



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

Posgrado en Ciencias (Física)

Física de líquidos

SIMULACIONES MOLECULARES
DE COLOIDES NEMÁTICOS

Tesis que presenta

Fis. Aurora Denisse González Martínez

Para obtener el grado de

Maestra en ciencias Física

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Orlando Guzmán López

Secretario: Dr. José Antonio Moreno Razo

Vocal: Dr. Iván Santamaría Holek

México, Julio 2017

A mi madre y hermana, al recuerdo de mi Boo.

A ti Manuel M.

Agradecimientos

Agradesco infinitamente la paciencia y la dedicación de JAMR, por haberme guiado, por dejarme hallar mis debilidades y reforzar mis habilidades, por todo el tiempo invertido en mi, por haber simplemente estado.

Agradezco al CONACyT por haberme otorgado la beca que me permitió sustentarme a lo largo de mis estudios de posgrado. Agradesco a la Universidad Autónoma Metropolitana, en la cual encontré mi camino, a los profesores del Departamento de Física en especial al Dr. José Luis del Río Correa, a la Dra. Lidia Georgina Jiménez Lara a quien siempre admiraré, al Dr. Orlando Guzmán por ser un ejemplo a seguir, al Dr. Enrique Díaz Herrera por todo lo que me ha enseñado y a todos los profesores que me dedicaron su tiempo a lo largo de mi formación.

Finalmente agradezco la presencia de mis compañeros y amigos: Patricia, Brenda, Gisel, Jenifer, Hugo, Fernando, José Luis, Adriana A. Sobre todo a ti mi amiga incondicional Natalia Castillo por caminar siempre conmigo.

Índice general

Lista de símbolos	xv
Introducción	1
Cristales Líquidos	6
Cristales líquidos discóticos	10
Mesofase isotrópica	12
Mesofase nemática	13
Mesofase columnar	14
Coloides nemáticos	17
Defectos coloidales	18
Disclinaciones	23
Metodología: dinámica molecular	29
Dinámica molecular	29
Condiciones periódicas de frontera	34
Unidades reducidas	37
Algoritmo de integración numérica	38
Verlet	39
Velocity verlet	40
Dinámica orientacional	42
Ensamblés	45

Observables	46
Termostato	47
Termostato de Nosé-Hoover	49
Potencial de fuerza media	53
Parámetro de orden nemático	55
Modelos Moleculares	61
Potencial Gay-Berne	62
Potencial Antypov-Cleaver	67
Interacción coloide-coloide	69
Resultados	70
Sistema I: un coloide nemático	73
Sistema II: dos coloides nemáticos	79
Sistema III: coloide nemático en flujo	88
Conclusiones	93
Apéndice	96
A. Tablas	96
B. Cálculo de las fuerzas y las guerzas.	97

Índice de tablas

2.	Parámetros que utilizamos en las simulaciones moleculares.	72
3.	Comparación de unidades entre un sistema de Lennard-Jones y un siste de Gay-Berne. Las unidades utilizadas en las simulaciones moleculares son las descritas para un sistema de Gay-Berne.	96
4.	Unidades reducidas.	96

Índice de figuras

1.	Se muestran de lado izquierdo y de arriba a abajo el grupo de camaleones seguido por el grupo de agamidas (el grupo hermano de los camaleones) y geckos. De lado derecho se muestra una disposición de las células de iridóforo contenidas en las pieles, los patrones en la disposición de las células cambia generando cambios de color en las pieles de estas especies [1]. Barra de escala 500 nm	3
2.	(a) Representación esquemática de una molécula de MBBA, donde se observa su composición y la representación de su forma [2]. (b) Fases de una muestra de MBBA. De izquierda a derecha, fase líquida, cristal líquido y solido. Puede observarse que la substancia es clara en el líquido y opaca-densa en la fase de CL [3]	7
3.	Mesógenos: (a) 5CB o 4-n-heptyl-N-(4-n-pentyloxy)benzylidene y (b) Ftalocianina	9
4.	Vector de orientación \hat{e} para partículas de cristal líquido (a) prolatos y (b) oblatos	11
5.	Esquema de mesogenos oblatos, el vector sobre las partículas representa el vector de orientación \hat{e} , los cristales líquidos tienden a orientarse con el vector director representado por \hat{n}	12
6.	Fase isotrópica de un fluido de Gay-Berne	12
7.	Fase nemática de un fluido de mesogenos oblatos de Gay-Berne	13

8.	Fases esmécticas A y C de un fluido de mesogenos prolato de Gay-Berne . . .	14
9.	Representación química de ejemplos de mesogenos discóticos [4]	15
10.	Fase columnar de un fluido de mesogenos oblatos de Gay-Berne	15
11.	Representación esquemática de la mesofase columnar a) hexagonal, b) rectangular, c) oblicua, d) plástica, e) helicoidal, f) lamelar. La fase plástica se caracteriza por poseer orden cristalino dentro de una red hexagonal tridimensional, mientras que la disposición espacial de los discos en la fase hexagonal no es paralela, sino que están desplazados alrededor de la columnar. [5] . . .	16
12.	Coloide recubierto con moléculas (a) elipsoidales y (b) discóticas de cristal líquidos nemático, donde los anclajes son paralelo (izquierda) y homeotrópico (derecha)	17
13.	Partícula coloidal y defectos topológicos. (a y d) Micrografías ópticas de microesferas de sílice con anclaje perpendicular incrustado en la partícula coloidal. La mancha negra en (a) es un defecto puntual inducido por la esfera mientras que las dos manchas negras en el lado izquierdo y derecho de la partícula en (d) representan un anillo de Saturno. (e) La distorsión elástica alrededor de las partículas tiene mejor visibilidad bajo polarizadores cruzados. (c y f) son representaciones esquemáticas del campo director derivadas de una esfera con anclaje homeotrópico. La configuración en (c) rompe la simetría y da lugar a un dipolo topológico mientras que el campo director en (f) no rompe la simetría y da lugar a un cuadrupolo topológico [6].	20
14.	Par de partículas coloidales inmersas en CLs elipsoidales. Los coloides son ensamblados por medio de sus defectos dipolares y cuadrupolares. (a-c) Dos dipolos elásticos atraen espontáneamente y forman una cadena de dipolos topológicos. (d-f) Dos dipolos elásticos antiparalelos se atraen si se colocan lateralmente [6].	21
15.	Partículas coloidales más pequeñas atrapadas en el defecto topológico alrededor de un par de coloides más grande [7].	22

16.	Dímeros coloidales enlazados en dentro de un fluido de CL nemáticos. (a) entrelazamiento formando una figura de ocho; (b) entrelazamiento formando una figura omega; (c) entrelazamiento de defectos por medio de un punto, también llamado entrelazamiento teta [8].	22
17.	Partículas coloidales inmersas en cristales líquidos quirales en fase nemática. Aparecen defectos topológicos formando bucles cerrados los cuales se anudados alrededor de las partículas coloidales [8].	23
18.	Ejemplos de dislocaciones en la mesofase nemática de los cristales líquidos, los circuitos $c(r)$ (círculo en rojo) rodean al defecto o a la disclinación, el vector director local \hat{n}_r (vectores rojos) gira un ángulo Ψ a lo largo de una vuelta completa de $c(r)$, m es el rango de la disclinación.	24
19.	Tres tipos básicos de deformación de cristal líquido: a)splay, b)twist y c)bend [9]	25
20.	Representación gráfica del algoritmo de condiciones periódicas de frontera para dinámica molecular, cada partícula dentro de la celda central (celda primaria) interacciona no solo con las partículas de esa caja, sino que interacciona con las partículas en las caja contiguas, las flechas sobre las partículas representan la velocidad de las moléculas, donde podemos observar que cuando una molécula cruza la región de la caja central, existe otra (su replica) que entra a la celda, manteniendo el número de moléculas constantes. Las replicas de la celda central se hace en todas direcciones de la celda primaria, aun cuando en el esquema presentado se ha simplificado en un plano.	35
21.	Representación esquemática del radio de corte y radio de lista en una simulación. La partícula central obscura solo interactúa con aquellas partículas localizadas dentro del radio de corte r_{cut} y la lista de vecinos abarca todas las partículas dentro de la esfera de radio r_{list}	36
22.	Matriz de fuerzas para un sistema de 8 moléculas	39
23.	Mesofases de los cristales líquidos.	55

24.	Parámetro escalar de orden contra temperatura, donde T_c es la temperatura de aclaramiento	56
25.	(a) \hat{n} es el vector director y cada partícula tiene asociado un vector orientacional \hat{e} , (b) muestra el vector orientacional sobre cada partícula, β es el ángulo que define el parámetro de orden	59
26.	Nemático biaxial, las proyecciones de las partículas en el plano perpendicular al director \hat{n} definen una dirección preferente \hat{n} , el orden en el plano de proyección es isótropo	60
27.	Configuraciones lado-lado (side-side) y punta-punta (end-end) de dos partículas i, j discóticas de cristal líquido, los nombres de las configuraciones denotan las interacciones de los ejes moleculares \hat{e}_i, \hat{e}_j	65
28.	Potenciales de interacciones tipo Gay Berne para dos mesogenos elipsoidales $\kappa = 3.0$ y $\kappa' = 1.0$, en la gráfica se presentan las configuraciones lado-lado, punta-punta y lado-punta o cruzada. Los valores de μ y ν para el potencial esférico de GB son $\mu = 1$ y $\nu = 1$, en la figura está representado por línea continua y para el potencial de elipsoides suaves son $\mu = 1$ y $\nu = 1$, representado por línea continua. La interacción cruzada tiene igual energía potencial para ambos ejemplos.	66
29.	Representación gráfica del efecto en la variación del parámetro κ' para el potencial de Gay Berne de mesogenos oblatos $\kappa = 0.345$ con $\mu = 1$ y $\nu = 2$. En la figura se muestran las energías potenciales para las configuraciones punta-punta(ee), lado-lado(ss) y las dos posibles configuraciones cruzadas T (te) y T'(te').	66
30.	Efecto de la variación del parámetro κ'' en las interacciones moleculares. . .	68
31.	La línea roja es el potencial de interacción entre dos partículas coloidales con $R = 3.5$ y $m = 36$	69

32.	Esquematzación de los vectores de orientaci3n \hat{e}_i sobre la superficie coloidal, los vectores se orientan sobre todo el coloide pero por simplicidad aqu3 se muestran solo algunos, para los anclajes (a) paralelo y (b) homeotr3pico. . .	70
33.	Potencial de interacci3n entre el coloide-CL para la configuraci3n planar curva negra ($\kappa'' = 1.0$) y la configuraci3n homeotr3pica curva roja, verde y azul con $\kappa' = 1.0, 0.6$ y 0.2 respectivamente.	73
34.	Configuraci3n final del sistema (I) con una energ3a de anclaje $\kappa'' = 1.0$. (a)Corte transversal en el plano YZ a la part3cula coloidal, donde el color de los mesogenos est3 dado seg3n su vector de orientaci3n, (b)mapa del par3metro de orden nem3tico $S_2(y, z)$ del mismo plano mostrado en (a), donde no se observa ning3n defecto.	74
35.	(a) Configuraciones finales en el plano YZ obtenidas de las simulaciones de din3mica molecular para los sistemas con $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40$ y 0.80 . Los colores de los mesogenos est3n en funci3n de su vector de orientaci3n y el campo nem3tico \hat{n} es paralelo al eje Z; se observa que para $\kappa'' = 0.10$ los mesogenos muestran dos regiones opuestas sobre la superficie del coloide donde se observa desorden orientacional y disminuye al incrementar κ'' . (b) Mapas del par3metro de orden en la caja de simulaci3n para anclaje paralelo $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40, 0.60$ y 0.80	75
36.	Corte en el plano YZ que pasa por el centro de la part3cula coloidal que muestra las configuraciones de equilibrio para los sistemas con anclaje homeotr3pico $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0	77
37.	Mapas del par3metro de orden para anclaje homeotr3pico con $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0 . Las configuraciones se muestran en el plano YZ. El vector del campo nem3tico apunta en la direcci3n del eje Z. Las zonas azules corresponden a las regiones donde existe un desorden orientacional, delimitando los defectos configuracionales y fuera de estas regiones los mesogenos tienden a alinean con el vector del campo nem3tico.	78

38.	Mapas del parámetro de orden para anclaje homeotrópico con energías de anclaje de $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0 . Las configuraciones se muestran en el plano XY. El vector del campo nemático apunta en la dirección del eje Z. Las líneas azules forman una región continua de defectos topológicos conocidos como <i>anillo de Saturno</i> . El vector del campo nemático sobre el eje Z es perpendicular al plano del defecto topológico.	78
39.	Formación de defectos topológicos en una matriz de cristal líquido discótico. El panel superior muestra la formación de <i>boojums</i> , los cuales se obtienen cuando se promueve la configuración planar, los valores de la energía de anclaje van desde $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40$ y 0.60 . El panel inferior muestra la configuración final de equilibrio cuando $\kappa'' = 1$. Para valores de $\kappa'' = 5.0, 10.0$ se promueve la configuración homeotrópica dando lugar a la formación de defectos conocidos como <i>anillo de Saturno</i>	79
40.	Configuración final de equilibrio cuando $\kappa'' = 1$, esto es, cuando la energía de anclaje en las partículas coloidales no presenta una configuración preferida. .	81
41.	Configuraciones moleculares para los sistemas con anclaje planar y las partículas coloidales. Se muestran sistemas con una energía de anclaje dada por $\kappa'' = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6	82
42.	Configuraciones finales de las simulaciones moleculares para los sistemas con anclaje homeotrópico y dos partículas coloidales interactuando con una $\kappa'' = 2.0, 4.0, 6.0, 10.0$, donde solo se muestra un plano transversal a las partículas esféricas. Aquí el vector director \hat{n} es paralelo al vector que une los centros de masa de las partículas coloidales.	83

43.	Formación de los defectos topológicos en el sistema cuando se tienen dos partículas coloidales. El panel superior muestra la formación de defectos llamados <i>boojums</i> para cuando se tiene un anclaje planar. El panel inferior muestra la formación de defectos llamados <i>anillos de Saturno</i> cuando se tiene un anclaje homeotrópico. El parámetro κ'' toma en consideración la intensidad en la energía de anclaje.	84
44.	Formación de los defectos topológicos en el sistema cuando el vector director \hat{n} es perpendicular al vector \vec{r}_{12} que une los centros de masa de los coloides. Se muestran las configuraciones finales para el anclaje planar ($\kappa'' = 0.1, 0.4$), donde se ve la formación de <i>boojums</i> . Mientras que para el caso homeotrópico ($\kappa'' = 4.0, 10.0$) se observan la formación de tres anillos de saturno.	85
45.	Formación de los defectos topológicos en un sistema compuesto por coloides repulsivos inmersos en una matriz de cristal líquido oblató nemático como función de la energía de anclaje.	86
46.	Potencial de fuerza media ΔA y fuerza media $\langle F(z) \rangle$ en la dirección z para una partícula coloidal inmersa en un fluido de GB discótico con anclajes $\kappa'' = 0.10$ (superior izquierda), 4.00 (superior derecha) y 10.00 (inferior). Para cada anclaje se muestra el ΔA (línea punteada) y $\langle F(z) \rangle$ (línea continua) para dos configuraciones distintas $\hat{n} = \hat{k}$ (líneas azules) y $\hat{n} = \hat{j}$ (líneas rojas).	87
47.	Corte transversal en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal, se presentan las configuraciones de equilibrio para los sistemas: (panel superior) anclaje planar $\kappa'' = \{2.0, 4.0\}$, partícula coloidal con anclaje neutro $\kappa'' = 1.0$, (panel inferior) partícula coloidal con anclaje homeotrópico $\kappa'' = \{4.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide es paralelo al vector \hat{n}	89

48. Corte transversal en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal, se presentan los mapas del parámetro nemático de orden S_2 para la última configuración obtenida en la simulación para los sistemas: (panel superior) anclaje planar $\kappa'' = \{2.0, 4.0\}$, partícula coloidal con anclaje neutro $\kappa'' = 1.0$, (panel inferior) partícula coloidal con anclaje homeotrópico $\kappa'' = \{4.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide es paralelo al vector \hat{n} 90
49. Configuraciones obtenidas a lo largo de las simulaciones moleculares para los sistemas de anclaje planar $\kappa'' = 0.10$ y anclaje homeotrópico $\kappa'' = 10.00$, se muestra el comportamiento de los defectos al inicio de la simulación t_0 , en un tiempo intermedio t_i y la configuración final al tiempo t_f 91
50. Se muestran todos los defectos encontrados para los sistemas con $\kappa'' = \{0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide y el director del campo nematico se indican en la partículas coloidal superior-izquierda, siendo estos paralelos para todas las partículas presentadas. 92

Lista de Símbolos

CL	—	Cristal Líquido.
F, A	—	Energía libre
FM	—	Fuerza media
\vec{F}, \vec{F}_i	—	vector de Fuerza, vector de fuerza de la partícula i
\vec{G}, \vec{G}_i	—	vector de Guerza, vector de guerza de la partícula i
GB	—	Potencial de Gay-Berne
K_1	—	Constante elástica splay
K_2	—	Constante elástica twist
K_3	—	Constante elástica bend
K_B	—	Constante de Boltzmann
L_x, L_y, L_z	—	Longitudes de la caja de simulación
N	—	Número de partículas
P	—	Presión
R	—	Radio del coloide
PBC	—	Condiciones Periódicas de Frontera
PFM	—	Potencial de fuerza media
S	—	Parámetro de orden nemático
T	—	Temperatura (K).
T_c	—	Temperatura de aclaramiento (K)
V	—	Volumen (m^3).
\hat{e}, \hat{e}_i	—	vector unitario de orientación o eje molecular.
m	—	rango de disclinación
\hat{n}	—	vector director
\vec{r}, \vec{r}_i	—	vector de posición, vector de posición de la partícula i

r_{cut}	—	radio de corte
\vec{r}_{ij}	—	vector $\vec{r}_i - \vec{r}_j$
r_{ij}	—	magnitud del vector \vec{r}_{ij}
r_{list}	—	radio de lista
\vec{u}, \vec{u}_i	—	vector de velocidad angular, vector de velocidad angular de la partícula i
\vec{v}, \vec{v}_i	—	vector de velocidad, vector de velocidad de la partícula i

Letras griegas

ΔA	—	Cambio de potencial de fuerza media
Ψ	—	Ángulo de giro de disclinación
ϵ_0	—	Profundidad de interacción para GB
κ	—	Parámetro del potencial GB
κ'	—	Parámetro del potencial GB
κ''	—	Parámetro del potencial Antypov-Cleaver
μ	—	Parámetro del potencial GB
ν	—	Parámetro del potencial GB
σ_0	—	radio de mesogenos
σ_e	—	ancho de mesogenos
χ	—	Parámetro del potencial GB
χ'	—	Parámetro del potencial GB
χ''	—	Parámetro del potencial Antypov-Cleaver

Introducción

De pequeños aprendemos a clasificar la materia en tres fases representativas: sólida, líquida y gaseosa, sin embargo, existe un gran número de materiales que simplemente no pueden ser clasificados en alguno de los tres estados anteriores, no obstante podemos decir que comparten propiedades de diferentes fases al mismo tiempo. Por ejemplo, la mayoría de los tejidos de nuestro cuerpo son sólidos suaves y flexibles, éstos son llamados biomateriales y en conjunto con polímeros, geles, membranas, coloides, proteínas, cristales líquidos (CL), entre otros, forman parte de la materia suave o blanda. El término materia blanda fue acuñado alrededor de 1970 por el físico Pierre-Gilles de Gennes [10, 11] premio Nobel en física en 1991. Una de las propiedades más atractivas de la materia blanda es su capacidad de auto-organización, es decir que, a la temperatura adecuada y en las condiciones correctas las estructuras de materia blanda pueden surgir por sí mismas, pero, un cambio sutil en las condiciones puede cambiar dramáticamente la apariencia y las propiedades del sistema.

Las dispersiones de partículas son actualmente un campo en exploración de la materia blanda, éstas son distintas a las emulsiones ya que en éstas últimas se dispersan gotas de líquido en un medio y en las suspensiones coloidales las partículas que se dispersan son sólidas. En las dispersiones coloidales el tamaño típico de la partícula oscila entre 5nm y $10\mu\text{m}$, las dispersiones coloidales son muy comunes en: alimentos, drogas, cosméticos, pinturas y tinta. Como tales, son de considerable importancia tecnológica. En la naturaleza el ejemplo más conocido de un sistema coloidal, es el opalo, está formado a partir de un conjunto de esferas de sílice comprimido y fusionado a lo largo de escalas geológicas. En la investigación, las

dispersiones coloidales son sistemas óptimos para estudiar el movimiento browniano y las interacciones hidrodinámicas de partículas en suspensión [12].

Cuando una partícula coloidal es inmersa en un fluido surgen interacciones entre el coloide y las partículas que conforman el fluido. La forma de estas interacciones depende de la composición química tanto del medio como del coloide, por ejemplo, cuando la interacción es atractiva, las partículas del medio se adhieren a la superficie del coloide. Éste es precisamente el caso en el que estamos interesados, específicamente buscamos describir este fenómeno cuando las partículas del medio son cristales líquidos oblatos¹ en la fase nemática², este caso particular origina un sistema conocido como coloide nemático³.

En la fase nemática las moléculas de cristal líquido (moléculas parecidas a varillas o discos) se alinean en promedio a lo largo de una dirección privilegiada a la cual se le asocia un vector unitario llamado director, los dos extremos de las moléculas son indistinguibles y como consecuencia la dirección del director no es única. Cuando las partículas de cristal líquido están cerca de la superficie coloidal, la interacción atractiva puede hacer que las moléculas cambien su orientación para anclarse o pegarse a la superficie coloidal, causando que se rompa la simetría de la fase nemática del medio, esta rotación es semejante a una dislocación y origina defectos y distorsión elástica. Los defectos se observan como puntos o líneas de puntos continuos sobre o muy cercanos a la superficie del coloide [13–15].

Por otro lado, cuando más de un coloide difunde en la fase nemática sucede un fenómeno peculiar, cada coloide posee defectos sobre su superficie, pero por cuestiones de minimización de energía los coloides del sistema en la mayoría de los casos tienden a compartir de alguna forma sus defectos, este fenómeno origina un entrelazamiento que une a los coloides formando estructuras coloidales.

