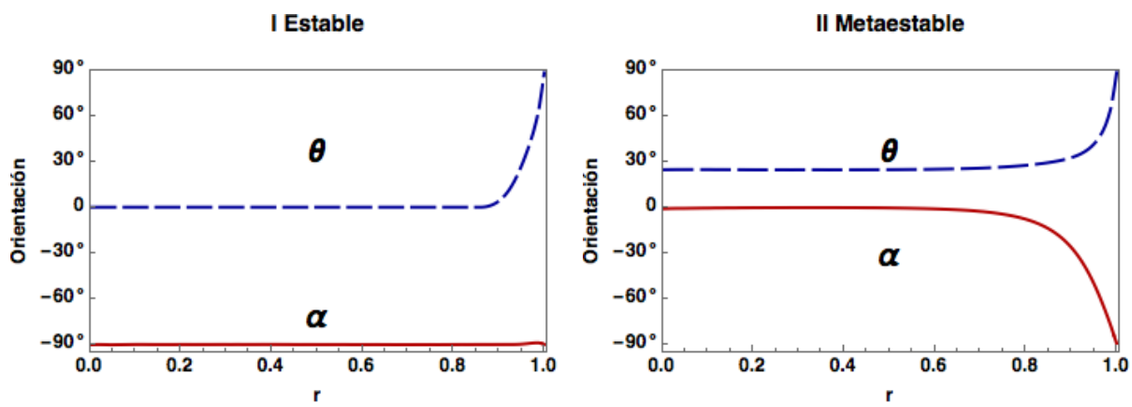


Figura 4.20: Para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 26.4^{\text{o}}$ la configuración I y II tienen la misma energía ($F = -242.55 \pm 0.01$). Graficamos la orientación de los ángulos θ y α. En la figura (a) esta la configuración I y en (b) esta la configuración II.

Comparando la energía obtenida de la simulación para las dos configuraciones, podemos concluir que para el valor de $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$ es la transición entre estos dos estados. Ya que ambos casos tienen la misma energía pero la orientación del director a lo largo de la fibra es diferente, tal como se aprecia en la figura 4.20.

Finalmente, necesitamos saber cual es el mínimo para valores mayores y así determinar si es que es una transición de primer orden. Para estas simulaciones usamos $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$. La orientación de los ángulos se encuentran en la figura 4.21.

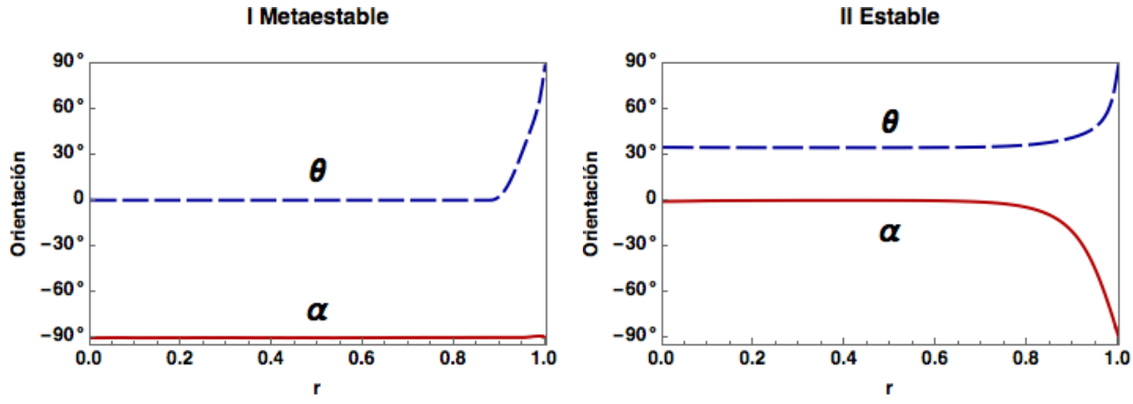


Figura 4.21: Para el caso en que $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$ la configuración II es el estado estable con una energía libre energía ($F = -208.180 \pm 0.001$). En esta caso la configuración I es la más energética con una energía libre de $F = -208.180 \pm 0.001$. Graficamos la orientación de los ángulos θ y α. En la figura (a) esta la configuración I y en (b) esta la configuración II.

Para este caso con $\theta_{\text{plano}} = 34.4^{\text{o}}$ la energía de la configuración I es $F = -208.180 \pm 0.001$ y la configuración II es $F = -246.333 \pm 0.001$. La orientación encontrada está en la figura 4.21. Con esto, nuevamente confirmamos la transición de primer orden que predice la aproximación analítica. En la siguiente tabla resumimos estos resultados.

Con estos resultados podemos confirmar la existencia de una transición de primer orden para el caso en que tenemos 2 ángulos variables. Ya que conocemos cuales son los estados estables dependiendo del valor de θ_{plano}, podemos calcular cual es el radio de equilibrio que tiene las fibras que estamos modelando. Este calcula lo haremos a continuación.

Cabe hacer notar que en los cálculos numéricos no supusimos ninguna estructura de capa límite, iniciamos con una configuración constante para $\theta(r)$ y $\alpha(r)$ y las configuraciones que minimizan la energía son las que hemos discutido.

4.7.4. Radio de equilibrio en fibras de cristal líquido.

Ya con los cálculos de las configuraciones hechas, lo que haremos a continuación es calcular el radio de equilibrio para la configuración estable. Para esta serie de simulaciones utilizamos los

datos de la tabla 4.1 con $\theta_{\text{plano}} = 22.9^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{plano}} = 0.0^{\text{o}}$. Del análisis hecho anteriormente, sabemos que si $\theta_{\text{plano}} < 24.4^{\text{o}}$, la configuración estable es $(\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}, \alpha_{\text{bulto}} = -90.0^{\text{o}})$. Realizaremos simulaciones iniciando con una orientación $\theta(r) = 0.0^{\text{o}}$.

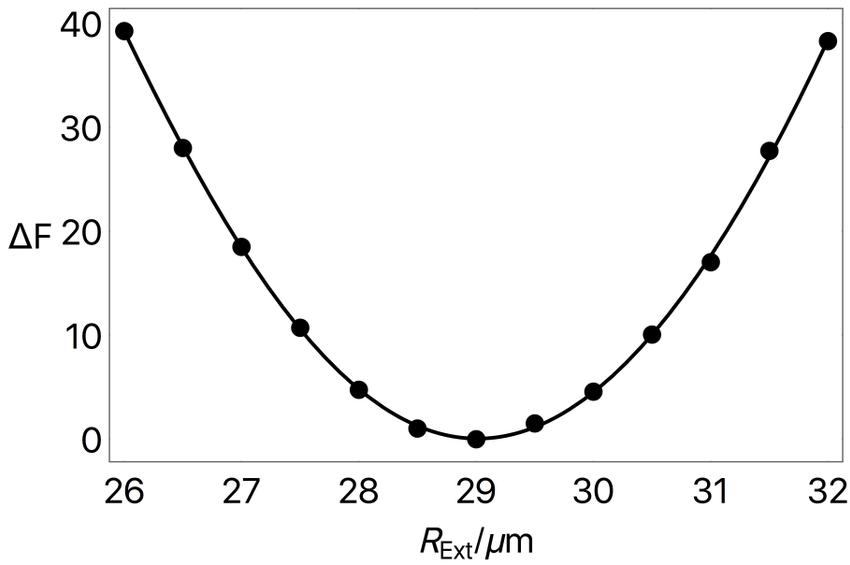


Figura 4.22: Utilizando los valores de la tabla 4.1 con $\theta_{\text{plano}} = 22.9^{\text{o}}$ encontramos que el radio de equilibrio de la fibra esta en 29.01 ± 0.01 μm. Este resultado está dentro de las observaciones experimentales pero es 10 veces mayor al resultado para un sólo ángulo variable.

Los resultados de la energía obtenida para cada radio están graficados en la figura 4.22. En cada punto obtuvimos la energía promedio del último millón de pasos Monte Carlo, con una desviación estándar menor al 0.01. Haciendo esta serie de simulaciones tenemos que el radio de equilibrio es de 29 μm. Este radio es un orden de magnitud mayor que el encontrado en la sección 4.6, pero tal como vimos en esa sección, manipulando los parámetros podemos controlar el radio de equilibrio de la fibra. Para un valor de $c' = 0.0147$ N/m, el radio de equilibrio de la fibra es de $2.53 \pm 0.01\mu$m. Con esto, ya hemos comparado el valor del radio de equilibrio con los valores experimentales y vemos que existe concordancia.

Toda los cálculos hechos, considerando dos ángulos variables, se hicieron para un solo valor de α_{plano}. Para completar este estudio lo que nos falta es saber que sucede con la transición si

cambiamos el valor del parámetro α_{plano}. Este cálculo lo hacemos a continuación.

4.7.5. Diagrama de la transición estructural.

En la figura 4.23. tenemos el diagrama de fases para la transición estructural entre la configuración I y la configuración II. Este diagrama lo dejamos en función de los parámetros θ_{plano} y α_{plano}. La línea solida representa el valor de θ_{plano} y α_{plano} en el que la configuración I y II tienen la misma energía.

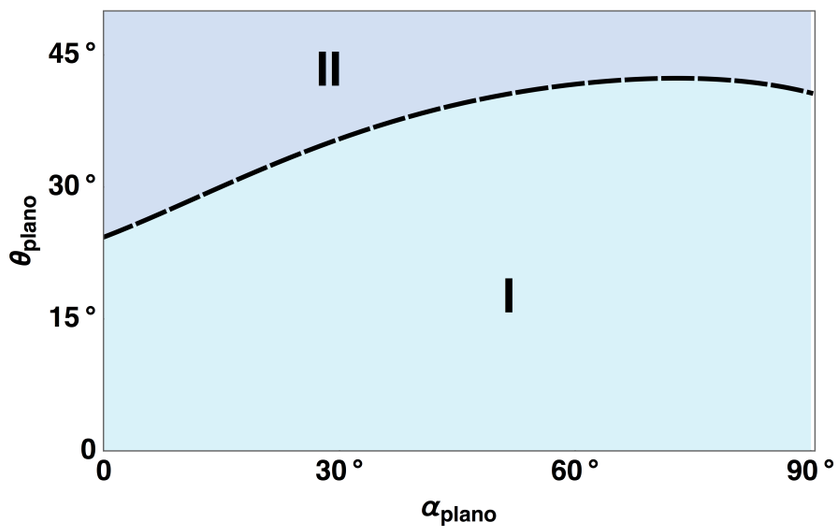


Figura 4.23: Graficamos lo valores de θ_{plano} y α_{plano} en los que se encuentra la transición entre la configuración I y la configuración II.

Lo que se puede observar en este diagrama, que corrobora los que ya sabíamos de la aproximación analítica, es que para valores pequeños de θ_{plano}, el estado estable es la configuración I. Comenzando con el valor que se simularon todos los sistemas pasados, sabemos que la transición es para $\theta_{\text{plano}} = 24.4^{\text{o}}$ y $\alpha_{\text{plano}} = 0.0^{\text{o}}$ y conforme el valor de α_{plano} aumenta, también el valor de θ_{plano} incrementa para obtener la transición. Además, utilizando los valores de la tabla 4.1, con un valor $\theta_{\text{plano}} = 41.7^{\text{o}}$ no existe un valor de α_{plano} con el que la configuración I sea el estado estable.

Con esto ya terminamos la contribución que habíamos propuesto hacer en el fenómeno de autoensamble que se da en las fibras de cristal líquido y cumplimos con los objetivos planteados para la sección de la fibra. Encontramos que al considerar que el director o la triada de vectores ortonormales son dependientes de la posición radial, existe una transición de primer orden entre una configuración con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ y $\theta_{\text{bulto}} > 0.0^{\text{o}}$. Esta transición no fue encontrada en trabajos anteriores porque el valor de la energía en $\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ no es diferenciable. Al estudiar la configuración con$\theta_{\text{bulto}} = 0.0^{\text{o}}$ pudimos obtener que el radio de equilibrio es del orden del observado experimentalmente.

Lo que nos atañe es describir la contribución hecha en al autoensamblaje de las nanopartículas inmersas en un cristal líquido nemático. Esto lo haremos en el siguiente capítulo.

5 Autoensamblaje de microcascarones de nanopartículas inmersas en un cristal líquido

Tal como se explicó en le capítulo 1 en la sección 1.4, el segundo fenómeno en el que estamos interesados es el que se observó experimentalmente en el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced. Ellos observaron que al tener nanopartículas mezcladas con el mesógeno calamítico 5CB a una temperatura por debajo del punto de aclarado, estas se autoensamblan.

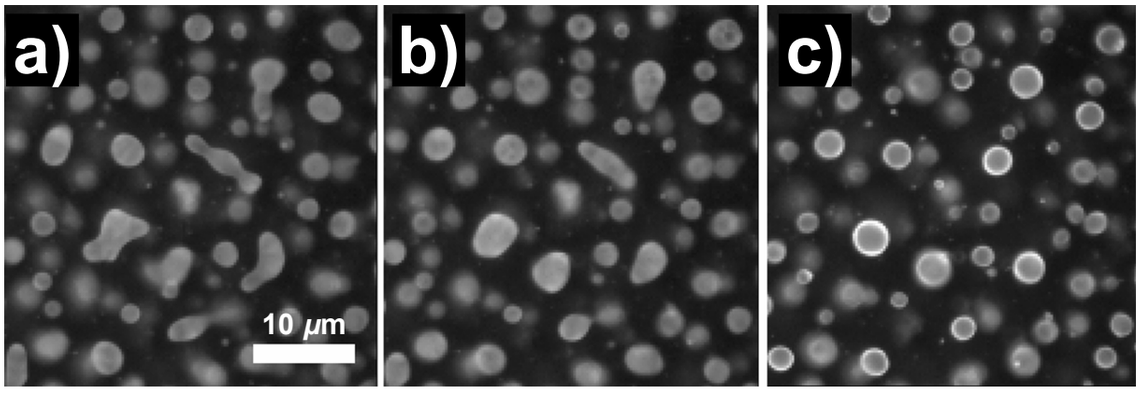


Figura 5.1: Una de las contribuciones de este trabajo es el explicar el fenómeno observado en el grupo de S. Gosh y L. Hirst en UC Merced. Esto lo hicimos en el trabajo titulado *Free-energy model for nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting* [48].

Explicar el proceso de autoensamblaje que se observa en la figura 5.1 es la segunda contribución de este trabajo [48]. En dicha figura, las nanopartículas fluorescentes se encuentran en la región brillante mientras que la fase nemática está en la región oscura. Se puede apreciar que al principio de este proceso (ver Fig. 5.1a) se forman regiones ricas en NP y otras ricas en 5CB. Si continuamos enfriando el sistema (figura 5.1 b), observamos que estas regiones brillantes toman una configuración esférica. Al final del proceso (figura 5.1 c), estas regiones esféricas adquieren la estructura de microcascarones de NPs que envuelven una gota nemática en su interior, la gota es rica en 5CB.

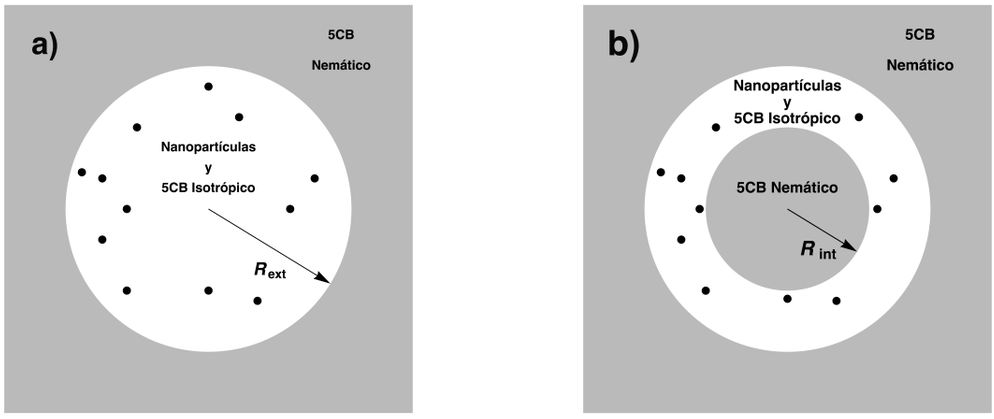


Figura 5.2: Diagrama de las dos secciones en que hemos dividido el experimento. En la figura a) estamos considerando que las NP's y los mesógenos en fase isótropa ya han conformado una región esférica. En la figura b) ya se ha formado una fase nemática en el centro de la gota y las NP's están confinadas en un cascarón que delimita a la gota nemática interna.

Basándonos en las observaciones experimentales (figura 5.1), estamos dividiendo la evolución de este proceso en dos etapas: en la etapa I (figura 5.2 a) se forman los dominios esféricos por NPs y 5CB isótropo, los cuáles están rodeados por una fase nemática continua. En la etapa II (figura 5.2 b), tenemos a los mesógenos en fase nemática en el centro de la gota y un cascarón de NPs que rodea a esta gota nemática.

En la siguiente sección retomaremos el modelo y la metodología que desarrollamos en la sección 3.3. Es decir, cuando los mesógenos y las nanopartículas se encuentran confinados en

una región esférica rodeada por la fase nemática, como se observa en la figura 5.2.

5.1 Modelo termodinámico de una gota de nemático rodeada por un cascarón de nanopartículas.

Modelamos al sistema como una región esférica de radio exterior R_{ext}, con una gota nemática interior con radio R_{int}. La gota interior está envuelta por un microcascarón conformado por una mezcla isótropa de nanopartículas y mesógenos calamíticos (Fig. 5.2 b). Además, consideramos un anclaje infinitamente fuerte en la interfaz de la gota y del cascarón. De esta forma, la energía libre del sistema $\mathscr{F}$, con respecto a la situación en la que $R_{\text{int}} \neq 0$, se simplifica a la suma de tres contribuciones volumétricas:

$$\mathscr{F} = \int_{\text{Cascarón}} f_{\text{NPs}}\, \mathrm{d}\mathbf{r} + \int_{\text{Gota}} \left(f_{\text{E}} + f_{\text{I-N}}\right) \mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{5.1}$$

donde f_{NPs} es la densidad de energía libre debido al volumen excluido de las nanopartículas dispersadas en el cascarón, f_{E} es la densidad de energía elástica para la gota nemática y $f_{\text{I-N}}$ es la densidad de energía libre de Landau-de Gennes que describe la transición de la fase de isótropa a la nemática.

5.1.1. Densidad de energía libre de las nanopartículas

Modelamos la densidad de energía libre de las nanopartículas (f_{NPs}) con la expresión de Carnahan-Starling para esferas duras [68] con un diámetro σ,

$$f_{\text{NP}} = \frac{6 k_B T}{\pi \sigma^3} \left[\frac{\eta^2 (4 - 3\eta)}{(1-\eta)^2} \right], \tag{5.2}$$

donde T es la temperatura, η es la fracción de volumen de las NPs y k_B es la constante de Boltzmann.

Además, suponemos que la fracción volumétrica de las NPs es constante en todo el cascarón. Esta fracción de volumen es una función creciente del radio R_{int} de la gota nemática, dada por:

$$\eta(R_{\text{int}}) = \eta_0 \left(1 - \left(\frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{ext}}}\right)^3\right), \tag{5.3}$$

donde η_0 es la fracción de volumen de NPs antes de que se forme el microcascarón pero, una vez que se formó el dominio esférico de radio R_{ext}.

5.1.2. Densidad de energía libre elástica

En términos del tensor de alineación $\mathbf{Q}$, de la ecuación 3.117, la densidad de energía elástica del modelo es:

$$f_{\text{E}} = \frac{L_1}{2} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial X_k} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial X_k}, \tag{5.4}$$

donde hemos asumido la aproximación de una constante elástica, $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K = L_1 S^2/2$. Como mencionamos en la sección 3.1, una ventaja de usar el tensor de alineación es que la energía libre elástica no diverge en los defectos topológicos, porque las derivadas de $\mathbf{Q}$ son continuas [40, 69]. Esto es importante para nuestro caso porque, como se muestra en la figura 5.5, la gota nemática interior presenta un defecto topológico en el centro.

5.1.3. Densidad de energía libre de Landau-de Gennes

La transición de fase del 5CB la describimos usando la ecuación 3.100. Así, la densidad de energía libre de Landau-de Gennes es

$$f_{\text{I-N}} = A\left(1 - \frac{U}{3}\right)\frac{\text{Tr}\,\mathbf{Q}^2}{2} - AU\frac{\text{Tr}\,\mathbf{Q}^3}{3} + AU\frac{\left(\text{Tr}\,\mathbf{Q}^2\right)^2}{4}, \tag{5.5}$$

donde A y U son parámetros fenomenológicos. Experimentalmente, la fase nemática de 5CB es uniaxial ($B = 0$) y, por tanto, utilizando la ecuación 3.32 ($\mathbf{Q} = S\left[\hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I}\right]$), la Ec. (5.5) se puede expresar en términos del parámetro de orden escalar (S) como:

$$f_{\text{I-N}} = A\,(1 - U/3)\,\frac{S^2}{3} - AU\frac{2S^3}{27} + AU\frac{S^4}{28}. \tag{5.6}$$

5.2 Variables adimensionales del modelo.

Para facilitar el análisis, trabajamos con variables adimensionales definidas en términos de cantidades características del sistema. En primer lugar, el parámetro A puede expresarse en términos de la longitud de coherencia ξ y la constante elástica L_1 como,

$$A = L_1/\xi^2. \tag{5.7}$$

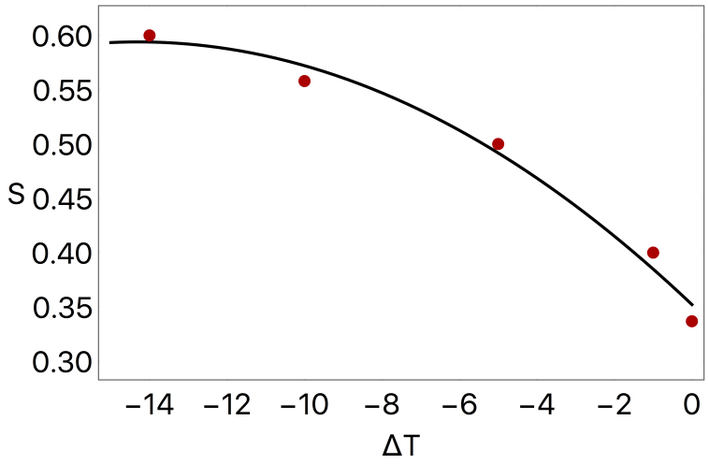


Figura 5.3: Realizamos un ajuste a los datos experimentales del parámetro de orden del 5CB, reportados por Horn [70] (círculos sólidos rojos), para obtener el modelo analítico 5.9 (línea negra).

Usando valores típicos para cristales líquidos nemáticos, consideramos una longitud de

coherencia de 10 nanómetros ($\xi = 10$ nm) y una constante elástica $L_1 = 10^{-11}$ N [39].

El parámetro U es una función de la temperatura. La forma en que establecemos esta relación es la siguiente: de la Ec. (5.6), obtenemos a U como función del parámetro de orden en el bulto de la fase nemática (S_b),

$$U = 3/(1 + S_\mathrm{b} - 2S_\mathrm{b}^2). \tag{5.8}$$

Ajustando datos experimentales del parámetro de orden escalar del 5CB [70], encontramos a S_b como función de la temperatura relativa al punto de transición, $\Delta T = T - T_c$,

$$S_\mathrm{b} = 0.352 - 10.417\,\frac{\Delta T}{T_c} - 112.213\left(\frac{\Delta T}{T_c}\right)^2. \tag{5.9}$$

Para definir un sistema coordenado y densidades de energía adimensionales, seleccionamos como longitud característica el radio exterior de la esfera. De los experimentos de Rodarte *et al.* [3], establecemos $R_\mathrm{ext} = 1\ \mu$ m como un valor típico. Para la energía característica, elegimos el calor latente ϵ requerido para pasar una esfera de radio R_ext de la fase nemática a la fase isotrópica, a 1 K por debajo del punto de aclarado ($S_\mathrm{bulk} = 0.4$):

$$\epsilon = -\frac{4\pi R_\mathrm{ext}^3}{3} f_\mathrm{I\text{-}N}(S_\mathrm{bulk} = 0.4). \tag{5.10}$$

Luego introducimos las coordenadas reducidas $\vec{\mathbf{x}} = \vec{\mathbf{X}}/R_\mathrm{ext}$ y adimensionalizamos el radio de las gota interior $r_\mathrm{int} = R_\mathrm{int}/R_\mathrm{ext}$ y la energía libre $F = \mathscr{F}/\epsilon$. Las densidades reducidas de energía libre correspondientes son:

$$f_\mathrm{NP}^* = \frac{6k_BT}{\pi\epsilon}\left(\frac{R_\mathrm{ext}}{\sigma}\right)^3\left[\frac{\eta^2(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}\right], \tag{5.11}$$

$$f_\mathrm{E}^* = \frac{L_1 R_\mathrm{ext}}{\epsilon}\left[\frac{1}{2}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}\right], \tag{5.12}$$

$$f_\mathrm{I\text{-}N}^* = \frac{L_1 R_\mathrm{ext}}{\epsilon}\left(\frac{R_\mathrm{ext}^2}{\xi^2}U\right)\left[\left(\frac{1}{U}-\frac{1}{3}\right)\frac{\mathrm{Tr}\,\mathbf{Q}^2}{2} - \frac{\mathrm{Tr}\,\mathbf{Q}^3}{3} + \frac{\left(\mathrm{Tr}\,\mathbf{Q}^2\right)^2}{4}\right]. \tag{5.13}$$

Puesto que asumimos que la fracción de volumen de las NPs es uniforme sobre la región

del cascarón, la integración del término de la energía libre de las NPs, Ec. 5.11, se puede realizar analíticamente una vez que fijamos el diámetro de una NP; para este fin tomamos $\sigma = 5$ nm como en los experimentos de Rodarte *et al.* [3]

Para el cálculo de los términos sobre la región de la gota nemática, necesitamos el campo $\mathbf{Q}(\vec{\mathbf{x}})$. En la siguiente sección describimos el método de simulación Monte Carlo para obtener ese campo y así, poder calcular las contribuciones a la energía libre correspondientes al término elástico y la debida a la transición de fase.