¹Las partículas que se definen como cristales líquidos poseen formas anisótropas, una de ellas es oblata o discótica.

²la fase nemática en los cristales es una de las más representativas de estos sistemas y se origina por la anisotropía de las moléculas características de estos materiales.

³En los coloides nemáticos las partículas de cristal líquido no son siempre partículas oblatas.

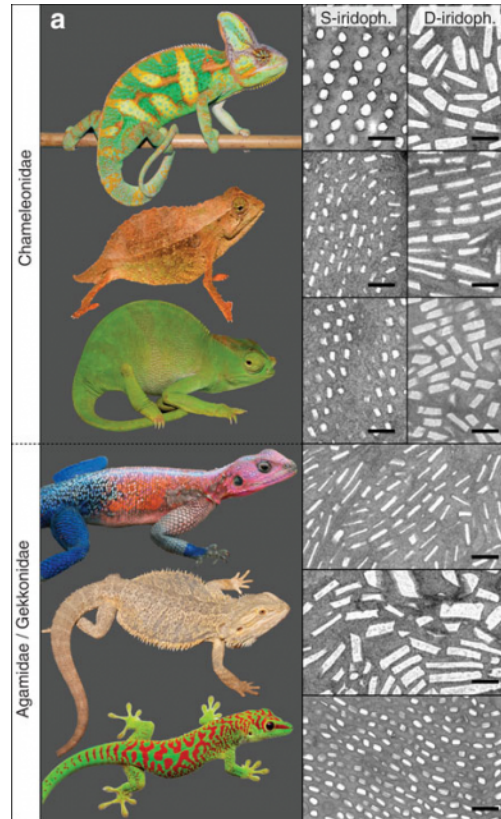


Figura 1: Se muestran de lado izquierdo y de arriba a abajo el grupo de camaleones seguido por el grupo de agamidas (el grupo hermano de los camaleones) y geckos. De lado derecho se muestra una disposición de las células de iridóforo contenidas en las pieles, los patrones en la disposición de las células cambia generando cambios de color en las pieles de estas especies [1]. Barra de escala 500 nm

Las estructuras coloidales organizadas tienen propiedades intrigantes que las hacen útiles en una amplia gama de aplicaciones, debido a ello, estos arreglos despiertan un gran interés científico. Entre todas las posibles aplicaciones, las ópticas son las mejores aprovechadas, su uso en fotónica ha atraído el interés actual, la idea de los cristales fotónicos fue propuesta por primera vez por E. Yablonovitch [16] y S. John [17]. Solo un fotón con longitud de onda del orden de la periodicidad de empaquetamiento de la estructura cristalina puede propagarse a través de la estructura, entonces, existe una gama prohibida de frecuencias originando que solo las ondas luminosas de estas frecuencias se propaguen a través del material. Los dispositivos fotónicos son potencialmente útiles en sistemas de comunicación óptica, chips

ópticos y están presentes en la naturaleza. Por ejemplo, la piel de los camaleones pantera consiste en dos capas superpuestas de células de iridóforo, estas contienen cristales de guanina y los camaleones pueden modificar la disposición espacial de las células generando que la luz que se refracta en la piel cambie los colores en la misma, ver figura (1). Es decir, la distancia entre las células origina que la luz reflejada sea de distintos colores, este espaciameinto entre las celulas depende del del estrés en la piel [1]. Se pretende que este tipo de materiales pueden ser imitados mediante el ensamble de coloides nemáticos.

Más adelante como motivación a este trabajo en los capítulos *Coloides nemáticos* y *Defectos coloidales* se presenta una descripción fenomenológica de los sistemas coloidales, específicamente de los coloides nemáticos. En este trabajo abordaremos los detalles necesarios para describir el comportamiento de los cristales líquidos centrando nuestro interés en la fase nemática y las partículas discóticas.

Nuestro objetivo principal es el estudio de la formación de defectos topológicos de coloides nemáticos recubiertos por cristales líquidos discóticos por medio de simulaciones computacionacamos caracterizar el comportamiento y la dependencia de los defectos en el anclaje de los coloides suspendidos en cristales líquidos discóticos. Si bien, la técnica de dinámica molecular por simulaciones computacionales es una herramienta consolidada y aceptada entre la comunidad científica, ésta requiere una larga formación, con intereses a veces lejanos a la física, pero que finalmente constituyen una poderosa técnica de caracterización. Por lo cual destinamos un capítulo para su descripción, posteriormente se presentan los modelos moleculares utilizados para describir las interacciones de nuestro sistema. Las interacciones moleculares entre partículas de cristal líquido-cristal líquido y cristal líquido-coloide están modeladas por el potencial por pares de Gay-Berne y por una generalización del mismo, respectivamente .

Actualmente el estudio de los coloides nemáticos y en general de los cristales líquidos se ha enfocado en las partículas de cristal líquido alargadas, así el trabajo que motivo esté estudio fue el presentado por J.A.Moreno-Razo *et.al* [18], en éste se discute el efecto del anclaje sobre la difusión del coloide, para coloides inmersos en partículas de cristal líquido alargadas mode-

ladas por un potencial de interacción Gay-Berne. Ahora queremos mostrar que la interacción entre coloides y cristales líquidos discóticos forman defectos en el mismo sentido que lo hacen los cristales líquidos alargados. Otro motivador surge del hecho de que existen muy pocos trabajos experimentales y de simulaciones computacionales relacionados a las interacciones coloidales con cristales líquidos discótico. Creemos que esto puede ser originado por el hecho de que el costoso computacional de simular partículas discóticas es mayor comparado con el costo de simulaciones de partículas alargadas, para generar la fase nemática con partículas discóticas se necesitan cerca de 2.5 veces más partículas que en el caso de la fase nemática de partículas prolatas. Por otro lado están los estudios experimentales, la molécula más estudiada y utilizada es la molécula de 5CB seguida por la molécula MBBA, siendo ambas moléculas alargada.

Cristales líquidos

La historia de los cristales líquidos (CL) inicia en 1888 con Friedrich Reinitzer, para algunos botánico, biólogo o químico; mientras estudiaba propiedades químicas y biológicas de derivados del colesterol uno de los compuestos comenzó a comportarse de modo particular. En esa época, para caracterizar un componente químico, se llevaba la sustancia a la fase cristalina y se medía su punto de fusión, si la sustancia era pura entonces la temperatura de fusión era exacta y constante, de otro modo, se trataba de una mezcla. Reinitzer se sorprendió al encontrar que la muestra parecía tener dos puntos de fusión constantes, uno de ellos aparecía al romper el estado cristalino mostrando que la sustancia se comportaba como un fluido denso-opaco, el segundo surgía a temperaturas superiores observando ahora un líquido transparente. Aproximadamente un año más tarde, el investigador alemán Otto Lehman, observó dicha sustancia con un microscopio de polarización, Lehman descubrió que se mantenía una estructura cristalina durante la fase líquida opaca y que el fluido mostraba una estructura interna característica de los cristales sólidos. Parecía el descubrimiento de un nuevo estado de la materia, estimulados por esto, los científicos comenzaron la búsqueda de otras sustancias que también mostraran este estado peculiar, es decir, sustancias líquidas con una estructura interna en un rango constante de temperaturas. Desde entonces se identificaron estos materiales llamándoles cristales que fluyen *fließende krystalle* a lo que hoy conocemos como *cristal líquido*. Ahora se reconocen como fluidos anisótropos en los que diversos grados de orden de orientación de las moléculas constituyentes imparten anisotropía macroscópica a las propiedades físicas de las fases.

Entonces, una sustancia formada por CL permanece en un estado ordenado sobre el punto de fusión, es decir, la red tridimensional se rompe, pero, las moléculas no están desordenadas como en un líquido ordinario, sino que poseen un orden orientacional, sólo cuando se alcanza una temperatura sobre el punto de aclaración domina el movimiento térmico y el sistema se torna isotrópico. Por ejemplo, las moléculas del compuesto 4-metoxibenciliden-4-butil anilina

(MBBA) son mesogenos, ver figura (2.a), con un punto de fusión⁴ de 22°C y el punto de aclaramiento⁵ de 47°C aproximadamente, estas moléculas están orientadas completamente paralelas en el estado cristalino y aproximadamente paralelas en el punto de fusión. A temperatura suficientemente alta el movimiento térmico destruye este ordenamiento macroscópico, en la figura (2.b). se observa la substancia MBBA en las fases: líquida, cristal líquido y sólida. En los últimos años ha habido un rápido crecimiento de la tecnología de los CLs en el sector de pantallas de la industria. Sin embargo, los CLs tienen aplicaciones en otras áreas constituyendo ahora una amplia gama de materiales, estos son el núcleo de la industria electrónica actual. La principal característica que impulso a los CLs a la industria es el efecto que tiene la corriente eléctrica de baja intensidad para afectar las orientaciones de los CLs, lo que provoca variaciones en las propiedades ópticas. Una de las propiedades ópticas de mayor importancia del CL es la birrefringencia o refracción doble, es decir que presentan dos índices de refracción en diferentes direcciones del material, esta propiedad deriva de la orientación paralela de las moléculas individuales y de la polarización anisotrópica.

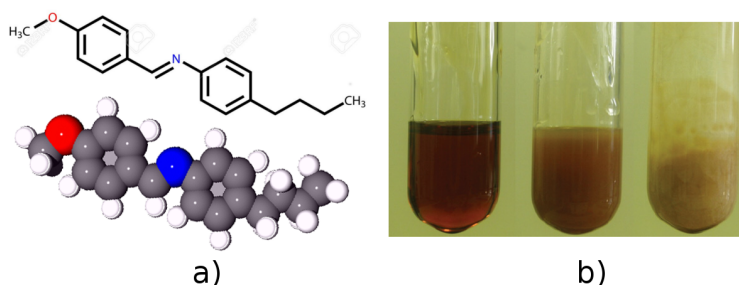


Figura 2: (a) Representación esquemática de una molécula de MBBA, donde se observa su composición y la representación de su forma [2]. (b) Fases de una muestra de MBBA. De izquierda a derecha, fase líquida, cristal líquido y sólido. Puede observarse que la substancia es clara en el líquido y opaca-densa en la fase de CL [3]

La clasificación de éstos materiales puede ser compleja, en primer lugar pueden distinguirse

⁴punto de fusión: temperatura a la cual se encuentra el equilibrio de fases sólido-líquido, en los CL se refiere a la fase líquida opaca

⁵punto de aclaramiento: temperatura a la cual el líquido pasa de opaco a translúcido

dos tipos básicos de mesogenos: oblatos o prolatos, aunque actualmente existen formas como los mesogenos en forma de banana. Por otro lado, se puede llevar la clasificación por un camino diferente y distinguir los CLs por la forma de expresión en que aparece la fase de CL, en este sentido existen dos tipos:

- Termotrópicos
- Liótropos

Los CL descubiertos por Reinitzer se denominan **cristales líquidos termotrópicos**, estos a medida que se eleva la temperatura cambian su estado de cristal a CL, si se sigue aumentando la temperatura el material cambia el estado de CL a fluido isotrópico. En términos generales, el proceso es reversible bajando la temperatura, aunque puede haber una pequeña histéresis. Los **cristales líquidos liotrópicos** muestra la fase de CL cuando reaccionan con agua o un disolvente específico. Por ejemplo, la pared de una célula biológica está hecha de cristales líquidos liotrópicos, así como muchas estructuras biológicas, los mesogenos más comunes de CL liotrópicos son agentes tensoactivo que constan de dos partes distintas: tienen una cabeza polar hidrofílica y una cola hidrofóbica, estas moléculas pertenecen a una clase de sustancias llamadas compuestos anfifílicos. Como ya se mencionó, las nanoestructuras liotrópicas de CL son abundantes en los seres vivos, en particular, están presentes en las membranas biológicas. Los mesogenos prolatos por ejemplo, los fosfolípidos o lecitinas, son organizadas perpendicularmente a la superficie de la membrana (líquida y elástica), en ella las moléculas pueden fluir y es muy poco probable que salgan de ella. Estas fases del CL en la membrana pueden recibir e introducir las proteínas importantes como si fuesen receptores *flotantes* libres. Muchas otras estructuras biológicas exhiben la conducta de CL, por ejemplo, la seda de araña inicia siendo un CL, cuando se realiza la síntesis de la seda de araña la cual se produce en las glándulas como una solución acuosa que después es secretadas por las estructuras conocidas como hileras, donde los filamentos de proteína se orientan y forman un gel con el orden preciso en las moléculas en la seda, siendo éste la base para darle su conocida fuerza.

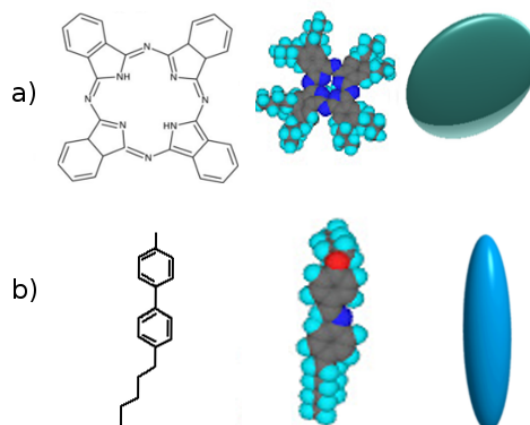


Figura 3: Mesógenos: (a) 5CB o 4-n-heptyl-N-(4-n-pentyloxy)benzylidene y (b) Ftalocianina

Por otro lado, cuando nos referimos a la forma del mesógeno estamos hablando de un modelo con el cual podemos representar la molécula real, este modelo se conoce como grano de grueso de la molécula, por ejemplo, uno de los mesógenos más utilizados es el 5CB ver figura (3.a), la molécula de 5CB tiene una forma alargada y el modelo de grano grueso es una forma elipsoidal, la asimetría molecular tiene una consecuencia muy importante, los átomos dentro de la molécula se sitúan preferentemente a lo largo del eje molecular o bien en el plano definido por la molécula misma, dando lugar a una estructura molecular complicada. Ahora bien, cada átomo consta de un núcleo con carga eléctrica positiva rodeado por una nube de electrones con carga eléctrica negativa que compensa exactamente la del núcleo, de manera que los átomos y por lo tanto las moléculas, son eléctricamente neutras. Esta disposición de los núcleos y nubes electrónicas produce una distribución de carga bastante compleja dentro de la molécula. Pero esta configuración no es estática, sino que cambia cuando las moléculas se acercan entre sí. Cuando esto ocurre, las nubes electrónicas son las primeras en entrar en contacto y se repelen por tener cargas del mismo signo, de modo que a distancias comparables con las dimensiones moleculares mismas, las fuerzas intermoleculares son repulsivas y tienden a alejar las nubes electrónicas y en consecuencia a las moléculas.

Pero esta repulsión también produce el desplazamiento relativo de las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos. Como esto ocurre en cada átomo, en las moléculas alargadas el efecto neto se puede describir imaginando que la presencia de una molécula de cristal líquido produce una distorsión en la distribución de carga eléctrica de la otra molécula, de modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada una cierta distancia de una carga negativa de igual magnitud. Como es sabido, a esta configuración de carga se le llama un dipolo eléctrico y a la línea que une ambas cargas se le llama eje del dipolo, que coincide entonces con el eje a lo largo de la molécula. Por lo tanto, una molécula de cristal líquido, induce la formación de dipolos eléctricos en las moléculas vecinas. Es más fácil que la nube electrónica se desplace con respecto al núcleo positivo a lo largo del eje molecular que transversalmente a él, aunque esto último también es posible, dependiendo de la estructura molecular. Se sabe que cada configuración de cargas eléctricas crea un campo eléctrico en el espacio que lo rodea. La estructura espacial es específica de cada campo, es decir, cómo varía su magnitud con la posición y cuál es su dirección en cada punto, es una propiedad de cada configuración de carga, pero es precisamente a través de este campo como cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas.

Mesofases y cristales líquidos discóticos

Las fases intermedias que presentan los cristales líquidos durante las transiciones del líquido sólido al líquido isotrópico se conocen como mesofases. Al clasificar las mesofases y discutir sus propiedades, la simetría del arreglo molecular juega un papel importante, y se define a través del orden de traslación y rotación de las mesofases. El orden de traslación es independiente de la forma molecular, mientras que el orden de rotación sólo es aparente cuando las moléculas son no esféricas. Por lo tanto, la forma molecular será un factor que influye en el ordenamiento de una mesofase particular. Las mesofases cristalinas desordenadas se conocen como cristales plásticos y son aquellas con una red cristalina tridimensional que exhiben una

cantidad considerable de desorden rotatorio. Las mesofases en cristales líquidos desordenados poseen orden translacional, pero no orientacional; por lo tanto, una vez que se aumenta la temperatura, las moléculas tienen energía suficiente como para superar las barreras de energía rotacional, entonces, exhiben una mesofase hasta que se proporcione suficiente energía para interrumpir el arreglo molecular, dando como resultado la formación de un líquido isotrópico.

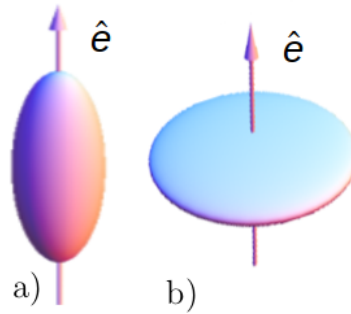


Figura 4: Vector de orientación \hat{e} para partículas de cristal líquido (a) prolatas y (b) oblatas

Las tres clases principales de mesofases que exhiben los cristales líquidos termotrópicos son: nemática, colestérica, y esméctica, todas difieren en el grado de orden dentro de la mesofase, por ello es necesario definir el vector de orientación \hat{e} de los mesogenos, los mesogenos prolatos están definidos por un eje mayor E_A y uno menor E_B , el vector de orientación en estos mesogenos se encuentra a lo largo del eje mayor que coincide con el eje molecular como puede apreciarse en la figura(4,a), imaginemos ahora que la longitud del eje E_A disminuye hasta que el eje mayor y el menor son iguales, en este punto la partícula es esférica, pero si continuamos disminuyendo la longitud de E_A (ahora $E_A < E_B$) la partícula adopta ahora una forma discótica pero la disposición del vector de orientacional permanece alineado al eje E_A disminuido, como se ilustra en la figura(4,b). Así, las mesofases de CL se basan en la alineación de los vectores de orientación \hat{e} de los mesogenos, específicamente las mesofases son función de las diferencias entre las orientaciones \hat{e}_i de las partículas que forman el CL, la figura(5) es un esquema de un mesógeno i con orientación \hat{e}_i en una muestra de CL en donde los mesogenos se orientan en promedio en la dirección \hat{n} llamando a éste director.

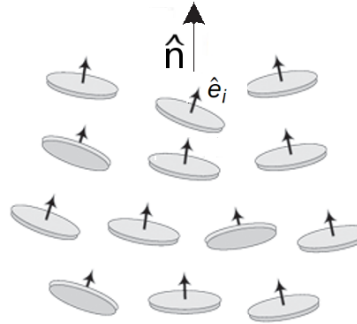


Figura 5: Esquema de mesogenos oblatos, el vector sobre las partículas representa el vector de orientación \hat{e} , los cristales líquidos tienden a orientarse con el vector director representado por \hat{n} .

Isotropía

Este estado posee una completa simetría espacial, lo que significa que no hay una orientación especial \hat{n} . Las propiedades físicas son las mismas en todas las direcciones y la energía cinética que poseen las moléculas impide que éstas puedan alinearse. Por lo tanto, sus propiedades anisótropas no están presentes. Sin embargo, hay correlaciones de corto alcance como en los líquidos ordinarios.

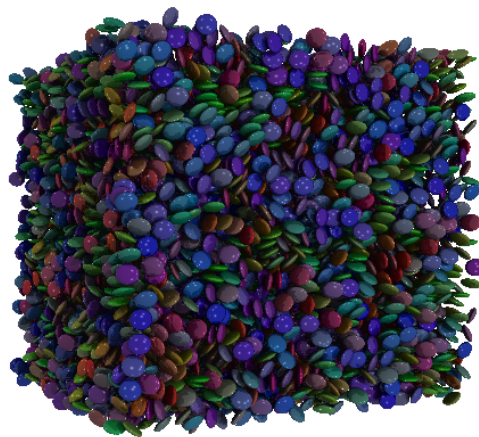


Figura 6: Fase isotrópica de un fluido de Gay-Berne

Nemática

Los cristales líquidos nemáticos (CLN) aparecen al enfriarse la fase isotrópica, la transición a la fase nemática implica una ruptura espontánea de la simetría definiendo una dirección favorecida (director \hat{n}), a lo largo de la cual las moléculas se orientan en promedio, como se puede ver en la figura (7), la coloración de las moléculas representa la orientación de las partículas, como en la fase isotrópica, hay correlaciones de corto alcance, y aun la fase nemática es completamente fluida. Como consecuencia del orden de orientación de las moléculas, todo el material presenta ahora las propiedades físicas anisótropas de las moléculas. Por lo tanto, la simetría de la fase nemática es tal que, todas las direcciones perpendiculares al director son equivalentes.

El potencial de interacción tiene un pozo a cierta distancia, lo que favorece que las moléculas oblatas se apilen una encima de la otra (muchas de las moléculas están a una distancia favorecida). Por lo tanto, la configuración apilada minimiza la energía potencial total de todos los sitios individuales, es por eso que las moléculas oblatas tienden a apilarse una encima de otra, mientras que las alargadas prefieren alinearse lado a lado. Pero como la temperatura es todavía muy alta en la fase nemática, sólo se induce una correlación orientativa, principalmente por la anisotropía de la forma.

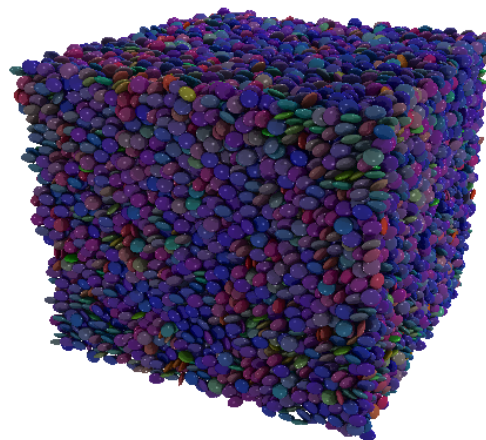


Figura 7: Fase nemática de un fluido de mesogenos oblatos de Gay-Berne

Esméctica

Las fases esmécticas tienen otros grados de orden en comparación con la fase nemática y a su vez tiene una clasificación interna en: esméctica-A, esméctica-B, esméctica-C, esméctica-hexática, esméctica-F y esméctica-I. Por mencionar las mesofases esmécticas más relevantes, en la fase esméctica-A las moléculas están ordenadas en capas cuya normal es paralela al director; Dentro de las capas sigue habiendo una estructura similar a un líquido y en la fase esméctica-C las moléculas también forman una estructura de capa, pero el director \hat{n} forma un ángulo con respecto a la normal de la capa, como se esquematiza en la figura (8). Todas las fases esmécticas pueden estar formadas por moléculas quirales, dando lugar a fases esmécticas quirales, la clasificación completa de las fases esmécticas según la IUPAC puede consultarse en [19].

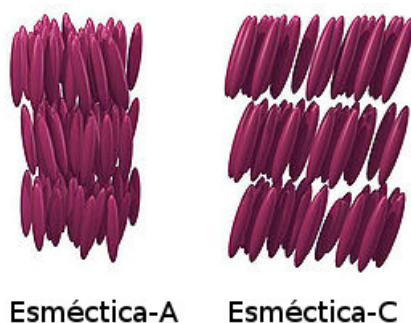


Figura 8: Fases esmécticas A y C de un fluido de mesogenos prolato de Gay-Berne

Columnar

Esta mesofase es propia de los mesogenos oblatos, estudiados por primera vez en el año de 1977 por Chandrasekhar [20], éstos están formados por moléculas que consisten en un núcleo central rígido y plano. Entre las moléculas discóticas que generan mesofases de tipo columnar se encuentran: núcleos aromáticos, macro ciclos y metalomesógenos. En la figura (9) se muestran algunos ejemplos de moléculas oblatas. El núcleo central rígido promueve

el apilamiento columnar entre las moléculas favoreciendo así la formación de tres tipos de mesofases principales desde la fase isotrópica, nemática hasta la columnar.

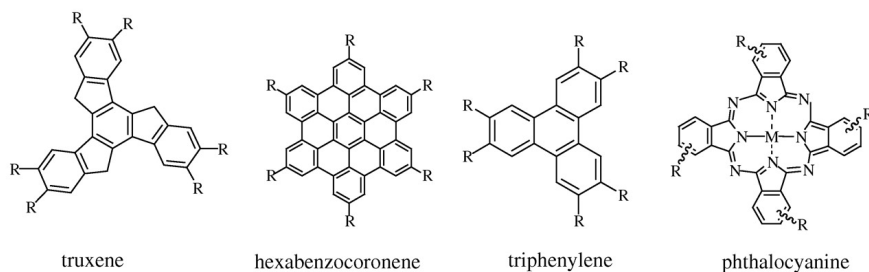


Figura 9: Representación química de ejemplos de mesógenos discóticos [4]

La fase columnar aparece al enfriar el sistema desde la fase nemática, los mesógenos discóticos se apilan cara a cara y forman columnas que se extienden a grandes distancias, la figura (10) muestra una fase columnar. Las moléculas discóticas siguen siendo fluidas a lo largo del eje de las columnas, por lo que en esta fase es un líquido en una dimensión y un cristal en las otras dos. Las mesofases columnares son de gran interés para las aplicaciones por la facilidad que tienen los electrones para moverse a lo largo de la columna, cuando se apilan las moléculas una encima de otra los electrones son libres de saltar a la siguiente molécula, esta capacidad es usada para formar nanocables en la electrónica orgánica,

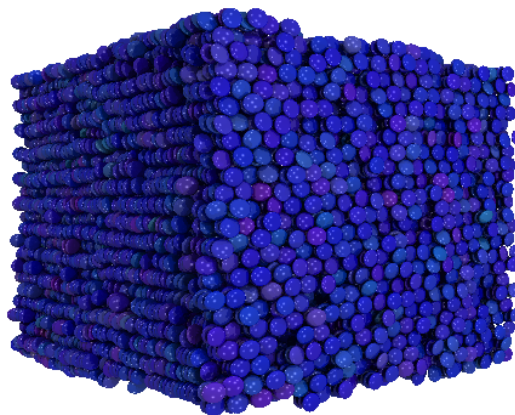


Figura 10: Fase columnar de un fluido de mesógenos oblatos de Gay-Berne

Las fases columnares se pueden clasificar analizando la simetría, el grado de orden dentro de la columna, la orientación de las moléculas a lo largo del eje columnar y la dinámica de las moléculas en las columnas, de ello se obtiene una clasificación en siete tipos: hexagonal, rectangular, oblicua, plástica, helicoidal, tetragonal y lamelar. Una representación esquemática de éstas distintas mesofases se muestra en la figura (11).

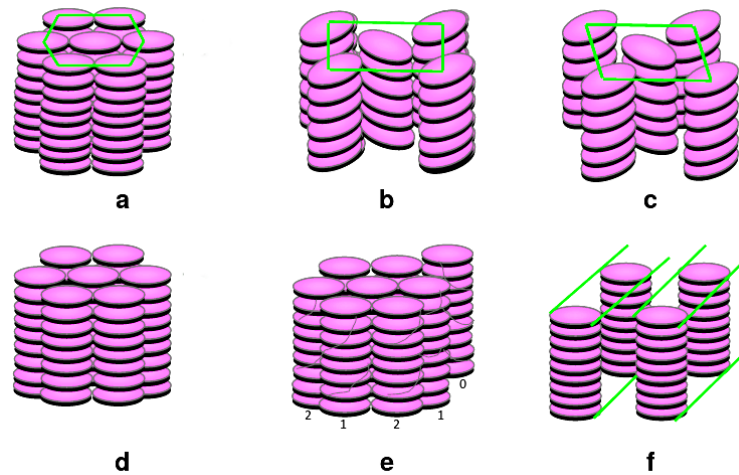


Figura 11: Representación esquemática de la mesofase columnar a) hexagonal, b) rectangular, c) oblicua, d) plástica, e) helicoidal, f) lamelar. La fase plástica se caracteriza por poseer orden cristalino dentro de una red hexagonal tridimensional, mientras que la disposición espacial de los discos en la fase hexagonal no es paralela, sino que están desplazados alrededor de la columnar. [5]

Coloides nemáticos

Cuando se introduce un agente externo como un coloide en un fluido de CL se perturba el orden orientacional causando frustración en las moléculas vecinas del coloide, por un lado los mesógenos tratan de recobrar su orientación a lo largo del director \hat{n} , pero la interacción coloide-mesógeno es atractiva y obliga al mesógeno a **anclarse** a la superficie coloidal, lo que causa que la orientación de las moléculas se curve, entonces las moléculas de CL recubren las partículas coloidales como una capa, en la figura (12) se muestra esta capa y el efecto del anclaje de los CL sobre el coloide, en la figura solo se muestran los mesogenos cercanos pero recuerde que el coloide se ha sumergido en un fluido de CL.

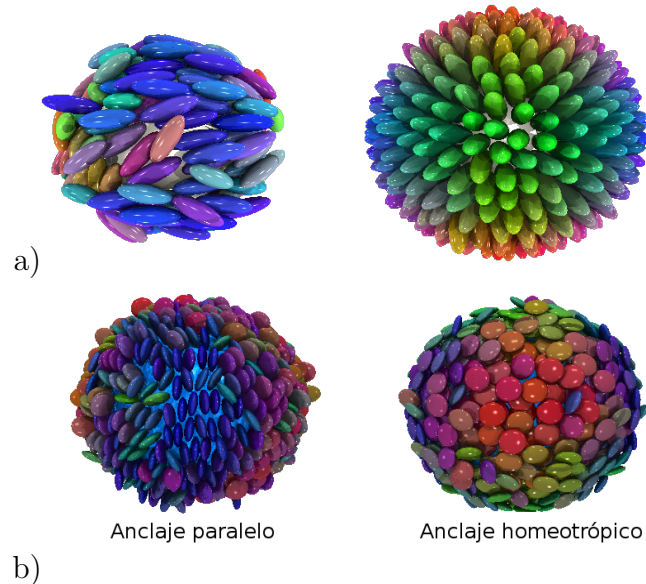


Figura 12: Coloide recubierto con moléculas (a) elipsoidales y (b) discóticas de cristal líquidos nemático, donde los anclajes son paralelo (izquierda) y homeotrópico (derecha)

El reciente interés que ha atraído a parte de la comunidad de la materia blanda se origina en la configuraciones que adoptan los CL sobre la superficie coloidal, al ser los mesógenos partículas anisótropas, pensemos por ejemplo en una partícula alargada que adopta una configuración tal que la punta del mesogeno se pega a la superficie coloidal. Es decir, la funcionalización

de la superficie coloidal puede ser atractiva solo con la punta de la molécula, causando que los mesógenos cercanos traten de colocar alguna de sus puntas sobre la superficie antes de intentar rotar y alinear con el director \hat{n} , esta configuración que adopta el mesogeno sobre la superficie, dejaría que los vectores de orientación \hat{e} de los mesógenos se alinearán perpendicularmente a la superficie coloidal. También puede ser que la atracción preferente sea con el cuerpo alargado de la molécula, haciendo que el vector de orientación \hat{e} de las moléculas cercanas al coloide sea perpendicular a la superficie. Estas configuraciones originan que en algunos puntos espaciales aparezcan defectos topológicos, se ha mostrado experimentalmente que estos defectos pueden fungir como puntos de unión que conectan partículas coloidales, este mecanismo podría permitir la organización coloidal donde la arquitectura de tales superestructuras sería sensible al número, tipo y posición de los defectos. En otras palabras, los defectos determinarían las propiedades correspondientes a la escala micrométrica. La energía libre de estas distorsiones elásticas o defectos configuracionales entre dos coloides depende de la separación entre ellos, los cambios en la deformación elástica de los CL se acompañan de cambios en el grado y la naturaleza del orden de la fase nemática. La energía de distorsión alrededor del coloide es del orden de $K * R$, donde K es la constante elástica del cristal líquido en la fase nemática, aproximadamente $10^{-11} N$ para moléculas alargadas de CL y R el radio del coloide, éste suele ser del orden de un micrómetro, por lo que la escala de energía es de unos pocos miles de $K_B * T$ [21, 22], con K_B la constante de Boltzmann y T la temperatura del sistema. Como resultado, cualquier estructura formada debido a estas interacciones atractivas permanece estable frente a las fluctuaciones térmicas.

Defectos coloidales

Los anclajes sobre las partículas coloidales determinan los tipos de defectos que pueden observarse, éstos pueden ser: anclaje paralelo⁶ y anclaje homeotrópico⁷, los anclajes se deno-

⁶Tangente a la superficie y el vector \hat{e} es paralelo a la normal de la superficie coloidal

⁷Perpendicular a la superficie y el vector \hat{e} es perpendicular a la superficie

minan según la configuración que adopta el vector de orientación de los mesógenos sobre la superficie coloidal, éstas configuraciones se ilustran en la figura(12). Cuando una partícula esférica, tal como una microesfera de sílice, cuya superficie es tratada para alinear el director nemático perpendicular a su superficie (anclaje superficial homeotrópico) es sumergida en CL, la distorsión inducida por la superficie forma un defecto topológico radial llamado erizo (hedgehog en inglés), el defecto topológico se *adhiere* cerca de la partícula. Éste defecto se crea porque no es posible llenar el espacio alrededor de la microesfera con moléculas CL sin crear regiones de singularidades de orientación: en la superficie de la partícula las moléculas están alineadas perpendicularmente a la superficie esférica y al mismo tiempo tienen que ser homogéneas lejos de la inclusión coloidal, haciendo que sólo sea posible creando un defecto de erizo hiperbólico o un anillo de defectos, como se ilustra en la figura (13). Los defectos tienen asociada una carga Q , cuando el espacio está lleno de CLN no existen defectos topológicos y la carga es neutra, la carga del espacio debe conservarse, es decir debe ser nula aun después de la inmersión coloidal. La carga topológica, que se atribuye al defecto de erizo hiperbólico, es compensada por la carga opuesta de un erizo radial situado en el centro de la inclusión. Estos dos defectos forman una unidad topológicamente neutra y no pueden separarse entre sí. Como son topológicamente diferentes, se puede asignar una carga topológica a cada tipo de defecto, similar a las cargas eléctricas. Por lo tanto, el erizo hiperbólico (posee carga uno) y el erizo radial (posee carga menos uno) forman juntos un dipolo elástico [23]. Esta configuración particular puede no ser estable y el defecto puntual puede abrirse en un singular anillo, llamado anillo de Saturno⁸. En este caso, la partícula con un defecto de anillo representa un cuadrupolo topológico se muestra en la figura(13.f)), una partícula esférica con un cuadrupolo topológico posee una carga topológica -1 . Para compensar esta carga, tal partícula debe estar acompañada por un defecto puntual de carga 1 o por un defecto de anillo de Saturno con carga 1 [26]. Los dipolos topológicos y los cuadrúpolos en los coloides

⁸Los defectos topológicos que rompen la simetría de traslación son llamados dislocación (dislocation en ingles) y los que rompen la simetría rotacional se conocen como disclinación (disclination en ingles), el anillo de Saturno es una disclinación [24] que rodea a la partícula en su ecuador [25]

nemáticos se denominan alternativamente dipolos y cuadrupolos elásticos debido a la enorme región distorsionada elásticamente alrededor de cada partícula. Esta nube de cristales líquidos distorsionados elásticamente alrededor de la partícula genera la atracción entre las partículas coloidales.

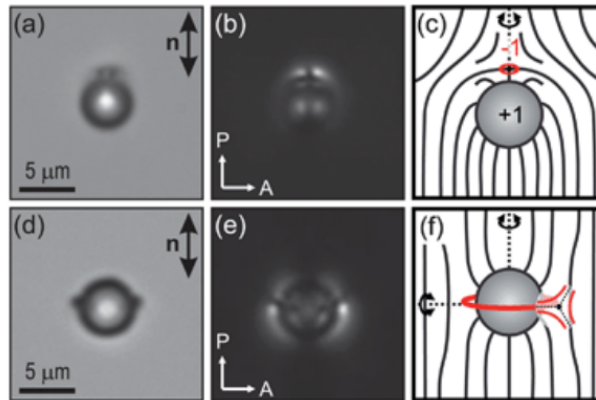


Figura 13: Partícula coloidal y defectos topológicos. (a y d) Micrografías ópticas de microesferas de sílice con anclaje perpendicular incrustado en la partícula coloidal. La mancha negra en (a) es un defecto puntual inducido por la esfera mientras que las dos manchas negras en el lado izquierdo y derecho de la partícula en (d) representan un anillo de Saturno. (e) La distorsión elástica alrededor de las partículas tiene mejor visibilidad bajo polarizadores cruzados. (c y f) son representaciones esquemáticas del campo director derivadas de una esfera con anclaje homeotrópico. La configuración en (c) rompe la simetría y da lugar a un dipolo topológico mientras que el campo director en (f) no rompe la simetría y da lugar a un cuadrupolo topológico [6].

Las partículas coloidales y sus defectos pueden ser manipulados con pinzas ópticas [27–29], un rayo láser enfocado actúa como una trampa óptica para las partículas y permite un control preciso sobre las posiciones de las partículas. Las trampas pueden permitir el control simultáneo en varios puntos y es útil para operaciones como estiramiento o conexión de anillos de defectos. La figura (14) muestra dos posibles escenarios de atracción entre dos dipolos elásticos, donde el dipolo topológico de cada partícula apunta a lo largo del director nemático. Cuando tales partículas coloidales son llevadas a su vecindad, los defectos elásticos comienzan a solaparse. Esto significa que la energía total de los dos defectos depende de la separación de las partículas coloidales, lo que da lugar a las fuerzas estructurales entre partículas coloidales.

La energía elástica total de dos partículas vecinas se minimiza si comparten regiones de defectos topológicos, dos dipolos elásticos colineales son atraídos si sus dipolos topológicos apuntan en la misma dirección ver figura (14a-c), mientras que dos dipolos posicionados lateralmente se atraen si sus dipolos topológicos son antiparalelos ver figura(14d-f).

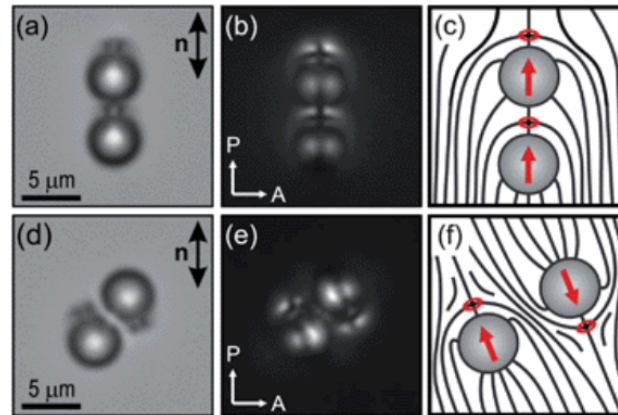


Figura 14: Par de partículas coloidales inmersas en CLs elipsoidales. Los coloides son ensamblados por medio de sus defectos dipolares y cuadrupolares. (a-c) Dos dipolos elásticos atraen espontáneamente y forman una cadena de dipolos topológicos. (d-f) Dos dipolos elásticos antiparalelos se atraen si se colocan lateralmente [6].

Cuando se mezclan pequeñas y grandes partículas coloidales en el CL, las partículas más pequeñas tienden a decorar los defectos topológicos alrededor de las partículas más grandes y se forman estructuras jerárquicas, como se presenta en la figura (15). En todos estos arreglos, los defectos topológicos erizo o de anillo juegan el papel de pegamento para estas estructuras. Sin defectos, las estructuras no serían estables, por esto los defectos determinan la fuerza y la simetría del potencial del par de unión. Sin embargo, los CL que media la interacción pueden ser quirales, surgiendo una nueva clase de topología que cambia significativamente la naturaleza del potencial de los pares coloidales. En la fase nemática CL quirales, un par de dipolos topológicos interactúa de tal manera que cada defecto topológico se abre en un pequeño lazo y los dos bucles vecinos se fusionan formando dímeros coloidales, entonces, la interacción forzando la formación de un cristal coloidal bidimensional cuadrado [8].

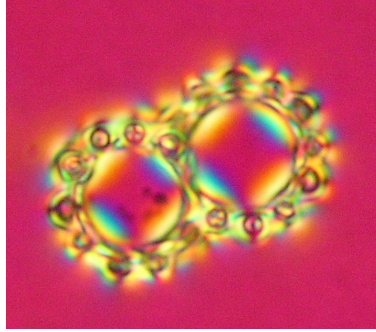


Figura 15: Partículas coloidales más pequeñas atrapadas en el defecto topológico alrededor de un par de coloides más grande [7].

Las partículas coloidales con anclaje superficial homeotrópico puede estar unida por un bucle que forma un solo defecto enredando ambas partículas como una cuerda elástica [30,31]. El entrelazamiento de un par de partículas coloidales se manifiesta en tres estructuras diferentes, ilustradas en la figura (16). Mientras que dos de éstas estructuras son bucles simples que parecen una cuerda similar al cinturón de Moebius, donde, después de una vuelta completa al caminar a lo largo de la línea de defecto uno se encuentra en el otro borde del cinturón.

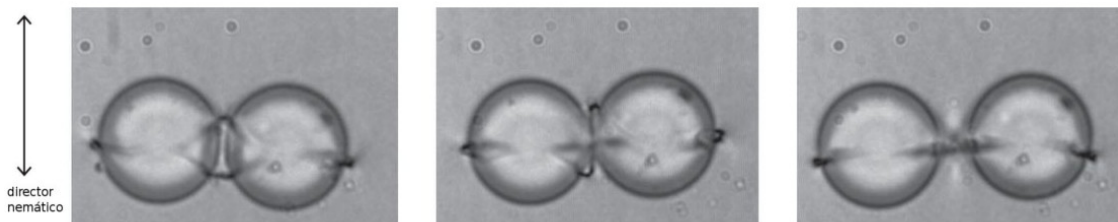


Figura 16: Dímeros coloidales enlazados en dentro de un fluido de CL nemáticos. (a) entrelazamiento formando una figura de ocho; (b) entrelazamiento formando una figura omega; (c) entrelazamiento de defectos por medio de un punto, también llamado entrelazamiento teta [8].

Los trabajos recientes sobre los coloides nemáticos quirales han revelado una fascinante variedad de estructuras como las que se han obtenido experimentalmente (figura(17)) entre las partículas coloidales nemáticas. Estas fuerzas proporcionan no solo la topología fundamental del la fase nemática, sino también indican una posible aplicación para diseñar y

ensamblar estructuras y superestructuras coloidales relativamente complejas. Las líneas de defectos topológicos de coloides quiral-nemático han sido estudiados experimentalmente por Uros Tkalec, et al [32] donde la topología encontrada demuestra la complejidad de los *nudos* o defectos pero al mismo tiempo manifiesta la estabilidad de los coloides inmersos en materia blanda, la cual es responsabilidad de los defectos.

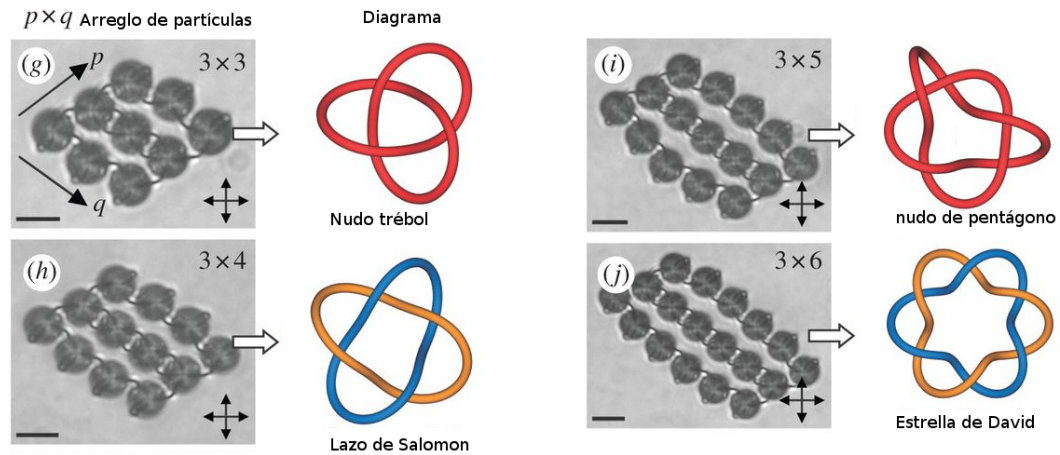


Figura 17: Partículas coloidales inmersas en cristales líquidos quirales en fase nemática. Aparecen defectos topológicos formando bucles cerrados los cuales se anudados alrededor de las partículas coloidales [8].