5.3 Simulación Monte Carlo del sistema.

Para la simulación de la gota interna, se utilizó la metodología Monte Carlo mesoscópica descrita en la sección 3.4. A continuación daremos una descripción detallada de la implementación para este caso particular.

La variación aleatoria de los grados de libertad del sistema, descrita en la ecuación (3.126), la realizamos sobre las cinco componentes independientes Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 y Q_5 del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$ (Ec. 3.30). A través del recocido simulado, descrito en la sección 3.4, encontramos el campo $\mathbf{Q}(\mathbf{r})$ que minimiza la energía libre de la gota interna.

Trabajamos en coordenadas cilíndricas y asumimos la simetría cilíndrica de la gota sobre el eje z que pasa por su centro. Esto nos permitió trabajar numéricamente en dos dimensiones espaciales: creamos una malla cuadrada regular en el plano xy, con puntos adicionales distribuidos a lo largo de la circunferencia que representan el límite de la gota. El espaciado de la malla se eligió como $1/3$ de la longitud de coherencia ξ, tal como se observa en la figura 5.4.

El proceso iterativo utilizado en la simulación Monte Carlo es el siguiente: a partir de una configuración dada $\mathbf{Q}^{\text{act}}(\vec{\mathbf{x}})$ del tensor de alineación en cada punto $\vec{\mathbf{x}}$ de la malla, elegimos aleatoriamente un punto $\vec{\mathbf{x}}_k$ en la malla y perturbamos al azar una de las componentes del tensor en este punto para proponer una nueva configuración $\mathbf{Q}^{\text{pro}}$:

$$Q_i^{\text{pro}}(\vec{\mathbf{x}}_k) = Q_i^{\text{act}}(\vec{\mathbf{x}}_k) + \Delta Q, \tag{5.14}$$

donde ΔQ es un número aleatorio distribuido uniformemente en el intervalo $[-\Delta Q_{\max}, \Delta Q_{\max})$. A continuación, verificamos que los parámetros escalares S y B en Eq (3.31) están dentro de sus intervalos de definición,

$$-1/2 < \quad S \quad < 1, \tag{5.15}$$

$$-(1-S)/3 < \quad B \quad < (1-S)/3. \tag{5.16}$$

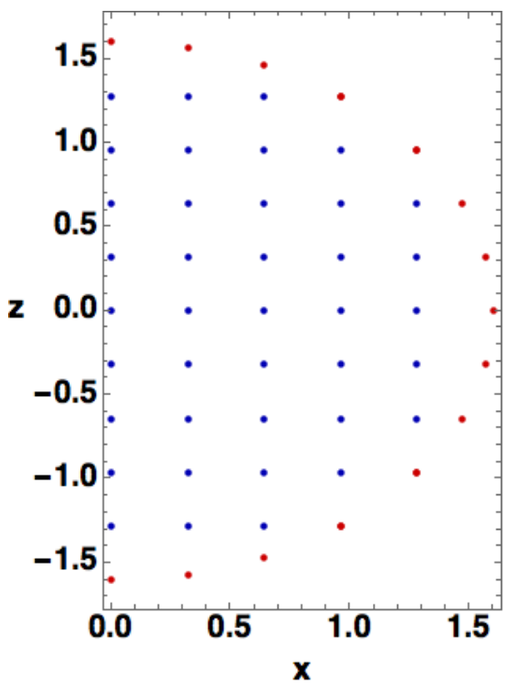


Figura 5.4: Tomando como ejemplo una gota de 160 nm, solo para poder apreciar a todos los nodos, hemos marcado en rojo los nodos en la superficie y en azul los que están dentro de la esfera nemática.

Si no se cumplen estas condiciones, seleccionamos otro ΔQ aleatorio, hasta que podamos proponer una configuración $\mathbf{Q}^{\text{pro}}$ válida. La probabilidad de aceptar esta nueva configuración viene dada por el criterio de Metropolis,

$$P_{\text{acc}} = \text{mín}(1, e^{-\beta\Delta F}), \tag{5.17}$$

donde β es el parámetro de recocido y ΔF es el cambio en la energía libre asociado con la perturbación,

$$\Delta F = F(\mathbf{Q}^{\text{pro}}) - F(\mathbf{Q}^{\text{act}}). \tag{5.18}$$

Para calcular la energía libre correspondiente a cada configuración, aproximamos la integral correspondiente por una suma sobre todos los puntos $\vec{\mathbf{x}}_k$ en la malla,

$$F[\mathbf{Q}] = \sum_k \left[f^*_{\text{I-N}}(\mathbf{Q}(\vec{\mathbf{x}}_k)) + f^*_{\text{E}}(\nabla\mathbf{Q}(\vec{\mathbf{x}}_k)) \right] \Delta x_k^3, \tag{5.19}$$

donde Δx_k^3 es el volumen de la celda correspondiente a $\vec{\mathbf{x}}_k$ y el gradiente $\nabla\mathbf{Q}(\vec{\mathbf{x}}_k)$ en tal punto de la malla se evalúa mediante la derivación de una interpolación *spline* cúbica de los elementos adyacentes del tensor de alineación [71].

Para realizar el recocido simulado, establecemos un valor de β y ejecutamos una simulación de Metropolis Monte Carlo hasta que se equilibra. Luego iteramos este procedimiento con valores de β cada vez mayores. Elegimos β de la siguiente manera: se espera un buen muestreo de las configuraciones cuando la probabilidad de aceptación P_{acc} es del orden de un tercio [64, 65]. Para valores positivos de ΔF, esto implica que,

$$\exp(-\beta\Delta F) \approx 1/3. \tag{5.20}$$

El orden de magnitud de ΔF debido a las perturbaciones aleatorias de tamaño ΔQ_{max} se puede estimar a partir de los grupos adimensionales en la ecuación (5.12) y (5.13). Dado que el mayor grupo adimensional corresponde al coeficiente para la energía de transición de fase, de la ecuación 5.20 encontramos que el parámetro de recocido β debe ser inversamente proporcional a la perturbación máxima ΔQ_{max},

$$\beta \approx \left(\frac{\log(3)\epsilon\xi^2}{\Delta r^3 L_1 R_{\text{ext}}^3 U S_{\text{bulk}}} \right) \frac{1}{\Delta Q_{\text{max}}}. \tag{5.21}$$

Por lo tanto, especificamos la secuencia de valores decrecientes de $\Delta Q_{\max} = 10^{-2}, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, \ldots$ y usamos la ecuación (5.21) para definir la secuencia de valores crecientes de β para el protocolo de recocido. Observamos que 10 millones de pasos de Monte Carlo son típicamente suficientes para equilibrar la simulación en cada etapa de recocido. Generalmente, después de tres etapas de recocido en la energía libre ya no cambió más de 0.5 %.

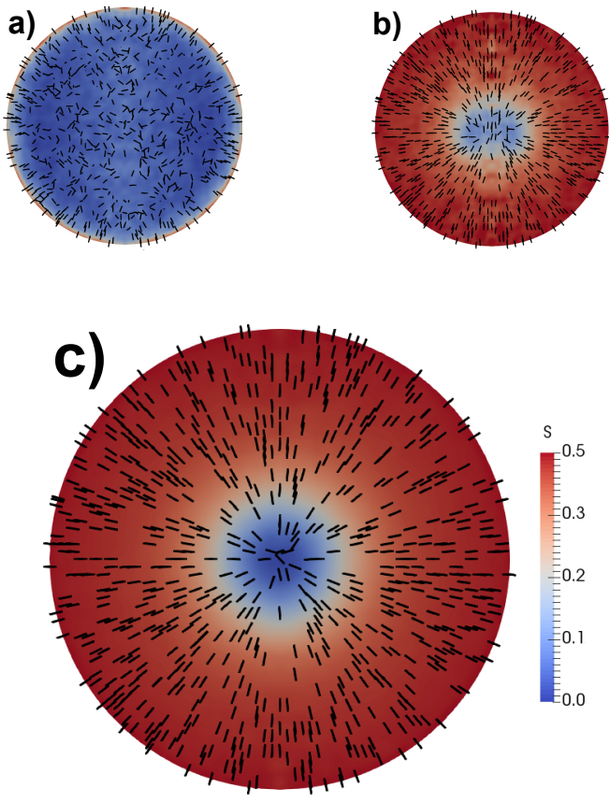


Figura 5.5: Realizamos un recocido simulado para encontrar la configuración de gotas internas nemáticas que minimiza su energía libre. En este ejemplo el radio interior es $R_{\text{int}} = 0.2\mu$m y el parámetro de orden en el bulto $S_{\text{b}} = 0.5$. Iniciamos con una configuración de $S = 0$ en toda la gota y un anclaje radial fuerte (Fig a). En el primer recocido (Fig. b) se observa que comienza a formarse un defecto topológico en el centro. El parámetro de orden S aún no es homogéneo en el resto de la gota. Finalizamos la simulación cuando observamos que S es homogéneo en la gota salvo en el centro, donde se ha formado el defecto topológico.

El protocolo de recocido se ilustra en la figura 5.5. Hemos elegido como ejemplo a una gota con radio interior $R_{\text{int}} = 0.2\mu$m y parámetro de orden en el bulto $S_{\text{b}} = 0.5$ en el equilibrio,

con un anclaje radial fuerte. Partiendo de una configuración inicial desordenada, con $S_b = 0$ (fig 5.5 a), al final del primer recocido con $Q_{max} = 0.010$, notamos que empieza a formarse un defecto topológico radial en el centro de la gota (fig 5.5 b). Al finalizar el segundo recocido con $Q_{max} = 0.005$, tenemos que el estado de equilibrio de la gota es una configuración radial (fig. 5.5 c). Además, verificamos que el estado final, después de realizar tres recocidos, era insensible a la configuración inicial que eligiéramos, es decir, ya sea que partiéramos desde una configuración inicial aleatoria, otra uniforme con $S(\mathbf{r}) = 0$ o una uniforme con $S(\mathbf{r}) = S_b$, la configuración final fue la misma que la obtenida en la Fig. 5.5 c.

Habiendo implementado nuestro método numérico, a partir de los resultados de las simulaciones propondremos un modelo sobre el comportamiento del parámetro de orden escalar. Es un resultado importante de esta tesis el haber podido expresar al tensor **Q** de una forma en la que, al sustituirlo en la energía libre del sistema, tengamos una ecuación analítica para calcular la energía de cada gota. Esto lo discutiremos en la siguiente sección.

5.4 Aproximación analítica para el campo del parámetro de orden y la energía libre.

Para un anclaje homeotrópico fuerte en la superficie de la gota nemática, obtenemos que la configuración del director es radial con un defecto en el centro, como se muestra en la Fig. 5.5 (c). Para microgotas de diferentes radios, la Fig. 5.6 muestra que S aumenta suave y monótonamente desde el centro de la gota hasta su superficie, alcanzando el valor de bulto esperado lejos del defecto topológico central.

La figura 5.6 también muestra que $S(x)$ puede aproximarse bien por un perfil gaussiano independiente del radio de la gota:

$$S(x) = S_{bulk}\left(1 - e^{-x^2/d^2}\right), \tag{5.22}$$

donde d representa el ancho del núcleo del defecto topológico. Un ajuste a un subconjunto de

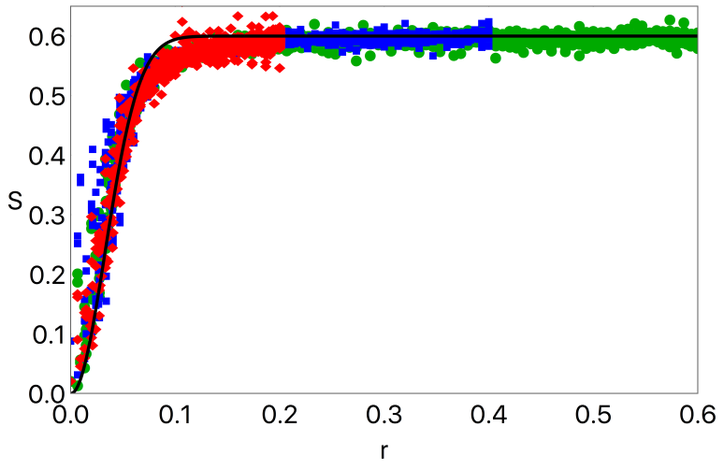


Figura 5.6: Graficamos el valor del parámetro de orden escalar S para tres microgotas de radios distintos. Los rombos rojos corresponden a la microgota de 200 nm, los cuadrados azules a la de 400 nm y los círculos verdes a la de 600 nm. Podemos observar que sin importar el radio de la microgota, en todas, el radio del núcleo del defecto es el mismo. La línea sólida negra es el modelo de perfil gaussiano de la ecuación 5.22.

nuestros datos de simulación (para gotas con radios $r = 0.2, 0.3$ y 0.4 y valores del parámetro de orden en el bulto de $S_b = 0.39$ y 0.60), da como resultado la siguiente parametrización (independiente del radio de la gota):

$$d(S_b) \quad = \quad 0.267 - 0.367\, S_b. \tag{5.23}$$

Combinando esta parametrización con un campo radial del director,

$$\hat{\mathbf{n}}(x) = \hat{\mathbf{x}}, \tag{5.24}$$

obtenemos un modelo analítico para el campo del parámetro de orden tensorial:

$$\mathbf{Q}(\vec{\mathbf{x}}) = S(x)\,(\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{I}/3)\,. \tag{5.25}$$

Sustituyendo la ecuación (5.25) para $\mathbf{Q}(x)$ en la ecuación (5.12) y (5.13), calculamos

analíticamente la energía libre asociada al término de transición de fase y a la contribución elástica de la gota nemática:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{IN}} &= \left(\frac{L_1 R_{\mathrm{ext}}^3}{\epsilon\xi^2}\right)\pi r^3 S_{\mathrm{b}}^3 \left[\frac{4}{81}(1-3S_{\mathrm{b}})\right. \\ &\quad -\frac{1}{162}\left(18(4S_{\mathrm{b}}-1)e^{-\frac{2r^2}{d^2}} + (8-48S_{\mathrm{b}})e^{-\frac{3r^2}{d^2}} + 9S_{\mathrm{b}}e^{-\frac{4r^2}{d^2}}\right)\frac{d^2}{r^2} \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{1944}\left(54\sqrt{2}(4S_{\mathrm{b}}-1)\mathrm{erf}\left(\frac{\sqrt{2}r}{d}\right) + 16\sqrt{3}(1-6S_{\mathrm{b}})\mathrm{erf}\left(\frac{\sqrt{3}r}{d}\right) + 27S_{\mathrm{b}}\mathrm{erf}\left(\frac{2r}{d}\right)\right)\frac{d^3}{r^3}\right], \end{aligned} \tag{5.26}$$

$$F_{\mathrm{E}} = \left(\frac{L_1 R_{\mathrm{ext}}}{\epsilon}\right)8\pi r S_{\mathrm{b}}^2 \left[1 - \left(\frac{3}{8} + \frac{r^2}{2d^2}\right)e^{-2\frac{r^2}{d^2}} - \sqrt{\pi}\left(\mathrm{erf}\left(\frac{r}{d}\right) - \frac{11\sqrt{2}}{32}\mathrm{erf}\left(\frac{\sqrt{2}r}{d}\right)\right)\frac{d}{r}\right], \tag{5.27}$$

donde erf es la función de error [72]. Si consideramos el límite $r \gg d$, podemos simplificar estas expresiones a:

$$F_{\mathbf{IN}} = \left(\frac{L_1 R_{\mathrm{ext}}^3}{\epsilon\xi^2}\right)\frac{4\pi r^3 S_{\mathrm{b}}^3}{3}\left[\frac{1-3S_{\mathrm{b}}}{27}\right] \tag{5.28}$$

$$F_{\mathrm{E}} = \left(\frac{L_1 R_{\mathrm{ext}}}{\epsilon}\right)8\pi r S_{\mathrm{b}}^2 \left[1 - \left(\sqrt{\pi} - \frac{11\sqrt{2\pi}}{32}\right)\frac{d}{r}\right]. \tag{5.29}$$

Tanto las formas completas cuanto las simplificadas de las energías libres se pueden evaluar rápidamente para todo el intervalo de interés de r y S_{b} (y la correspondiente temperatura de templado ΔT). Para cubrir el intervalo de temperatura accesible experimentalmente (entre la transición de isótropo a nemático y la temperatura de cristalización), necesitamos considerar valores de ΔT mayores a -13.6 ± 0.5 K [70, 73, 74]. Los valores correspondientes de S_{b} están entre 0.00 y 0.60.

En la figura 5.7 se comparan las energías libres de transición de fase y elástica obtenidas mediante simulación y del modelo de perfil gausiano, para varios radios internos de las microgotas (r entre 0.1 y 0.8). Las expresiones analíticas y los valores simulados concuerdan muy bien en todo el intervalo de tamaño y de temperatura: la energía libre de la gota nemática calculada analíticamente tiene una error r.m.s. de 5% con respecto a los datos de simulación. Dado este nivel de acuerdo, en las siguientes secciones discutiremos la formación de microcascarones de NPs utilizando principalmente el modelo analítico de perfil gaussiano.

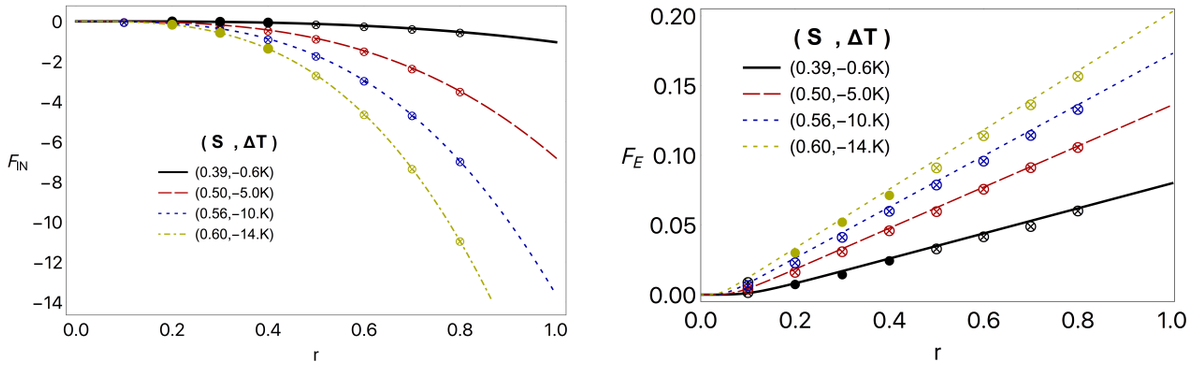


Figura 5.7: Comparando el cálculo de la energía obtenido analíticamente de las ecuaciones 5.26 y 5.27 con el cálculo hecho por simulación se obtienen un error r.m.s. de 5 %. En las gráficas, los círculos son los datos de simulación y las líneas son los cálculos analíticos.

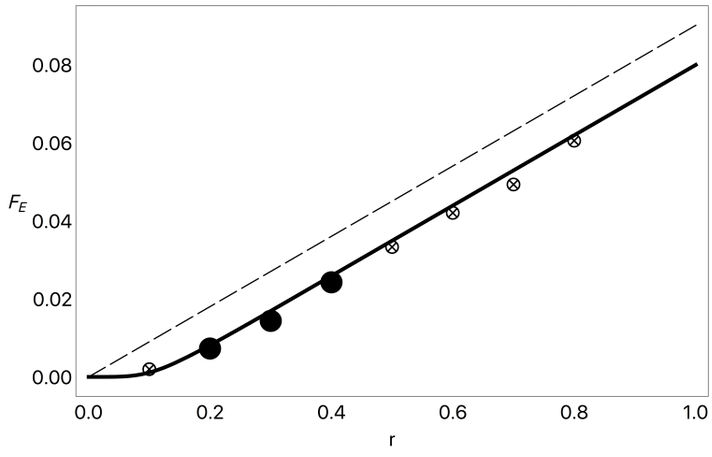


Figura 5.8: Graficamos dos modelos analíticos: (a) el correspondiente a la Ec. 5.30, que considera que el parámetro S es constante en toda la gota (linea a trazos) y (b) el modelo de perfil gaussiano para S, que corresponde a la ecuación 5.22 (línea sólida). Los círculos son los datos de simulación. Como se puede apreciar, el modelar a S constante en toda la gota sobreestima el valor de la energía elástica en toda la región que estamos estudiando.

Es pertinente hacer la siguiente aclaración: una alternativa más simple al modelo de perfil gaussiano podría ser considerar un perfil constante $S(x) = S_b$, con la correspondiente energía

elástica

$$F_{\mathrm{E}} = 16\pi K R_{\mathrm{int}}/\epsilon = \left(\frac{L_1 R_{\mathrm{ext}}}{\epsilon}\right) 8\pi r S_{\mathrm{b}}^2. \tag{5.30}$$

Sin embargo, la figura 5.8 muestra que dicho modelo de perfil constante sobreestima la energía libre elástica en comparación con la simulación y los resultados del perfil gaussiano.

La razón es que la presencia del núcleo del defecto topológico reduce la densidad de energía libre elástica cerca del centro de la gota. Esta reducción es más importante para las gotas más pequeñas, porque el núcleo del defecto cubre una mayor fracción del volumen total de la gota, pero permanece apreciable incluso para gotas de 1 μ m de radio.

5.5 Transición de primer orden en la formación de microcascarones.

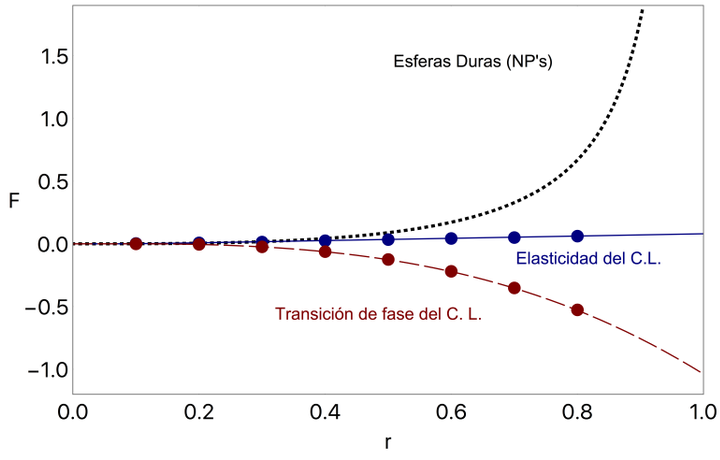


Figura 5.9: Mostramos las componentes de la energía libre de la ecuación 5.1, como función del radio de la gota interna, para el caso en el que $\Delta T = -0.6$ K y fracción de volumen inicial de $\eta_0 = 0.02$. La línea punteada corresponde a la energía necesaria para empaquetar a las NP's, la línea sólida a la energía elástica y la linea a trazos a la energía de transición de fase. Como se puede apreciar, la energía elástica contribuye muy débilmente.

Ahora podemos expresar de forma analítica la energía libre total del sistema utilizando las Ec. 5.26 y 5.27 para la energía libre de la gota nemática interna y la expresión de Carnahan-Starling para las nanopartículas en el cascarón. Aún más, podemos graficar cada una de las componentes y observar su comportamiento.

La figura 5.9 ilustra la escala relativa para cada contribución, para un caso con $\Delta T = -0.6$ K y fracción de volumen inicial de $\eta_0 = 0.02$, similar a la usada en experimentos. La contribución más grande es positiva y es corresponde al empaquetamiento de las nanopartículas, creciendo rápidamente con el radio de la gota nemática. La contribución de transición de fase es negativa y la segunda más grande en magnitud, mientras que la elástica es la más pequeña, especialmente para gotas más grandes.