Disclinaciones

En las matrices de CL nemático, las partículas de tamaño micrométrico (como partículas coloidales) pueden crear e interactuar con defectos localizados. En el caso de la atracción entre defectos de CLN los defectos pueden ser localizados en zonas puntuales o bien una línea de éstos, las disclinaciones son líneas de defectos y cada disclinación tiene asociado un número denominado rango topológico, éste se define de la siguiente manera:

Sea $c(r)$ una línea cerrada que recorre en circuito el defecto, la orientación del circuito define un sentido de rotación positivo (regla de la mano derecha). Partiendo de un punto inicial en este contorno, se dibuja el vector de orientación local \hat{n}_r , alrededor de todo el circuito $c(r)$. Después de una rotación completa, \hat{n}_r habrá girado un ángulo Ψ , el giro puede ser positivo o negativo dependiendo del sentido de la rotación, entonces, el rango m se define por ,

$$\Psi = 2\pi m \quad (1)$$

En la fase nemática m puede ser un entero o un medio.

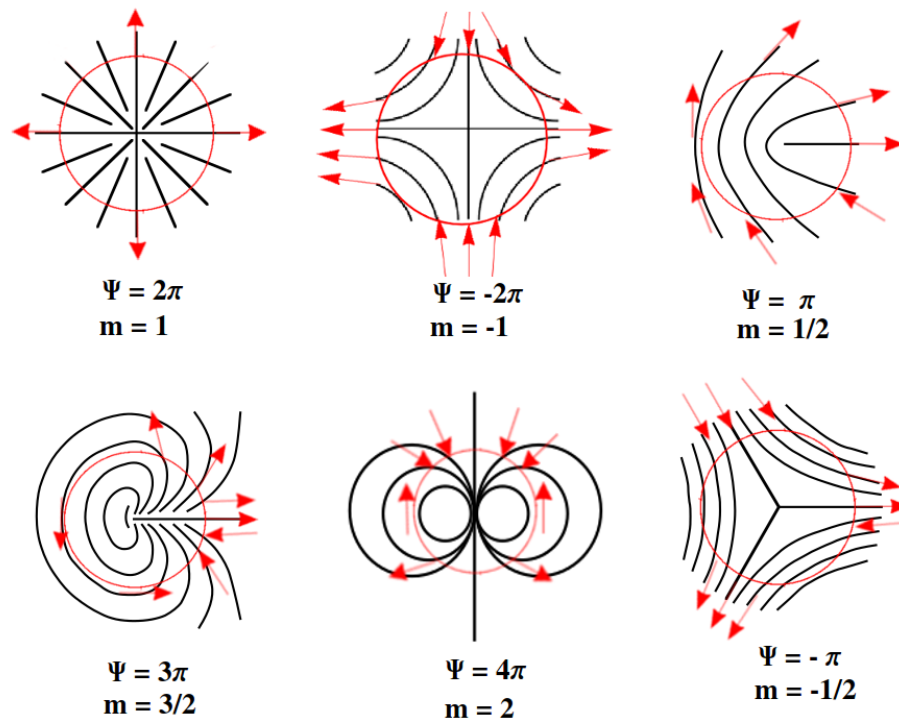


Figura 18: Ejemplos de dislocaciones en la mesofase nemática de los cristales líquidos, los circuitos $c(r)$ (círculo en rojo) rodean al defecto o a la disclinación, el vector director local \hat{n}_r (vectores rojos) gira un ángulo Ψ a lo largo de una vuelta completa de $c(r)$, m es el rango de la disclinación.

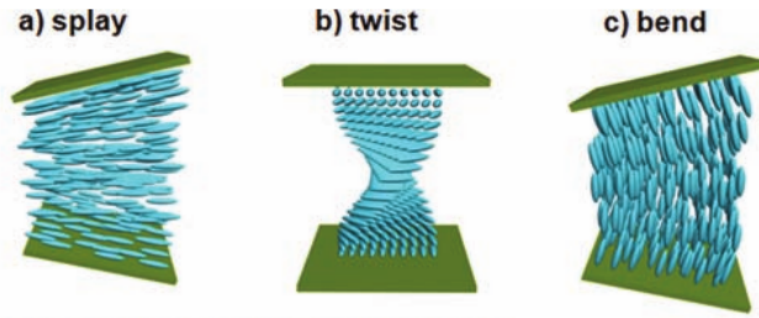


Figura 19: Tres tipos básicos de deformación de cristal líquido: a)splay, b)twist y c)bend [9]

Algunos ejemplos de disclinaciones para ángulos positivos y negativos se ilustran en la figura(18). Los CLN poseen una viscosidad relativamente baja y pueden deformarse incluso por pequeñas fuerzas externas. Teniendo en cuenta sólo las distorsiones débiles, la fase nemática actúa formalmente como un medio elástico y las deformaciones pueden ser tratadas por la teoría del continuo del campo nemático [33]. Un campo de CLN no deformado es aquel en el cual el director \hat{n} apunta en la misma dirección a lo largo de todo el espacio ocupado. Entonces, en un campo deformado la dirección de \hat{n} cambia su dirección de un punto a otro. las deformaciones en cristales líquidos se pueden describir en términos de tres tipos básicos de deformación: splay, twist y bend, como se muestra en la figura (19). Las constantes elásticas correspondientes a estas deformaciones son K_1 para la configuración splay, K_2 para twist y K_3 para bend. Una disclinación es topológicamente equivalente a una distorsión continua del campo, la relación dada por la ecuación(1) solo se cumple cuando:

- a) El vector director se encuentra en un plano perpendicular a la línea de defectos y \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalente
- b) Cuando el tensor elástico es isótropo, las constantes elásticas de las configuraciones bend (K_3), splay (K_1) y twist (K_2) son iguales.

Ahora, siguiendo el camino de la termodinámica, el sistema busca la minimización de la energía. Para el sistema el estado fundamental del coloide nemático debe ser un espacio uniforme respecto al director \hat{n} de los cristales líquidos, partimos de la energía libre $F =$

$F_{cl} + F_{24} + F_H + F_s$, en términos de densidad de energía libre, podemos escribir

$$F = \int d^3r (f_{cl} + f_{24} + f_H) + \int ds f_s \quad (2)$$

donde la energía libre $F = \text{Energía del bulto} + \text{Energía de superficie}$. Las desviaciones generan energía elástica, entonces, para describir estas distorsiones del campo nemático, se expande la densidad de energía libre en términos de $\nabla \cdot \hat{n}$.

$$f_{24} = -\frac{K_{24}}{2} \nabla(\hat{n} \nabla \cdot \hat{n} + \hat{n} \times \nabla \times \hat{n}) \quad (3)$$

es la energía libre de *saddle-splay* [34] y f_H es la parte asociada a un campo externo.

$$f_{cl} = \frac{1}{2} [K_1(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})] \quad (4)$$

El resultado es la densidad de energía libre Oseen-Zocher-Frank [35, 36], que consta de las ecuaciones para f_{24} y f_{cl} , en los cristales líquidos las constantes elásticas suelen mantener relaciones. Por ejemplo [37], para

- Mesogenos alargados: $K_3 \geq K_1 > K_2$, por ejemplo, el compuesto 5CB,

$$K_1 = 0.42 \times 10^{-6} \text{dyn}, K_2 = 0.23 \times 10^{-6} \text{dyn} \text{ y } K_3 = 0.53 \times 10^{-6} \text{dyn}.$$

- Mesogenos discóticos se predice la relación $K_2 > K_1 > K_3$ [38]

En la aproximación homogénea, $K = K_1 = K_2 = K_3$, la energía libre se reduce a

$$f_{cl} = \frac{1}{2} K \partial_i n_j \partial_i n_j \quad (5)$$

sí la disclinación y el director están siempre en el plano (x,y)

$$f_{cl} = \frac{1}{2} K (\nabla \cdot \Psi)^2$$

usando la simetría cilíndrica del sistema, escribimos

$$\dot{\Psi} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Psi}{\partial r} + r^{-2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \right) = 0$$

donde una solución a ésta ecuación es de hecho $\Psi = m\theta$, con $\theta = 2\pi$ para un circuito cerrado $c(r)$ obtenemos la ecuación(1)

Por otra parte los dos defectos puntuales en un cristal líquido nemático (erizo o hedgehog radial e hiperbólico), generan un campo con simetría cilíndrica y cada defecto se etiquetarse por una carga topológica Q , cerca de la singularidad puntual el vector director del campo nemático distingue entre un erizo radial de carga positiva y uno con carga negativa, dependiendo de si éste representar una fuente o un sumidero. En un cristal líquido nemático esta distinción no es posible porque \hat{n} y $-\hat{n}$ describen el mismo estado. Obsérvese, por ejemplo, que los directores próximos a un defecto puntual se invierten si el defecto se mueve alrededor de una línea de disclinación $m = \pm 1/2$ (figura(18)). Por lo tanto, el signo de la carga Q no tiene significado y por convención se elige positivo. Las disclinaciones con $m = \pm 1$ tienen una carga $Q = 1$, los dos defectos como los que se muestran en la figura(18) son topológicamente equivalentes. La carga topológica de dos erizos con cargas Q_1 y Q_2 es simplemente la suma $Q_1 + Q_2$. En el campo nemático, la carga topológica combinada de dos erizos es $|Q_1 + Q_2|$ o $|Q_1 - Q_2|$ es imposible saber con certeza cuál de estas relaciones de cargas es la correcta.

Las energías de las configuraciones de erizo radial e hiperbolico, se calculan a partir de la energía libre de Oseen-Zocher-Frank $F_{cl} + F_24$ (ecuaciones(3) y (4)).

$$F_{radial} = 4\pi(2K_1 - K_{24})R \quad (6)$$

$$F_{hiperbolico} = \frac{4\pi}{15}(6K_1 + 4K_3 + 5K_{24})R \quad (7)$$

donde R es el radio de contorno de una superficie esférica externa. El erizo hiperbólico tiene menor energía que el erizo radial ya que $K_3 < 6K_1 + 5K_{24}$ y $K > K_{24}$ [37] para la aproximación homogénea. Por lo tanto, si nos concentramos en las energías del bulto, $K_{24} = 0$, el erizo hiperbólico siempre es energéticamente preferido, ya que K_1 y K_3 siempre son del mismo orden.

Metodología

Dinámica molecular

A mediados de 1940 dos acontecimientos sentaron las bases para el nacimiento del campo de la simulación computacionales, por un lado, la construcción de los primeros ordenadores como el ENIAC (Electronic Numerical Integrator and computer) y el UNIVAC (Universal Automatic Computer) y por otro lado, la obra de científicos como N. Metropolis, Stanislaw Ulam [39], John Von Neumann entre otros. La primera simulación en un ordenador se realizó hace casi medio siglo por Metropolis, Rosenbluth, Teller y Teller [40], en ésta se presentó el método de Monte Carlo el cual muestrea al azar los posibles estados en un ensamble.

Pocos años después aparecieron las primeras simulaciones de dinámica molecular [41], en éstas se usó el potencial de esfera dura. Más adelante, el uso de métodos de dinámica molecular estableció potenciales que describieron un mayor número de sistemas, el más común es el potencial de Lenard-Jones [42]- [43]. Este potencial posee dos términos, uno atractivo y uno de repulsión. Aun cuando las primeras simulaciones se limitaron a un pequeño número de partículas y modelos de interacción simples, éstos fueron capaces de simular de forma convincente líquidos simples y proporcionaron información valiosa sobre el estado líquido. Aunado a ello, el aumento en la potencia de los ordenadores y las mejoras técnicas en los algoritmos de simulación, como el tamaño y la complejidad de los sistemas hizo crecer enormemente el campo de investigación, a tal escala que ahora es posible estudiar sistemas mucho más

grandes en cuanto a el número de moléculas. El aumento en el poder también ha permitido crecer en la variedad de los sistemas estudiados con esta técnica simple, utilizando el modelado de moléculas se pueden calcularse propiedades moleculares observables promediando los diferentes estados.

Las ecuaciones de movimiento del sistema, deben resolverse sujetas a un conjunto de posiciones iniciales $\{\vec{r}_1(t=0), \dots, \vec{r}_N(t=0)\}$ y velocidades $\{\dot{\vec{r}}_1(t=0), \dots, \dot{\vec{r}}_N(t=0)\}$. En cualquier sistema realista, las fuerzas derivadas de interacción entre pares de moléculas son funciones no lineales de las N posiciones de las partículas, de modo que la dinámica posee una enorme complejidad, y la obtención de una solución analítica es poco probable, por otro lado, la materia microscópica está descrita por un sistema de tamaño $N \sim 10^{23}$ y los recursos computacionales requeridos para calcular y almacenar las soluciones para cada partícula en un gran número de puntos temporales discretos se excederían en muchos órdenes de magnitud sobre los recursos que posee actualmente los dispositivos de almacenamiento, lo que hace que tal tarea sea insostenible. Dadas estas consideraciones, las reglas de la mecánica estadística proporcionan la conexión necesaria entre la Leyes microscópicas y las observables macroscópicas. Estas reglas, sin embargo, no pueden eludir la complejidad del sistema. Por lo tanto, varios enfoques pueden ser considerados para hacer frente a esta complejidad. La simplificación del modelo para un sistema presta una solución viable, a menudo se pueden extraer importantes conceptos físicos de un modelo inteligente. El primer paso podría ser considerar $N \sim 10^2, 10^6$ y resolver las ecuaciones de movimiento numéricamente, sujetas a condiciones iniciales y condiciones de frontera para un volumen determinado. Afortunadamente la mecánica estadística puede calcular muchas propiedades macroscópicas para un sistema con número tan pequeño de partículas.

En la interpretación Newtoniana la dinámica del movimiento de traslación para una molécula esférica i es causada por una fuerza \vec{F}_i ejercida por algún agente externo. El movimiento y la aplicación de la fuerza están relacionados a través de la segunda ley de Newton.

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (8)$$

Aquí m_i es la masa de la molécula y $\vec{a}_i = \ddot{\vec{r}}_i$ su aceleración, entonces \vec{r}_i es la posición de i al tiempo t . En un sistema de N moléculas, la segunda ley de Newton y la dinámica del sistema en tres dimensiones se representa por $3N$ ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden. Sí, las fuerzas externas son nulas, la segunda ley se reduce a $\ddot{\vec{r}}_i = \text{constante}$, es decir, una molécula en reposo, permanecerá en reposo y una molécula con una velocidad inicial, continuara moviéndose sin acelerarse, a menos que una fuerza actúe sobre ella. En un sistema aislado, no existen agentes externos que produzcan fuerzas externas que perturben el movimiento de las moléculas, entonces, la fuerza neta del sistema es nula $\vec{F}_{neta} = \vec{0}$, por lo tanto,

$$\vec{F}_{neta} = \sum_i^N \vec{F}_i = \vec{0} \quad (9)$$

con \vec{F}_i la fuerza total que actual sobre la i ésima molécula, al ser un sistema aislado, la fuerzas \vec{F}_i está completamente determinada por la interacción de i con las otras moléculas del sistema, entonces

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad (10)$$

Donde \vec{F}_{ij} es la fuerza que ejerce la partícula j sobre la i ésima. Consideremos el ejemplo cuando $N = 2$, entonces, escribimos la tercera ley de Newton $\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$, la cual se cumple para todo sistema aislado con N arbitraria y se puede generalizar a

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} \quad (11)$$

la estructura formal que buscamos impone algunas restricciones a la forma de las fuerza,

específicamente, se requiere que las fuerzas sean conservativas ya que las fuerzas conservativas se derivan de una función escalar $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, conocida como función de energía potencial.

$$\vec{F} = \nabla_{\vec{r}} U(\vec{r}) \quad (12)$$

Sí la fuerza \vec{F}_{ij} , es la fuerza que siente la i -ésima partícula por la presencia de la j -ésima partícula y existe el potencial de interacción $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, entonces la fuerza neta sobre i queda determinada por la superposición de todas las interacciones con sus partículas vecinas, definida por la ecuación (10), podemos escribir:

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (13)$$

Esta ecuación es la pieza clave de la simulación, la definición del potencial de interacción define unívocamente el sistema, en general el potencial se desglosa en;

$$U = \sum_{i=1}^N U_1(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq j, i}^N U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (14)$$

$U_1(\vec{r}_i)$ no depende de interacciones entre partículas, es un término de potencial externo, el resto de los términos se refieren a interacciones entre dos, tres o más partículas respectivamente. El término $U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ es la forma más simple para modelar las interacciones, éste solo considera pares de partículas. El siguiente término en la serie, modela las interacciones entre tres partículas, la interacción triple-dipolar no es usada con regularidad, en densidades altas del líquido y en el estado sólido tiene contribuciones significativas, pero el costo computacional para calcularlas es muy costoso, por lo que en simulaciones moleculares suelen despreciarse todos los términos con interacciones mayores a 2 partículas y se considera un potencial efectivo de tipo $U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$. Los potenciales utilizados en este trabajo son potenciales efectivos por pares sin potencial externo que modelan satisfactoriamente las interacciones del sistema.

La evolución en el tiempo del sistema queda determinada mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales de segundo orden para cada partícula en el sistema. Originando un conjunto sucesivo de puntos en el espacio fase. La idea general es dividir el tiempo en una serie de pasos discretos de longitud constante Δt . Dadas las posiciones moleculares y las velocidades iniciales ($t = 0$) se calculan las nuevas posiciones y velocidades en un momento posterior $t + \Delta t$ con una precisión suficiente buena.

Podemos considerar que las simulaciones moleculares poseen dos etapas importantes, la primera va desde la inicialización hasta la equilibración. En la inicialización del sistema se generan las posiciones y velocidades iniciales de cada una de las partículas. En muchos de los casos las partículas se tratan como formas rígidas o semi-rígidas que ocupan un lugar definido en espacio de simulación y pueden partir de una configuración ordenada o al azar, por ejemplo se puede partir de una configuración cristalina. Por otro lado, para una partícula de masa m en un sistema a temperatura T las velocidades iniciales se distribuyen sobre una gaussiana que depende de esta temperatura inicial, de acuerdo a la siguiente función,

$$f_{\vec{v}}(T) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{(-m\vec{v}\cdot\vec{v}/2K_B T)} \quad (15)$$

posteriormente en la etapa de equilibración el sistema debe alcanzar una estabilidad tal que el orden de las fluctuaciones sea despreciable. En esta etapa se espera que el sistema llegue al equilibrio termodinámico, al menos local. Para asegurar que el sistema se encuentra en el mínimo de energía, se necesitan otras técnicas de análisis sobre la superficie de energía, muchas veces es suficiente con repetir el experimento con más de una configuración inicial y observar que el sistema sigue el mismo comportamiento y que los resultados son comparables, pero esto no garantiza que el sistema está en el mínimo del potencial. Finalmente después de esta etapa, el sistema está equilibrado y se puede comenzar a hacer mediciones y promedios temporales.

Condiciones periódicas de frontera

Las simulaciones moleculares son experimentos modelados mediante un algoritmo computacional, el primer paso es definir la región del espacio físico en donde se analizaran las propiedades de la muestra, lo cual se logra definiendo las cajas de simulación, éstas pueden ser abiertas o cerradas, el termino cerrado se refiere a que la región física del espacio está confinada por paredes, a nivel molecular las paredes están formadas por partículas que interaccionan con las partículas que se encuentran dentro del confinamiento. Cuando el sistema es abierto, se le conoce como bulto y es análogo a estudiar una región de una muestra mucho más grande, consideremos un sistema de N partículas, si una de ellas está muy cerca de la frontera de la caja es muy probable que después de algunos pasos de simulación ésta atraviese la frontera y salga de la caja, entonces ahora nuestro sistema tendría $N - 1$ partículas, para evitar la pérdida de partículas se implementan las condiciones periódicas de frontera.

Las condiciones de frontera periódica (PBC por sus siglas en inglés *Periodic Boundary Conditions*), dotan a la simulación molecular de un carácter más cercano a la realidad, la implementación de PBC es sencilla. Comencemos con una caja abierta de volumen definido $V = L_x * L_y * L_z$, dentro de ella están definidas las posiciones de las N partículas, la frontera delimita el rango de simulación más no implica un confinamiento. A esta caja le llamaremos caja o celda primaria, imaginemos ahora que, en todas las fronteras de la misma existen replicas de esta celda, no solo se replica la caja si no que se replican todas las partículas, como se puede observar en la figura (Representación gráfica del algoritmo de condiciones periódicas de frontera para dinámica molecular, cada partícula dentro de la celda central (celda primaria) interacciona no solo con las partículas de esa caja, sino que interacciona con las partículas en las cajas contiguas, las flechas sobre las partículas representan la velocidad de las moléculas, donde podemos observar que cuando una molécula cruza la región de la caja central, existe otra (su replica) que entra a la celda, manteniendo el número de moléculas constantes. Las replicas de la celda central se hacen en todas direcciones de la celda primaria, aun cuando

en el esquema presentado se ha simplificado en un plano., sí la i ésima partícula está cerca de alguna frontera, ésta además de interactuar con sus vecinas dentro de la caja primaria, también interactuará con las partículas vecinas en las replica.

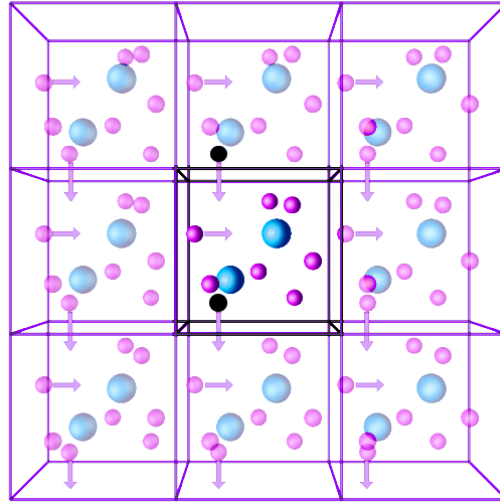


Figura 20: Representación gráfica del algoritmo de condiciones periódicas de frontera para dinámica molecular, cada partícula dentro de la celda central (celda primaria) interactúa no solo con las partículas de esa caja, sino que interactúa con las partículas en las caja contiguas, las flechas sobre las partículas representan la velocidad de las moléculas, donde podemos observar que cuando una molécula cruza la región de la caja central, existe otra (su replica) que entra a la celda, manteniendo el número de moléculas constantes. Las replicas de la celda central se hace en todas direcciones de la celda primaria, aun cuando en el esquema presentado se ha simplificado en un plano.