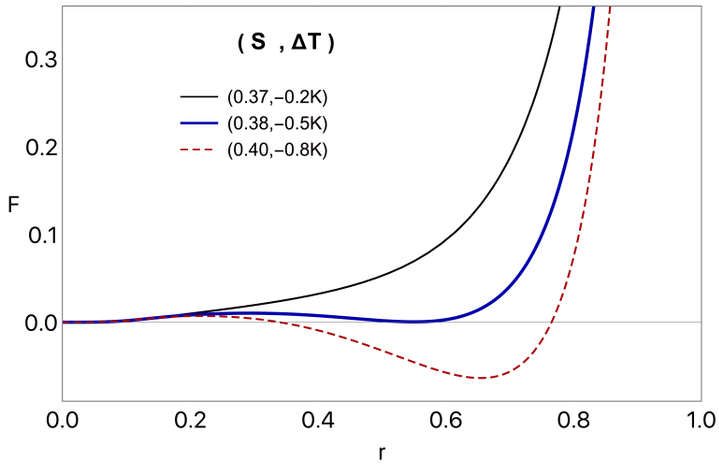


Figura 5.10: Graficamos la energía libre del sistema, como función del tamaño de la gota nemática interna, para tres temperaturas distintas y en todas hemos considerado una fracción de volumen inicial$\eta_0 = 0.02$. La linea negra corresponde a una temperatura a 0.2 K por debajo de la transición. Para este temperatura solo hay un mínimo, que es cuando el sistema se conserva en fase isótropa. La linea azul es pata un sistema con una temperatura a 0.5 K por debajo de la transición. En este sistema notamos que la formación de la gota nemática es energéticamente igual a que el sistema permanezca en la fase isotrópica. Finalmente, la linea roja a trazos es para una temperatura 1.0 K por debajo de la transición. En este caso, la configuración menos energética es cuando el sistema forma el microcascarón.

A partir de esta información, vemos primero que la ubicación y la magnitud de los mínimos

de energía libre se determinarán principalmente a partir de una competencia entre la energía de transición de fase y el término de energía libre de volumen excluido debido a las nanopartículas. La contribución de la elasticidad del cristal líquido tendrá una importancia secundaria para el mecanismo que conduce a la formación del microcascarón y por lo tanto, los detalles sobre el tipo de anclaje así como la configuración detallada del director dentro de la gota nemática se vuelven menos apremiantes para determinar el mecanismo detrás de la formación del microcascarón.

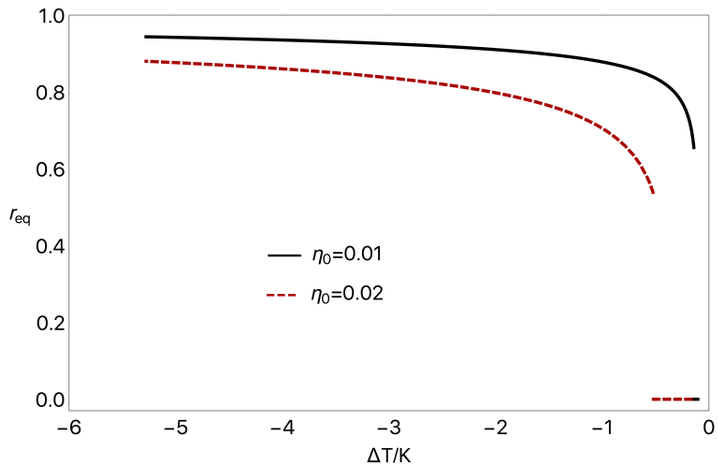


Figura 5.11: Graficamos el radio de equilibrio de una gota de 1 micra de radio como función de la temperatura para dos fracciones de volumen. La línea sólida negra es para $\eta_0 = 0.01$ y la línea a trazos roja es para $\eta_0 = 0.02$. Se puede apreciar que, a una fracción de volumen mayor, es necesario disminuir más la temperatura para que se forme la gota nemática. Además, para temperaturas cercanas a la transición de isótropo a nemático, la configuración estable es cuando la mezcla se mantiene en fase isótropa.

La figura 5.10 muestra la energía libre total del sistema en función del radio de la gota nemática, $F(r)$, para tres temperaturas diferentes, de nuevo para una fracción de volumen inicial de nanopartículas $\eta_0 = 0.02$. Observamos que hay una transición de primer orden en $\Delta T_{\text{shell}} = -0.5$ K, cuando la energía libre del mínimo con $r > 0$ llega a ser igual a la del estado sin gota interior ($r = 0$). Para temperaturas más altas, el estado termodinámico estable es el que tiene $r = 0$ (es decir, un sistema sin gotas nemáticas). A medida que ΔT desciende por debajo de -0.5 K, el estado estable corresponde a radios de gota más grandes (y un cascarón más delgado).

Otra forma de mostrar la transición de primer orden es expresando al radio de equilibrio como una función de ΔT, $r_{eq} = r_{eq}(\Delta T)$, para una fracción de volumen inicial dada (ver Fig. 5.11). Justo debajo de la transición de isótropo a nemático, el estado estable es una gota isotrópica. Cuando ΔT está por debajo de ΔT_{shell}, hay una discontinuidad en el radio de equilibrio y se forman una gota nemática y un micro cascarón.

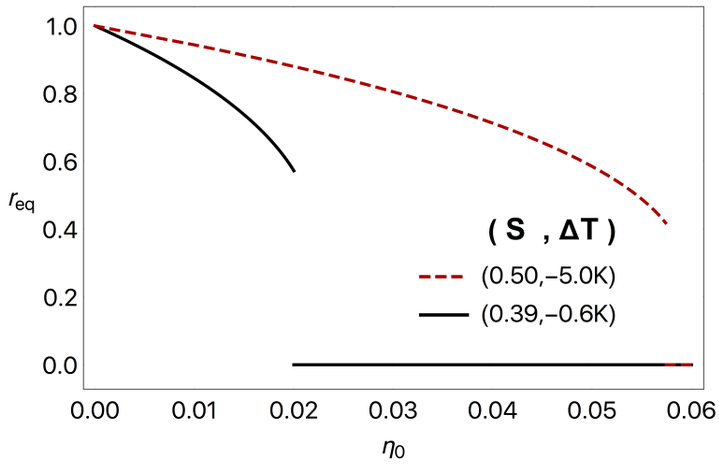


Figura 5.12: Mostramos el resultado de calcular el radio de equilibrio como función de la concentración inicial de NPs para dos temperaturas. La línea a trazos roja es para el caso en que la temperatura está 5.0 K por debajo de la transición y la línea sólida negra es para una gota a 0.6 K por debajo de la transición. Lo que se puede notar es que la gota que se encuentra a una temperatura más fría logra formar la gota nemática a concentraciones más altas. Al igual que en el caso anterior, el radio de equilibrio cambia de $R_{ext} = 0$ a $R_{ext} > 0$ de forma discontinua.

A medida que ΔT sigue disminuyendo, el radio de equilibrio de la gota nemática se hace más grande y en consecuencia, el microcascarón se vuelve más delgado. El intervalo de espesores de la gota en equilibrio, mostrado en la figura 5.11, corresponde a los valores experimentales observados por Rodarte *et al.* [3]. En la misma figura, vemos que el efecto de aumentar la concentración inicial de nanopartículas es disminuir ΔT_{shell}, así como aumentar el grosor del microcascarón.

Por lo tanto, hemos identificado dos variables controlables experimentalmente que determinan la formación y el grosor de los microcascarones: la temperatura final del proceso

(ΔT) y la concentración inicial de NP (η_0). La figura 5.12 muestra la transición de formación del microcascarón como función de la concentración de NP: a una temperatura fija, el grosor del cascarón aumenta con la concentración de NP η_0 (como cabría esperar), pero hay un valor umbral por encima del cual no se forman los microcascarones y el radio de equilibrio salta discontinuamente a cero.

Cabe hacer notar que obtener la configuración radial es un resultado robusto del método sin embargo, determinar el tamaño de la barrera de activación entre la mezcla de nanopartículas con mesógenos en fase isótropa y la formación de la gota nemática es altamente sensible al valor de la elasticidad del cristal líquido, tal como veremos en la siguiente sección.

5.6 EL papel del término elástico en la barrera de activación de la transición.

Dado que la formación del cascarón corresponde a una transición de primer orden, podemos esperar una histéresis asociada con el cruce de una barrera de activación, tal como fue observado experimentalmente por Rodarte *et al.*[3].

Esta barrera se ilustra en la Fig. 5.13 a la temperatura de formación del cascarón (ΔT = -0.5 K para η_0 = 0.02), donde los puntos etiquetados A y E corresponden a los estados activado y de equilibrio, respectivamente. Comparando con la situación en la que se desprecia la elasticidad, la misma figura muestra que la mayor parte de la barrera de la energía libre es aportada por la energía elástica. Este también sería el caso para otras configuraciones de director, como la textura bipolar asociada con las condiciones de anclaje planar [18, 61, 75].

En este sentido, aunque el mecanismo responsable de la formación de la caparazón está controlado por la competencia entre el volumen excluido debido a las nanopartículas y la debida a la transición de fase, la cinética del cruce de la barrera se verá afectada sensiblemente por la elasticidad del cristal líquido. Esto significa que al modificar las constantes elásticas del cristal líquido y el anclaje superficial en los experimentos, uno podría controlar la velocidad de formación

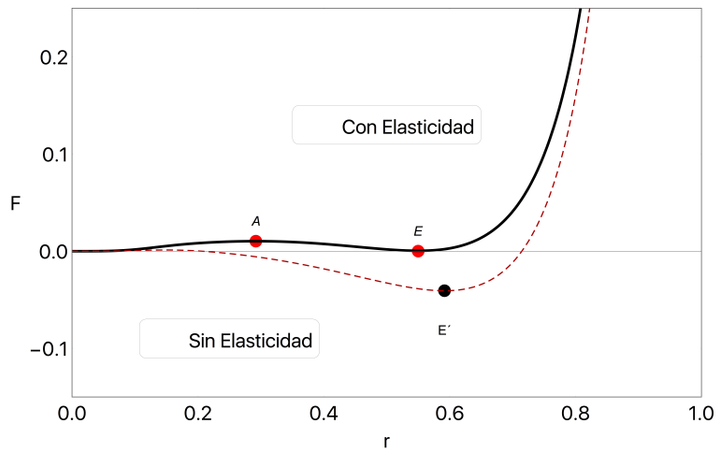


Figura 5.13: Comparamos el comportamiento de la energía libre de una gota de $R_{\text{ext}} = 1.0$ micra, ΔT = -0.5 K y $\eta_0 = 0.02$ *versus* la energía de esa misma gota sin incluir el término elástico. La línea sólida negra representa a la energía libre con los tres términos y la línea a trazos roja es cuando no incluimos el término elástico. Podemos notar que la energía elástica es la que determina el tamaño de la barrera de activación (punto A).

de los cascarones. También es interesante observar que el radio del estado activado para los microcascarones está cerca de 300 nm, que es mucho más grande que el tamaño estimado de los núcleos críticos para la nucleación homogénea del agua líquida a partir de su vapor, el cual es de unos pocos nanometros [76]. Tal tamaño relativamente grande puede permitir mediciones de la cinética de nucleación de formación de la cubierta usando técnicas de dispersión de la luz o mediante formación de imágenes de fluorescencia de alta velocidad.

6 Conclusiones

El objetivo de esta tesis fue el de comprender los mecanismos que gobiernan la formación de dos procesos de autoensamblajes: la formación de fibras de cristal líquido y la formación de microcascarones de nanopartículas. Esto lo hicimos a través de modelos analíticos y simulación numérica. Además, los resultados fueron comparados y encontrados compatibles con las observaciones experimentales. En el caso de las fibras de cristal líquido de mesógenos de núcleo doblado, la comparación se hizo con los datos reportados por otros grupos de investigadores. En la formación de microcascarones las comparaciones se pudieron hacer directamente con el grupo en UC Merced que realizó el experimento. Esto fue de gran ayuda para delimitar el modelo y retroalimentarnos en ambos sentidos, resultando directamente en la publicación de un artículo en colaboración.

En el caso de la fibra, mostramos que el modelo predice una transición de primer orden entre dos estructuras de equilibrio. Para el caso en que solo tenemos como grado de libertad el ángulo de orientación θ del director, mostramos para que valores de θ_{plano} por debajo del valor de transición $\theta_{\text{plano}} = 41.6^{\text{o}}$, la configuración estable es para $\theta_{\text{bulto}} = 0$, mientras que para valores mayores al de la transición, la configuración estable corresponde a $\theta_{\text{bulto}} > 0$. Calculamos el radio de equilibrio para un valor de θ_{plano} por debajo de la transición y usando valores típicos de los mesógenos de núcleo doblado que forman fibras, obtuvimos un radio de equilibrio en el intervalo reportado en los experimentos. Mostramos que este radio de equilibrio se puede controlar al cambiar los parámetros del material, en particular mostramos que dicho radio es muy susceptible a cambiar el parámetro c' de la energía libre de divergencia de polarización.

Cuando generalizamos el modelo de la energía libre de las fibras para permitir que el ángulo de orientación α del dipolo $\hat{p}$ no fuera constante, encontramos nuevamente una transición de primer orden en la estructura de la fibra, dependiendo de los valores de los parámetros α_{plano} y θ_{plano}. De los estados de equilibro que encontramos para el modelo generalizado, solo el estado con $\theta_{\text{bulto}} = 0.0$ es el mismo que en el caso anterior. El estado con $\theta_{\text{bulto}} > 0.0$ y $\alpha_{\text{bulto}} = 0.0$ es una configuración nueva. Esta nueva configuración muestra una capa límite en la orientación $\alpha(r)$ del dipolo $\hat{p}$ de forma similar a la que se observa en la orientación $\theta(r)$ para el director. Para este caso también calculamos el radio de equilibrio de la configuración en la que $\theta_{\text{bulto}} = 0.0$ y encontramos un radio de equilibrio un orden de magnitud mayor al calculado en el caso anterior. Para el caso en que el ángulo α es función de la posición radial, calculamos los valores de θ_{plano} y α_{plano} para los cuales se observa la transición y así construimos un diagrama de la curva binodal de la transición estructural. Aún cuando los mesógenos no son moléculas quirales, la estructura de la fibra es quiral cuando el director tiene un valor $\theta_{\text{bulto}} > 0.0$. Esto implica que el cambio estructural de la fibra conlleva a una quiralidad espontánea.

Ya que estas fibras de cristal líquido pueden ser utilizadas como guías de onda [14], la formación de doble capa límite es de gran interés dado que podría emplearse para modular longitudes de onda específicas. Lograr manipular esta capa límite haría posible que las guías de onda favorecieran la reflexión de longitudes de onda determinadas y el presente trabajo apunta a la posibilidad de acceder a estados metaestables para tener más opciones en el diseño de este tipo de guías de ondas.

Todo el trabajo realizado en el estudio de las fibras, se realizó en una dimensión espacial: la coordenada radial de la fibra (R). Una generalización directa es considerar dos dimensiones espaciales en la descripción de la fibra, es decir, sobre un plano perpendicular al eje z. Esto podría mostrar nuevas configuraciones de equilibrio como una configuración de escape en el eje de la fibra, haciendo posible una estructura en donde no exista un defecto topológico en el centro de la fibra. Un estudio de este tipo requiere usar muchos más recursos computacionales, pero es factible.

En el caso de la formación de microcascarones, delimitamos el estudio al proceso de una región esférica de NPs y mesógenos calamíticos en fase nemática en el centro. Teniendo en cuenta

nuestros resultados y la información proporcionada por el grupo experimental en UC Merced con el que colaboramos, pudimos demostrar que se trata de una transición de primer orden. Después de realizar las simulaciones, pudimos proponer un modelo analítico que describe el comportamiento del parámetro de orden escalar S como función del radio en una gota nemática con una configuración radial. Con este modelo analítico de S construimos a su vez un modelo analítico para $\mathbf{Q}$ que nos permitió evaluar la energía libre del sistema de forma cerrada. Después de verificar su validez al compararlo con los resultados obtenidos de las simulaciones, lo usamos para exhibir que la energía libre asociada a la transición de isótropo a nemático y el término de volumen excluido de las nanopartículas compiten y determinan la formación del microcascarón, así como su radio de equilibrio. Encontramos que el término de energía elástica determina el tamaño de la barrera en la formación del microcascarón. Además, damos criterios sobre cómo la concentración de NPs forza a disminuir la temperatura de la transición estructural para que se pueda formar un microcascarón.

Para el estudio de la formación de microcascarones un trabajo posible por realizar es el implementar un modelo que tome en cuenta fuerzas atractivas entre las NPs, pues el considerarlas esferas duras es una primera aproximación, que se puede mejorar al considerarlas como esferas suaves atractivas.

Además, las NPs usadas en los experimentos pueden ser magnéticas e interactuar con un campo magnético, por lo que considerar un término de campo externo en la energía libre del sistema es otra parte del trabajo a futuro que se puede considerar.

El funcional de energía libre que hemos propuesto puede ser usado como punto de partida en una ecuación de evolución temporal para investigar la primera fase del proceso de autoensamblaje, que es cuando las NPs forman dominios isótropos inmersos en una fase nemática continua, la cual quedo fuera del estudio de esta tesis.

De esta tesis se demuestra que es útil el estudio de la competencia energética entre las componentes del funcional de energía para determinar la estabilidad de los sistemas. Además, al aplicar el método numérico Monte Carlo mesoscópico en sistemas, aparentemente diferentes, podemos concluir que al tener un funcional en términos del parámetro de orden, podemos implementar esta metodología, que de utilizar una descripción molecular, se requiere del orden de

10^9 moléculas. Al realizar el estudio con la simulación Monte Carlo, estamos limitados a muestrear los estados de equilibrio y conocer la dinámica del sistema queda fuera de este trabajo, siendo necesario implementar otros métodos.

A Artículo publicado

Free-energy model for nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting

Noé Atzin,* Orlando Guzmán,† and Oscar Gutiérrez
Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Ciudad de México, 09340, México

Linda S. Hirst and Sayantani Ghosh
School of Natural Sciences, University of California, Merced, California 95343, USA

(Received 20 October 2017; revised manuscript received 16 May 2018; published 15 June 2018)

We modeled the experimentally observed self-assembly of nanoparticles (NPs) into shells with diameters up to 10 μm, via segregation from growing nematic domains. Using field-based Monte Carlo simulations, we found the equilibrium configurations of the system by minimizing a free-energy functional that includes effects of excluded-volume interactions among NPs, orientational elasticity, and the isotropic-nematic phase-transition energy. We developed a Gaussian-profile approximation for the liquid crystal (LC) order-parameter field that provides accurate analytical values for the free energy of LC droplets and the associated microshells. This analytical model reveals a first-order transition between equilibrium states with and without microshells, governed mainly by the competition of excluded-volume and phase-transition energies. By contrast, the LC elasticity effects are much smaller and mostly confined to setting the size of the activation barrier for the transition. In conclusion, field-based thermodynamic methods provide a theoretical framework for the self-assembly of NP shells in liquid crystal hosts and suggest that field-based kinetic methods could be useful to simulate and model the time evolution of NP self-assembly coupled to phase separation.

DOI: 10.1103/PhysRevE.97.062704

I. INTRODUCTION

Nanoparticles (NPs) exhibit unique electronic, magnetic, and optical properties arising from quantum confinement that (coupled with a large diversity in composition and morphology) find wide application in optoelectronics, biomedicine, food processing, and renewable energy [1–3].

A relatively new development is to use NPs as "building blocks" to assemble new structures with functionalities significantly modified from those of individual constituents [4]. The most common approaches include bottom-up assembly of NPs, which has successfully created two- and three-dimensional superlattices with up to three different types of particles and the synthesis of hybrid core-shell composite nanostructures [5–8]. An alternative route is to use soft materials (such as polymers, liquid crystals, or biomolecules) as templates for NP assembly [9–15]. A soft host can remove constraints in the way the individual components can be combined and make novel architectures possible, such as nonplanar structures. Additionally, it allows *in situ* modulation of the NP assembly via external controls (e.g., temperature, mechanical strain, and electromagnetic fields)[16–19].

Liquid crystals (LCs) are an ideal class of materials to serve as soft hosts for tunable assemblies, since their molecular structure can be modified by changing the temperature. Also, LCs can be manipulated to produce macroscopic domains with a defined optical axis, because their molecular orientation can be externally controlled by electric and magnetic fields and surface anchoring. This means that they can act as a switchable host for dynamic NP assembly and function. Our group has recently demonstrated examples of this ability by reorienting chains of quantum dots using a nematic host [20], modulating quantum-dot emission from a LC device [21–23], and using a liquid crystal host to reversibly modulate the emission intensity of quantum dot and magnetic NP clusters [13,24–26].

In this work we focus on a particular form of phase separation, previously reported by our group [27], that occurs when a homogeneous mixture of mesogen-functionalized NPs and 5CB molecules is cooled below the isotropic-nematic transition temperature: first [Fig. 1(a)], the NPs segregate into shrinking isotropic domains, where the particles remain uniformly distributed; in a second stage [Fig. 1(b)], these domains adopt a spherical shape. Finally [Fig. 1(c)], shells of closely packed NPs are formed when the interior of these spherical domains also becomes nematic (see electronic Supplemental Material for the article by Rodarte *et al.* [27]), pushing the particles to the droplet boundary. Careful observation of this interior domain formation indicate that the nematic phase nucleates and grows at a random point inside the isotropic domain away from the phase boundary. The shells vary in diameter from 200 nm up to $\sim$10 μm. Once formed, the shells can be extracted from the host LC phase and resuspended in an alternate organic solvent (for instance, toluene). This structural stability extends to high temperatures, but the shells break apart and NPs redisperse at temperatures between 115 °C and 125 °C [27].

Why do NP shells form at all, when there is a nematic liquid crystal at either side of the shell? In this work we provide a thermodynamic model with a first-order transition that accounts for the formation of these shells.

*noe.atzin@gmail.com
†ogl@xanum.uam.mx

 ©2018 American Physical Society

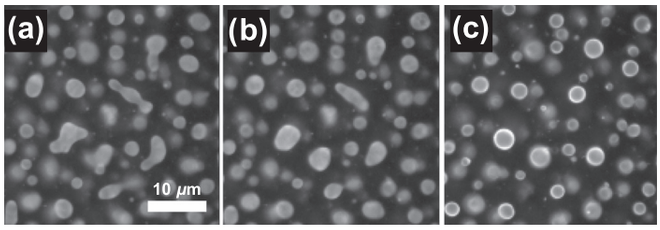


FIG. 1. The spatial organization of quantum-dot nanoparticles sorted by a liquid crystal is visualized using fluorescence microscopy. The images above were captured during the shell formation process. In the first stage (a), the NPs segregate into shrinking isotropic domains; at a later stage (b), these domains adopt a spherical shape; in the last stage (c), shells of NPs are formed when the interior of these spherical domains also becomes nematic.

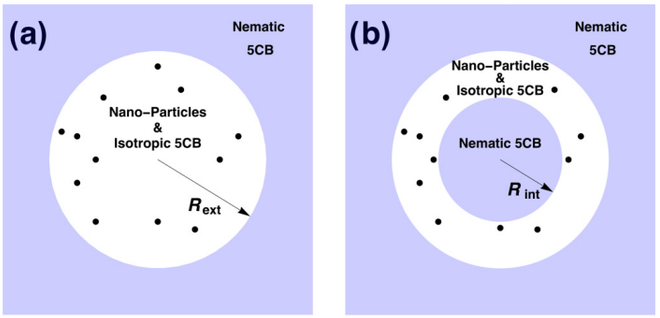


FIG. 2. We study a model where (a) nematic 5CB surrounds a sphere of isotropic 5CB with NPs suspended homogeneously inside it. The radius of that sphere R_{ext} is fixed. Then, (b) we analyze the free energy of the system when a droplet of nematic 5CB, with varying radius R_{int}, confines the NPs to a shell of width $\Delta R = R_{ext} - R_{int}$.

When particles with a spherical geometry are introduced into a liquid crystal solvent, their ability to disperse depends on several factors: their size, the order parameter of the host phase, and the molecular anchoring conditions on the particle surface (for example, particle ligands and their orientation). A liquid crystal fluid can therefore be a good or bad solvent for spherical particles. In the case that the liquid crystal is a poor solvent, the particles tend to cluster and precipitate. In the limit of very small particles ($\sim$1 nm or less), dispersal is favored in both the isotropic and nematic phases as these particles are too small to respond to the liquid crystal ordering. As size increases, however, particles tend to exhibit a reduced dispersibility in the nematic phase and will aggregate. This aggregation effect results from the Frank elastic energy cost per particle to place a particle with spherical geometry in a nematic environment, thereby distorting the equilibrium director field.

NPs larger than a few nanometers coated with nonmesogenic ligands have been shown experimentally to aggregate in the nematic phase [28–30]. The specific nanoparticles (6-nm quantum dots) used in the experiments of Rodarte *et al.* include mesogenic ligands attached to the particle surface via a flexible arm. While these mesogenic particles do not disperse in the nematic phase (possibly due to elastic-energy costs [31,32] or electrostatic effects [33]), they do disperse homogenoeously in the isotropic phase of 5CB [27]. Hence, in our model, we assume that the NPs have great affinity for the isotropic phase [7,28,34–36] (see Fig. 2). Transport of particles and clusters by isotropic-nematic domain walls has been reported previously [37,38], but since we are considering only the thermodynamics we do not model such transport explicitly.