Cuando la i ésima partícula atraviese alguna frontera, el sistema no pierde partículas, pues existe una partícula replica que entra por la frontera opuesta. Este modelo representa una muestra experimental observada por medio de un objetivo en el microscopio, realmente no estamos observando las mismas partículas si no que éstas entran y salen del objetivo con regularidad pero en promedio la densidad y el número de partículas se mantiene constante. En la práctica, el algoritmo para las PBC necesita un artilugio extra el cual consta en determinar las partículas vecina, para incluir las partículas de las replicas en el calculo de la interacción sobre cada molécula. Para ellos, retomemos el concepto del potencial de interacción. Los potenciales de interacción son función de las posiciones de las partículas, en particular son

función de la distancia entre pares de moléculas y existe una distancia en la cual los efectos de una sobre la otra pueden despreciarse, está distancia se conoce generalmente como **radio de corte** r_{cut} , la esfera de radio r_{cut} centrada en la i ésima partícula sobre la cual se está calculando \vec{F}_i determina la región en donde las interacciones son relevantes, como se presenta en figura(21), por otro lado, el **radio de lista** r_{list} define una región esférica más grande ($r_{list} > r_{cut}$), las partículas dentro de ésta son llamadas vecinas, con ellas se genera una lista conocida como la lista de las partículas vecinas de cada una de las moléculas que conforman el sistema, esta lista es comúnmente llamada **lista de Verlet** [44] [43], es importante resaltar que no todas las partículas dentro del radio de lista contribuyen en la fuerza neta sobre \vec{F}_i , solo contribuyen aquellas dentro del radio de corte, sin embargo, dentro de un par de paso de simulación alguna de ellas puede entrar o salir de la región de interacción haciendo que el artilugio de la lista de vecinos reduzca el tiempo de computo, pues si se conocen las partículas candidatas a interactuar entre si y se actualizar lista de vecinos periódicamente, no se pierde tiempo calculando la fuerza de interacción entre partículas lejanas.

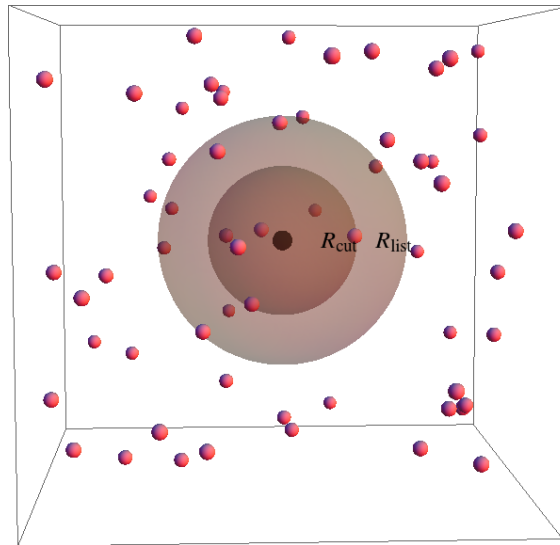


Figura 21: Representación esquemática del radio de corte y radio de lista en una simulación. La partícula central oscura solo interactúa con aquellas partículas localizadas dentro del radio de corte r_{cut} y la lista de vecinos abarca todas las partículas dentro de la esfera de radio r_{list}

Con base en lo anterior, si $\vec{r}_i = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$ es la posición de la i ésima partícula al

tiempo t y L_x , L_y Y L_z son las dimensiones de la caja de simulación, el algoritmo de PBC puede resumirse en las siguientes lineas;

- (i) Sí $x_i(t + \delta t) < L_x$, entonces $x_i(t + \delta t) = x_i(t + \delta t) - L_x$
- (ii) Sí $x_i(t + \delta t) < L_x$, entonces $x_i(t + \delta t) = x_i(t + \delta t) + L_x$
- (iii) Sí $y_i(t + \delta t) < L_y$, entonces $y_i(t + \delta t) = y_i(t + \delta t) - L_y$
- (iv) Sí $y_i(t + \delta t) < L_y$, entonces $y_i(t + \delta t) = y_i(t + \delta t) + L_y$
- (v) Sí $z_i(t + \delta t) < L_z$, entonces $z_i(t + \delta t) = z_i(t + \delta t) - L_z$
- (vi) Sí $z_i(t + \delta t) < L_z$, entonces $z_i(t + \delta t) = z_i(t + \delta t) + L_z$

Unidades reducidas

Los algoritmos de programación convenientemente están descritos en cantidades adimensionales o en unidades reducidas, también las propiedades termodinámicas como temperatura, densidad, presión, etc, se expresan en unidades reducidas. Es decir, todas las variables y las observables se expresan en función de algunas constantes relevantes y características del sistema, por ejemplo, si el sistema tiene una longitud característica, la cual usualmente es el radio de la molécula, es conveniente establecer ésta como la unidad de longitud. Similarmente, los sistemas suelen tener unidades de energía y masa características y con base en ellas es posible expresar todas las cantidades restantes, usualmente las unidades son adimensionalizadas con los parámetros que define en el potencial de interacción. En un fluido de partículas esféricas de radio σ_0 que interaccionan mediante el potencial Lennard-Jones, el cual se define en la siguiente expresión,

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (16)$$

donde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y \vec{r}_i , \vec{r}_j son los vectores de posición de las partículas i , j respectivamente. Observemos que la energía potencial dada por (16) se expresa solo como función de la distancia y dos parámetros, ϵ_0 y σ_0 . El parámetro ϵ_0 es la profundidad del pozo de potencial y σ_0 el

diámetro de las partículas o la distancia en donde el potencial se anula. Estos parámetros se usan como unidades de longitud y energía respectivamente y escalan U y r_{ij} como; $U^* = U/\epsilon$ y $r_{ij}^* = r_{ij}/\sigma_0$, tal que las nuevas variables⁹ no tienen dimensión.

Las variables termodinámicas también se escalan con estos parámetros, por ejemplo, la densidad tiene unidades de *número de partículas/volumen*, entonces la variable de densidad adimensional es $\rho^* = \rho\sigma_0^3$. De la misma forma, la temperatura reducida es $T^* = K_B T/\epsilon$ y la presión reducida $P^* = P\sigma_0^3/\epsilon$, la tabla(4) muestra una lista de variables y observables en unidades reducidas. Los parámetros característicos para una partícula de argón se muestran en la tabla(3).

Algoritmo de integración numérica

Para un potencial de interacción tipo Gay-Berne ($N \sim 256$) aproximadamente el 96% de tiempo de computo es ocupado en evaluar las fuerzas traslacionales y de orientación (para un código en serial). Por un lado, para sistemas con un gran número de partículas es posible reducir el tiempo de computo implementando un código en paralelo y por otro lado la elección del método de integración de las ecuaciones de movimiento forma parte primordial en la eficiencia de la simulación. En este trabajo utilizamos el integrador de Velocity Verlet [44] [45–47] ya que posee estabilidad y una implementación simple.

También, el cálculo de las fuerzas (ecuación(13)) puede reducirse por tercera ley de Newton, observemos en la figura(22) la matriz de interacciones, en ella cada entrada representa la fuerza entre pares de partículas i, j , la matriz debe ser calculada completamente, sin embargo, es suficiente con calcular la parte triangular superior o inferior, dejando fuera la traza, ya que la fuerza $\vec{F}_{ii} = \vec{0}$ y usar la relación dada en la ecuación (11).

⁹Las variables reducidas se expresan con un “*” como superíndice

0	f_{01}	f_{02}	f_{03}	f_{04}	f_{05}	f_{06}	f_{07}
$-f_{01}$	0	f_{12}	f_{13}	f_{14}	f_{15}	f_{16}	f_{17}
$-f_{02}$	$-f_{12}$	0	f_{23}	f_{24}	f_{25}	f_{26}	f_{27}
$-f_{03}$	$-f_{13}$	$-f_{23}$	0	f_{34}	f_{35}	f_{36}	f_{37}
$-f_{04}$	$-f_{14}$	$-f_{24}$	$-f_{34}$	0	f_{45}	f_{46}	f_{47}
$-f_{05}$	$-f_{15}$	$-f_{25}$	$-f_{35}$	$-f_{45}$	0	f_{56}	f_{57}
$-f_{06}$	$-f_{16}$	$-f_{26}$	$-f_{36}$	$-f_{46}$	$-f_{56}$	0	f_{67}
$-f_{07}$	$-f_{17}$	$-f_{27}$	$-f_{37}$	$-f_{47}$	$-f_{57}$	$-f_{67}$	0

Figura 22: Matriz de fuerzas para un sistema de 8 moléculas

Los algoritmos de integración se basan en métodos de diferencias finitas, en los cuales el tiempo toma valores discretos de manera que el intervalo δt entre tiempos consecutivos sea constante, en estos algoritmos los errores de una simulación por integración numérica son inevitables, por un lado están los errores por truncamiento, los cuales se derivan directamente de cortar las series que aproximan la integración de trayectoria analítica, generalmente las integrales se aproximan por desarrollos de Taylor los cuales deben ser truncados a cierto orden. Y por otro lado, están los errores por redondeo que derivan de la resolución computacional, este tipo de errores dependen de la implementación computacional.

Verlet

Primero describiremos el algoritmo de integración Verlet, éste es un método numérico que ofrece mayor estabilidad comparado con otros métodos como el método de Euler. Verlet es un método reversible en el tiempo y posee propiedades de preservación de área. La integración de Verlet fue usada por Carl Størmer [48] para calcular las trayectorias de partículas dentro de un campo magnético, posteriormente fue usado en dinámica molecular por Loup Verlet en 1967. [44]

El problema de N-cuerpos en dinámica molecular se simplifica considerando que cada una de las partículas cumple la ecuación(13), el algoritmo parte de una posición inicial $\vec{r}(t = 0) = \vec{r}_0$

y velocidad inicial $\vec{v}(t = 0) = \vec{v}_0$ conocidos. El tiempo para la solución numérica considera $\Delta t > 0$, entonces el tiempo en el paso n está dado por $t_n = n\Delta t$ y siguiendo la notación, la posición, la velocidad y la aceleración en el paso n estarán dados por $\vec{r}_n = \vec{r}(t_n)$, $\vec{v}_n = \vec{v}(t_n)$ y $\vec{a}_n = \vec{a}(t_n)$ respectivamente. El algoritmo de Verlet parte de dos expansiones de Taylor en la función de posición, una hacia adelante y la otra hacia atrás, es decir:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \frac{d\vec{r}_n}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}_n}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (17)$$

y

$$\vec{r}_{n-1} = \vec{r}_n - \frac{d\vec{r}_n}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}_n}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (18)$$

para obtener la siguiente posición sumamos las ecuaciones(17) y (18)

$$\vec{r}_{n+1} = 2\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1} + \vec{a}_n \Delta t^2 \quad (19)$$

La asimetría en el tiempo y el hecho de no utilizar la velocidad, reduce el nivel de errores. Al inicializar el algoritmo en el paso $n = 1$, $t = \Delta t$, el calculo de \vec{r}_2 necesita conocer \vec{r}_1 esto podría dar problemas, ya que las condiciones iniciales sólo se conocen en el momento inicial $t = 0$. Si conocemos \vec{a}_0 podemos usar,

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_0 \Delta t^2 \quad (20)$$

el error en el primer paso es del orden $O(\Delta t^3)$, las velocidades no están dada explícitamente, pero pueden calcularse de la energía cinética, en dinámica molecular la energía cinética y la temperatura instantánea se calculan de las posiciones y las velocidades en cada paso, está es una deficiencia en el algoritmo y es la razón que fuerza su modificación, una de las modificaciones más conocidas es el algoritmo de velocity verlet.

Velocity verlet

El algoritmo de Verlet es el integrador más utilizado en Dinámica Molecular, éste se basa en la adición de dos expansiones de Taylor en el tiempo, una hacia adelante y la otra hacia

atrás primero en $t - \Delta t/2$ y posteriormente en $t + \Delta t/2$, calculando las posiciones con la velocidades en el tiempo correspondiente a la mitad del paso $\Delta t/2$.

En el algoritmo de Velocity Verlet la velocidad y la posición se calculan en el mismo valor de la variable de tiempo. Incorporando explícitamente la velocidad y resolviendo el problema del primer tiempo mostrado en el algoritmo de Verlet. Iniciamos calculando una desarrollo en series de Taylor para la velocidad,

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{d\vec{v}_n}{dt}\Delta t + \frac{d^2\vec{v}_n}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (21)$$

la cual podemos reescribir como;

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \vec{a}_n\Delta t + \frac{d^2\vec{v}_n}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3) \quad (22)$$

de la primera ley de Newton $\vec{a}_n = F_n/m$ eliminamos la aceleración y el tercer termino lo aproximamos nuevamente con una serie de Taylor sobre la aceleración

$$\vec{a}_{n+1} = \vec{a}_n + \frac{d\vec{a}_n}{dt}\Delta t + \frac{d^2\vec{a}_n}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (23)$$

multiplicando por $\Delta t/2$ podemos escribir

$$\frac{d\vec{a}_n}{dt}\frac{\Delta t^2}{2} = \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}_{n+1} - \vec{a}_n - \dots) \quad (24)$$

entonces, reescribimos la ecuación (22) como

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \vec{a}_n\Delta t + \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}_{n+1} - \vec{a}_n) + O(\Delta t^3) \quad (25)$$

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}_{n+1} + \vec{a}_n) + O(\Delta t^3) \quad (26)$$

finalmente, usando la ecuación de movimiento escribimos

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\Delta t}{2m}(\vec{F}_{n+1} + \vec{F}_n) + O(\Delta t^3) \quad (27)$$

Esquemáticamente el algoritmo de velocity verlet trabaja siguiendo los siguientes pasos

1. evaluar \vec{F}_n

2. calculo de la velocidad a la mitad del paso $\Delta t/2$

$$\vec{v}_{n+1/2} = \vec{v}_n + \frac{\Delta t}{2} \vec{F}_n$$

3. calcular la posición al siguiente tiempo Δt

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_{n+1/2} \Delta t$$

4. evaluar $\vec{F}_{n+1/2}$

5. calculo de la velocidad al paso Δt

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2} \vec{F}_{n+1/2}$$

Dinámica orientacional

Particularmente en la simulación de cristales líquidos, sistemas coloidales y polímeros, es ventajoso incluir en el modelo molecular, cuerpos rígidos no esféricos. Esto significa que se debe describir la dinámicas clásicas de rotación. Si las fuerzas intermoleculares se expresan como sumas de términos átomo-átomo, la conversión en fuerzas de centro de masa y los pares sobre el centro de masa, se realiza fácilmente. Sobre cada partícula actúan las fuerzas de interacción entre las partículas del sistema, para resolver la dinámica rotacional en el sistema, cada unas de las partículas i cumple que, la variación del momento angular L_i en el tiempo es igual a la torca \vec{T}_i ,

$$\vec{T}_i \equiv \frac{d\vec{L}_i}{dt} = \vec{r}_i \times \vec{F}_{ij} \quad j \neq i \quad (28)$$

el momento angular total del sistema respecto del origen es $\vec{L} = \sum \vec{L}_i = \sum (m_i \vec{r}_i \cdot \vec{v}_i)$ y la derivada del momento angular total del sistema con respecto del tiempo es la torca total es.

$$\vec{T} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (29)$$

Podemos definir una nueva variable que por analogía llamaremos **gorca** $\vec{\tau}$,

$$\vec{\tau}_i \equiv \hat{e}_i \times \vec{g}_i \quad (30)$$

e igualmente por analogía a la ecuación(28) llamaremos guerza a \vec{g} . El vector \hat{e}_i es un vector unitario a lo largo del eje molecular de la partícula i . La guerza al igual que la fuerza se deriva del potencial molecular,

$$\vec{g}_i = -\nabla_{\hat{e}_i} U \quad (31)$$

comparando con la ecuación(13) los operadores $\nabla_{\hat{e}_i}$ y $\nabla_{\vec{\tau}_i}$ no son iguales, el operador $\nabla_{\hat{e}_i}$ es

$$\nabla_{\hat{e}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial e_{ix}}, \frac{\partial}{\partial e_{iy}}, \frac{\partial}{\partial e_{iz}} \right)$$

Propiamente no se está resolviendo la dinámica rotacional, esta descripción corresponde a una dinámica orientacional. Otro aspecto importante sobre este tratamiento es tomar solo la parte perpendicular de el vector guerza ya que es la única parte que contribuye en la dinámica, debido a la simetría uniaxial de las partículas.

$$\begin{aligned} \vec{g}_i &= \vec{g}_i^\perp + \vec{g}_i^\parallel \\ \vec{g}_i &= \vec{g}_i^\perp + (\hat{e} \cdot \vec{g})\hat{e} \\ \vec{g}_i^\perp &= \vec{g}_i - (\hat{e} \cdot \vec{g})\hat{e} \end{aligned} \quad (32)$$

donde

$$\vec{g}_i = \sum_j \vec{g}_{ij} = -\sum_j \nabla_{\hat{e}_i} U_{ij} \quad (33)$$

entonces, reescribimos la ecuación(28) como.

$$\vec{T}_i = \hat{e}_i \times \vec{g}_i^\perp \quad (34)$$

Para integrar las ecuaciones de movimiento rotacionales, utilizamos el algoritmo de velocity verlet con las siguientes modificaciones; escribimos junto con la ecuación(29) las ecuaciones de movimiento para un cuerpo rígido

$$\vec{T} = I \frac{d\vec{\omega}}{dt} \quad (35)$$

y

$$\frac{d\hat{e}}{dt} = \vec{\omega} \times \hat{e} \quad (36)$$

donde I es el momento de inercia y $\vec{\omega}$ la velocidad angular, por otro lado \vec{u} es una velocidad, entonces $\vec{u} = \frac{d\hat{e}}{dt}$, escribimos $\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{d}{dt}(\vec{\omega} \times \hat{e})$;

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \hat{e} + \vec{\omega} \times \frac{d\hat{e}}{dt} \quad (37)$$

que escribimos como $\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{1}{I}(\vec{T} \times \hat{e}) + \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \hat{e})$

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{1}{I} [(\hat{e} \cdot \hat{e})\vec{g}^\perp - (\hat{e} \cdot \vec{g}^\perp)\hat{e}] + (\vec{\omega} \cdot \hat{e})\vec{\omega} - (\vec{\omega} \cdot \vec{\omega})\hat{e} \quad (38)$$

finalmente

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{1}{I}\vec{g}^\perp - \omega^2\hat{e} \quad (39)$$

donde $u^2 = \omega^2$ y $\omega^2\hat{e} \propto \vec{\alpha}$ con $\vec{\alpha}$ la aceleración centrípeta, entonces podemos escribir $\omega^2\hat{e} = \lambda(t)\vec{\alpha}$.

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{1}{I}\vec{g}^\perp - \lambda(t)\hat{e} \quad (40)$$

Las ecuaciones de movimiento rotacional son reversibles en el tiempo, por lo tanto, el sistema orientacional una vez discretizado también deberá ser reversible en el tiempo y conservar la energía. Al igual que en el caso de la dinámica traslacional usaremos el algoritmo de velocity verlet para resolver las ecuaciones del movimiento orientacional(40) siendo el procedimiento semejante a las ecuaciones traslacionales.

1. evaluar \vec{g}_n^\perp
2. calculo de la velocidad \vec{u} a la mitad del paso $\Delta t/2$

$$\vec{u}_{n+1/2} = \vec{u}_n + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\vec{g}_n^\perp}{I} - \lambda_{n+1/2}\hat{e}_n \right)$$

3. calcular la orientación al siguiente tiempo Δt

$$\hat{e}_{n+1} = \hat{e}_n + \vec{u}_{n+1/2}\Delta t$$

4. evaluar $\vec{g}_{n+1/2}^\perp$
5. calculo de la velocidad \vec{u} al paso Δt

$$\vec{u}_{n+1} = \vec{u}_{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\vec{g}_{n+1/2}^\perp}{I} - \lambda_n \vec{e}_{n+1} \right)$$

en donde $\lambda_n = \lambda(t)$ es tal que, $\vec{u} \cdot \vec{e} = 0$

Ensambls

Las solución de las ecuaciones de movimiento de Newton en una simulación reproduce en forma natural el ensamble NVE (microcanónico), pero es mucho mas práctico que la variable de control sea la temperatura en lugar de la energía, como el caso de las simulaciones en el ensamble NVT (canónico), en el cual el número de partículas N , la temperatura T y el volumen V son constantes, esté ensamble posee una mejor comparación con un experimento real.

Los experimentos en NVT en el laboratorio son acoplados con un baño térmico usando paredes rígidas no permeables, en nuestras simulaciones el acoplamiento con el baño deriva en un escalamiento de las ecuaciones de velocidad. Una de las aproximaciones termodinámicas más sencilla se basa en sistemas con un Hamiltoniano extendido.¹⁰ En el presente trabajo todos los sistemas se encuentran en el ensamble NVT y el acoplamiento con el baño térmico está modelado con el algoritmo ***Termostato de Nose-Hoover***, análogamente se pueden introducir los barostatos para mantener la presión.