When the system initially phase separates into NP-rich isotropic domains and NP-poor nematic domains, we observe a time-dependent length scale associated with the cooling rate, and that faster cooling rates lead to smaller shells. Such behavior noted previously by Rodarte *et al* . [27] has also been observed computationally for the isotropic-nematic transition without nanoparticles [39] and attributed to the interplay between symmetry breaking and causality described by the Kibble-Zurek mechanism [40,41]. The relationship between cooling rate and final shell size will be discussed in detail in a separate publication [42]. High speed movies of shell formation (available as Supplemental Material for [27]) show that shrinking isotropic droplets reach a final outer radius R_{ext} before nucleation of the inner nematic domain, during which time R_{ext} does not appear to change. Hence, in this work we analyze the system starting from the second stage [Fig. 1(b)], considering a spherical domain of given radius R_{ext}. This sphere contains, initially, NPs distributed homogeneously at a volume fraction η_0. We then consider the free energy of the system when a nematic droplet of radius R_{int} is located at the center of the spherical domain. We assume that the nematic phases inside and outside the original spherical domain confine the NPs to the region between them, and develop a mean-field theory model for the free energy of the shell and the nematic droplet.

In the model, we include the elastic and Landau-de Gennes free energies for the nematic droplet and the excluded-volume free energy of NPs considered as hard spheres. The excluded-volume term favors small values of R_{int}, while the other two terms favor larger ones. An equilibrium droplet radius $R_{int} > 0$ is found for sufficiently low temperature quenches, $\Delta T = T - T_c$, where $T_c = 308$ K is the isotropic-nematic transition temperature for 5CB [43].

In the next sections, we describe in detail our free-energy model for the formation of NP shells in a nematic host and use Monte Carlo simulation to find accurate expressions for each of the free-energy contributions mentioned above. Then we use those expressions to calculate the equilibrium droplet radius R_{int} as a function of the temperature quench ΔT and the initial NP volume fraction η_0. We discuss the presence of a first-order transition that leads to formation of shells and identify the role of the excluded-volume and phase-transition free energies in setting the shell thickness $\Delta R = R_{ext} - R_{int}$. We also discuss the role that the elastic energy has in setting the activation energy that must be overcome in order to nucleate the inner droplet and associated shell. In the conclusions we consider other systems where similar competition between excluded-volume interactions and phase-transition heat could lead to formation of self-assembled structures.

II. METHODS

A. Model for the microshell and nematic droplet

We assume that the system contains an inner nematic droplet with radius R_{int} and that the NPs are confined to an external

shell where 5CB remains isotropic [see Fig. 2(b)]. The outer size of the spherical domain is known experimentally to be set by the cooling rate of the system, and is related to the process of growth and coarsening of the nematic phase network around the shrinking isotropic domains containing NPs [42]. We also assume infinitely strong anchoring at the shell boundary and model the excess free energy of the system $\mathcal{F}$ with respect to the situation where $R_{\rm int} = 0$. Then, $\mathcal{F}$ is the sum of three volumetric terms:

$$\mathcal{F} = \int_{\rm shell} f_{\rm NP} d\mathbf{X} + \int_{\rm droplet} (f_{\rm E} + f_{\rm I\text{-}N}) d\mathbf{X}. \quad (1)$$

Here, $f_{\rm NP}$ is the free-energy density due to excluded volume of the NPs dispersed in the shell and $\mathbf{X}$ is a point of the domain. For the liquid crystal in the inner droplet, $f_{\rm E}$ is the elastic free-energy density and $f_{\rm I\text{-}N}$ is a Landau-de Gennes free-energy density accounting for the isotropic-nematic transition.

We model the NP free-energy density with the Carnahan-Starling expression for hard spheres [44]. The NP volume fraction is assumed to be constant over the whole shell; it is an increasing function of the inner droplet radius,

$$\eta(R_{\rm int}) = \frac{\eta_0}{1 - (R_{\rm int}/R_{\rm ext})^3}. \quad (2)$$

The state of the liquid crystal in the nematic droplet is described by the alignment tensor field $\mathbf{Q}(\mathbf{X})$: At each point $\mathbf{X}$, it corresponds to the local average $\mathbf{Q} = \langle \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} - \mathbf{I}/3 \rangle$, where $\hat{\mathbf{u}}$ represents the molecular orientation and $\mathbf{I}$ is the identity matrix. The scalar order parameter is given by $S = 3\lambda_1/2$, with λ_1 the largest eigenvalue of $\mathbf{Q}$, and the director $\hat{\mathbf{n}}$ is the unit eigenvector associated with λ_1. One advantage of using the alignment tensor as the order parameter is that the elastic free energy does not diverge at topological defects, because the derivatives of $\mathbf{Q}$ are continuous [45,46].

We defined nondimensional quantities using, as the unit of length, the external radius $R_{\rm ext}$ and, as the unit of energy, the latent heat ϵ required to bring a sphere of radius $R_{\rm ext}$ from the nematic to the isotropic phase, at 1 K below the clearing point:

$$\epsilon = -\frac{4\pi R_{\rm ext}^3}{3} f_{\rm I\text{-}N}(\Delta T = -1\ {\rm K}). \quad (3)$$

Hence, we use the following reduced quantities: coordinates $\mathbf{x} = \mathbf{X}/R_{\rm ext}$, internal-droplet radius $r = R_{\rm int}/R_{\rm ext}$, free-energy $F = \mathcal{F}/\epsilon$, and free-energy densities,

$$f_{\rm NP}^* = \frac{6k_B T}{\pi\epsilon}\left(\frac{R_{\rm ext}}{\sigma}\right)^3 \left[\frac{\eta^2(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}\right], \quad (4)$$

$$f_{\rm E}^* = \frac{L_1 R_{\rm ext}}{\epsilon}\left[\frac{1}{2}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l}\frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l}\right], \quad (5)$$

$$f_{\rm I\text{-}N}^* = \frac{L_1 R_{\rm ext}}{\epsilon}\left(\frac{R_{\rm ext}^2}{\xi^2}U\right)\left[\left(\frac{1}{U} - \frac{1}{3}\right)\frac{{\rm Tr}\mathbf{Q}^2}{2} - \frac{{\rm Tr}\mathbf{Q}^3}{3} + \frac{({\rm Tr}\mathbf{Q}^2)^2}{4}\right]. \quad (6)$$

In these equations, $k_{\rm B}$ is Boltzmann constant, T temperature, σ the NP diameter, L_1 an elastic modulus related to the Frank elastic constant K_{11} by $L_1 = 2K_{11}/S^2$ in the one-constant approximation, ξ is the bare coherence length of the nematic, and U is a parameter related to the bulk order parameter by $U = 3/(1 + S_b - S_b^2)$. In turn, the bulk order parameter was related to the temperature quench ΔT by fitting experimental data for 5CB [43],

$$S_{\rm b} = 0.352 - 10.417\,\frac{\Delta T}{T_c} - 112.213\left(\frac{\Delta T}{T_c}\right)^2. \quad (7)$$

From the experiments by Rodarte *et al.* [27], we set $R_{\rm ext} = 1\ \mu$m and $\sigma = 5$ nm as typical values, along with $\xi = 10$ nm and $L_1 = 10^{-11}$ N which are typical for nematics [47].

B. Monte Carlo simulation of the droplet

The integration of the NP free-energy density can be performed analytically by assuming that the NP volume fraction is uniform over the shell region, but calculation of the LC terms over the nematic droplet requires the field $\mathbf{Q}(\mathbf{x})$. We used a simulated-annealing Monte Carlo methodology to obtain it, where the variables subject to random variation are the five independent components of the alignment tensor [48,49]. By using these degrees of freedom, we were able to sample configurations where the order parameters S and B, as well as the director $\hat{\mathbf{n}}$ and second optical axis $\hat{\mathbf{m}}$, may vary simultaneously in space.

Further details about the simulations are given as Supplemental Material [50], but we mention here that we carried out them by taking advantage of the cylindrical symmetry of the expected equilibrium configurations for homeotropic anchoring (uniform, axial, and radial [51,52]). We represented the state of the whole droplet using just a slice of the $\mathbf{Q}$ field in the xz plane containing the axis of symmetry. While this slice is two-dimensional, our calculations still evaluated integrations over the entire three-dimensional domain and, since $\mathbf{Q}$ still had five degrees of freedom, the director associated with it was not restricted to lie on the xz slice. We validated this method by performing fully three-dimensional simulations: As described in the Supplemental Material, we found that they agree within 2%, 1%, and 0.1% for droplets with $R_{\rm ext} = 200$, 300, and 400 nm, respectively.

Figure 3 illustrates the annealing protocol (for a droplet with $r = 0.2$, $S_{\rm b} = 0.5$, and strong radial anchoring), showing initial, intermediate, and final configurations. We checked that the final free energy after three annealing steps was insensitive to the initial configuration being random, uniform with $S(\mathbf{x}) = 0$ or uniform with $S(\mathbf{x}) = S_{\rm b}$, and constant director.

III. RESULTS

A. A Gaussian-profile model for the order-parameter field accounts for the topological defect in the nematic droplet

For strong homeotropic anchoring at the edge of the nematic droplet, the equilibrium configurations obtained in our simulations correspond to uniaxial hedgehog defects [51,52], as shown in Fig. 3. The biaxiality parameter in these configurations is very small; its r.m.s. value is lower than 0.001. This allows one to represent the final, equilibrium configurations with a radial director configuration $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = \hat{\mathbf{x}}$ and a radial profile of the scalar order parameter $S(x)$ as shown in Fig. 4.

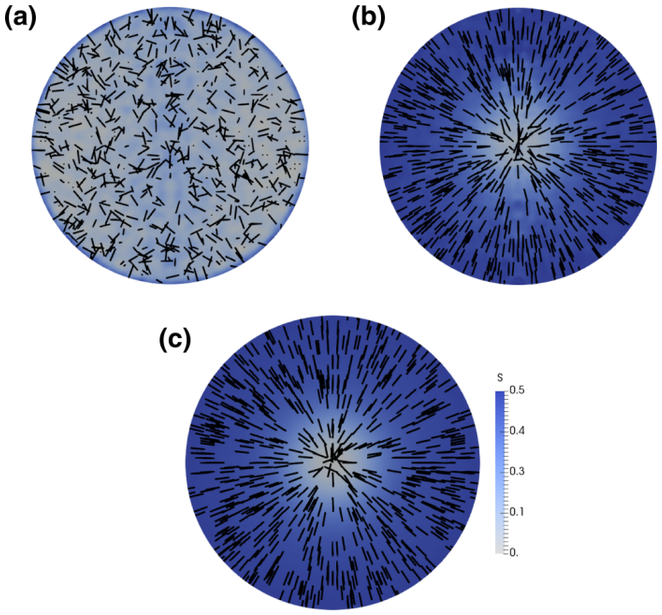


FIG. 3. We performed simulated annealing to find the inner-nematic droplet configuration that minimizes its free energy. For the case with reduced inner radius $r = 0.2$, $S_b = 0.5$, and strong radial anchoring, we show (a) the initial random configuration, (b) the equilibrated configuration after the first annealing run, and (c) the final equilibrated configuration after the second (and last) annealing run. The simulation shows that the order-parameter field $S(\mathbf{x})$ is inhomogeneous due to the presence of a central hedgehog defect.

Figure 4 also shows that $S(x)$ for the different radii can be approximated well by a single Gaussian profile:

$$S(x) = S_{\text{bulk}}(1 - e^{-x^2/d^2}), \tag{8}$$

where d represents the width of the defect-core region. A fit to a subset of our simulation data (for $r = 0.2$,0.3, and 0.4, and $S_b = 0.39$ and 0.60), results in the following parametrization:

$$d(S_b) = 0.267 - 0.367 S_b. \tag{9}$$

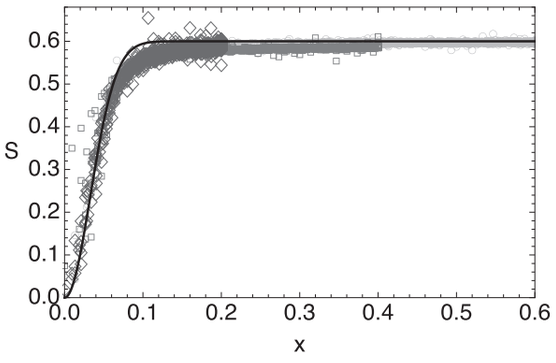


FIG. 4. The order-parameter profile $S(x)$ as a function of the radial coordinate x is shown for nematic droplets with varying radius $r = 0.2$ (dark gray diamonds), 0.4 (gray squares), and 0.6 (light gray circles), at $T = 294$ K with bulk order parameter $S_b = 0.6$. The solid line corresponds to the analytical model of $S(x)$ given in Eq. (8), which is independent of the droplet size.

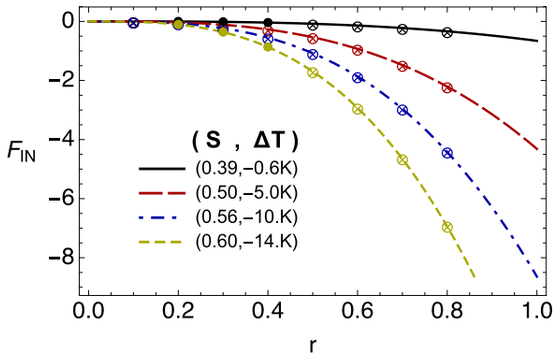


FIG. 5. The phase-transition free energy F_{IN} is a decreasing function of droplet radius r: Simulation results are shown as circles, with solid ones indicating those used to fit Eq. (9). The analytical free energy from Eq. (11), shown with lines, remains accurate even when extrapolated to the largest simulated droplets. The range of S_b and ΔT cover the experimental range between crystallization and isotropic-nematic transition.

Combining Eqs. (8) and (9) with a radial director field, we obtain an analytical model for the equilibrium $\mathbf{Q}$ tensor field:

$$\mathbf{Q} = S(x)(\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{I}/3). \tag{10}$$

B. Analytical expressions of the free-energy terms reproduce accurately the simulation results

We calculated analytically the total phase-transition and elastic free energies by integration of the corresponding densities, using the $\mathbf{Q}$ field given by Eq. (10) and computer-algebra software [53]. The general results are given in the Supplemental Material [50], but for droplets much larger than the defect core, $r \gg d$, they simplify to

$$F_{\text{IN}} = \left(\frac{L_1 R_{\text{ext}}^3}{\epsilon \xi^2}\right)\frac{4\pi r^3 S_b^3}{3}\left[\frac{1 - 3S_b}{27}\right] \tag{11}$$

$$F_{\text{E}} = \left(\frac{L_1 R_{\text{ext}}}{\epsilon}\right)8\pi r S_b^2\left[1 - \sqrt{\pi}\left(1 - \frac{11\sqrt{2}}{32}\right)\frac{d}{r}\right]. \tag{12}$$

These closed expressions for the free energies can be evaluated for the entire range of interest of radius r and temperature quench ΔT (and corresponding S_b). To cover the experimentally accessible temperature range (between the clearing point and the crystallization temperature of 5CB), we need to consider values of ΔT as low as -13.6 ± 0.5 K [43,54,55] and, correspondingly, values of S_b up to 0.60.

Figures 5 and 6 compare the closed expressions and simulated values for the phase- transition and elastic free energies. They agree very well over the entire size and temperature ranges: The total free energy of the nematic droplet calculated analytically has a r.m.s. difference of 5% with respect to the simulation data. Given this level of agreement, in the next sections we will mainly discuss the formation of NP microshells using the analytical free-energy expressions of Eqs. (11) and (12), but will be able to make comparisons with simulation results.

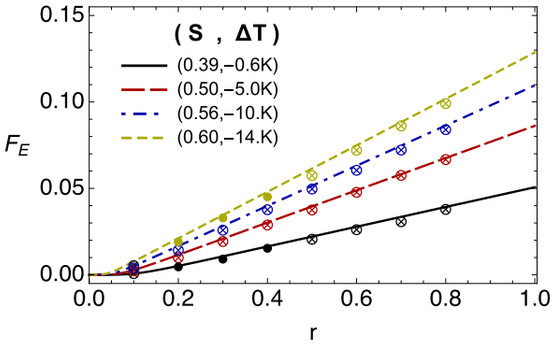


FIG. 6. The elastic free energy F_{E} is an increasing function of droplet size r. As in Fig. 5, the analytical free energy from Eq. (12), shown with lines, is in good agreement with simulation results (circles). Again, solid circles indicate simulations used to fit Eq. (9).

C. A first-order transition leads to shell formation

To obtain the total free energy of the system, we added the analytical free energies for the nematic droplet and the Carnahan-Starling contribution from the shell. Figure 7 illustrates the scale for each contribution: The positive NP contribution is the larger one, growing steeply with the radius r. The phase-transition contribution is the second largest in magnitude and of the opposite sign, while the elastic one is the smallest. From this, we see that the free-energy minima will be set mainly from a competition between the LC phase-transition energy and the NP excluded-volume free-energy terms. The LC elasticity contribution will be of secondary importance for the mechanism leading to the NP shells and, therefore, details about the anchoring type and strength (as well as the detailed director configuration inside the LC droplet) become less pressing for determining the mechanism behind the formation of the NP shells.

Figure 8 shows the total free energy of the system $F(r)$ as a function of the LC droplet radius, for three different

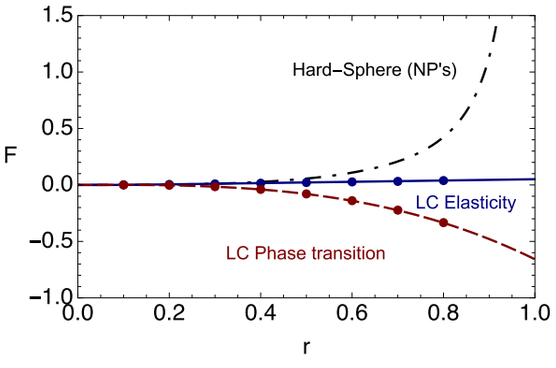


FIG. 7. The excluded-volume (black dot-dashed line), elastic (blue solid line), and phase-transition (dashed line) contributions to the total free energy of the system scale very differently with inner droplet radius r: While the elastic contribution grows slowly with increasing r, the hard-sphere and phase-transition terms grow quickly and have opposite signs. The lines correspond to analytical expressions for the free energies, while Monte Carlo simulation data are shown as points, for the case with $\Delta T = -0.6$ K and initial NP volume fraction $\eta_0 = 0.02$.

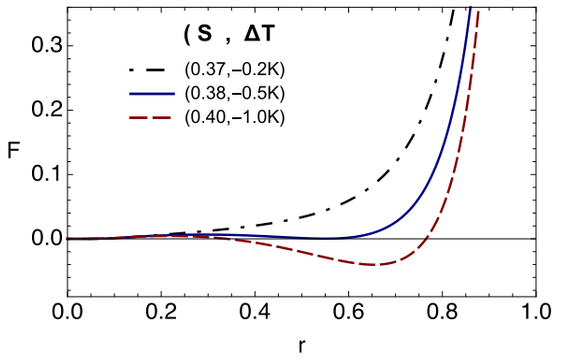


FIG. 8. A first-order structural transition is found for temperatures sufficiently below the clearing point T_c: At $\Delta T = (T - T_c) = -0.5$ (blue solid line) the free energy for the minimum with $r > 0$ is the same as that with the system with no shell formed ($r = 0$). At lower temperatures, e.g., $\Delta T = -1.0$ (red dashed line) the global minimum is the state $r > 0$, that is, the state with a shell is favored thermodynamically. For sufficiently high temperatures, such as $\Delta T = -0.5$ (black dot-dashed line) the only minimum is at $r = 0$ and no shell would be formed.

temperatures at initial NP volume fraction $\eta_0 = 0.02$. We observe that there is a first-order transition at $\Delta T_{\mathrm{shell}} = -0.5$ K, when the free energy at a minimum with $r > 0$ becomes equal to zero. For higher temperatures, the thermodynamically stable state is the one with $r = 0$ (no nematic droplet and hence no shell). As ΔT is lowered below -0.5 K, the stable state corresponds to larger-radius droplets and thinner shells.

Figure 9 displays this first-order transition by plotting the equilibrium radius $r_{\mathrm{eq}}(\Delta T)$ as a function of the quench ΔT for the constant NP fraction η_0: Just below the clearing point, the stable state is an isotropic drop. When the temperature quench decreases below $\Delta T_{\mathrm{shell}}$ there is a discontinuity in the equilibrium radius and suddenly a nematic droplet and the NP shells are formed. The equilibrium radii in Fig. 9 were obtained from analytical expressions in Eqs. (11) and (12), but we also calculated them by interpolation of the free energies

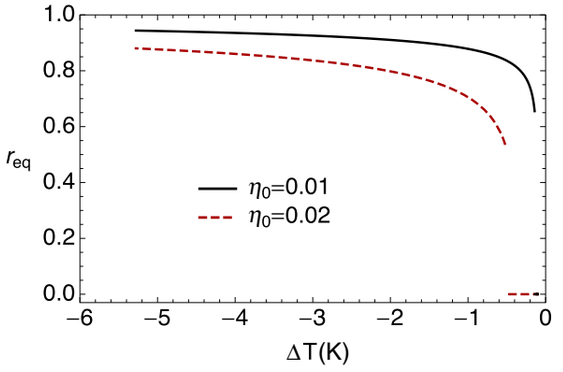


FIG. 9. The equilibrium radius as a function of the temperature difference $\Delta T = (T - T_c)$ decreases as the initial NP volume fraction increases (that is, the shells thicken as η_0 grows). The first-order transition point $\Delta T_{\mathrm{shell}}$ also decreases with increasing η_0: Lower temperatures are needed in order to form a stable shell as one increases the initial volume fraction of NPs (lower and higher volume fraction curves indicated by black solid and red dashed lines, respectively).

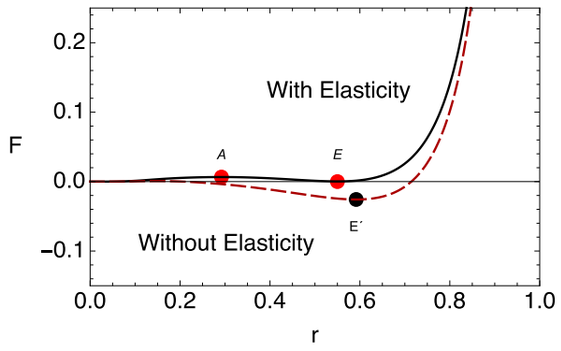


FIG. 10. The equilibrium radius is set mainly by competition between the NP excluded-volume and LC phase-transition free energies. The total free energy (black solid line) displays an equilibrium point E and an activated state A. If one neglects the LC elasticity term (red dashed line), the new equilibrium point E′ is shifted by 8% to the right of E and the barrier to formation of shells is lowered.

at those temperatures at which we performed simulations. The difference between $r_{\rm eq}$ obtained from simulation and from the analytical model was found to be quite small (less than 0.04% for $\Delta T < -5.0$ K, and less than 3% at $\Delta T = -0.6$ K, the temperature of our simulations closest to the transition point.)

The range of equilibrium shell thickness displayed in Fig. 9 corresponds to the experimental thickness observed by Rodarte *et al.* [27]. In the same figure, we see that the effect of increasing the initial NP volume fraction is to lower the transition point $\Delta T_{\rm shell}$, as well as to enlarge the shell thickness. We have thus identified two experimental variables that control the formation and thickness of the NP shells: the quench temperature and the initial NP concentration. Analyzing the function $r_{\rm eq}(\Delta T, \eta_0)$ at constant ΔT, one finds that the thickness of the shell increases with η_0 (as one would expect). The transition manifests then as a threshold value $\eta_{0,\rm max}$ above which no shells can be formed, as the equilibrium radius jumps discontinuously to zero (this behavior is illustrated in the Supplemental Material [50]).

D. The activation barrier is set by LC elasticity

Since shell formation corresponds to a first-order transition, we can expect hysteresis associated with the crossing of an activation barrier. This barrier is illustrated in Fig. 10, with the activated and equilibrium states labeled as A and E, respectively. The same figure shows that most of the barrier is contributed by the elastic energy, by showing the effect of neglecting the latter quantity that scales linearly with r. (This would be the case also for other director configurations, such as the bipolar texture associated with planar anchoring conditions.) Hence, the barrier-crossing kinetics will be affected sensitively by the LC elasticity and one may control the formation rate of the shells through the elastic constants and surface anchoring coefficient of the liquid crystal. Also of notice is that the nematic-droplet radius corresponding to the activated state is about 300 nm. This is much larger than the estimated size (of a few nanometers) of critical nuclei for homogeneous nucleation of liquid water from its vapor [56]. Such relatively large size may allow measurements of nucleation kinetics as a function of the barrier height using light scattering techniques or by high speed fluorescence imaging.

IV. CONCLUSION

We have provided a first-order structural-transition framework to study the assembly of nanoparticle shells by liquid crystal sorting. The free energy from excluded-volume interactions between the NPs competes with the change in free energy due to the isotropic-nematic phase transition: The former drives a thicker NP shell while the latter favors a thinner one, so that an equilibrium thickness is eventually achieved. The effects of LC elasticity are much smaller and manifest chiefly in controlling the height of the activation barrier between the states with and without shells.

We obtained closed expressions for the Landau-de Gennes and elastic free energies by parametrizing the order-parameter field of the inner nematic droplet with a radial director and Gaussian profile for the nematic order parameter. These closed expressions account successfully for the results of our field-based Monte Carlo simulations and the experimentally observed behavior of formation of shells at temperatures below the isotropic-nematic transition of 5CB.

We expect that a field-based simulation could be useful in describing the initial phase-separation sorting process, where pure-nematic domains grow inside the isotropic mixture if NPs and 5CB. We are currently modeling such a kinetic separation process [42], involving fields with and without conservations laws, as in model C of the classification of Hohenberg and Halperin of dynamic critical phenomena [57].

We also expect that field-based models of self-assembly driven by phase or structural transitions would be useful to search for other morphologies of aggregation besides the spherical one. Cylinders and lamellae could also be attainable by tuning the interactions among NPs and different soft-matter hosts. As possibilities for such cooperative self-assembly hosts, we can mention smectic [58] and cholesteric liquid crystals [48], as well as polymers and ionic liquids [16].

ACKNOWLEDGMENTS

N.A. acknowledges support from Universidad Autónoma Metropolitana for a Ph.D. scholarship. This project was funded by UC-MEXUS/Conacyt through the project "3D assembly of nanoparticles via liquid crystalline (LC) templates for the design and synthesis of responsive ("smart") multifunctional materials." This work was partly supported by National Science Foundation Grants No. PHY-1066293 and No. DMR-CBET-150755, the NSF-CREST, Center for Cellular and Biomolecular Machines (CCBM) at UC Merced (HRD-1547848), and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Mexico) Project "Fronteras de la Ciencia" 2015-02-1450.

[1] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).

[2] L. Zhuang, L. Guo, and S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **72**, 1205 (1998).

[3] J. K. Jaiswal, H. Mattoussi, J. M. Mauro, and S. M. Simon, Nat. Biotechnol. **21**, 47 (2003).

[4] J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, and A. Sanz-Medel, Trends Anal. Chem. **25**, 207 (2006).

[5] A. J. Nozik, Physica E **14**, 115 (2002).

[6] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray, Nature (London) **439**, 55 (2006).

[7] M. F. Prodanov, N. V. Pogorelova, A. P. Kryshtal, A. S. Klymchenko, Y. Mely, V. P. Semynozhenko, A. I. Krivoshey, Y. A. Reznikov, S. N. Yarmolenko, J. W. Goodby, and V. V. Vashchenko, Langmuir **29**, 9301 (2013).

[8] F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, and S. O'Brien, Nature (London) **423**, 968 (2003).

[9] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, Science **287**, 1989 (2000).

[10] A. Dong, J. Chen, P. M. Vora, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray, Nature (London) **466**, 474 (2010).

[11] R. Bitar, G. Agez, and M. Mitov, Soft Matter **7**, 8198 (2011).

[12] D. Coursault, J. F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J. L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein, M. Goldmann, and E. Lacaze, ACS Nano **9**, 11678 (2015).

[13] M. A. Gharbi, S. Manet, J. Lhermitte, S. Brown, J. Milette, V. Toader, M. Sutton, and L. Reven, ACS Nano **10**, 3410 (2016).

[14] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, Nat. Nanotechnol. **2**, 435 (2007).

[15] S. A. Claridge, A. W. Castleman Jr., S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen, and P. S. Weiss, ACS Nano **3**, 244 (2009).

[16] A. Hussain, A. T. S. Semeano, S. I. C. J. Palma, A. S. Pina, J. Almeida, B. F. Medrado, A. C. C. S. Pádua, A. L. Carvalho, M. Dionísio, R. W. C. Li, H. Gamboa, R. V. Ulijn, J. Gruber, and A. C. A. Roque, Adv. Funct. Mater. **27**, 1700803 (2017).

[17] T. Hegmann, H. Qi, and V. M. Marx, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **17**, 483 (2007).

[18] M. Chambers, H. Finkelmann, M. Remskar, A. Sanchez-Ferrer, B. Zalar, and S. Zumer, J. Mater. Chem. **19**, 1524 (2009).

[19] Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, and R. Douali, Phys. Rev. E **93**, 062702 (2016).

[20] Y. K. Verma, R. H. Inman, C. G. L. Ferri, H. Mirafzal, S. N. Ghosh, D. F. Kelley, L. S. Hirst, S. Ghosh, and W. C. Chin, Phys. Rev. B **82**, 165428 (2010).

[21] A. L. Rodarte, C. Gray, L. S. Hirst, and S. Ghosh, Phys. Rev. B **85**, 035430 (2012).

[22] A. L. Rodarte, G. V. Shcherbatyuk, L. Scherbatyuk, L. S. Hirst, and S. Ghosh, RSC Adv. **2**, 12759 (2012).

[23] A. L. Rodarte, R. J. Pandolfi, S. Ghosh, and L. S. Hirst, J. Mater. Chem. C **1**, 5527 (2013).

[24] J. J. Amaral, J. Wan, A. L. Rodarte, C. Ferri, M. T. Quint, R. J. Pandolfi, M. Scheibner, L. S. Hirst, and S. Ghosh, Soft Matter **11**, 255 (2015).

[25] R. K. Shukla, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, T. Hegmann, and W. Haase, RSC Adv. **5**, 34491 (2015).

[26] D. Kasyanyuk, P. Pagliusi, A. Mazzulla, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, C. Provenzano, M. Giocondo, M. Vasnetsov, O. Yaroshchuk, and G. Cipparrone, Sci. Rep. **6**, 20742 (2016).

[27] A. L. Rodarte, B. H. Cao, H. Panesar, R. J. Pandolfi, M. Quint, L. Edwards, S. Ghosh, J. E. Hein, and L. S. Hirst, Soft Matter **11**, 1701 (2015).

[28] A. L. Rodarte, Z. S. Nuno, B. H. Cao, R. J. Pandolfi, M. T. Quint, S. Ghosh, J. E. Hein, and L. S. Hirst, Chem. Phys. Chem. **15**, 1413 (2014).

[29] P. G. Petrov and E. M. Terentjev, Langmuir **17**, 2942 (2001).

[30] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patrício, and M. M. Telo da Gama, Phys. Rev. E **69**, 021706 (2004).

[31] A. V. Ryzhkova and I. Muševič, Phys. Rev. E **87**, 032501 (2013).

[32] Y. Wang, P. Zhang, and J. Z. Y. Chen, Phys. Rev. E **96**, 042702 (2017).

[33] A. V. Ryzhkova, M. Škarabot, and I. Muševič, Phys. Rev. E **91**, 042505 (2015).

[34] G. L. Nealon, R. Greget, C. Dominguez, Z. T. Nagy, D. Guillon, J. L. Gallani, and B. Donnio, Beilstein J. Org. Chem. **8**, 349 (2012).

[35] J. Milette, V. Toader, E. R. Soulé, R. B. Lennox, A. D. Rey, and L. Reven, Langmuir **29**, 1258 (2013).

[36] M. Roohnikan, V. Toader, A. Rey, and L. Reven, Langmuir **32**, 8442 (2016).

[37] J. L. West, A. Glushchenko, G. Liao, Y. Reznikov, D. Andrienko, and M. P. Allen, Phys. Rev. E **66**, 012702 (2002).

[38] J. Cleaver and W. C. K. Poon, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S1901 (2004).

[39] Z. Bradac, S. Kralj, and S. Zumer, J. Chem. Phys. **135**, 024506 (2011).

[40] T. W. B. Kibble, J. Phys. A.: Math. Gen. **9**, 1387 (1976).

[41] W. H. Zurek, Nature (London) **317**, 505 (1985).

[42] S. T. Riahinasab, A. Keshavarz, C. N. Melton, A. Elbaradei, G. I. Warren, R. L. Selinger, B. J. Stokes, and L. S. Hirst (unpublished).

[43] R. G. Horn, J. Phys. **39**, 105 (1978).

[44] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).

[45] N. Schopohl and T. J. Sluckin, Phys. Rev. Lett. **59**, 2582 (1987).

[46] C. Chiccoli, P. Pasini, A. Sarlah, C. Zannoni, and S. Zumer, Phys. Rev. E **67**, 050703 (2003).

[47] S. Mkaddem and E. C. Gartland Jr., Phys. Rev. E **62**, 6694 (2000).

[48] J. C. Armas-Pérez, A. Londono-Hurtado, O. Guzmán, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo, J. Chem. Phys. **143**, 044107 (2015).

[49] N. Atzin, Master's thesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2014.

[50] See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevE.97.062704 for details about the model, simulation methodology, and closed expressions for the elastic and phase-transition free energies.

[51] S. Kralj, S. Zumer, and D. W. Allender, Phys. Rev. A **43**, 2943 (1991).

[52] S. Kralj and E. G. Virga, J. Phys. A.: Math. Gen. **34**, 829 (2001).

[53] Wolfram Research Inc., *Computer code MATHEMATICA, Version 11.1* (Wolfram Research, Champaign, 2017).

[54] P. T. Mather, D. S. Pearson, and R. G. Larson, Liq. Cryst. **20**, 527 (1996).

[55] G. P. Sinha and F. M. Aliev, Phys. Rev. E **58**, 2001 (1998).

[56] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, and E. Sanz, J. Chem. Phys. **144**, 034501 (2016).

[57] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).

[58] R. Pérez-Ortiz, O. Guzmán, and J. A. Reyes, Phys. Rev. E **84**, 011701 (2011).

B Programa para simular una fibra de cristal líquido

```
program fibras
    use variable
    implicit none
real(dp) ::  dll1, dll2, dll3, dll4, dpol, fthetac
real(dp) ::  err,d,fc,fd,fn,fs,fe
real(dp) ::  aux,aux2,aux3, aux4
real(dp) :: ran2
integer(i4b) :: i, j, l, nod, cont,steps
91 format (’  Porcentaje aceptado: ’,f6.2,’%’)
!-------------------------------------------------------------
!--------     Inicia conteo de computo    ---------------------
!-------------------------------------------------------------
call cpu_time (clock_start)
!-------------------------------------------------------------
!--------  Informacion    ----------------------------------
!-------------------------------------------------------------
call Inf
!-------------------------------------------------------------
!--------  Lectura de input     ----------------------------
!-------------------------------------------------------------
open(111,file=’fib.in’,status=’old’)
read(111,nml = inicio)
close(111)
!-------------------------------------------------------------
!--------  calculo de constantes      ------------------------
!-------------------------------------------------------------
call cons
!-------------------------------------------------------------
!--------  construccion de la malla  -------------------------
!-------------------------------------------------------------
call malla
!-------------------------------------------------------------
!--------      Configuracion previa   ------------------------
!-------------------------------------------------------------
inquire( file = ’theta.txt’, exist = antigua )
if(antigua) then
open(1,file=’theta.txt’,status=’old’,action=’read’)
open(2,file=’alpha.txt’,status=’old’,action=’read’)
call ConfPre
close(1)
close(2)
end if
!-------------------------------------------------------------
!--------  Creacion de archivos    ---------------------------
!-------------------------------------------------------------
call archivos
!-------------------------------------------------------------
!--------      Ciclo Monte Carlo      ------------------------
!-------------------------------------------------------------
write(*,*)’          Inicio de la simulacion Monte Carlo  ’
write(*,*)’’
write(*,*)’’
CALL RANDOM_SEED(iseed)
Do j=1, nodtotal+1
write(770,’(e15.6,e15.6)’) thetalongac(2*j), &
thetalongac((2*j)-1)/3.141592654
write(760,’(e15.6,e15.6)’) alphalongac(2*j), &
alphalongac((2*j)-1)/3.141592654
end Do
do l=1, norec
cont=0
write(*,*) "-----------   Recocido  No.",l,"   --------------"
write(*,*)
steps=npasos/steppor(l)
do i=1, steps+1
if(mod(i,copstep)==0) then
write(771,’(e15.6)’) energfnac
write(772,’(e15.6)’) energfeac
write(773,’(e15.6)’) energfcac
write(774,’(e15.6)’) energfdac
write(775,’(e15.6)’) energfsac
write(776,’(e15.6)’) enetotalac
Do j=1, nodtotal+1
write(770,’(e15.6,e15.6)’) thetalongac(2*j), &
thetalongac((2*j)-1)/3.141592654
write(760,’(e15.6,e15.6)’) alphalongac(2*j), &
```

```
alphalongac((2*j)-1)/3.141592654
end Do
write(*,*) 'Paso=', i,i/copstep,'Ene. Tot.=',&
enetotalac
end if
call random_number(aux2)
nod = int(aux2*(nodtotal+1)+1)
thetalongnu=thetalongac
alphalongnu=alphalongac

call random_number(aux)
call random_number(aux4)
if (aux4>0.5d0) then
    thetalongnu(2*(nod)-1)= thetalongac(2*(nod)-1)+&
(aux-0.5d0)*delangvec(l)
else
    alphalongnu(2*(nod)-1)= alphalongac(2*(nod)-1)+&
(aux-0.5d0)*delangvec(l)
end if
call energia(thetalongac,alphalongac,&
                enerfcac,energfcac,&
                enerfnac,energfnac,&
                enerfeac,energfeac,energfsac,&
                energfdac,enetotalac)
call energia(thetalongnu,alphalongnu,&
                enerfcnu,energfcnu,&
                enerfnnu,energfnnu,&
                enerfenu,energfenu,energfsnu,&
                energfdnu, enetotalnu)
If(enetotalnu<enetotalac) then
        thetalongac=thetalongnu
        alphalongac=alphalongnu
        cont=cont+1
    else
        call random_number(aux3)! = RAN2(iseed)
        if( exp(betavec(l)*(enetotalac-enetotalnu))> &
            aux3) then
            thetalongac=thetalongnu
            alphalongac=alphalongnu
            cont=cont+1
        endif
end if
end do
write(*,*)''
write(*,91) dble(cont)/dble(i-1)
write(*,*)''
end do
close(700)
close(777)
!------------------------------------------------------------
!--------    Finalizacion del conteo de computo    -----------
!------------------------------------------------------------
call cpu_time (clock_finish)
!------------------------------------------------------------
!--------  Finalizacion de la corrida    --------------------
!------------------------------------------------------------
call fin
end program fibras



!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
```

```
module rbf_type
integer, parameter :: i4b = selected_int_kind(9)
integer, parameter :: dp  = kind(1.d00)
integer, parameter :: lgt = kind(.true.)
end module rbf_type
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
module variable
use rbf_type
implicit none
namelist /inicio/ l3, l2, l1, sigma1, sigma2, sigma3, c1, &
c2, p0, epsilon0, epsilon1, epsilon2, epsilon3, conelas, &
b, theta0, alpha0, alphaini, radfin, radcri,nodtotal,&
thetaini, norec,betavec,delangvec, npasos, BLay, npor, &
copstep, iseed, modcom, steppor
!-----------------------------------------------------------
real(dp):: l3, l2, l1, sigma1, sigma2, sigma3, c1, c2, p0, &
epsilon0, epsilon1, epsilon2, epsilon3, conelas, &
b, theta0, alpha0, alpha, radfin, radcri, thetaini,alphaini,&
beta,BLay,npor, modcom
integer(i4b):: nodtotal, npasos, copstep
integer(i4b), dimension(8):: steppor
real(dp) :: as,ad,ac,ae,aa
real(dp) :: energfsac, energfcac, energfnac, energfeac,  &
            energfdac, enetotalac
real(dp) :: energfsnu, energfcnu, energfnnu, energfenu,  &
            energfdnu, enetotalnu
real(dp) :: norec
real(dp), dimension(8):: betavec, delangvec
real(dp), dimension(:), allocatable :: thetalongac, &
                        thetalongnu, dtheta, deltar
real(dp), dimension(:), allocatable :: alphalongac, &
                        alphalongnu, dalpha
real(dp), dimension(:), allocatable :: enerfcac, &
                        enerfnac, enerfeac
real(dp), dimension(:), allocatable :: enerfcnu, &
                        enerfnnu, enerfenu
!----------- Reloj
real(dp):: clock_finish, clock_start
integer(i4b) iseed
!----------- Variable de pasos
logical(lgt) antigua
end module variable



!-----------
subroutine malla
use rbf_type
use variable, only: nodtotal, radfin, radcri, thetalongac,&
                thetalongnu, thetaini, deltar, dtheta, &
                alphaini,enerfnac, enerfeac, enerfcac, &
                    enerfnnu, enerfenu, enerfcnu, BLay,&
                    npor, alphalongac, alphalongnu, dalpha
implicit none
integer(i4b) :: i, aux3
real(dp) :: aux1,aux2, pcut
allocate(enerfcac(nodtotal+1))
allocate(enerfnac(nodtotal+1))
allocate(enerfeac(nodtotal+1))
allocate(enerfcnu(nodtotal+1))
allocate(enerfnnu(nodtotal+1))
allocate(enerfenu(nodtotal+1))
```

```
allocate(dtheta(nodtotal+1))
allocate(dalpha(nodtotal+1))
allocate(thetalongac(2*(nodtotal+1)))
allocate(thetalongnu(2*(nodtotal+1)))
allocate(alphalongac(2*(nodtotal+1)))
allocate(alphalongnu(2*(nodtotal+1)))
allocate(deltar(nodtotal+1))
aux1 = real(nodtotal)
aux3 = int(npor)
pcut = 1.0d0 - 2.0d0*(BLay/radfin)
do i=1,nodtotal+1
thetalongac((2*i)-1) = thetaini
alphalongac((2*i)-1) = alphaini
end do
alphalongac(2*nodtotal+1) = -1.5707d0
thetalongac(2*nodtotal+1) =  1.5707d0
do i=1,(nodtotal+2*aux3)/aux3
thetalongac(2*i) =  (radcri/radfin)+(npor/aux1)*(i-1)*&
                    (pcut-(radcri/radfin))
alphalongac(2*i) =  thetalongac(2*i)
end do
do i=(nodtotal+2*aux3)/aux3, nodtotal+2
thetalongac(2*i) =  pcut+(i+1-(nodtotal+2*aux3)/aux3 )/&
        ( (1.0d0 -1.0d0/npor)*nodtotal   )*(1.0d0-pcut)
alphalongac(2*i) =  thetalongac(2*i)
end do
thetalongnu=thetalongac
alphalongnu=alphalongac
!------------------------------------------------------------
!--------  deltar               ------------------------------
!------------------------------------------------------------
deltar(1)= 0.5d0*(thetalongac(4)-thetalongac(2))
do i=2, nodtotal
deltar(i) = 0.5d0*(thetalongac(2*(i+1)) - thetalongac(2*i))+&
            0.5d0*(thetalongac(2*(i)) - thetalongac(2*(i-1)))
end do
deltar(nodtotal+1) = 0.5d0*(thetalongac(2*(nodtotal+1))-&
                     thetalongac(2*nodtotal))
end subroutine malla
!------------------------------------------------------------
subroutine archivos
use rbf_type
implicit none
!------------------------------------------------------------
!--------  Creacion de archivos    ---------------------------
!------------------------------------------------------------
open(771,file='energfn.txt',status='unknown')
open(772,file='energfe.txt',status='unknown')
open(773,file='energfc.txt',status='unknown')
open(774,file='energfd.txt',status='unknown')
open(775,file='energyfs.txt',status='unknown')
open(776,file='energy.txt',status='unknown')
open(770,file='theta.txt',status='unknown')
open(760,file='alpha.txt',status='unknown')
end subroutine archivos
!------------------------------------------------------------
subroutine ConfPre
use rbf_type
use variable
implicit none
integer(i4b) ::  i,count,whatever,ios
10 format(e15.6,e15.6)
open(1,file='theta.txt',status='old')
open(2,file='alpha.txt',status='old')
count=0
Do
read (1,*,iostat=ios) whatever
if (ios/=0) exit
count=count+1
End Do
close(1)
write(*,*)'numero de lineas',count/(nodtotal+1)
open(1,file='theta.txt',status='old')
do i=1, (nodtotal+1)*(count/(nodtotal+1)-1)
read(1,10)whatever
read(2,10)whatever
end do
do i=1, (nodtotal+1)
read(1,'(e15.6,e15.6)')thetalongac(2*i),thetalongac(2*i-1)
thetalongac(2*i-1)=thetalongac(2*i-1)*3.141592654d0
read(2,'(e15.6,e15.6)')alphalongac(2*i),alphalongac(2*i-1)
alphalongac(2*i-1)=alphalongac(2*i-1)*3.141592654d0
end do
close(1)
end subroutine ConfPre
!------------------------------------------------------------
subroutine cons
use rbf_type
use variable
implicit none
as = (sigma1*(radfin*1.0d-6))/( conelas )
ad = (c1+c2*p0)*(radfin*1.0d-6)/(conelas)
ac = b*(radfin*1.0d-6)**2/(conelas)
ae = (p0**2)*(radfin*1.0d-6)**2/(epsilon0*conelas)
end subroutine
!------------------------------------------------------------
subroutine energia(thetalong,alphalong,&
enerfc,energfc,&
enerfn,energfn,&
enerfe,energfe,energfs,&
energfd,enetotal)
use rbf_type
use variable, only: nodtotal, radfin, radcri, thetaini, &
                    deltar, dtheta, dalpha
implicit none
integer(i4b) :: i
real(dp) :: fn, fc, fe, fd, fs, fthetac,falphac,fanc
real(dp) :: energfc, energfn,energfe, energfd,&
            enetotal,energfs
real(dp) :: aux1,aux2,thetac,alphac
real(dp), dimension(nodtotal+1) :: enerfc, enerfn,enerfe
real(dp), dimension(2*(nodtotal+1)) :: thetalong,alphalong
call derang(thetalong, dtheta)
call derang(alphalong, dalpha)
thetac=fthetac(thetalong)
alphac=falphac(alphalong)
do i=1,nodtotal+1
enerfc(i)=fc(thetalong((2*i)-1),alphalong((2*i)-1),&
           thetalong(2*i))*deltar(i)
end do
energfc= sum(enerfc)
do i=1, nodtotal+1
enerfn(i) = fn(dtheta(i), dalpha(i), thetalong(2*i))*&
               deltar(i)
end do
energfn = sum(enerfn)
```

```
do i=1, nodtotal+1
enerfe(i) = fe(thetalong((2*i)-1), alphalong((2*i)-1),&
            thetalong(2*i),thetac,alphac)*deltar(i)
end do
energfe = sum(enerfe)
energfd = fd(thetalong(2*(nodtotal+1)-1), &
                alphalong(2*(nodtotal+1)-1))
energfs = fs(thetalong(2*(nodtotal+1)-1), &
                alphalong(2*(nodtotal+1)-1))
enetotal=energfc+energfn+energfe+energfd+energfs
end subroutine energia
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function err(theta,alpha)
use rbf_type
use variable, only: epsilon1, epsilon2, epsilon3
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha
real(dp) :: err
err = epsilon1*(cos(theta))**2+(epsilon2*(cos(alpha))**2+&
    epsilon3*(sin(alpha))**2 )*(sin(theta))**2
end function err
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function droman(theta,alpha)
use rbf_type
use variable, only: l3, l2,l1
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha
real(dp) :: droman
droman = l3*abs(cos(theta))+l2*abs(cos(alpha)*sin(theta))+&
            l1*abs(sin(alpha)*sin(theta))
end function droman
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dbailey(theta,alpha)
use rbf_type
use variable, only: l3, l2,l1
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha
real(dp) :: dbailey
dbailey=l3*(cos(theta))**2+l2*((cos(alpha))**2*(sin&
        (theta))**2)+l1*((sin(alpha))**2*(sin(theta))**2)
end function dbailey
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fc(theta,alpha,lonr)
use rbf_type
use variable, only: theta0,alpha0, ac, modcom
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha, lonr
real(dp) :: fc, droman,  dbailey
fc =(1.0d0-modcom)*(0.5d0*lonr*ac*((droman(theta,alpha)/&
    droman(theta0,alpha0))-1.0d0)**2)+(modcom)*(0.5d0*&
    lonr*ac*((dbailey(theta,alpha)/dbailey(theta0,alpha0))&
    -1.0d0)**2)
end function fc
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fd(theta,alpha)
use rbf_type
use variable, only: ad
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha
real(dp) :: fd
fd = ad*sin(alpha)*sin(theta)
end function fd
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fn(dtheta, dalpha, lonr)
use rbf_type
implicit none
real(dp), intent(in) :: dtheta, dalpha, lonr
real(dp) :: fn
fn= (dtheta**2+dalpha**2+(1/lonr**2))*lonr
end function fn
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fs(theta, alpha)
use rbf_type
use variable, only: sigma1, sigma2, sigma3, as
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha
real(dp) :: fs
fs = as*(cos(theta)**2+((sigma2/sigma1)*cos(alpha)**2+&
    (sigma3/sigma1)*sin(alpha)**2)* sin(theta)**2)
end function fs
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fe(theta,alpha,lonr,thetac,alphac)
use rbf_type
use variable, only: radfin,radcri, ae
implicit none
real(dp), intent(in) :: theta, alpha, lonr, thetac, alphac
real(dp):: err,fe
fe=0.5d0 * (ae/err(theta,alpha))* lonr * ( sin(alpha) * &
            sin(theta) -(radcri/(radfin*lonr)*sin(thetac)*&
            sin(alphac)))**2
end function fe
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function fthetac(thetalong)
use rbf_type
use variable, only: nodtotal,npor
implicit none
integer(i4b) :: i, aux1
real(dp) :: aux2, aux3
real(dp) :: fthetac
real(dp), dimension(2*(nodtotal+1)) :: thetalong
aux3=real(nodtotal)
aux2= (aux3/npor)
aux1= int(aux2)
fthetac=thetalong((2*aux1)-1)
fthetac=0.0d0
do i=2, aux1
fthetac = fthetac+thetalong((2*i)-1)
end do
```

```
fthetac=fthetac/(aux1-1)
end function fthetac
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function falphac(alphalong)
use rbf_type
use variable, only: nodtotal,npor
implicit none
integer(i4b) :: i, aux1
real(dp) :: aux2, aux3
real(dp) :: falphac
real(dp), dimension(2*(nodtotal+1)) :: alphalong
aux3=real(nodtotal)
aux2= (aux3/npor)
aux1= int(aux2)
falphac=alphalong((2*aux1)-1)
falphac=0.0d0
do i=2, aux1
falphac = falphac+alphalong((2*i)-1)
end do
falphac=falphac/(aux1-1)
end function falphac
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine derang(anglong,dang)
use rbf_type
use variable, only : nodtotal
implicit none
integer(i4b) :: i
real(dp) :: dpol
real(dp), dimension(nodtotal+1) :: dang
real(dp), dimension(2*(nodtotal+1)) :: anglong
dang(1) = dpol(anglong(2*(1)),4,anglong)
dang(2) = dpol(anglong(2*(2)),4,anglong)
do i=4, nodtotal
dang(i-1) = dpol(anglong(2*(i-1)),i+1,anglong)
end do
dang(nodtotal) = dpol(anglong(2*(nodtotal)),nodtotal+1,&
                   anglong)
dang(nodtotal+1) = dpol(anglong(2*(nodtotal+1)),&
                    nodtotal+1,anglong)
end subroutine
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dpol(ang,i,anglong)
use rbf_type
use variable,only : nodtotal
implicit none
real(dp), intent(in) :: ang
integer(i4b), intent(in) :: i
real(dp), dimension(2*(nodtotal+1)) :: anglong
real(dp) :: dll1,dll2,dll3,dll4
real(dp) :: dpol
dpol= anglong((2*(i-3))-1)*dll1(ang,i)+ anglong&
        ((2*(i-2))-1)*dll2(ang,i)+anglong((2*(i-1))-1)*&
        dll3(ang,i)+anglong((2*(i))-1)*dll4(ang,i)
end function
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dll1(long,i)
use rbf_type
use variable,only : thetalongac
implicit none
real(dp), intent(in) :: long
integer(i4b), intent(in) :: i
real(dp) :: dll1
dll1=((long-thetalongac(2*(i-2)))*(long-thetalongac(2*&
    (i-1)))+(long-thetalongac(2*(i-2)))*(long-thetalongac&
    (2*(i)))+(long-thetalongac(2*(i-1)))*(long-thetalongac&
    (2*(i))))/((thetalongac(2*(i-3))-thetalongac(2*(i-2)))&
    *((thetalongac(2*(i-3))-thetalongac(2*(i-1))))*&
    ((thetalongac(2*(i-3))-thetalongac(2*(i)))))
end function
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dll2(long,i)
use rbf_type
use variable, only :  thetalongac
implicit none
real(dp), intent(in) :: long
integer(i4b), intent(in) :: i
real(dp) :: dll2
dll2=((long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac(2*&
    (i-1)))+(long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac&
    (2*(i)))+(long-thetalongac(2*(i-1)))*(long-thetalongac&
    (2*(i))))/((thetalongac(2*(i-2))-thetalongac(2*(i-3)))&
    *((thetalongac(2*(i-2))-thetalongac(2*(i-1))))*&
    ((thetalongac(2*(i-2))-thetalongac(2*(i)))))
end function
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dll3(long,i)
use rbf_type
use variable, only :  thetalongac
implicit none
real(dp), intent(in) :: long
integer(i4b), intent(in) :: i
real(dp) :: dll3
dll3=((long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac(2*&
    (i-2)))+(long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac&
    (2*(i)))+(long-thetalongac(2*(i-2)))*(long-thetalongac&
    (2*(i))))/((thetalongac(2*(i-1))-thetalongac(2*(i-3)))&
    *((thetalongac(2*(i-1))-thetalongac(2*(i-2))))*&
    ((thetalongac(2*(i-1))-thetalongac(2*(i)))))
end function
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function dll4(long,i)
use rbf_type
use variable, only :  thetalongac
implicit none
real(dp), intent(in) :: long
integer(i4b), intent(in) :: i
real(dp) :: dll4
dll4=((long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac(2*&
    (i-2)))+(long-thetalongac(2*(i-3)))*(long-thetalongac&
    (2*(i-1)))+(long-thetalongac(2*(i-2)))*(long-&
    thetalongac(2*(i-1))))/((thetalongac(2*(i))-&
    thetalongac(2*(i-3)))*((thetalongac(2*(i))-&
```

```
    thetalongac(2*(i-2))))*((thetalongac(2*(i))-&
    thetalongac(2*(i-1)))))
end function
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine fin
use rbf_type
use variable, only: clock_finish, clock_start
implicit none
!------ Formato en en minutos y horas
1 format (’         Tiempo de computo  :’,f6.2,’  minutos’)
2 format (’         Tiempo de computo  :’,f6.2,’  horas’)
!------ Abrimos el archivo en el que vamos a escribir
write(*,*)’-----------------------------------------------’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’                      Simulacion Finalizada’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’   ’
if((clock_finish-clock_start)/60 < 60.d0)then
write (*,1)(clock_finish-clock_start)/60.d0
else
write (*,2)(clock_finish-clock_start)/3600.d0
endif
write (*,*)
write (*,*)
end subroutine fin
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine Inf
use rbf_type
implicit none
!------ Informacion sobre los desarrolladores del programa
write(*,*)’        ------------------------------------’
write(*,*)’        ------------------------------------’
write(*,*)’                Programa desarrollado por     ’
write(*,*)’                        Noe Atzin             ’
write(*,*)’                      Orlando Guzman          ’
write(*,*)’                          UAM-I               ’
write(*,*)’   ’
write(*,*)’         ------------------------------------’
write(*,*)’         ------------------------------------’
write(*,*)’   ’
end subroutine Inf
!-------------------------------------------------------------
!------ Datos tipicos para iniciar la simulacion  ---------
!-------------------------------------------------------------
!  INPUT de fibras de cristal liquido
!
&inicio
!
l3 = 5.0d0
l2 = 0.5d0
l1 = 1.5d0
!
sigma1 = 0.026d0
sigma2 = 0.024d0
sigma3 = 0.025d0
!
c1 = 0.017d0
c2 = 11.2d0
p0 = 1.0d-3
!
epsilon0 = 8.8542d-12
epsilon1 = 7.0d0
epsilon2 = 10.d0
epsilon3 = 12.d0
!
!
conelas = 1.0d-11
!
b = 1.0d5
!
theta0 = 0.24580d0
alpha0 = 0.0d0
!
radfin = 13.00
radcri = 0.005d0
!
nodtotal = 100
!
alphaini  = -1.5707d0
thetaini  =  0.0d0
!
norec = 1
delangvec = 0.01d0
betavec   = 1.0d3
!
npasos = 500000
!
BLay = 0.150d0
!
npor= 2.0d0
!
copstep=10000
!
steppor=1
!
iseed     = 12345
!
!
modcom= 1.0d0   ! 0: Roman, 1:Bailey
/
```