¹⁰Los Hamiltonianos extendidos aumentan el espacio fase en dos coordenadas, una de posición q^* y otra del correspondiente momento conjugado p^* , cuando la coordenada extra es el tiempo, el momento conjugado es la energía total del sistema, satisfaciendo las ecuaciones de Euler-Lagrange

Observables

El calculo de muchas observables está basado en la mecánica estadística, es decir, haciendo promedios temporales se obtienen propiedades macroscópicas instantáneas. Algunas propiedades termodinámicas como la energía potencial, la temperatura y la presión pueden ser evaluadas en simulaciones por dinámica molecular en cada paso. La energía potencial U_{pot} se obtiene de la suma de las interacciones por pares de partículas U_{ij} de el sistema:

$$U_{pot} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N U_{ij} \quad (41)$$

La energía cinética se define como la suma de la velocidad de traslación v_i y rotacional ω_i de las N partículas del sistema,

$$E_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \frac{I\omega_i^2}{2} \quad (42)$$

por otro lado, la temperatura del sistema se deriva del teorema de equiparticipación de la energía cada grado de libertad al cuadrado aporta $\frac{1}{2}K_B T$ por partícula. Los coloides son partículas esféricas con 3 grados de libertad traslacionales y las partículas de cristal líquido poseen simetría axial aportando 5 grados de libertad; 3 traslacionales y 2 rotacionales.

$$\sum_{i=1}^{N_{col}} \frac{m_{col}v_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_{cl}} \frac{m_{cl}v_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_{cl}} \frac{I\omega_i^2}{2} = \left(\frac{3}{2}N_{col} + \frac{5}{2}N_{cl} \right) K_B T \quad (43)$$

donde el subíndice *col* hace referencia las partículas coloidales y *cl* a las partículas de cristal líquido. La presión es una noción física que se refiere a la fuerza por unidad de área entre dos cuerpos en contacto, diferenciando entre la presión externa y el estrés interno, la expresión para calcular la presión es particularmente simple:

$$P = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (44)$$

donde, en equilibrio la presión externa es igual a las componentes internas del esfuerzo normal a lo largo de todo el sistema $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ y las componentes cortantes, son nulas. En estas condiciones, la presión externa puede calcularse a partir del teorema del virial

$$PV = NK_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i,j < i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (45)$$

con V el volumen, N el número de partículas, K_B la constante de Boltzmann, \vec{r}_{ij} el vector de separación espacial entre la partícula i y j , Φ el potencial interatómico. Ya que Φ es el potencial de interacción, la ecuación (45) puede escribirse en términos de la fuerza que ejerce i sobre j , como

$$PV = NK_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i,j < i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle \quad (46)$$

Puesto que i y j se refieren a partículas internas del sistema, el término dentro $\left\langle \sum_{i,j < i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle$ se denomina “virial interno”. Esta formulación está adaptada a los cálculos de dinámica molecular y Monte Carlo y ha sido ampliamente utilizado para determinar la presión en un sistema en equilibrio. Finalmente es conveniente calcular la presión por medio de la siguiente expresión:

$$P = \rho K_B T + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_i \quad (47)$$

Termostato

Los algoritmos de termostato tienen como propósito generar un ensamble termodinámico a temperatura constante, lo cual se logra con la modificación del esquema Newtoniano de dinámica molecular. Para estimar la temperatura en el ensamble canónico (NVT) debemos considerar;

- preservar correctamente la distribución de los microestados en el conjunto canónico.
- preservar una dinámica realista en el sentido en que las ecuaciones de movimiento se pueden utilizar para calcular las cantidades de transporte con precisión.

con respecto a la termodinámica del sistema, queremos reproducir las probabilidades de conjunto del ensamble canónico, donde

$$P(p^{3N}, r^{3N}) \propto \frac{e^{-\beta H(p^{3N}, r^{3N})}}{Q(T, V, N)} \quad (48)$$

con.

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(p^{3N}, r^{3N})} dr^{3N} dp^{3N} \quad (49)$$

Usando el teorema de equiparticipación de la energía, podemos considerar la siguiente estimación de la temperatura,

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{nK_B} \quad (50)$$

donde, n es el número de grados de libertad en el sistema, en sistema se debe conservar el impulso neto, entonces $n = 3N - 3$. Sin embargo, para sistemas suficientemente grandes la sustracción de los 3 grados de libertad de el centro de masa tiene poco efecto ya que es pequeña en relación con $3N$. La temperatura cinética instantánea $T = \langle T_{ins} \rangle$ se define como,

$$T_{ins} = \frac{2K}{nK_B} \quad (51)$$

Observemos que $\langle K \rangle$ fluctúa durante la simulación, entonces la temperatura instantánea también fluctuara. Aunque no es tan frecuentemente utilizado, también puede calcularse una estimación de la temperatura configuracional, derivada por Butler, *et. al* [49]

$$T_{conf} = \frac{1}{K_B} \left\langle \frac{\vec{F}^N \cdot \vec{F}^N}{-\nabla \cdot \vec{F}^N} \right\rangle \quad (52)$$

Esta estimación depende de las fuerzas y sus derivadas, dado que las fuerzas dependen sólo de las posiciones y no de los momentos, a esta estimación se le denomina una estimación configuracional, para calcular esta temperatura con precisión, se deben promediar varias

configuraciones a diferentes tiempos. Tanto la temperatura cinética como la configuracional son iguales en el límite en el que tiempo de simulación es infinito”, es decir en el equilibrio.

La idea del termostato es escalar de las velocidades en cada paso o después de un número preestablecido de pasos de modo que la energía cinética sea la deseada, para lo cual se hace un escalamiento de las velocidades, como:

$$\vec{v}_i^{new} = \lambda \vec{v}_i \quad (53)$$

como \vec{v}_i es la velocidad instantánea de la partícula i y \vec{v}_i^{new} será la nueva velocidad escalada por el factor $\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_{ins}}}$, notemos que en este enfoque no se calculan las propiedades termodinámicas correctas del conjunto canónico, consideremos el límite en el que las velocidades se escalan en cada paso de tiempo. Entonces, las fluctuaciones en la energía cinética serán nulas, lo cual no es correcto. Nosé ideó una manera útil de mantener un sistema a temperatura constante mediante la reformulación de las ecuaciones del movimiento [50].

Termostato de Nosé-Hoover

La aproximación de Nosé está basada en la extensión del Lagrangiano, una extensión puede hacerse sobre el Lagrangiana o sobre el Hamiltoniano y consiste en agregar una coordenada extras, lo cual implica extender el espacio fase en dos dimensiones. La lagrangiana de Nosé para un sistema de N-cuerpos en el espacio extendido, está dada por;

$$L_{nose} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{s}^2 \dot{\vec{q}}_i^2 - U(\vec{q}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{l}{\beta} \ln(s) \quad (54)$$

Donde l es un parámetro, Q por analogía es la masa efectiva asociada a s , entonces el momento conjugado de la posición \vec{q}_i y s , de aquí se obtienen las relaciones de $p_j \equiv \partial L / \partial \dot{\vec{q}}_j$;

$$\vec{p}_i \equiv \frac{\partial L_{nose}}{\partial \dot{\vec{q}}_i} = m_i \vec{s}^2 \dot{\vec{q}}_i \quad (55)$$

$$\vec{p}_s \equiv \frac{\partial L_{nose}}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s} \quad (56)$$

La función lagrangiana está definida por $L = K - U$, con K la energía cinética total del sistema y el potencial U , el termino de energía cinética para un sistema de N cuerpos está dada por $K = \sum_i^N \frac{m_i}{2} \dot{\vec{q}}_i^2$, donde m_i es la masa de cada partícula y \vec{q}_i su posición. Consideremos el siguiente escalamiento del tiempo $t \rightarrow t/s$, lo que implica

$$\vec{q} \rightarrow \vec{q} \quad (57)$$

$$\dot{\vec{q}} = \frac{d\vec{q}}{dt} \rightarrow s\dot{\vec{q}} \quad (58)$$

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}} \rightarrow \frac{\vec{p}}{s} \quad (59)$$

ahora el termino de energía cinética debe ser $K = \sum_i^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{q}}_i^2$. Por otro lado, la función hamiltoniana está definida por $H = \sum_i^N \dot{\vec{q}} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}} - L$, si el potencial no depende de las velocidades $\dot{\vec{q}}$, entonces, $\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}} = \frac{\partial K}{\partial \dot{\vec{q}}}$ y el hamiltoniano es $H = K + U$. Sin embargo sumamos al sistema un grado auxiliar de libertad s , con momento asociado p_s . El hamiltoniano de esta extensión toma la forma,

$$H(\vec{q}, \vec{p}, s, p_s) = H(\vec{q}, \vec{p}) - f(s)G(\vec{q}, \vec{p}) + \frac{p_s^2}{2m_s} + \Phi(s) \quad (60)$$

donde $G(\vec{q}, \vec{p})$ es una función arbitraria, $\phi(s)$ es un potencial asociado a s y $f(s)$ es una función de acoplamiento arbitraria que puede tomar cualquier forma conveniente, el hamiltoniano de Nosé Hoover está dado por,

$$H_{nose} = \sum_i^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i s^2} + U(\vec{q}^N) + \frac{\vec{P}_s^2}{2Q} + l \frac{\ln(s)}{\beta} \quad (61)$$

entonces, podemos escribir las ecuaciones de movimiento de H_{nose} :

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{q}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i s^2} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial \vec{q}_i} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{p_s}{Q} \\ \frac{dp_s}{dt} &= \frac{1}{s} \left(\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i s^2} - \frac{l}{\beta} \right)\end{aligned}$$

Estas ecuaciones de movimiento pueden ser escritas en términos de las variables originales, de las relaciones (57)-(59), escribimos

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{q}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial \vec{q}_i} - \vec{p}_i \frac{sp_s}{Q} \\ \frac{ds}{dt} &= s \frac{p_s}{Q} \\ \frac{dp_s}{dt} &= \frac{1}{Q} \left(\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - \frac{l}{\beta} \right)\end{aligned}$$

Se define el coeficiente termodinámico de fricción ξ , como $\xi \equiv sp_s/Q$, que reescribe las ecuaciones de movimiento como,

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \tag{62}$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial \vec{q}_i} - \xi \vec{p}_i \tag{63}$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - \frac{l}{\beta} \right) \tag{64}$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{dLn s}{dt} = \xi \quad (65)$$

Estas ecuaciones están dadas en las variables reales del sistema, donde $l = 3N$ con N el número de partículas del sistema. El hamiltoniano de este sistema, se escribe como;

$$H_{Nose} = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \frac{\xi^2 Q}{2} + 3N \frac{Ln(s)}{\beta} + U(\vec{q}^N) \quad (66)$$

Para un sistema con simetría axial, el hamiltoniano de Nosé-Hoover [51] debe contener una parte extra de energía cinética rotacional, reescribiendo (66), como;

$$H_{Nose}^{rotacional} = \sum_i^N \frac{2\vec{v}_i}{m_i} + \sum_i^N \frac{I_i \vec{u}_i}{2} + \frac{\xi^2 Q}{2} + 3N \frac{Ln(s)}{\beta} + U(\vec{q}^N) \quad (67)$$

El movimiento rotacional se define a través del vector unitario \vec{e}_i que da la orientación de la molécula y de su derivada temporal $\vec{u}_i = \dot{\vec{e}}_i$ y el momento de inercia I_i . Las ecuaciones de movimiento (62)-(65) pueden generalizarse para tomar en cuenta moléculas con simetría uniaxial usando la ecuación (67),

$$\dot{\vec{q}}_i = \vec{v}_i \quad (68)$$

$$\dot{\vec{e}}_i = \vec{u}_i \quad (69)$$

$$\dot{\vec{v}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - \xi \vec{v}_i \quad (70)$$

$$\dot{\vec{u}}_i = \frac{1}{I_i} \vec{g}_i^\perp - \xi \vec{u}_i - \lambda_i \vec{e}_i \quad (71)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - \frac{l}{\beta} \right) \quad (72)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{dLn(s)}{dt} = \xi \quad (73)$$

donde, \vec{F}_i es la fuerza neta sobre la i -ésima partícula y \vec{g}_i es la fuerza definida en la ecuación(32), λ_i es un multiplicador de Lagrange, éste se introduce en la ecuación de \vec{u}_i para mantener la rotación rígida, lo cual se logra con la restricción $|\hat{e}_i|^2 - 1 = 0$.

Potencial de fuerza media

El Potencial de Fuerza Media (PMF) de un sistema con $M+1$ moléculas es el potencial correspondiente de la fuerza media (MF) sobre una partícula j por la presencia de las otras N partículas. El potencia de fuerza media o promedio, se utiliza para la minimización de la energía libre y puede obtener a través de dos rutas diferentes [52]. Por un lado, puede deducirse mediante la integral sobre la fuerza media de una molécula de soluto. Por otro lado, el PMF se relaciona con el logaritmo de la función de correlación $g(r)$. Aquí presentamos la deducción del PMF a partir del calculo de la fuerza media, para ello necesitamos definir la energía potencial total de nuestro modelo el cual consiste de dos coloides sólidos y rígidos inmersos en una fase fluida, ésta ultima consiste en N moléculas de cristal líquido con coordenadas r_1, r_2, \dots, r_N y la energía potencial entre todas las moléculas de cristal líquido en una configuración dada será denotada por $U_{cl-cl} = U_{cl-c}(r_1, \dots, r_N)$. Para completar la interacción entre todas las especies de partículas del fluido, todavía necesitamos definir la interacción entre las moléculas de CL y el coloide, la cual denotamos por $U_{cl-c} = U_{cl-c}(r_1, \dots, r_N, r_{c1}, r_{c2})$, donde r_{c1} y r_{c2} definen las posición de los coloides, la energía de interacción entre los dos coloide la definiremos como $U_{c-c} = U_{c-c}(r_{c1}, r_{c2})$. Entonces, la energía potencial total U del sistema está dada por:

$$U = U_{cl-cl} + U_{cl-c} + U_{c-c} \quad (74)$$

La posición r_{c_1} es conocida y fija, por lo tanto la interacción entre el par de partículas coloidales solo depende de r_{c_2} , así mismo $U_{c-c} = U_{c-c}(r_{c_2})$, por lo tanto, para este sistema la función de partición configuracional Q se escribe como;

$$Q_c = \int e^{-\beta U} dr_1 \dots dr_N \quad (75)$$

donde $\beta = 1/K_B T$ y K_B es la constante de Boltzmann, la función de partición configuracional Q no se integra sobre dr_{c_2} porque estamos definiendo el medio fluido en el cual interactúan los coloides, entonces $Q = Q(r_{c_2})$, así de la ecuación anterior podemos escribir la energía libre de Helmholtz, como;

$$A = -K_B T \ln Q(r_{c_2}) \quad (76)$$

por lo tanto, cuando el segundo coloide se encuentra en $r_{c_2,1}$ tenemos un sistema, pero si está en la posición $r_{c_2,2}$, tenemos un sistema diferente, y estos sistemas tienen diferentes energías libres, entonces el cambio de la energía libre viene dado $\Delta A = A(r_{c_2,1}) - A(r_{c_2,2})$. Para obtener ΔA , podemos obtener la derivada de A con respecto a la coordenada del coloide en r_{c_2} y realizar después una integración sobre la trayectoria en la cual en este caso el coloide 2, se acerca al coloides fijo en la posición constante y conocida r_{c_1} . La derivada de A viene dada por;

$$\frac{\partial A}{\partial r_{c_2}} = \frac{1}{Q} \int \frac{\partial U}{\partial r_{c_2}} e^{-\beta U} dr_1 \dots dr_N \quad (77)$$

notemos que $\frac{\partial U}{\partial r_{c_2}} = -F_{12}$, donde $F_{12} = F_{12}(|r_{c_2} - r_{c_1}|)$ es la fuerza entre los coloides y que la ecuación (77) pueden entonces escribirse como $\frac{\partial A}{\partial r_{c_2}} = \langle \frac{\partial U}{\partial r_{c_2}} \rangle = -\langle F_{12} \rangle$, así el cambio en la energía libre de Helmholtz es;

$$\Delta A = \int \frac{\partial A}{\partial r_{c_2}} dS = - \int \langle F_{12} \rangle ds \quad (78)$$

donde dS es el diferencial de la trayectoria S que sigue el coloide r_{c_2} al acercarse al coloide r_{c_1} .

Parámetro de orden nemático

El estado *crystal líquido* existe dentro de cierto rango de temperatura $T_m < T < T_c$, donde T_m es la temperatura de fusión desde el estado sólido a la fase de cristal líquido, T_c es la temperatura de aclaramiento, se presenta cuando el sistema pasa de un líquido isotrópico a un líquido orientado, como se muestra en la figura (23). En el estado sólido, los centros de gravedad de las moléculas poseen un orden posicional de largo alcance, además, las orientaciones de las moléculas en la misma dirección proporcionan el orden de orientación a largo alcance. A la temperatura T_m el sólido se funde en un CL y el orden en la posición se pierde aunque permanece un cierto orden de orientación de los ejes moleculares. A temperatura todavía más alta T_c , la fase se funde en un líquido isotrópico sin orden posicional ni orientacional.

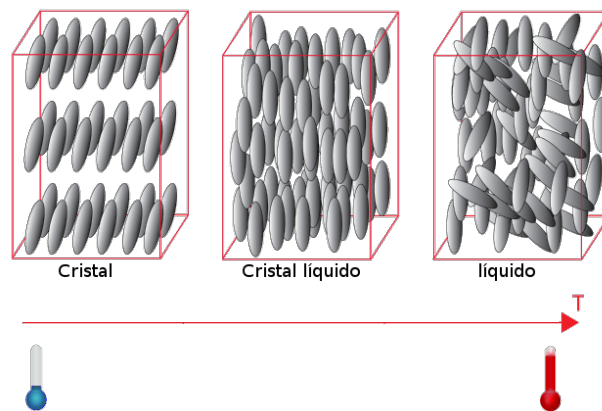


Figura 23: Mesofases de los cristales líquidos.

La característica que define el estado *crystal líquido* es el orden de orientación de largo alcance.

Es decir, los ejes particulares establecidos en las moléculas tienden a estar correlacionados a grandes distancias y están en promedio paralelos al director \hat{n} . El orden de orientación de largo alcance es el responsable de la anisotropía en las propiedades de una fase nemática, tanto estáticas como dinámicas. Entonces, la caracterización del orden de orientación de la fase nemática es de primordial importancia y se logra con el parámetro de orden.

El eje de simetría de la fase define el director \hat{n} , éste da la dirección de la orientación más probable de las moléculas. En la mayoría de los CL ambas direcciones del director \hat{n} , $+\hat{n}$ y $-\hat{n}$ son equivalentes. Sin embargo, para las moléculas con momentos dipolares, es decir, que se puede distinguir entre la punta de la partícula y la cola, no es el caso y el signo de \hat{n} se vuelve importante. Para especificar cuantitativamente la cantidad del orden orientacional en la fase, se utiliza comúnmente el parámetro nemático de orden escalar S_2 . El parámetro S_2 es una magnitud medible y típicamente se define nulo en la fase isotrópica y uno en la fase cristalina. En las fases líquido-cristalinas termotrópicas la variable termodinámica relevante es la temperatura, entonces, cuando la temperatura se incrementa el parámetro nemático de orden decrece hasta llegar a la fase isotrópica como intuitivamente se muestra en la figura(24).

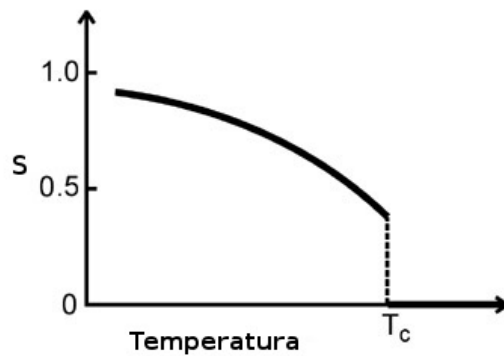


Figura 24: Parámetro escalar de orden contra temperatura, donde T_c es la temperatura de aclaramiento

El parámetro S_2 está dado por el segundo polinomio de Legendre, ecuación(79), donde β es el ángulo entre el eje principal de la molécula y la dirección del director \hat{n} como se observa en la figura(25). En la fase isotrópica $\langle \cos^2(\beta) \rangle = \frac{1}{3}$, por lo tanto $S_2 = 0$, en cualquier otro caso

$S_2 \neq 0$.

$$S_2 = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2(\beta) - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (79)$$

En la fase nemática las moléculas de CL discóticas poseen simetría cilíndrica y la distribución más general depende sólo del ángulo β , en las simulaciones moleculares el parámetro de orden puede evaluarse usando la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{2}{3} \cos^2(\beta_i) - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \\ S_2 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{2}{3} (\hat{n} \cdot \hat{e}_i)^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \\ S_2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \hat{n} \cdot \left(\frac{2}{3} (\hat{e}_i \cdot \hat{e}_i) - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right) \cdot \hat{n} \right\rangle \end{aligned} \quad (80)$$

En general, no se conoce \hat{n} , por lo que es preferible calcular el parámetro de orden definiendo $\langle \mathbf{Q}_i \rangle \equiv \frac{3}{2} \hat{e}_i \hat{e}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I}$ y $\langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}_i \rangle$ el tensor de orden nemático. $\langle \mathbf{Q} \rangle$ es un tensor simétrico de traza unitaria, el cual en su forma diagonal posee tres eigenvalores que pueden ser:

- I Los tres iguales $\lambda_i = 1/3$ para $i = 1, 2, 3$, determinan una fase isotrópica.
- II Dos menores e iguales, entonces *el mayor corresponde a el parámetro de orden nemático* y determina una fase axial.
- III Cuando los son tres diferentes el sistema tiene una fase biaxial ilustrada en la figura (26).