C Programa para simular una gota nemática confinada por un microcascarón

```
program CLN
use variable
implicit none
integer(i4b) :: i,j,cont, pasos, aux123
integer(i4b) :: nodmodbul
real(dp) :: deltaene, accep
real(dp)      ::  ran2
10 format (f20.10)
91 format (’  Porcentaje aceptado: ’,f6.2,’%’)
!-------------------------------------------------------------
!--------    Inicia conteo de computo    --------------------
!-------------------------------------------------------------
call cpu_time (clock_start)
!-------------------------------------------------------------
!--------       Datos e Informacion      --------------------
!-------------------------------------------------------------
call Inf
!-------------------------------------------------------------
!--------  archivo de inicio    ----------------------------
!-------------------------------------------------------------
open(111,file=’NPs-CLN.in’,status=’old’)
read(111,nml = inicio)
close(111)
!-------------------------------------------------------------
!--------  construccion de la malla y la conf inicial    ----
!-------------------------------------------------------------
call constantes
call lattice
call vecinos
call qsupini
call qbulkini
call archini
inquire( file = ’tensor.txt’, exist = antigua )
if(antigua) then
open(1,file=’tensor.txt’,status=’old’,action=’read’)
call ConfPre
close(1)
open(1,file=’tensor.txt’,status=’old’,access=’append’,&
       action=’WRITE’)
else
open(1,file=’tensor.txt’,status=’unknown’)
1 format(’’,e25.15,’’,e25.15,’’,e25.15,’’,e25.15,’’,e25.15)
do i=1,nodtot
write(1,1)qq(i,1:5)
end do
close(1)
end if
!-------------------------------------------------------------
!--------  Archivos de energia    -------
!-------------------------------------------------------------
open(210,file=’energia.txt’,status=’unknown’)
open(211,file=’EneElas.txt’,status=’unknown’)
open(212,file=’EneLdG.txt’,status=’unknown’)
open(213,file=’EneSup.txt’,status=’unknown’)
!-------------------------------------------------------------
!--------  Calculo de la energia inicial   ------------------
!-------------------------------------------------------------
call EneSupIni
call EneElasIni(qq, elas,derx,dery,derz,denelasx,&
                denelasy,denelasz)
call EneLdGIni
enetot= (elas+eldg)*delta**2+esup*(pi*rad/nodsup)
write(*,*)  enetot, "   Inicio  "
write(210,10) enetot
write(211,10) elas*delta**2
write(212,10) eldg*delta**2
write(213,10) esup*(pi*rad/nodsup)
call qqmodEQqqIni
```

```
aux123=0
do j=1,norec
cont=0
deltaq  = deltaqvec(j)
beta    = betavec(j)
write(*,*)
write(*,*) "    ----------  Recocido  No.",j,"   -----------"
write(*,*)
pasos=itemc/steppor(j)
do i=1, pasos
call mcstep
If(nodmod<nodbulk+1)then
    call EneElas(nodmod)
    call EneLdG
else
    call NodBul(nodmodbul)
    call EneSup
    call EneElas(nodmodbul)
end if
enetot= (elas+eldg)*delta**2+esup*(pi*rad/nodsup)
enetotmod=(elasmod+eldgmod)*delta**2+esupmod*(pi*rad/nodsup)
deltaene=abs(enetotmod-enetot)
if(enetotmod<enetot)then
    call qqEQqqmod(nodmodbul)
    cont=cont+1
else
    call RANDOM_NUMBER(accep)
    if(accep<exp(-beta*deltaene) )then
        call qqEQqqmod(nodmodbul)
        cont=cont+1
    end if
end if
if(mod(i,nocop)==0)then
    write(*,*) enetot,exp(deltaene),i
    write(210,10) enetot
    write(211,10) elas*delta**2
    write(212,10) eldg*delta**2
    write(213,10) esup*(pi*rad/nodsup)
end if
call qqmodEQqq(nodmodbul)
end do
write(*,91) dble(cont)/dble(i-1)
call archivos(j)
call tensor
end do
call cpu_time(clock_finish)
write(*,*)""
write(*,*)""
write(*,*)"-----------------------------------------"
write(*,*)""
write(*,*)"          Corrida finalizada               "
write(*,*)""
call cronometro
write(*,*)"-----------------------------------------"
end program CLN
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
module rbf_type
integer, parameter :: i4b = selected_int_kind(9)
integer, parameter :: dp  = kind(1.d00)
integer, parameter :: lgt = kind(.true.)
end module rbf_type
```

```
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
module variable
use rbf_type
implicit none
namelist /inicio/ rad,nod,deltaqvec,iseed, itemc, ULdG, &
nocop,betavec, ConSup, ConBul,norec,steppor,&
LonCoh, LonExt, L1, iseed
integer(i4b):: norec
integer(i4b):: nodmod, nodbulk, nodsup, nod, nodtot, capas
real(dp)::  rad
real(dp)::  LonCoh, LonExt, L1,Wanc
real(dp)::  ALdG
integer(i4b), dimension(:), allocatable :: nodcap
real(dp), dimension(:,:), allocatable :: malla,qq, qqmod,&
                                         qqsup
integer(i4b):: ConSup, ConBul
integer(i4b), dimension(8) ::steppor
real(dp), dimension(8)::  deltaqvec, betavec
real(dp) ::  ULdG, delta
real(dp):: deltaq, beta
!----------- Reloj
real(dp):: clock_finish, clock_start
!----------- Energia

real(dp):: elas,elasmod,eldg, eldgmod,esup, esupmod,&
           enetot, enetotmod
!-- Espacio donde se almacena la derivada en cada nodo
real(dp), dimension(:,:), allocatable :: dery,derx,&
                                    derymod,derxmod
real(dp), dimension(:), allocatable :: derz,derzmod
real(dp), dimension(:), allocatable :: denelasz,denelasy,&
           denelasx,denelaszmod,denelasymod,denelasxmod
real(dp), dimension(:), allocatable :: denldg,denldgmod,&
                                       densup,densupmod
!----------- Variables para generar a los vecinos
integer(i4b), dimension(:,:), allocatable :: vecinosy,&
                                             vecinosx
integer(i4b) iseed
!----------- Variable de pasos
integer(i4b) itemc, nocop
real(dp), parameter :: pi    = 3.141592
!----------- Variable de pasos
logical(lgt) antigua
end module variable
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------
subroutine lattice
use rbf_type
use variable, only: nod, capas, nodbulk, nodsup, nodtot,&
                    rad,nodcap
use variable, only: qq, qqmod, qqsup, malla
use variable, only: dery,derx, derz,  derymod,derxmod,&
                    derzmod
use variable, only: denelasx, denelasy, denelasz,&
                    denelasxmod, denelasymod, denelaszmod
use variable, only: denldg, denldgmod,densup, densupmod
use variable, only: delta
implicit none
integer(i4b) :: i, j, aux1, ind
real(dp) :: scaini,aux2,aux3, ang1,ang2
```

```
real(dp),dimension(3)::nran
nodbulk=0
capas=nod/2
delta = 2.0d0*rad/dble(nod)
allocate(nodcap(capas))
!-------Calculo del numero de nodos por capas y totales
do i=1, capas
nodcap(i)=2*int(2.0d0*(rad-0.5d0*delta)*sin(acos(&
    dble(i-1)*delta/(rad-0.5*delta))) /(2.0d0*delta))+1
nodbulk=nodbulk+nodcap(i)
end do
nodsup=nodcap(1)+capas*2
nodtot=nodsup+nodbulk
!--------- Espacio
allocate(malla(nodtot,2))
allocate(qq(nodtot,5))
allocate(derx(5,nodbulk))
allocate(dery(5,nodbulk))
allocate(derz(nodbulk))
allocate(denelasx(nodbulk))
allocate(denelasy(nodbulk))
allocate(denelasz(nodbulk))
allocate(denldg(nodbulk))
allocate(densup(nodsup))
allocate(qqmod(nodtot,5))
allocate(derxmod(5,nodbulk))
allocate(derymod(5,nodbulk))
allocate(derzmod(nodbulk))
allocate(denelasxmod(nodbulk))
allocate(denelasymod(nodbulk))
allocate(denelaszmod(nodbulk))
allocate(denldgmod(nodbulk))
allocate(densupmod(nodsup))
allocate(qqsup(nodsup,5))
derx=0.0d0
dery=0.0d0
derz=0.0d0
denelasx=0.0d0
denelasy=0.0d0
denelasz=0.0d0
qq=0.0d0
malla=0.0d0
!-------Asignamos coordenadas a los nodos en el bulto
aux1=0
do j=1,capas
do i=1, nodcap(j)/2
malla(i+aux1,1)   = dble(j-1) * delta
malla(i+aux1,2)     = delta * dble( nodcap(j)/2 -(i-1))
end do
malla((nodcap(j)/2)+aux1+1,1)     = dble(j-1) * delta
malla((nodcap(j)/2)+aux1+1,2)     = 0
ind=i
do i=1, nodcap(j)/2
malla(i+ind+aux1,1)   = dble(j-1) * delta
malla(i+ind+aux1,2)   = -delta * dble( i)
end do
aux1=aux1+nodcap(j)
end do
!---Asignamos coordenadas a los nodos en la superficie
ind=1
do i=1,capas
ang1=acos(malla(ind,1)/rad)
malla(nodbulk+2*i-1,1)= rad*cos(ang1)
malla(nodbulk+2*i-1,2)= rad*sin(ang1)
malla(nodbulk+2*i  ,1)= rad*cos(ang1)
malla(nodbulk+2*i  ,2)=-rad*sin(ang1)
ind=ind+nodcap(i)
end do
do i=1,nodcap(1)/2
ang2=asin(malla(i,2)/rad)
malla(nodbulk+2*i+2*capas-1,1)= rad*cos(ang2)
malla(nodbulk+2*i+2*capas-1,2)= rad*sin(ang2)
malla(nodbulk+2*i+2*capas  ,1)= rad*cos(ang2)
malla(nodbulk+2*i+2*capas  ,2)=-rad*sin(ang2)
end do
malla(nodtot,1)=rad
malla(nodtot,2)=0.0d0
end subroutine lattice
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine vecinos
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup, nodcap, capas
use variable, only: vecinosx, vecinosy
implicit none
integer(i4b) :: i, j, ind, cont, nodini
integer(i4b) :: vecup, vecdown, vecleft, vecright
allocate(vecinosx(nodbulk,2))
allocate(vecinosy(nodbulk,2))
!--------- Vecinos en la direccion Y
do i=1, nodbulk
vecinosy(i,1)=i
vecinosy(i,2)=i
end do
ind=0
do i=1, capas
vecup   = nodbulk + 2*i -1
vecdown = ind+2
vecinosy(ind+1,1)= vecup
vecinosy(ind+1,2)= vecdown
ind=ind+nodcap(i)
end do
ind=0
do i=1,capas
ind = ind +nodcap(i)
vecup   = ind -1
vecdown = nodbulk + 2*i
vecinosy(ind,1)   = vecup
vecinosy(ind,2)   = vecdown
end do
ind=1
do j=1,capas
do i=1,nodcap(j)-2
vecup   = ind+i-1
vecdown = ind+i+1
vecinosy(ind+i,1)   = vecup
vecinosy(ind+i,2)   = vecdown
end do
ind = ind+nodcap(j)
end do
!--------- Vecinos en la direccion X
do i=1,nodbulk
vecinosx(i,1)=i
vecinosx(i,2)=i
end do
```

```
ind=0
do j=2,capas
ind = ind+nodcap(j-1)
do i=1,nodcap(j)
vecleft=(nodcap(j-1)-nodcap(j))/2+i+ind-nodcap(j-1)
vecinosx(i+ind,1)=vecleft
end do
end do
ind=0
do j=1, capas-1
nodini  = (nodcap(j)-nodcap(j+1))/2
cont=0
do i=nodini+1, nodcap(j)-nodini
cont        = cont+1
vecright    = cont+ind+nodcap(j)
vecinosx(i+ind,2) = vecright
end do
ind = ind+nodcap(j)
end do
ind=0
cont=0
do j=1, capas-1
nodini  = (nodcap(j)-nodcap(j+1))/2
do i=1,nodini
vecright    = nodbulk+2*capas+(2*i-1)+cont
vecinosx(i+ind,2) = vecright
vecinosx(nodcap(j)+ind-(i-1),2)= vecright+1
end do
cont    = cont+2*nodini
ind = ind+nodcap(j)
end do
do i=1,nodcap(capas)/2
vecright=nodtot-nodcap(capas)+2*i
vecinosx(nodbulk-nodcap(capas)+i,2)   = vecright-1
vecinosx(nodbulk-(i-1),2)             = vecright
end do
vecinosx(nodbulk-nodcap(capas)/2,2)   = nodtot
end subroutine vecinos
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine NodBul(nodmodbul)
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk,nodmod
use variable, only: vecinosx, vecinosy
implicit none
integer(i4b) :: i, nodmodbul
!- busca que vecino en el bulto debido al de la superficie
do i=1, nodbulk
if(vecinosx(i,1).eq.nodmod.or.vecinosx(i,2).eq.nodmod)then
nodmodbul=i
end if
if(vecinosy(i,1).eq.nodmod.or.vecinosy(i,2).eq.nodmod) then
nodmodbul=i
end if
end do
end subroutine NodBul
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine archini
use rbf_type
use variable, only: qq,nodtot,malla
implicit none
real(dp),  dimension(3) :: director
real(dp),  dimension(3) :: Scalar
integer(i4b):: i
!-----Formato de escritura
100 format('',A)
200 format('',A,I12,1X,A)
300 format('',A,I12)
400 format('',A,1X,A,1x,A)
500 format('',A,1X,I12,1x,I12)
!--------  archivo generados    ---------------------------
open(70,file='DirIni.vtk',status='unknown')
open(71,file='ScaIni.vtk',status='unknown')
open(11,file='ScalarIni.txt',status='unknown')
open(12,file='BiaxialIni.txt',status='unknown')
write(70,100)'# vtk DataFile Version 2.3'
write(70,100)'title: director field'
write(70,100)'ASCII'
write(70,100)'DATASET UNSTRUCTURED_GRID'
write(70,200)'POINTS',nodtot, 'float'
write(71,100)'# vtk DataFile Version 2.3'
write(71,100)'title: Scalar field'
write(71,100)'ASCII'
write(71,100)'DATASET UNSTRUCTURED_GRID'
write(71,200)'POINTS',nodtot, 'float'
do i = 1, nodtot
write(70,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')malla(i,1),&
                                        malla(i,2),0.0d0
write(71,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')malla(i,1),&
                                        malla(i,2),0.0d0
end do
write(70,300)'POINT_DATA',nodtot
write(70,400)'VECTORS','director','float'
write(71,300)'POINT_DATA',nodtot
write(71,400)'SCALARS','S','float'
write(71,100)'LOOKUP_TABLE default'
do i = 1, nodtot
call autovalores(qq(i,1:5), Scalar, director )
write(70,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')director(1:3)
write(71,'(2x, e15.6)')Scalar(3)*1.50d0
write(11,*)Scalar(3)*1.5d0!
write(12,*)Scalar(2)+(Scalar(3)/2.0d0)
end do
end subroutine archini
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine tensor
use rbf_type
use variable, only : qq,nodtot
implicit none
integer(i4b) ::  i
10 format('',e25.16,'',e25.16,'',e25.16,&
           '',e25.16,'',e25.16)
open(1,file='tensor.txt',status='old')
do i=1,nodtot
write(1,10)qq(i,1:5)
end do
end subroutine tensor
!-------------------------------------------------------------
!----------       Configuracion en el Bulto       ---------
!-------------------------------------------------------------
subroutine qbulkini
```

```
use rbf_type
use variable, only: nod, capas, nodbulk, nodcap
use variable, only: malla,qq,qqmod
use variable, only: rad, ULdG
use variable, only: ConBul
use variable, only: iseed
implicit none
integer(i4b) :: i, j, aux1, ind
real(dp) :: scaini,aux2,aux3
real(dp),dimension(3)::nran
real(dp) :: norm
real(dp)    :: ran2
!----------------    Radial    ----------------------------
If(ConBul .EQ. 0) then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i= 1,nodbulk
aux2=sqrt(malla(i,1)**2+malla(i,2)**2)
if(aux2==0.0d0)aux2=1.0d0
nran(1) = malla(i,1)/aux2
nran(2) = malla(i,2)/aux2
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
end if
!----------------   Random    ----------------------------
if (ConBul.EQ.1)then
do i=1,nodbulk
ScaIni=ran2(iseed)
nran(1)=ran2(iseed)
nran(2)=ran2(iseed)
nran(3)=ran2(iseed)
ScaIni = 0.0d0*ScaIni/1.5d0
norm = sqrt(nran(1)*nran(1)+nran(2)*&
       nran(2)+nran(3)*nran(3))
nran(1) = nran(1)/norm
nran(2) = nran(2)/norm
nran(3) = nran(3)/norm
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
end if
!----------------    Uniforme    --------------------------
If(ConBul.EQ.2) then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i=1,nodbulk
nran(1) = 0.0d0
nran(2) = 1.0d0
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
qqmod = qq
end if
!----------------    Prediccion    ------------------------
If(ConBul .EQ. 3) then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i= 1,nodbulk
aux2=sqrt(malla(i,1)**2+malla(i,2)**2)
if(aux2==0.0d0)aux2=1.0d0
nran(1) = malla(i,1)/aux2
nran(2) = malla(i,2)/aux2
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(0.5d0 + 0.5d0*tanh(((sqrt(malla(i,1)**2+&
        malla(i,2)**2)/100.d0)-0.05d0)/0.05d0))*(nran(1)*&
        nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(0.5d0 + 0.5d0*tanh(((sqrt(malla(i,1)**2+&
        malla(i,2)**2)/100.d0)-0.05d0)/0.05d0))*(nran(1)*&
        nran(2))
qq(i,3) = scaini*(0.5d0 + 0.5d0*tanh(((sqrt(malla(i,1)**2+&
        malla(i,2)**2)/100.d0)-0.05d0)/0.05d0))*(nran(1)*&
        nran(3))
qq(i,4) = scaini*(0.5d0 + 0.5d0*tanh(((sqrt(malla(i,1)**2+&
        malla(i,2)**2)/100.d0)-0.05d0)/0.05d0))*(nran(2)*&
        nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(0.5d0 + 0.5d0*tanh(((sqrt(malla(i,1)**2+&
        malla(i,2)**2)/100.d0)-0.05d0)/0.05d0))*(nran(2)*&
        nran(3))
end do
end if
end subroutine qbulkini
!-------------------------------------------------------
!-----------------   Configuracion en la Superficie    ---
!-------------------------------------------------------
subroutine qsupini
use rbf_type
use variable, only: nod, capas, nodbulk, nodsup,&
                    nodtot,nodcap
use variable, only: malla,qq,qqmod,qqsup
use variable, only:  rad,ULdG
use variable, only: Consup
implicit none
integer(i4b) :: i, j, aux1, ind
real(dp) :: scaini,aux2,aux3
real(dp),dimension(3)::nran
!----------------    Radial    ----------------------------
If(ConSup.EQ.0) then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i=nodbulk+1,nodtot
nran(1) = malla(i,1)/rad
nran(2) = malla(i,2)/rad
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
end if
!-----------------------         Planar        ------------
if(ConSup.EQ.1)then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i=nodbulk+1,nodtot
nran(1) =  malla(i,2)/rad
nran(2) = -malla(i,1)/rad
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
```

```
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
end if
!----------------------       Uniforme       -------------
if(ConSup.EQ.2) then
ScaIni = 0.25d0 + 0.75*sqrt( 1.d0 - 8.d0/(3.d0*ULdG))
do i=nodbulk+1,nodtot
nran(1) = 0.0d0
nran(2) = 1.0d0
nran(3) = 0.0d0
qq(i,1) = scaini*(nran(1)*nran(1)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,2) = scaini*(nran(1)*nran(2))
qq(i,3) = scaini*(nran(1)*nran(3))
qq(i,4) = scaini*(nran(2)*nran(2)-(1.0d0/3.0d0))
qq(i,5) = scaini*(nran(2)*nran(3))
end do
end if
do i=1, nodsup
qqsup(i,1:5)=qq(i+nodbulk,1:5)
end do
end subroutine qsupini
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine ConfPre
use rbf_type
use variable, only : qq,nodtot
implicit none
integer(i4b) ::  i,count,whatever,ios
10 format('',e25.16,'',e25.16,'',e25.16,''&
           ,e25.16,'',e25.16)
open(1,file='tensor.txt',status='old')
count=0
Do
read (1,*,iostat=ios) whatever
if (ios/=0) exit
count=count+1
End Do
close(1)
write(*,*)'numero de lineas',count/nodtot
open(1,file='tensor.txt',status='old')
do i=1, nodtot*(count/nodtot-1)
read(1,10)whatever
end do
do i=1, nodtot
read(1,10)qq(i,1:5)
end do
close(1)
end subroutine ConfPre
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine constantes
use rbf_type
use variable, only: L1, LonCoh,LonExt
use variable, only: ALdG, Wanc
implicit none
ALdG=L1/LonCoh**2
Wanc=L1/LonExt
end subroutine constantes
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
FUNCTION RAN2(IDUM)
use rbf_type
real(dp) :: ran2
PARAMETER (M=714025,IA=1366,IC=150889,RM=1.4005112E-6)
DIMENSION IR(97)
DATA IFF /0/
IF(IDUM.LT.0.OR.IFF.EQ.0)THEN
IFF=1
IDUM=MOD(IC-IDUM,M)
DO 11 J=1,97
IDUM=MOD(IA*IDUM+IC,M)
IR(J)=IDUM
11 CONTINUE
IDUM=MOD(IA*IDUM+IC,M)
IY=IDUM
ENDIF
J=1+(97*IY)/M
IF(J.GT.97.OR.J.LT.1)PAUSE
IY=IR(J)
RAN2=IY*RM
IDUM=MOD(IA*IDUM+IC,M)
IR(J)=IDUM
RETURN
END FUNCTION ran2
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine mcstep
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodmod, qq, qqmod
use variable, only: deltaq
use variable, only: iseed
implicit none
integer(i4b) ::  i, cont
real(dp) :: nodrand, tr, valor
real(dp) :: nmod, etamod
real(dp),  dimension(3) :: dirmod, scarand
real(dp),  dimension(5) :: qmod, prand
real(dp) :: ran2
logical(lgt):: flag
flag = .true.
cont=0
qqmod=qq
!----- Seleccionamos el nodo y lo perturbamos
do while(flag)
flag = .false.
nodrand= ran2(iseed)
nodmod = int(nodrand*dble(nodtot))+1
prand(1)=ran2(iseed)
prand(2)=ran2(iseed)
prand(3)=ran2(iseed)
prand(4)=ran2(iseed)
prand(5)=ran2(iseed)
qmod(1)=qq(nodmod,1)+deltaq*(prand(1)-0.5d0)
qmod(2)=qq(nodmod,2)+deltaq*(prand(2)-0.5d0)
qmod(3)=qq(nodmod,3)+deltaq*(prand(3)-0.5d0)
qmod(4)=qq(nodmod,4)+deltaq*(prand(4)-0.5d0)
qmod(5)=qq(nodmod,5)+deltaq*(prand(5)-0.5d0)
call autovalores( qmod(1: 5), scarand, dirmod )
nmod    = scarand(3)*(3.0d0/2.0d0);
```

```
etamod  = scarand(3)*(1.0d0/2.0d0)+scarand(2);
tr      = 2*(qmod(1)*qmod(1))+2*(qmod(2)*qmod(2))+2*&
        (qmod(3)*qmod(3))+2*(qmod(1)*qmod(4))+2*&
        (qmod(4)*qmod(4))+2*(qmod(5)*qmod(5))
valor   = 2.d0*( 3.d0*etamod**2 + nmod**2 )/3.d0


if(nmod>1.0d0)      flag = .true.
if(nmod< -0.5d0)    flag = .true.

if(etamod < ( (-1.0d0)*(1.0d0-nmod)/3.0d0)) flag = .true.
if(etamod > ( ( 1.0d0)*(1.0d0-nmod)/3.0d0)) flag = .true.
if ( tr > 2.d0/3.d0 ) flag = .true.
if ( abs( tr - valor ) > 1.d-5 ) then
print *,' Trace Q2 is not the correct value '
print *, tr, valor, abs( tr - valor )
stop
end if
cont=cont+1
end do
qqmod(nodmod,1) = qmod(1)
qqmod(nodmod,2) = qmod(2)
qqmod(nodmod,3) = qmod(3)
qqmod(nodmod,4) = qmod(4)
qqmod(nodmod,5) = qmod(5)
end subroutine mcstep
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine EneElasIni(qq, elas,derx,dery,derz,denelasx,&
           denelasy,denelasz)
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup, nodcap, capas
use variable, only: malla,pi
use variable, only: vecinosx, vecinosy
implicit none
integer (i4b) :: i, j,nodmod
real (dp) :: sumder,ener
real (dp) :: deltar, elas
real(dp), dimension(nodtot,5) :: qq
real(dp), dimension(5,nodbulk) :: derx, dery, derz,&
                          derxmod, derymod, derzmod
real(dp), dimension(nodbulk) :: denelasx, denelasy,&
                             denelasz
integer (i4b), dimension(3) :: vecmody,vecmodx
!----------Almacenamos el valor de la derivada en y
real(dp) :: derivada, derivadaZ
do j=1,5
do i=1, nodbulk
dery(j,i)=derivada(&
malla(vecinosy(i,1),2),qq(vecinosy(i,1),j)&
,malla(i,2),qq(i,j)&
,malla(vecinosy(i,2),2),qq(vecinosy(i,2),j) )
end do
end do
!----------Almacenamos el valor de la derivada en x
do i=1, nodcap(1)
derx(1,i)=derivada(&
-malla(vecinosx(i,2),1),qq(vecinosx(i,2),1)&
,malla(i,1),qq(i,1)&
,malla(vecinosx(i,2),1),qq(vecinosx(i,2),1) )
end do
do i=1, nodcap(1)
derx(2,i)=derivada(&
-malla(vecinosx(i,2),1),-qq(vecinosx(i,2),2)&
,malla(i,1),qq(i,2)&
,malla(vecinosx(i,2),1), qq(vecinosx(i,2),2) )
end dodo j=3,4
do i=1, nodcap(1)
derx(j,i)=derivada(&
-malla(vecinosx(i,2),1),qq(vecinosy(i,2),j)  &
,malla(i,1),qq(i,j)&
,malla(vecinosx(i,2),1),qq(vecinosy(i,2),j) )
end do
end do
do i=1, nodcap(1)
derx(5,i)=derivada(&
-malla(vecinosx(i,2),1),-qq(vecinosx(i,2),5)&
,malla(i,1),qq(i,5)&
,malla(vecinosx(i,2),1), qq(vecinosx(i,2),5) )
end do
do j=1,5
do i=1+nodcap(1), nodbulk
derx(j,i)=derivada(&
malla(vecinosx(i,1),1),qq(vecinosx(i,1),j)&
,malla(i,1),qq(i,j)&
,malla(vecinosx(i,2),1),qq(vecinosx(i,2),j) )
end do
end do
!---Almacenamos el valor de la derivada cuadrada en x
do i=1, nodbulk
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
denelasx(i)= 2.0d0*pi*deltar*(2.0d0*derx(1,i)**2 +&
2.0d0*derx(2,i)**2 + 2.0d0*derx(3,i)**2&
+ 2.0d0*derx(4,i)**2 + 2.0d0*derx(5,i)**2 +&
2.0d0*derx(1,i)*derx(4,i))
end do
!----Almacenamos el valor de la derivada cuadrada en y
do i=1, nodbulk
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
denelasy(i)= 2.0d0*pi*deltar*(2.0d0*dery(1,i)**2+2.0d0*&
           dery(2,i)**2+2.0d0*dery(3,i)**2+2.0d0*&
dery(4,i)**2+2.0d0*dery(5,i)**2+2.0d0*dery(1,i)*dery(4,i))
end do
!----------Almacenamos el valor de la derivada en z
do i=1, nodbulk
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
denelasz(i)= 2.0d0*pi*(derivadaZ(qq(i,1),qq(i,2),qq(i,3),&
           qq(i,4),qq(i,5)))/deltar
end do
elas=0.5d0*(sum(denelasx)+sum(denelasy)+sum(denelasz))
end subroutine EneElasIni
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine EneElas(nodmod)
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup, nodcap,capas
use variable, only: malla, qqmod, elasmod,pi
use variable, only: vecinosx, vecinosy
use variable, only: derxmod, derymod, derzmod
use variable, only: denelasxmod, denelasymod,denelaszmod
implicit none
integer (i4b) :: i, j, nodmod, imod
real (dp) :: sumder,ener, deltar
integer (i4b), dimension(3) :: vecmody,vecmodx
```

```
!----------Almacenamos el valor de la derivada en y
real(dp) :: derivada, derivadaZ
vecmody(1) = vecinosy(nodmod,1)
vecmody(2) = nodmod
vecmody(3) = vecinosy(nodmod,2)
do i=1, 3
if(vecmody(i)<nodbulk+1)then
imod = vecmody(i)
do j=1,5
derymod(j,imod)=derivada(&
malla(vecinosy(imod,1),2),qqmod(vecinosy(imod,1),j)&
,malla(imod,2),qqmod(imod,j)&
,malla(vecinosy(imod,2),2),qqmod(vecinosy(imod,2),j) )
end do
!---Almacenamos el valor de la derivada cuadrada en y
deltar = 0.5d0*(malla(imod,1)+malla(vecinosx(imod,2),1))
denelasymod(imod)= 2.0d0*pi*deltar*(2.0d0*derymod(1,imod)&
    **2+2.0d0*derymod(2,imod)**2+2.0d0*derymod(3,imod)**2&
    +2.0d0*derymod(4,imod)**2+2.0d0*derymod(5,imod)**2+&
    2.0d0*derymod(1,imod)*derymod(4,imod))
end if
end do
!-----Almacenamos el valor de la derivada en x
vecmodx(1) = vecinosx(nodmod,1)
vecmodx(2) = nodmod
vecmodx(3) = vecinosx(nodmod,2)
do i=1,3
imod=vecmodx(i)
if(vecmodx(i)<nodcap(1)+1) then
derxmod(1,imod)=derivada(&
-malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosx(imod,2),1)&
,malla(imod,1),qqmod(imod,1)&
,malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosx(imod,2),1) )
derxmod(2,imod)=derivada(&
-malla(vecinosx(imod,2),1),-qqmod(vecinosx(imod,2),2)&
,malla(imod,1),qqmod(imod,2)&
,malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosx(imod,2),2) )
do j=3,4
derxmod(j,imod)=derivada(&
-malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosy(imod,2),j)  &
,malla(imod,1),qqmod(imod,j)&
,malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosy(imod,2),j) )
end do
derxmod(5,imod)=derivada(&
-malla(vecinosx(imod,2),1),-qqmod(vecinosx(imod,2),5)&
,malla(imod,1),qqmod(imod,5)&
,malla(vecinosx(imod,2),1), qqmod(vecinosx(imod,2),5) )
!------Almacenamos el valor de la derivada cuadrada en x
deltar = 0.5d0*(malla(imod,1)+malla(vecinosx(imod,2),1))
denelasxmod(imod)= 2.0d0*pi*deltar*(2.0d0*derxmod(1,imod)&
    **2+2.0d0*derxmod(2,imod)**2+2.0d0*derxmod(3,imod)**2&
    +2.0d0*derxmod(4,imod)**2+2.0d0*derxmod(5,imod)**2+&
    2.0d0*derxmod(1,imod)*derxmod(4,imod))
end if
end do
do i=1,3
imod=vecmodx(i)
if(vecmodx(i)>nodcap(1) .and. vecmodx(i)<nodbulk+1 ) then
do j=1,5
derxmod(j,imod)=derivada(&
malla(vecinosx(imod,1),1),qqmod(vecinosx(imod,1),j)&
,malla(imod,1),qqmod(imod,j)&
,malla(vecinosx(imod,2),1),qqmod(vecinosx(imod,2),j) )
end do
!------Almacenamos el valor de la derivada cuadrada en x
deltar = 0.5d0*(malla(imod,1)+malla(vecinosx(imod,2),1))
    denelasxmod(imod)=2.0d0*pi*deltar*(2.0d0*derxmod&
    (1,imod)**2+2.0d0*derxmod(2,imod)**2+2.0d0*derxmod&
    (3,imod)**2+2.0d0*derxmod(4,imod)**2+2.0d0*derxmod&
    (5,imod)**2+2.0d0*derxmod(1,imod)*derxmod(4,imod))
end if
end do
i=nodmod
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
    denelaszmod(i)=2.0d0*pi*(derivadaZ(qqmod(i,1),qqmod&
    (i,2),qqmod(i,3),qqmod(i,4),qqmod(i,5)))/deltar
elasmod=0.5d0*(sum(denelasxmod)+sum(denelasymod)+&
        sum(denelaszmod))
end subroutine EneElas
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
subroutine EneLdGIni
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup, nodcap,capas
use variable, only: malla, qq, denldg,eldg,vecinosx
use variable, only: ULdG,pi
implicit none
integer (i4b) :: i, j
real(dp) :: ldg,q1,q2,q3,q4,q5
real(dp) :: tr2,tr3
real(dp) :: deltar
do i=1,nodbulk
q1  = qq(i,1)
q2  = qq(i,2)
q3  = qq(i,3)
q4  = qq(i,4)
q5  = qq(i,5)
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
denldg(i)   = 2.0d0*pi*deltar*(0.5d0*(1.0d0-(ULdG/3.0d0))&
            *tr2(q1,q2,q3,q4,q5)&
-(ULdG/3.0d0)*tr3(q1,q2,q3,q4,q5)&
+(ULdG/4.0d0)*(tr2(q1,q2,q3,q4,q5))**2)
end do
eldg = sum(denldg)
end subroutine EneLdGIni
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
!-----------------------------------------------------------
subroutine EneLdG

use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup, nodcap,capas
use variable, only: nodmod
use variable, only: malla,qqmod,eldgmod,denldgmod,vecinosx
use variable, only: ULdG,pi
implicit none
integer (i4b) :: i, j
real(dp) :: ldg,q1,q2,q3,q4,q5
real(dp) :: tr2,tr3
real(dp) :: deltar
i = nodmod
q1  = qqmod(i,1)
q2  = qqmod(i,2)
q3  = qqmod(i,3)
q4  = qqmod(i,4)
```

```
q5  = qqmod(i,5)
deltar = 0.5d0*(malla(i,1)+malla(vecinosx(i,2),1))
denldgmod(i)=2.0d0*pi*deltar*(0.5d0*(1.0d0-(ULdG/3.0d0))&
            *tr2(q1,q2,q3,q4,q5)&
            -(ULdG/3.0d0)*tr3(q1,q2,q3,q4,q5)&
            +(ULdG/4.0d0)*(tr2(q1,q2,q3,q4,q5))**2)
eldgmod = sum(denldgmod)
end subroutine EneLdG
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine EneSupIni
use rbf_type
use variable, only: nodtot, nodbulk, nodsup,nodcap,capas
use variable, only: vecinosx
use variable, only: malla, qq, densup,esup, qqsup
use variable, only: LonCoh,LonExt,pi
implicit none
integer (i4b) :: i
real(dp) :: deltar
real(dp) :: q1,q2,q3,q4,q5
real(dp) :: tr2
do i=1, nodsup
q1  = qq(nodbulk+i,1)-qqsup(i,1)
q2  = qq(nodbulk+i,2)-qqsup(i,2)
q3  = qq(nodbulk+i,3)-qqsup(i,3)
q4  = qq(nodbulk+i,4)-qqsup(i,4)
q5  = qq(nodbulk+i,5)-qqsup(i,5)
deltar = malla(nodbulk+i,1)
if(i.EQ.1 .OR. i.EQ.2)deltar = malla(nodbulk+3,1)/2.0d0
densup(i)=2.0d0*pi*deltar*(LonCoh/LonExt)*&
        tr2(q1,q2,q3,q4,q5)
end do
esup=0.5d0*sum(densup)
end subroutine EneSupIni
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine EneSup
use rbf_type
use variable, only: nodmod,nodtot, nodbulk
use variable, only: vecinosx
use variable, only: malla,qqmod,densupmod,esupmod, qqsup
use variable, only: LonCoh,LonExt,pi
implicit none
integer (i4b) :: i
real(dp) :: deltar
real(dp) :: q1,q2,q3,q4,q5
real(dp) :: tr2
i=nodmod-nodbulk
q1  = qqmod(nodbulk+i,1)-qqsup(i,1)
q2  = qqmod(nodbulk+i,2)-qqsup(i,2)
q3  = qqmod(nodbulk+i,3)-qqsup(i,3)
q4  = qqmod(nodbulk+i,4)-qqsup(i,4)
q5  = qqmod(nodbulk+i,5)-qqsup(i,5)
deltar = malla(nodbulk+i,1)
if(i.EQ.1 .OR. i.EQ.2)deltar = malla(nodbulk+3,1)/2.0d0

densupmod(i)=2.0d0*pi*deltar*(LonCoh/LonExt)*&
            tr2(q1,q2,q3,q4,q5)
esupmod=0.5d0*sum(densupmod)
end subroutine EneSup
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!----------- derivada  --------------
function derivada(x1,y1,x2,y2,x3,y3)
use rbf_type
use variable, only:
implicit none
real(dp) :: x1,y1,x2,y2,x3,y3
real(dp) :: derivada
real(dp) :: dll1,dll2,dll3
derivada=y1*dll1(x1,x2,x3)+y2*dll2(x1,x2,x3)+y3*&
        dll3(x1,x2,x3)
end function derivada
!----------------- funcion dll1--------------
function dll1(x1,x2,x3)
use rbf_type
use variable, only:
implicit none
real(dp) :: dll1
real(dp) :: x1,x2,x3
dll1=(x2 -x3)/((x1 - x2)*(x1 - x3))
end function dll1
!----------------- funcion dll2--------------
function dll2(x1,x2,x3)
use rbf_type
use variable, only:
implicit none
real(dp) :: dll2
real(dp) :: x1,x2,x3
dll2=((x2 - x1) + (x2 - x3))/((x2 - x1)*(x2 - x3))
end function dll2
!----------------- funcion dll3--------------
function dll3(x1,x2,x3)
use rbf_type
use variable, only:
implicit none
real(dp) :: dll3
real(dp) :: x1,x2,x3
dll3=(x2 - x1)/((x3 - x1)*(x3 - x2))
end function dll3
!----------- derivada  --------------
function derivadaZ(q1,q2,q3,q4,q5)
use rbf_type
use variable, only:
implicit none
real(dp) :: q1,q2,q3,q4,q5
real(dp) :: derivadaZ
derivadaZ=8.0d0*q1**2+2.0d0*q2**2+8.0d0*q3**2+8.0d0*q1*q4+&
         2.0d0*q4**2+2.0d0*q5**2
end function derivadaZ
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine autovalores(q,value,vector)
use rbf_type
implicit none
real(dp), intent(in),  dimension(5) :: q
real(dp), intent(out), dimension(3) :: value
real(dp), intent(out), dimension(3) :: vector
integer(i4b) lwork, info
real(dp), dimension(3)   :: eigenvalues
real(dp), dimension(10)  :: work
real(dp), dimension(3,3) :: a
```

```
lwork  = 10
a(1,1)=q(1);   a(1,2)=q(2);   a(1,3)= q(3)
a(2,1)=a(1,2); a(2,2)=q(4);   a(2,3)= q(5)
a(3,1)=a(1,3); a(3,2)=a(2,3); a(3,3)=-a(1,1)-a(2,2)
call DSYEV('V','U',3,a,3,eigenvalues,work,lwork,info)
value  = eigenvalues
vector = a(:,3)
end subroutine autovalores
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
function tr2(q1,q2,q3,q4,q5)
use rbf_type
implicit none
real(dp) :: q1, q2, q3, q4, q5
real(dp) :: tr2
tr2= 2.0d0*q1**2 + 2.0d0*q2**2 + 2.0d0*q3**2 &
+2.0d0*q1*q4 + 2.0d0*q4**2 + 2.0d0*q5**2
end function tr2
!----------- Traza(Q.Q.Q)  --------------
function tr3(q1,q2,q3,q4,q5)
use rbf_type
implicit none
real(dp) :: q1, q2, q3, q4, q5
real(dp) :: tr3
tr3=3.0d0*q1*q2**2-3.0d0*q1**2*q4+3.0d0*q2**2*q4-3.0d0*q3&
    **2*q4-3.0d0*q1*q4**2+6.0d0*q2*q3*q5-3.0d0*q1*q5**2
end function tr3
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine qqmodEQqqIni
use rbf_type
use variable
implicit none
qqmod=qq
derxmod=derx
derymod=dery
derzmod=derz
denelasxmod=denelasx
denelasymod=denelasy
denelaszmod=denelasz
denldgmod=denldg
densupmod=densup
elasmod=elas
eldgmod=eldg
esupmod=esup
end subroutine qqmodEQqqIni
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine qqmodEQqq(nodmodbul)
use rbf_type
use variable
implicit none
integer(i4b) ::nodmodbul
qqmod(nodmod,1)=qq(nodmod,1)
qqmod(nodmod,2)=qq(nodmod,2)
qqmod(nodmod,3)=qq(nodmod,3)
qqmod(nodmod,4)=qq(nodmod,4)
qqmod(nodmod,5)=qq(nodmod,5)
if (nodmod<nodbulk+1)then
if (vecinosx(nodmod,1)<nodbulk+1)then
derxmod(1:5,vecinosx(nodmod,1))=derx(1:5,vecinosx(nodmod,1))
denelasxmod(vecinosx(nodmod,1))=denelasx(vecinosx(nodmod,1))
end if
if (vecinosy(nodmod,1)<nodbulk+1)then
derymod(1:5,vecinosy(nodmod,1))=dery(1:5,vecinosy(nodmod,1))
denelasymod(vecinosy(nodmod,1))=denelasy(vecinosy(nodmod,1))
end if
derxmod(1:5,nodmod)=derx(1:5,nodmod)
derymod(1:5,nodmod)=dery(1:5,nodmod)
derzmod(nodmod)=derz(nodmod)
denelasxmod(nodmod)=denelasx(nodmod)
denelasymod(nodmod)=denelasy(nodmod)
denelaszmod(nodmod)=denelasz(nodmod)
if (vecinosx(nodmod,2)<nodbulk+1)then
derxmod(1:5,vecinosx(nodmod,2))=derx(1:5,vecinosx(nodmod,2))
denelasxmod(vecinosx(nodmod,2))=denelasx(vecinosx(nodmod,2))
end if
if (vecinosy(nodmod,2)<nodbulk+1)then
derymod(1:5,vecinosy(nodmod,2))=dery(1:5,vecinosy(nodmod,2))
denelasymod(vecinosy(nodmod,2))=denelasy(vecinosy(nodmod,2))
end if
elasmod=elas
!------------energia de LdG
denldgmod(nodmod)=denldg(nodmod)
elasmod=elas
eldgmod=eldg
else
esupmod=esup
densupmod(nodmod-nodbulk)=densup(nodmod-nodbulk)
if (vecinosx(nodmodbul,1)<nodbulk+1)then
derxmod(1:5,vecinosx(nodmodbul,1))=&
                              derx(1:5,vecinosx(nodmodbul,1))
denelasxmod(vecinosx(nodmodbul,1))=&
                              denelasx(vecinosx(nodmodbul,1))
end if
if (vecinosy(nodmodbul,1)<nodbulk+1)then
derymod(1:5,vecinosy(nodmodbul,1))=&
                              dery(1:5,vecinosy(nodmodbul,1))
denelasymod(vecinosy(nodmodbul,1))=&
                              denelasy(vecinosy(nodmodbul,1))
end if
derxmod(1:5,nodmodbul)=derx(1:5,nodmodbul)
derymod(1:5,nodmodbul)=dery(1:5,nodmodbul)
derzmod(nodmodbul)=derz(nodmodbul)
denelasxmod(nodmodbul)=denelasx(nodmodbul)
denelasymod(nodmodbul)=denelasy(nodmodbul)
denelaszmod(nodmodbul)=denelasz(nodmodbul)
if (vecinosx(nodmodbul,2)<nodbulk+1)then
derxmod(1:5,vecinosx(nodmodbul,2))=&
                              derx(1:5,vecinosx(nodmodbul,2))
denelasxmod(vecinosx(nodmodbul,2))=&
                              denelasx(vecinosx(nodmodbul,2))
end if
if (vecinosy(nodmodbul,2)<nodbulk+1)then
derymod(1:5,vecinosy(nodmodbul,2))=&
                              dery(1:5,vecinosy(nodmodbul,2))
denelasymod(vecinosy(nodmodbul,2))=&
                              denelasy(vecinosy(nodmodbul,2))
end if
elasmod=elas
end if
end subroutine qqmodEQqq
!-------------------------------------------------------------
```

```
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine qqEQqqmod(nodmodbul)
use rbf_type
use variable
implicit none
integer(i4b) ::nodmodbul
qq(nodmod,1)=qqmod(nodmod,1)
qq(nodmod,2)=qqmod(nodmod,2)
qq(nodmod,3)=qqmod(nodmod,3)
qq(nodmod,4)=qqmod(nodmod,4)
qq(nodmod,5)=qqmod(nodmod,5)
if (nodmod<nodbulk+1) then
if (vecinosx(nodmod,1)<nodbulk+1)then
derx(1:5,vecinosx(nodmod,1))=derxmod(1:5,vecinosx(nodmod,1))
denelasx(vecinosx(nodmod,1))=denelasxmod(vecinosx(nodmod,1))
end if
if (vecinosy(nodmod,1)<nodbulk+1)then
dery(1:5,vecinosy(nodmod,1))=derymod(1:5,vecinosy(nodmod,1))
denelasy(vecinosy(nodmod,1))=denelasymod(vecinosy(nodmod,1))
end if
derx(1:5,nodmod)=derxmod(1:5,nodmod)
dery(1:5,nodmod)=derymod(1:5,nodmod)
derz(nodmod)=derzmod(nodmod)
denelasx(nodmod)=denelasxmod(nodmod)
denelasy(nodmod)=denelasymod(nodmod)
denelasz(nodmod)=denelaszmod(nodmod)
if (vecinosx(nodmod,2)<nodbulk+1)then
derx(1:5,vecinosx(nodmod,2))=derxmod(1:5,vecinosx(nodmod,2))
denelasx(vecinosx(nodmod,2))=denelasxmod(vecinosx(nodmod,2))
end if
if (vecinosy(nodmod,2)<nodbulk+1)then
dery(1:5,vecinosy(nodmod,2))=derymod(1:5,vecinosy(nodmod,2))
denelasy(vecinosy(nodmod,2))=denelasymod(vecinosy(nodmod,2))
end if
elas=elasmod
!---- energia de LdG
denldg(nodmod)=denldgmod(nodmod)
eldg=eldgmod
else
esup=esupmod
densup(nodmod-nodbulk)=densupmod(nodmod-nodbulk)
if (vecinosx(nodmodbul,1)<nodbulk+1)then
derx(1:5,vecinosx(nodmodbul,1))=&
                        derxmod(1:5,vecinosx(nodmodbul,1))
denelasx(vecinosx(nodmodbul,1))=&
                        denelasxmod(vecinosx(nodmodbul,1))
end if
if (vecinosy(nodmodbul,1)<nodbulk+1)then
dery(1:5,vecinosy(nodmodbul,1))=&
                        derymod(1:5,vecinosy(nodmodbul,1))
denelasy(vecinosy(nodmodbul,1))=&
                        denelasymod(vecinosy(nodmodbul,1))
end if
derx(1:5,nodmodbul)=derxmod(1:5,nodmodbul)
dery(1:5,nodmodbul)=derymod(1:5,nodmodbul)
derz(nodmodbul)=derzmod(nodmodbul)
denelasx(nodmodbul)=denelasxmod(nodmodbul)
denelasy(nodmodbul)=denelasymod(nodmodbul)
denelasz(nodmodbul)=denelaszmod(nodmodbul)
if (vecinosx(nodmodbul,2)<nodbulk+1)then
derx(1:5,vecinosx(nodmodbul,2))=&
                        derxmod(1:5,vecinosx(nodmodbul,2))
denelasx(vecinosx(nodmodbul,2))=&
                        denelasxmod(vecinosx(nodmodbul,2))
end if
if (vecinosy(nodmodbul,2)<nodbulk+1)then
dery(1:5,vecinosy(nodmodbul,2))=&
                        derymod(1:5,vecinosy(nodmodbul,2))
denelasy(vecinosy(nodmodbul,2))=&
                        denelasymod(vecinosy(nodmodbul,2))
end if
elas=elasmod
end if
end subroutine qqEQqqmod
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
!-------------------------------------------------------------
subroutine archivos(j)
use rbf_type
use variable, only: qq,nodtot,malla
implicit none
real(dp),  dimension(3) :: director
real(dp),  dimension(3) :: Scalar
integer(i4b):: i
integer(i4b),intent(in) :: j
character(len=14):: archdir
character(len=14):: archsca
character(len=14):: archbia
!-----Formato de escritura
100 format('',A)
200 format('',A,I12,1X,A)
300 format('',A,I12)
400 format('',A,1X,A,1x,A)
500 format('',A,1X,I12,1x,I12)
!----------Nombre del archivo
archdir(1:6 )='DirFin'
write(archdir(7:10),'(i3.3)')j
archdir(11:14)='.vtk'
archsca(1:6 )='ScaFin'
write(archsca(7:10),'(i3.3)')j
archsca(11:14)='.vtk'
archbia(1:6 )='BiaFin'
write(archbia(7:10),'(i3.3)')j
archbia(11:14)='.vtk'
!------ Abrimos el archivo en el que vamos a escribir
open(770,file=archdir,status='unknown')
open(771,file=archsca,status='unknown')
open(772,file=archbia,status='unknown')
open(1,file='Scalar.txt',status='unknown')
open(2,file='Biaxial.txt',status='unknown')
write(770,100)'# vtk DataFile Version 2.3'
write(770,100)'title: director field'
write(770,100)'ASCII'
write(770,100)'DATASET UNSTRUCTURED_GRID'
write(770,200)'POINTS',2*nodtot, 'float'
write(771,100)'# vtk DataFile Version 2.3'
write(771,100)'title: Scalar field'
write(771,100)'ASCII'
write(771,100)'DATASET UNSTRUCTURED_GRID'
write(771,200)'POINTS',2*nodtot, 'float'
write(772,100)'# vtk DataFile Version 2.3'
write(772,100)'title: Biaxial field'
write(772,100)'ASCII'
write(772,100)'DATASET UNSTRUCTURED_GRID'
write(772,200)'POINTS',2*nodtot, 'float'
```

```
do i = 1, nodtot
write(770,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            malla(i,1),malla(i,2),0.0d0
write(770,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            -malla(i,1),malla(i,2),0.0d0
write(771,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            malla(i,1),malla(i,2),-0.5d0
write(771,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            -malla(i,1),malla(i,2),-0.5d0
write(772,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            malla(i,1),malla(i,2),-0.5d0
write(772,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            -malla(i,1),malla(i,2),-0.5d0
end do
write(770,300)'POINT_DATA',2*nodtot
write(770,400)'VECTORS','director','float'
write(771,300)'POINT_DATA',2*nodtot
write(771,400)'SCALARS','S','float'
write(771,100)'LOOKUP_TABLE default'
write(772,300)'POINT_DATA',2*nodtot
write(772,400)'SCALARS','S','float'
write(772,100)'LOOKUP_TABLE default'
do i = 1, nodtot
call autovalores(qq(i,1:5), Scalar, director )
write(770,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            director(1:3)
write(770,'(2x, e15.6, 2x, e15.6, 2x, e15.6)')&
            -director(1),director(2),director(3)
write(771,'(2x, e15.6)')Scalar(3)*1.5d0
write(771,'(2x, e15.6)')Scalar(3)*1.5d0
write(772,'(2x, e15.6)')(Scalar(2)-Scalar(1))*0.5d0
write(772,'(2x, e15.6)')(Scalar(2)-Scalar(1))*0.5d0
write(1,*)Scalar(3)*1.5d0
write(2,*)Scalar(2)+(Scalar(3)/2.0d0)
end do
end subroutine archivos
!------------------------------------------------------------
!-----------      Cronometro      -------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine cronometro
use rbf_type
use variable, only: clock_finish, clock_start
implicit none
1 format ('     Tiempo de computo  :',f6.2,'  minutos')
2 format ('     Tiempo de computo  :',f6.2,'  horas')
if((clock_finish-clock_start)/60 < 60.d0)then
write (*,1)(clock_finish-clock_start)/60.d0
else
write (*,2)(clock_finish-clock_start)/3600.d0
endif
write (*,*)
write (*,*)
end subroutine cronometro
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
!------------------------------------------------------------
subroutine Inf
use rbf_type
implicit none
write(*,*)'   '
write(*,*)'   '
write(*,*)'   '
write(*,*)'        ------------------------------------'
write(*,*)'        ------------------------------------'
write(*,*)'                Programa desarrollado por     '
write(*,*)'                                             '
write(*,*)'                          UAM-I              '
write(*,*)'   '
write(*,*)'        ------------------------------------'
write(*,*)'        ------------------------------------'
write(*,*)'   '
write(*,*)'   '
write(*,*)'   '
end subroutine Inf
!------------------------------------------------------------
!------ Datos tipicos para iniciar la simulacion  ---------
!------------------------------------------------------------
!  INPUT de NPs inmersas en cristal liquido nematico
!
&inicio
!
nod     = 60
rad     = 20.0d0
!-------------------------------
!------ Magnitud de perturbacion
!-------------------------------
LonCoh   =  10.00d-9
LonExt   =  10.00d-9
L1       =  5.1619d-12
!-------------------------------
!------ Magnitud de perturbacion
!-------------------------------
norec      = 2
deltaqvec  = 1.0d-3,1.0d-3
!
!
betavec    = 4.0d4,4.0d4
!
!
!
ULdG    =  3.0d0
!
!
ConSup = 0          ! 0:Radial   1:Planar    2:Uniforme
ConBul = 0          ! 0:Radial   1:Random    2:Uniforme
!
!
steppor = 1,1
itemc   = 5000000
nocop   = 100000
!
iseed     = 31415
/
```