Estamos interesados en el segundo caso, para encontrar el parámetro de orden nemático la ecuación de eigenvalores a resolver está dada por $\mathbf{Q} \cdot \vec{v}_n = \lambda_n \mathbf{I} \cdot \vec{v}_n$ donde \vec{v}_n es el enésimo eigenvector con λ_n eigenvalor. Observemos que definiendo el tensor $\mathbf{M} \equiv \sum_{i=1}^N \hat{e}_i \hat{e}_i$,

$$\mathbf{M} \equiv \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{zi} \\ \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{zi} \\ \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{zi} \end{pmatrix}$$

podemos reescribir el tensor \mathbf{Q} como,

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{e}_i \cdot \hat{e}_i) - \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{I}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2} \mathbf{M} - \frac{1}{2} \mathbf{I}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2} \left(\mathbf{M} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right) \quad (81)$$

tal que poseen los mismo eigenvectores con eigenvalores $\mu_n = \frac{2}{3} \lambda_n + \frac{1}{3}$, de resolver $Det(\mathbf{M} - \mu \mathbf{I}) = 0$ se obtiene

$$-\mu^3 + K_2 \mu^2 + K_1 \mu + K_0 = 0 \quad (82)$$

donde,

$$K_2 = Tr(\mathbf{M}) = 1$$

$$K_1 = M_{23}M_{32} + M_{12}M_{21} + M_{13}M_{31} - M_{11}M_{22} - M_{11}M_{33} - M_{22}M_{33}$$

$$K_0 = M_{13}M_{21}M_{32} - M_{12}M_{21}M_{33} - M_{12}M_{23}M_{31} - M_{13}M_{31}M_{22}$$

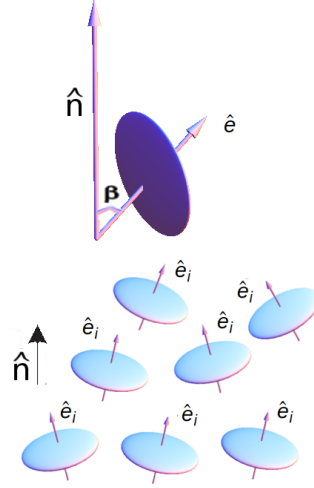


Figura 25: (a) \hat{n} es el vector director y cada partícula tiene asociado un vector orientacional \hat{e} , (b) muestra el vector orientacional sobre cada partícula, β es el ángulo que define el parámetro de orden

las entradas de la matriz \mathbf{M} y por lo tanto K_1 y K_0 dependen de la suma de las orientaciones \hat{e}_i . Tomando el eje de simetría a lo largo del eje z , se promedian los coeficientes K_1 y K_0 , tal que la ecuación para μ se reduce a,

$$-\mu^3 + \mu^2 - \langle K_1 \rangle \mu + \langle K_0 \rangle = 0 \quad (83)$$

donde,

$$\langle K_1 \rangle = \frac{N-1}{N} \langle e_x^2 \rangle (\langle e_x^2 \rangle + 2\langle e_z^2 \rangle)$$

$$\langle K_2 \rangle = \frac{(N-1)(N-2)}{N^2} \langle e_x^2 \rangle \langle e_y^2 \rangle \langle e_z^2 \rangle$$

Recordemos que estamos interesados en caso II, donde dos de los eigenvalores esperados son iguales y menores al tercero, por lo cual se impone que: $\langle e_x^2 \rangle = \langle e_y^2 \rangle = (1-S)/3$ y $\langle e_z^2 \rangle = (3S+1)/3$. Entonces,

$$\langle K_1 \rangle = \frac{N-1}{N} \left(-\frac{1}{9} \right) (S-1)(S+2)$$

$$\langle K_2 \rangle = \frac{(N-1)(N-2)}{N^2} \left(\frac{1}{27} \right) (S-1)^2(2S+1)$$

como $\mu_n = \frac{2}{3}\lambda_n + \frac{1}{3}$, reescribimos (83) como;

$$\lambda^3 - \lambda \frac{3}{4N} (1 + (N-1)S^2) - \frac{NS^3 + 3(S^2 - S^3)}{4N} = 0 \quad (84)$$

la raíz positiva mayor λ_+ solución de (84) es igual a el parámetro de orden nemático S_2 para N lo suficientemente grande, mostrado por D. Frenkel [53] en 1984.

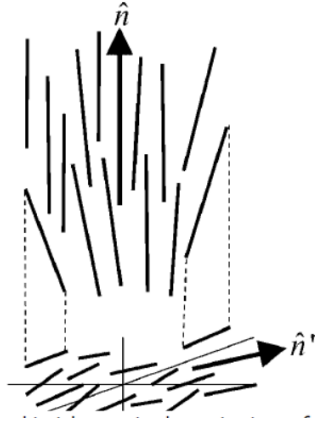


Figura 26: Nemático biaxial, las proyecciones de las partículas en el plano perpendicular al director \hat{n} definen una dirección preferente \hat{n}' , el orden en el plano de proyección es isotrópico

Modelos moleculares

Los métodos que se utilizaron originalmente en la investigación de la organización molecular de líquidos isotropos se aplicaron posteriormente a cristales líquidos, actualmente las simulaciones por computadora de los modelos para CL han mejorado considerablemente. La característica más importante de estos estudios es el modelo del potencial elegido para representar las interacciones moleculares. Se han propuesto diversos potenciales que varían tanto en complejidad como en realidad. El primero de éstos fue introducido por Lebwohl y Lasher [54], en su modelo, las partículas en forma de varilla se conectaban a los sitios de una red cúbica simple evitando así el problema de especificar el potencial escalar, el potencial anisotrópico tenía una forma simple que dependía sólo de las orientaciones relativas de los vecinos más cercanos. A pesar de la forma simple y posiblemente poco realista del modelo, se encontró que proporciona una descripción sorprendentemente buena de la transición nemático-isótropo. Posteriormente, el modelo permitió las interacciones puramente repulsivas [55], añadiendo cierto realismo al modelo haciendo que las estructuras de las fases que se forman muestren cierta correspondencia con las de los mesógenos reales. En el otro extremo están los modelos atomísticos [56] que incluyen interacciones atractivas y repulsivas. En tales modelos se aproxima con una superposición todas las interacciones átomo-átomo junto con los potenciales de torsión que gobiernan las conformaciones moleculares. Aunque estos modelos son muy realistas, son especialmente exigentes en términos de recursos computacionales.

Entonces surge la necesidad de un potencial que incluyera interacciones anisotrópicas tanto atractivas como repulsivas y que sea computacionalmente viable. Desde Berne y Pechukas

en 1972 [57] se han desarrollado una serie de modelos para modelar las interacciones entre pares de partículas. El modelo de Gay-Berne (GB) [58] ha sido probablemente el modelo más exitoso y popular para la simulación de cristales líquidos hasta la fecha, en éste se modela la forma anisótropa de las partículas y la profundidad del pozo de interacción. El potencial de Gay-Berne se ha modificado para los casos en que, una de las partículas es una esfera más pequeña o más grande, como el presentados por Antypov y Cleaver en 2004 [59]. Otra de las modificaciones ha sido hacer que las longitudes de los ejes de las partículas sean diferentes (Cleaver et al 1996). Las modificaciones se enfocan a los parámetro, los cuales toman una forma analítica relativamente simple, lo que simplifica la implementación en las simulaciones de dinámica molecular.

Potencial Gay-Berne

El potencial de Gay-Berne (GB) es una generalización anisotrópica del potencial estándar 12-6 de Lennard-Jones y describe la interacción de corto alcance entre partículas elipsoidales uniaxiales. La propuesta de Berne y Pechukas [57] se basó en considerar la superposición de dos distribuciones elípticas Gaussinas, de ésta surgen dos parámetros: el primero de ellos es la distancia de contacto $\sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$ y el otro es un parámetro de resistencia que se estableció igual a la profundidad del pozo $\epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$. Si las orientaciones de las dos moléculas son \hat{e}_i y \hat{e}_j y $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es la distancia relativa entre las posiciones r_i y r_j de las partículas i, j respectivamente, entonces $\hat{r}_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$. La expresión para la dependencia angular en la distancia de contacto es,

$$\sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = \sigma_0 \left[1 - \chi \left(\frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})^2 + (\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2 - 2\chi(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)}{1 - \chi^2(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (85)$$

que puede escribirse como

$$\sigma(\widehat{e}_i, \widehat{e}_j, \widehat{r}_{ij}) = \sigma_0 \left[1 - \frac{\chi}{2} \left(\frac{(\widehat{e}_i \cdot \widehat{r}_{ij} + \widehat{e}_j \cdot \widehat{r}_{ij})^2}{1 + \chi(\widehat{e}_i \cdot \widehat{e}_j)} + \frac{(\widehat{e}_i \cdot \widehat{r}_{ij} - \widehat{e}_j \cdot \widehat{r}_{ij})^2}{1 - \chi(\widehat{e}_i \cdot \widehat{e}_j)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (86)$$

Aquí aparece el parámetro χ , éste define la anisotropía de la molécula y está dado por la siguiente expresión,

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (87)$$

donde κ es la relación σ_e/σ_s entre las distancias σ_e y σ_s para las configuraciones end-end (punta-punta) y side-side (lado-lado), respectivamente, ver la figura (27). El caso en el que $\kappa = 1$, la partícula es una partícula esférica y $\sigma(\widehat{e}_i, \widehat{e}_j, \widehat{r}_{ij}) = \sigma_0$. El parámetro escalar σ_0 es la distancia de contacto lado a lado de un par de barras. La dependencia angular de la profundidad del pozo viene dada por una expresión más simple

$$\epsilon(\widehat{e}_i, \widehat{e}_j) = (1 - \chi^2(\widehat{e}_i \cdot \widehat{e}_j)^2)^{-1/2} \quad (88)$$

en este modelo la anisotropía en la energía atractiva se determina por el mismo parámetro χ . En estas expresiones para la distancia de contacto y la profundidad del pozo, su variación angular está contenida en los tres productos escalares $\widehat{e}_i \cdot \widehat{r}_{ij}$, $\widehat{e}_j \cdot \widehat{r}_{ij}$ y $\widehat{e}_i \cdot \widehat{e}_j$, estos son simplemente los cosenos del ángulo entre los ejes de simetría de las dos moléculas, los ángulos entre cada molécula y el vector intramolecular.

Posteriormente, se realizaron dos correcciones al potencial. Una fue hacer que la anchura del pozo atractivo no varíe con las orientaciones moleculares, lo que lo hace más realista. La segunda, es la predicción de que la profundidad del pozo sólo depende de la orientación relativa de las dos partículas y no de su orientación con respecto al vector intermolecular (\widehat{r}_{ij}), éstas diferencias fueron abordadas y culminaron en las propuestas de Gay-Berne. Para eliminar la variación angular de la anchura del pozo atractivo cambiaron la forma funcional de una dependencia de la distancia escalada $\frac{r_{ij}}{\sigma}$ a una separación desplazada y escalada R ;

$$R = \frac{r_{ij} - \sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (89)$$

El hecho de que la profundidad del pozo no dependa de la orientación molecular con respecto al vector \hat{r}_{ij} se elimina mediante la construcción de una nueva contribución

$$\epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j)^\nu \epsilon'(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij})^\mu \quad (90)$$

donde, $\epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j)$ está dado por la ecuación(88) y

$$\epsilon'(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = 1 - \chi' \left(\frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})^2 + (\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2 - 2\chi'(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)}{1 - \chi'(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)^2} \right) \quad (91)$$

que puede escribirse como

$$\epsilon'(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left(\frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij} + \hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 + \chi'(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)} + \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij} - \hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 - \chi'(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)} \right) \quad (92)$$

donde;

$$\chi' = \frac{\kappa'^{\frac{1}{\mu}} - 1}{\kappa'^{\frac{1}{\mu}} + 1}, \quad (93)$$

Aquí, κ' mide la anisotropía energética entre la profundidad del pozo para la configuración lado-lado (ϵ_{ss}) y punta-punta (ϵ_{ee}) respectivamente, $\kappa \equiv \frac{\epsilon_{ss}}{\epsilon_{ee}}$. El parámetro de escalamiento ϵ_0 es la profundidad del pozo de interacción en la configuración cruzada, es decir cuando $\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i = \hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j = 0$. El potencial de GB se reduce a Lennard-Jones cuando los parámetros $\kappa \rightarrow 1$ y $\kappa' \rightarrow 1$ o análogamente $\chi \rightarrow 0$ y $\chi' \rightarrow 0$, que implica que las moléculas son esféricas y la interacción es isotrópica.

Entonces, el potencial de GB depende de 4 parámetros κ , κ' , μ y ν , por lo que suele representarse esta parametrización como, $GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$, y así podemos ahora escribir la forma del potencial Gay-Berne para dos partículas i, j :

$$U_{ij}(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^6 \right] \quad (94)$$

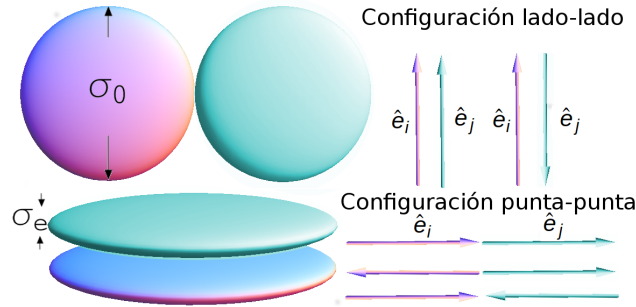


Figura 27: Configuraciones lado-lado (side-side) y punta-punta (end-end) de dos partículas i, j discóticas de cristal líquido, los nombres de las configuraciones denotan las interacciones de los ejes moleculares \hat{e}_i, \hat{e}_j .

La elección de κ es relativamente sencilla porque es la longitud de la molécula dividida por su anchura y esto se evalúa fácilmente para las moléculas mesógenas¹¹. Por otro lado, ϵ_{ss} es la profundidad de la interacción cuando las moléculas se encuentran lado con lado (side-side) y ϵ_{ee} cuando se encuentran punta con punta (end-end), figura(27), entonces al elegir $\kappa < 1$ las partículas de CL son moléculas oblatas, con $\kappa > 1$ son moléculas prolatas y finalmente son esferas en el caso $\kappa = 1$ y por otro lado, la elección de $\kappa' > 1$ implica que $\epsilon_{ee} > \epsilon_{ss}$, es decir que se promueve la configuración punta-punta (al igual que cola-cola).

En el caso opuesto, $\epsilon_{ee} < \epsilon_{ss}$, se promueve la configuración lado-lado y finalmente está el caso en el cual ambos son iguales $\epsilon_{ee} = \epsilon_{ss}$ y se pierde la anisotropía de la interacción. μ y ν son parámetros ajustables, por ejemplo cuando $\mu = 1$ y $\nu = 1$ el potencial es de GB se hace esférico y para $\mu = 0$ y $\nu = 0$ el potencial modela elipsoides suaves, la figura(28) muestra estos dos en el caso de nuestra simulación utilizaremos $\mu = 1$ y $\nu = 2$, figura(29), estos son los propuestos para el potencial de Gay-Berne original.

¹¹ σ_e es la longitud a lo largo del eje molecular y σ_0 es el diámetro de la molécula como se mostró en la figura(27)

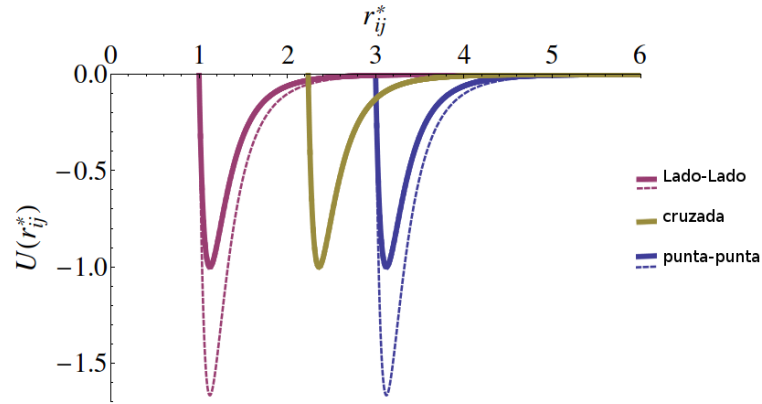


Figura 28: Potenciales de interacciones tipo Gay Berne para dos mesogenos elipsoidales $\kappa = 3.0$ y $\kappa' = 1.0$, en la gráfica se presentan las configuraciones lado-lado, punta-punta y lado-punta o cruzada. Los valores de μ y ν para el potencial esférico de GB son $\mu = 1$ y $\nu = 1$, en la figura está representado por línea continua y para el potencial de elipsoides suaves son $\mu = 1$ y $\nu = 1$, representado por línea continua. La interacción cruzada tiene igual energía potencial para ambos ejemplos.

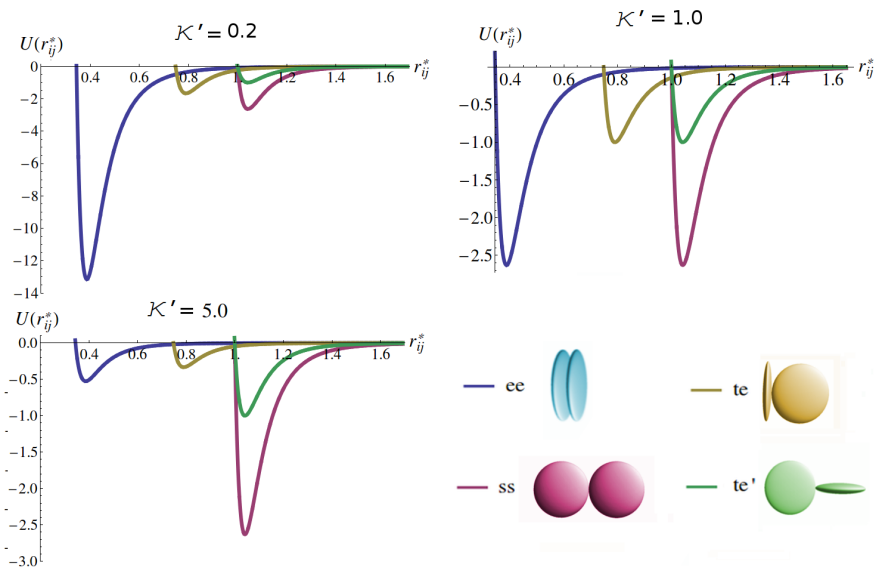


Figura 29: Representación gráfica del efecto en la variación del parámetro κ' para el potencial de Gay Berne de mesogenos oblatos $\kappa = 0.345$ con $\mu = 1$ y $\nu = 2$. En la figura se muestran las energías potenciales para las configuraciones punta-punta(ee), lado-lado(ss) y las dos posibles configuraciones cruzadas T (te) y T'(te').

Potencial Antypov-Cleaver

Para modelar las interacciones entre la partícula coloidal y el mesógeno, utilizamos un modelo propuesto en la literatura por Cleaver *et al.* [59], donde la expresión matemática de dicha interacción se representa por la siguiente ecuación:

$$U(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) = \epsilon(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) \left[\frac{\sigma_0^9}{45(d_{ij} - \sigma_{cr}(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) + \sigma_0)^9} - \frac{\sigma_0^3}{6(d_{ij} - \sigma_{cr}(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) + \sigma_0)^3} - \frac{\sigma_0^9}{40r_{ij}(d_{ij} - \sigma_{cr}(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) + \sigma_0)^8} + \frac{\sigma_0^3}{4r_{ij}(d_{ij} - \sigma_{cr}(\hat{r}_{ij}, \hat{e}_j) + \sigma_0)^2} \right] \quad (95)$$

donde $d_{ij} = r_{ij} - R$ es la separación relativa de la superficie del coloide a la posición del CL, R es el radio del coloide y $r_{ij} = r_i - r_j$ es la distancia relativa entre los centros de masa de la partícula coloidal cuya posición se representa por \vec{r}_i y la partícula de CL con posición dado por el vector \vec{r}_j ; \vec{e}_j es la orientación de la partícula de CL (j).

Las funciones $\sigma(\hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$ y $\epsilon(\hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$ están representadas por:

$$\sigma(\hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = \sigma_0 \left[\frac{1 - \chi \sin(\theta)}{1 - \chi} \right]^{1/2} \quad (96)$$

$$\epsilon(\hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = \epsilon_0 \left[\frac{1 - \chi''}{1 - \chi'' \sin(\theta)} \right]^\mu \quad (97)$$

donde

$$\sin(\theta) = \sqrt{1 - \cos^2(\theta)} \quad (98)$$

$$= \sqrt{1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j)^2}, \quad (99)$$

χ fué definida en la ecuación(87) y χ'' esta dada por la siguiente expresión:

$$\chi'' = 1 - \left(\frac{\epsilon_E}{\epsilon_S} \right)^{\frac{1}{\mu}} \quad (100)$$

$$= 1 - (\kappa'')^{\frac{1}{\mu}} \quad (101)$$

El parámetro $\kappa'' (= \frac{\epsilon_E}{\epsilon_S})$ controla la energía de anclaje sobre la superficie de la partícula coloidal, esto es, si $\kappa'' = 1$ implica que $\epsilon_E = \epsilon_S$, entonces ambas configuraciones, planar (ϵ_S)

y la homotrópica (ϵ_E) son igualmente favorecidas. En el caso cuando $\kappa'' > 1$ implica que se favorece la configuración homotrópica ya que $\epsilon_E > \epsilon_S$ y para favorecer la configuración planar, $\kappa'' < 1$. El efecto en la variación del parámetro κ'' se puede observar en la figura (30).

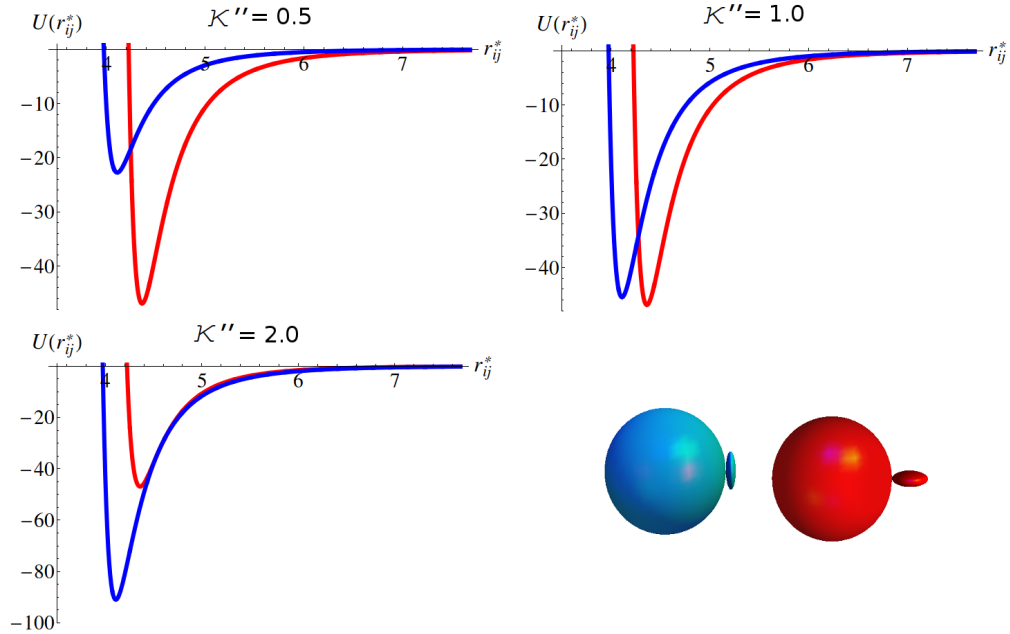


Figura 30: Efecto de la variación del parámetro κ'' en las interacciones moleculares.