Bibliografía

[1] C. Bailey, E. C. Gartland, and A. Jákli. Structure and stability of bent core liquid crystal fibers. *Physical Review E*, 75:1–9, 2007.

[2] R. Pérez-Ortiz, O. Guzmán, and J. A. Reyes. Boundary-layer method for the analytical calculation of stable textures of bent-core liquid crystal fibers. *Physical Review E*, 84:1–8, 2011.

[3] A. L. Rodarte, B. H. Cao, H. Panesar, R. J. Pandolfi, M. Quint, L. Edwards, S. Ghosh, J. E. Hein, and L. S. Hirst. Self-assembled nanoparticle micro-shells templated by liquid crystal sorting. *Soft Matter*, 11(9):1701–1707, 2015.

[4] G. M. Whitesides and B. Grzybowski. Self-Assembly at All Scales. *Science*, 295(March):2418–2422, 2002.

[5] L. S. Hirst. *Fundamentals of Soft Matter Science*. CRC Press, 1st edition, 2012.

[6] R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 1st edition, 2002.

[7] F. Reinitzer. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liquid Crystals*, 5(1):7–18, 1989.

[8] A. L. Rodarte, C. G. L. Ferri, C. Gray, L. S. Hirst, and S. Ghosh. Directed assembly and in situ manipulation of semiconductor quantum dots in liquid crystal matrices. *Proc. SPIE*, 8279:82790H–1, 2012.

[9] J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, N. L. Abbott, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo. Liquid-crystal-mediated self-assembly at nanodroplet interfaces. *Nature*, 485(7396):86–89, may 2012.

[10] J. van der Gucht. Grand Challenges in Soft Matter Physics. *Frontiers in Physics*, 6:87, 2018.

[11] A. L. Rodarte, R. J. Pandolfi, S. Ghosh, and L. S. Hirst. Quantum dot/liquid crystal composite materials: self-assembly driven by liquid crystal phase transition templating. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(35):5527–5532, 2013.

[12] A. Jákli, D. Krüerke, and G. G. Nair. Liquid crystal fibers of bent-core molecules. *Physical review. E*, 67:051702, 2003.

[13] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1st. edition, 1992.

[14] T. Larsen, A. Bjarklev, D. Hermann, and J. Broeng. Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibres. *Optics Express*, 11(20):2589–2596, oct 2003.

[15] J. J. Amaral, J. Wan, A. L. Rodarte, C. Ferri, M. T. Quint, R. J. Pandolfi, M. Scheibner, L. S. Hirst, and S. Ghosh. Magnetic field induced quantum dot brightening in liquid crystal synergized magnetic and semiconducting nanoparticle composite assemblies. *Soft Matter*, 11(2):255–260, 2015.

[16] H. K. Bisoyi and S. Kumar. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. *Chemical Society reviews*, 40(1):306–319, 2011.

[17] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.

[18] S. I. Hernández, J. A. Moreno-Razo, A. Ramírez-Hernández, E. Díaz-Herrera, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo. Liquid crystal nanodroplets, and the balance between bulk and interfacial interactions. *Soft Matter*, i:1443–1450, 2012.

[19] C. Tschierske. Amphotropic liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5):355–370, 2002.

[20] T. Hegmann, H. Qi, and V. M. Marx. Nanoparticles in liquid crystals: Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17(3):483–508, 2007.

[21] Anonymous. Minutes of the Meeting of the New England Section held at Hartford, Connecticut, October 24, 1942. *Physcal Review*, 62:558–559, 1942.

[22] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *The New York Academy of Sciences*, 51:627–659, 1949.

[23] D. Pauluth and K. Tarumi. Advanced liquid crystals for television. *Journal of Materials Chemistry*, 14(8):1219, 2004.

[24] H. Fujikake, H. Sato, and T. Murashige. Polymer-stabilized ferroelectric liquid crystal for flexible displays. *Displays*, 25(1):3–8, 2004.

[25] G. T. Stewart. Liquid crystals in biology I. Historical, biological and medical aspects. *Liquid Crystals*, 30(5):541–557, 2003.

[26] S. J. Woltman, G. D. Jay, and G. P. Crawford. Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications. *Nature Materials*, 6:929, nov 2007.

[27] A. M. Lowe and N. L. Abbott. Liquid Crystalline Materials for Biological Applications. *Chemistry of Materials*, 24:746–758, dec 2012.

[28] B. Jerome. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 54:391–451, 1991.

[29] P. Bauman and D. Phillips. Stability of B7 Fibers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 510(1):1135–1145, 2009.

[30] D. F. Rutland and G. J. Jameson. Theoretical prediction of the sizes of drops formed in the breakup of capillary jets. *Chemical Engineering Science*, 25(11):1689–1698, 1970.

[31] J. A. F. Plateau. *Experimental and Theoretical Statics of Liquids Subject Only to Molecular Forces*. Gauthier-Villars, 1873.

[32] Lord Rayleigh. On The Instability Of Jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-10(1):4–13, 1878.

[33] M. P. Mahajan. Liquid crystal bridges. *Liquid Crystals*, 26(3):443–448, 1999.

[34] D. Chen, D. K. Yoon, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, E. Korblova, D. M. Walba, N. Gimeno, M. B. Ros, R. Deb, N. V. S. Rao, and N. A. Clark. Spiral layer undulation defects in B7 liquid crystals. *Soft Matter*, 9:11303–11308, 2013.

[35] J. Mirzaei, M. Reznikov, and T. Hegmann. Quantum dots as liquid crystal dopants. *Journal of Materials Chemistry*, 22(42):22350–22365, 2012.

[36] V. M. Marx, H. Girgis, P. A. Heiney, and T. Hegmann. Bent-core liquid crystal (LC) decorated gold nanoclusters: synthesis, self-assembly, and effects in mixtures with bent-core LC hosts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(25):2983–2994, 2008.

[37] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.

[38] S. Grollau, E. B. Kim, O. Guzman, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo. Monte Carlo simulations and dynamic field theory for suspended particles in liquid crystalline systems. *The Journal of Chemical Physics*, 119(4):2444, 2003.

[39] S. Mkaddem and E. C. Gartland. Fine structure of defects in radial nematic droplets. *Physical review. E*, 62:6694–6705, nov 2000.

[40] N. Schopohl and T. J. Sluckin. Defect core structure in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 59(22):2582–2584, nov 1987.

[41] C. Bailey, M. Murphy, A. Eremin, W. Weissflog, and A. Jákli. Bundles of fluid fibers formed by bent-core molecules. *Physical Review E*, 81:1–6, 2010.

[42] H. Mori, E. C. Gartland, J. R. Kelly, and P. J. Bos. Multidimensional Director Modeling Using the Q Tensor Representation in a Liquid Crystal Cell and Its Application to the π Cell with Patterned Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(1):135–146, 1999.

[43] D. W. Berreman and S. Meiboom. Tensor representation of Oseen-Frank strain energy in uniaxial cholesterics. *Physical Review A*, 30(4):1955–1959, 1984.

[44] S. Kralj, R. Rosso, and E. Virga. Periodic saddle-splay Freedericksz transition in nematic liquid crystals. *The European physical journal. E, Soft matter*, 17:37–44, 2005.

[45] E.G. Virga. *Variational Theories for Liquid Crystals*. Chapman and Hall, 1st edition, 1995.

[46] C. Chiccoli, I. Feruli, O. Lavrentovich, P. Pasini, S. Shiyanovskii, and C. Zannoni. Topological defects in schlieren textures of biaxial and uniaxial nematics. *Physical Review E*, 66(3):1–4, sep 2002.

[47] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media*. Butterworth-Heinemann, 2nd. edition, 1984.

[48] N. Atzin, O. Guzmán, O. Gutiérrez, L. S. Hirst, and S. Ghosh. Free-energy model for nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting. *Physical Review E*, 97(6):062704, jun 2018.

[49] T. Rasing and M. Igor. *Surfaces and Interfaces of liquid crystals*. Springer-Verlag, 2004.

[50] M. Doi and S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1948.

[51] G. Tóth, C. Denniston, and J. M. Yeomans. Modeling nematohydrodynamics in liquid crystal devices. *Computer Physics Communications*, 147:7–12, 2002.

[52] M. Faetti and S. Faetti. Splay-bend surface elastic constant of nematic liquid crystals: A solution of the Somoza-Tarazona paradox. *Physical Review E*, 57(6):6741–6756, 1998.

[53] A. Rapini and M. Papoular. Distorsion D'une lamelle nematique sous champ magnetique conditions d'ancrage aux parois. *Journal de Physique Colloques*, 30:C4–54–C4–56, 1969.

[54] M. Papoular and A. Rapini. Surface waves in nematics liquid crystals. *Solid State Communications*, 7(1):1639–1641, 1969.

[55] Yang Deng-Ke and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.

[56] A. Leadbetter, R. Richardson, and C. Colling. The structure of a number of nematogens. *Journal de Physique*, 36:37–43, 1975.

[57] R. Dabrowski, P. Kula, and J. Herman. *High Birefringence Liquid Crystals*, volume 3. 2013.

[58] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087, 1953.

[59] T. Gruhn and S. Hess. Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section A*, 51(1-2):1–9, 1996.

[60] R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev. Monte Carlo simulation of topological defects in the nematic liquid crystal matrix around a spherical colloid particle. *Physical Review E*, 56(5):5561–5565, 1997.

[61] J. C. Armas-pérez, A. Londono-hurtado, O. Guzmán, J. P. Hernández-ortiz, and J. J. de Pablo. Theoretically informed Monte Carlo simulation of liquid crystals by sampling of alignment-tensor fields. *Journal of Chemical Physics*, 143:044107, 2015.

[62] R. K. Pathria and P. D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier, 3rd edition, 2011.

[63] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220(4598):671–680, 1983.

[64] B. Jayaram. On the acceptance ratio in Monte Carlo computer simulations. *Journal of Mathematical Chemistry*, 20(2):395–397, 1996.

[65] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc., 2nd. edition, 2001.

[66] J. Fontana, C. Bailey, W. Weissflog, I. Jánossy, and A. Jákli. Optical waveguiding in bent-core liquid-crystal filaments. *Physical Review E*, 80:6–9, 2009.

[67] Inc. Wolfram Research. *Mathematica*. Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, versión 10 edition, 2014.

[68] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2):635–636, 1969.

[69] C. Chiccoli, P. Pasini, A. Sarlah, C. Zannoni, and S. Zumer. Structures and transitions in thin hybrid nematic films : A Monte Carlo study. *Physical Review E*, 67:050703, 2003.

[70] R.G. Horn. Refractive indices and order parameters of two liquid crystals. *Journal de Physique*, 39(1):105–109, 1978.

[71] R. W. Hamming. *Numerical Methods for Scientists and Engineers*. Dover Publications, Inc., New York, NY, USA, 1986.

[72] G. Arfken, H. Weber, and F. E. Harris. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, 7th edition, 2012.

[73] P. T. Mather, D. S. Pearson, and R. G. Larson. Flow patterns and disclination-density measurements in sheared nematic liquid crystrals I: Flow-aligning 5CB. *Liquid Crystals*, 20(5):527–538, 1996.

[74] G. P. Sinha and F. M. Aliev. Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media. *Physical Review E*, 58(2):2001–2010, 1998.

[75] O. Prishchepa, A. Shabanov, and V. Zyryanov. Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions. *Physical Review E*, 72(3):1–11, sep 2005.

[76] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, and E. Sanz. Seeding approach to crystal nucleation. *Journal of Chemical Physics*, 144(3):034501:1–10, 2016.

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00046
Matrícula: 2112800078

TRANSICIONES ESTRUCTURALES EN SISTEMAS AUTOENSAMBLADOS CONFORMADOS POR CRISTALES LÍQUIDOS.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 12 del mes de diciembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL
DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
DR. JORGE GARZA OLGUIN
DR. JUAN ADRIAN REYES CERVANTES
DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

DE: NOE DE JESUS ATZIN CAÑAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



NOE DE JESUS ATZIN CAÑAS
ALUMNO

REVISÓ

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
SECRETARIO GENERAL

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL

VOCAL

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

VOCAL

DR. JORGE GARZA OLGUIN

VOCAL

DR. JUAN ADRIAN REYES CERVANTES

SECRETARIO

DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