Interacción coloide-coloide

Usualmente las partículas coloidales tienden a agregarse formando aglomerados debido a la presencia de fuerzas atractivas de corto alcance de tipo Van der Waals. Sin embargo, pueden presentarse otro tipo de interacciones, por ejemplo, si las partículas coloidales son de arcilla están presentes interacciones electrostáticas del tipo dipolar y cuadrupolar. En este trabajo utilizamos una interacción coloidal de esferas suaves (figura(31)) que depende de la separación r_{ij} entre los coloides i, j como $U_{cl-cl}(r_{ij}) = 4\epsilon\left(\frac{\sigma^{col}}{r_{ij}}\right)^m$, donde m es un parámetro que controla la suavidad de la interacción, $\sigma^{col} = 2R$ y R el radio de los coloides.

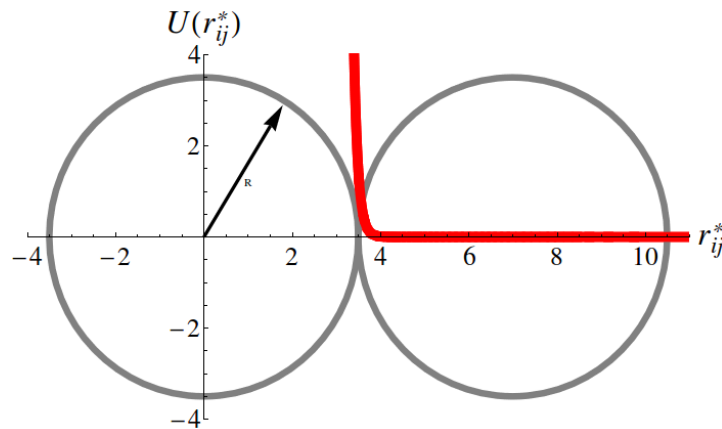


Figura 31: La línea roja es el potencial de interacción entre dos partículas coloidales con $R = 3.5$ y $m = 36$

Resultados

La naturaleza de las interacciones coloidales depende de las características del sistema, tales como el anclaje del CL en la superficie de la partícula coloidal; partículas externas crean defectos topológicos que corresponden a puntos de discontinuidad del campo director variando suavemente, este fenómeno está originado por la perturbación en el anclaje el cual en la implementación es una variación del parámetro κ'' . El vector orientacional de los mesógenos para partículas oblatas está representado según la figura(4,b), cuando κ'' es menor que uno el vector de orientación de las partícula cercanas a la superficie del coloide prefiere la configuración mostrada en la figura(32,a) y si κ'' es mayor que uno, los vectores de orientación se arreglan radiales a la superficie como se muestra en la figura(32,b), para ambos anclaje los resultados obtenidos en simulaciones anteriores [18] se han enfocado en sistemas de mesoge-

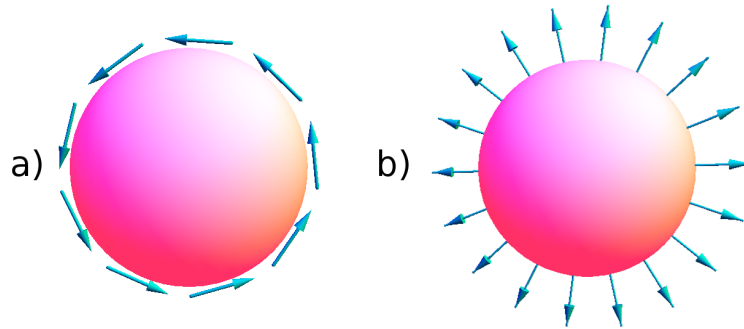


Figura 32: Esquematización de los vectores de orientación \hat{e}_i sobre la superficie coloidal, los vectores se orientan sobre todo el coloide pero por simplicidad aquí se muestran solo algunos, para los anclajes (a) paralelo y (b) homeotrópico.

nos prolatos y han mostrando que se forman defectos configuraciones tales como *boojums* o *anillos de Saturno* respectivamente sobre la superficie coloidal.

En esta sección presentamos, por primera vez, los resultados de las simulaciones de dinámica molecular de coloides nemáticos inmersos en un matriz de cristal líquido discótico, los sistemas estudiados fueron tres, para ser mas específicos los denotaremos como: (I) *Un coloide nemático*, (II) *dos coloides nemáticos* y (III) *un coloide nemático en flujo*.

Las interacciones entre las distintas especies involucradas en el sistema (Col-Col, CL-CL y CL-Col)¹², ya fueron descritas en el capítulo **Modelos moleculares**. En todos los sistemas simulados las partículas de CL interactúan con el potencial de Gay-Berne, con una parametrización dada por GB(0.345, 0.2, 1, 2), mientras que para la interacción entre el Col-CL está representada por GB-Col($100\epsilon_0, \kappa'', R$). Para el sistema II, la interacción entre los Col-Col es completamente repulsiva (ver figura 31).

Cienega-Cacerez *et.al.* [60], utilizando simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NVT, reportaron el diagrama de fases en el plano T^* vs. ρ^* para la parametrización GB(0.345, 0.2, 1, 2) que modela un fluido de mesógenos oblatos; de acuerdo con el digrama reportado por Cienega-Cacerez, la fase nemática se encuentra a una densidad $\rho^* = 2.63$, temperatura $T^* = 7.0$ y con un valor promedio del parámetro de orden nemático de $\langle S_2 \rangle = 0.64 \pm 0.13$; este estado termodinámico fue el que usamos en todos los sistemas simulados en este trabajo.

Para las interacciones entre el Coloide y el medio (mesógenos), como ya se mencionó utilizamos el potencial reportado por Cleaver *et al.* [59], el cual nos permite controlar el anclaje sobre la superficie coloidal de una forma muy simple por medio del parámetro κ'' . Una manera simplificada de recordar los parámetros relevantes en el potencial se representa por la expresión GB-Col($100\epsilon_0, \kappa'', R$), en todos los sistemas el radio del coloide fue de $R = 3.5\sigma_0$ y κ'' tomó distintos valores para controlar el anclaje. Todos los resultados presentados en este trabajo se realizaron con dinámica molecular en el ensamble NVT, para agilizar el tiempo de

¹²Donde *Col* se refiere a la partícula coloidal; *CL* se refiere al mesógeno.

cálculo en las simulaciones, utilizamos librerías de paso de mensajes (MPI), la lista de vecinos y un radio de corte $r_c = \sigma_0 + 2$ para los mesogenos, mientras que para los coloides $r_c = 2R + \sigma_0$; para integrar la ecuaciones de movimiento se empleo el algoritmo de velocity-Verlet y con un paso de simulación de $\delta t^* = 0.001$ tanto para la dinámica traslacional como para la orientacional, y usamos condicines periódicas de frontera en las tres direcciones espaciales; en el sistema (I) utilizamos $L_x = L_y = L_z$ y el los sistemas (II) y (III) $L_x = L_y, L_z = 2L_x$. La tabla (2) presenta las cantidades utilizadas en los tres sistemas simulados.

Variable	Valor
$GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$	(0.345,0.2,1,2)
σ_0, ϵ_0	1.0
ρ^*	2.63
T^*	7.0
δt^*	0.001
r_{cmes}	$\sigma_0 + 2$
r_{ccol}	$2R + \sigma_0$
R	$3.5\sigma_0$
Sistema I:	
κ''	0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0
N_{mes}	28000
N_{col}	1
L_x, L_y, L_z	$22.0\sigma_0, 22.0\sigma_0, 22.0\sigma_0$
Sistema II y III	
κ''	0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0
N_{mes}	56000
N_{col}	2
L_x, L_y, L_z	$22.0\sigma_0, 22.0\sigma_0, 44.0\sigma_0$

Tabla 2: Parámetros que utilizamos en las simulaciones moleculares.

Sistema I: un coloide nemático

Coloide nemático: anclaje planar

En esta sección presentamos los resultados de equilibrio de una partícula coloidal inmersa en una matriz de cristal líquido discótico. El ordenamiento molecular alrededor de la superficie coloidal se debe a la naturaleza química entre los constituyentes moleculares de la funcionalización del coloide y los grupos funcionales del cristal líquido, esto trae consigo que en los experimentos sea muy difícil cuantificar la energía de anclaje; en nuestro modelo de interacción molecular entre el coloide y el CL es posible cuantificar la energía de anclaje por medio del parámetro κ'' , como mencionamos en la sección **Potencial Antypov-Cleaver**, el parámetro κ'' es la razón de las energías debidas al anclaje homeotrópico (ϵ_E) y planar (ϵ_S).

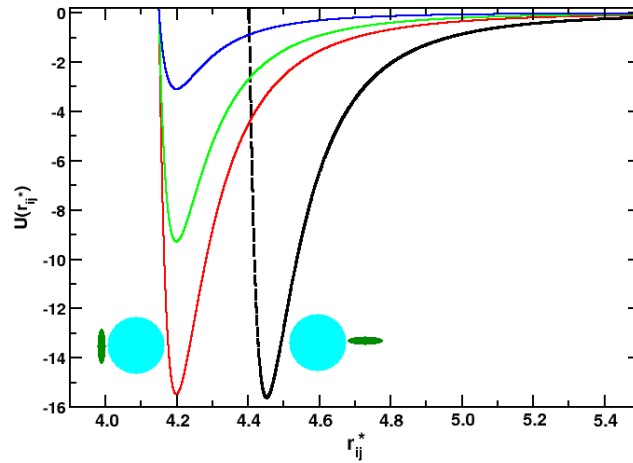


Figura 33: Potencial de interacción entre el coloide-CL para la configuración planar curva negra ($\kappa'' = 1.0$) y la configuración homeotrópica curva roja, verde y azul con $\kappa'' = 1.0, 0.6$ y 0.2 respectivamente.

Cuando $\kappa'' = 1.0$, las moléculas de CL no presentan afinidad por la configuración planar u homeotrópica, esto se puede observar en la figura (33), se muestran las curvas de energía potencial para la interacción entre el coloide y el CL para las dos principales configuraciones que son planar y homeotrópica utilizando distintos valores de energía de anclaje; la curva roja y negra, corresponden a un sistema con $\kappa'' = 1.0$, ambas curvas tienen la misma profundidad

en el pozo de potencial, es por ello que las partículas de cristal líquido son atraídas a la partícula coloidal sin promover ningún anclaje. Observemos ahora la curva negra (anclaje homeotrópico) con la verde (anclaje planar), ambas corresponden a $\kappa'' = 0.6$, la diferencia en los valores de energía potencial entre la configuración planar y homeotrópica es la responsable de promover un anclaje sobre otro, la profundidad en el pozo de potencial correspondiente a la configuración planar se ésta promoviendo más que la configuración homeotrópica, pero esta diferencia debe ser lo suficientemente grande como para promover fuertemente al anclaje planar, es decir, aún cuando $\kappa'' < 1$ los defectos pueden ser sensibles a pequeñas fluctuaciones térmicas, haciendo que los defectos fluctúen, aun así la formación de defectos siempre se da cerca de los polos de la partícula coloidal con el campo nemático.

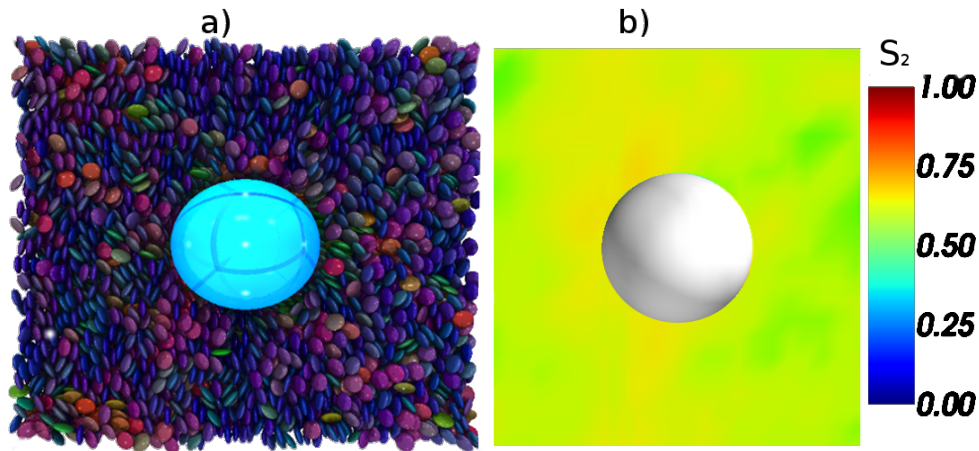


Figura 34: Configuración final del sistema (I) con una energía de anclaje $\kappa'' = 1.0$. (a) Corte transversal en el plano YZ a la partícula coloidal, donde el color de los mesogenos está dado según su vector de orientación, (b) mapa del parámetro de orden nemático $S_2(y, z)$ del mismo plano mostrado en (a), donde no se observa ningún defecto.

La figura(34a) muestra un corte en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal, donde se puede apreciar que las moléculas de CL no presentan ninguna preferencia orientacional en la superficie del coloide; el color de las moléculas de CL en la figura está en función de su orientación. La figura(34b) muestra el mismo plano YZ en el espacio del parámetro de orden nemático ($S_2(y, z)$) obtenido mediante una discretización espacial uniforme, donde

las celdas de esta discretización tienen volumen $(0.33)^3$. Se puede observar que el campo nemático oscila entre los valores correspondientes a una fase nemática (0.50 – 0.75). Además no se observan valores bajos del parámetro de orden nemático que indiquen una frustración orientacional debida a la formación de defectos topológicos en el sistema, esto se debe a los valores elegidos en las energías de anclaje (κ'') no presentan anisotropía. Todas las configuraciones mostradas en esta sección son configuraciones de equilibrio y se lograron simulando $N = 28,000$ partículas de mesogenos durante 1×10^6 pasos de integración y todos los mapas del parámetro nemático de orden que se muestran tienen la misma discretización espacial, cada punto en la discretización está promediado en el tiempo utilizando los últimos 5×10^5 pasos de cada simulación.

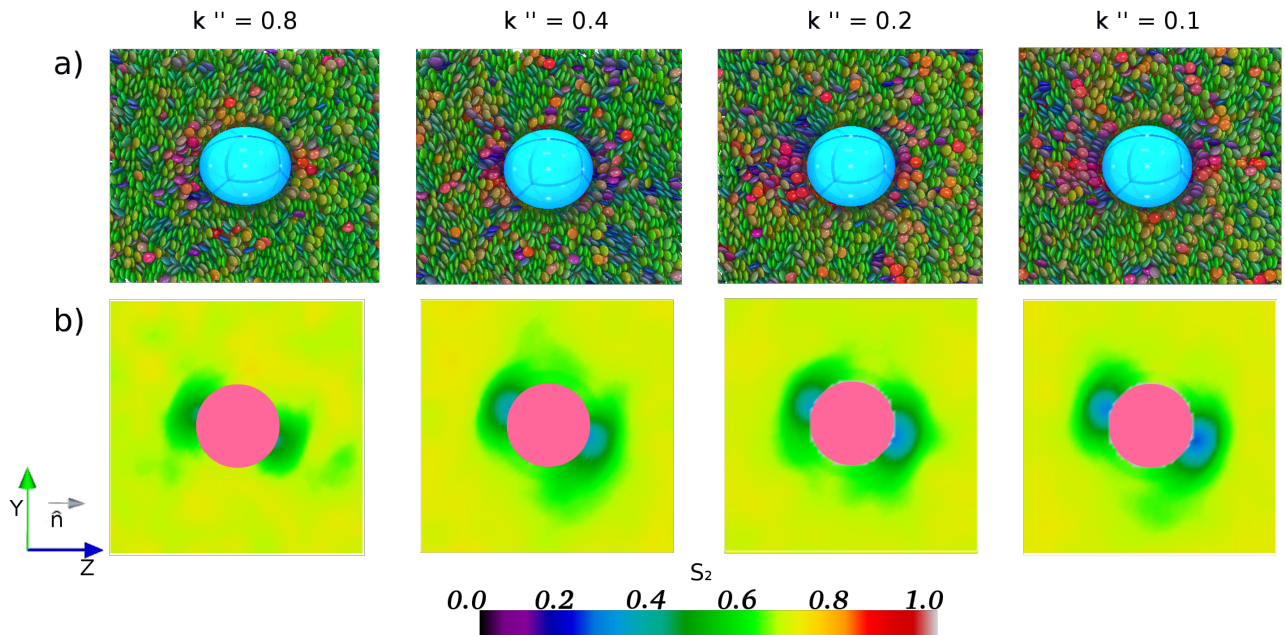


Figura 35: (a) Configuraciones finales en el plano YZ obtenidas de las simulaciones de dinámica molecular para los sistemas con $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40$ y 0.80 . Los colores de los mesogenos están en función de su vector de orientación y el campo nemático \hat{n} es paralelo al eje Z; se observa que para $\kappa'' = 0.10$ los mesogenos muestran dos regiones opuestas sobre la superficie del coloide donde se observa desorden orientacional y disminuye al incrementar κ'' . (b) Mapas del parámetro de orden en la caja de simulación para anclaje paralelo $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40, 0.60$ y 0.80

Para estudiar la formación de los defectos topológicos sobre la superficie del coloide debido al CL discótico en nuestro modelo se logra cambiando el valor de κ'' . La figura (35) muestra la formación de los defectos topológicos para un anclaje planar, esto es cuando $\kappa'' < 1$. Para cuantificar el efecto en la energía de anclaje planar, recordemos que para valores del parámetro $\kappa'' \sim 1$ no hay preferencia energética, entonces para lograr un anclaje planar *fuerte* es necesario que $\kappa'' \rightarrow 0.0$ y se logra cuando se promueve la energía ϵ_S .

En la figura (35a) se muestran las configuraciones de equilibrio de distintos sistemas para valores de κ'' que van desde 0.8 a 0.1; ahí podemos observar que las moléculas de CL cerca del coloide tienden a orientarse planar a la superficie del coloide, lo cual es más evidente si observamos los colores del mesogeno. Además para valores de $\kappa'' = 0.1$ la energía de anclaje supera a la energía potencial asociada al campo nemático y como consecuencia los mesogenos se alinean de manera perpendicular al vector director en los polos y esto se manifiesta en la formación de los defectos topológicos en el sistema; esta configuración en la literatura se les conoce como *boojums*. Este fenómeno se puede apreciar de una manera más clara en los mapas del parámetro de orden nemático mostrados en la figura (35b), donde se observa que los defectos topológicos tienen valores del parámetro de orden bajos (0.3) con respecto a los valores del parámetro de orden para la fase nemática y se presentan cerca de la superficie del coloide que es una característica principal de los defectos *boojums*.

Coloide nemático: anclaje homotrópico

La figura (36) muestra las configuraciones finales de equilibrio para distintos valores de la energía de anclaje homotrópica, esto es cuando $\kappa'' > 1$ ($\epsilon_E > \epsilon_S$). Se muestran cortes en el plano YZ que pasan por el centro de la partícula coloidal, en ellos se puede apreciar que las moléculas de CL presentan una preferencia orientacional en la superficie del coloide a medida que aumenta κ'' y eso se observa en el cambio de color de las moléculas de CL cercanas a la superficie del coloide, recordemos que el color de las moléculas de CL está en función de su orientación. La figura (37) muestra el mismo plano YZ en el espacio del parámetro de

orden nemático ($S_2(y, z)$) obtenido mediante la discretización espacial definida en la sección anterior, se puede observar que el campo nemático oscila entre los valores correspondiente a una fase nemática (0.50 – 0.80). Además se observan valores bajos (~ 0.25) del parámetro de orden nemático al aumentar la energía de anclaje homeotrópica (ϵ_E) que indican una frustración orientacional debida a la formación de defectos topológicos en el sistema.

Los defectos observados, experimentalmente y con simulaciones moleculares, en sistemas coloidales inmersos en una matriz de CL nemático *prolatos* para este anclaje homeotrópico son líneas continuas de defectos y cerradas inmersa en el medio y llamadas *anillos de Saturno*. Si observamos la figura (37), al aumentar la energía de anclaje (κ'') se puede apreciar la formación de defectos parecidos a los que se forman con un anclaje planar (*boojums*) presentado en la sección anterior. Cabe notar que los defectos llamdos *boojums* se forman sobre la superficie de la partícula coloidal, aquí podemos apreciar que los defectos están alejados de la superficie del coloide; la figura (38) muestra las mismas configuraciones pero ahora en el plano XY, en ellas se puede apreciar claramente que al aumentar la energía de anclaje (κ'') encontramos la formación de defectos conocidos como *anillos de Saturno*.

Al igual que para el caso con anclaje paralelo, existe ciertos valores del parámetro κ'' en los cual los defectos topológicos son estables, para éste anclaje encontramos que cuando $\kappa'' > 2.0$

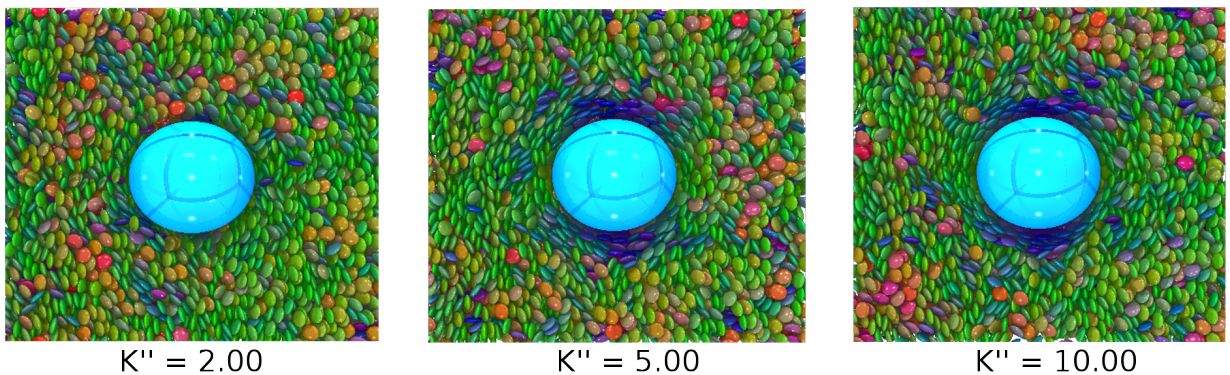


Figura 36: Corte en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal que muestra las configuraciones de equilibrio para los sistemas con anclaje homeotrópico $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0 .

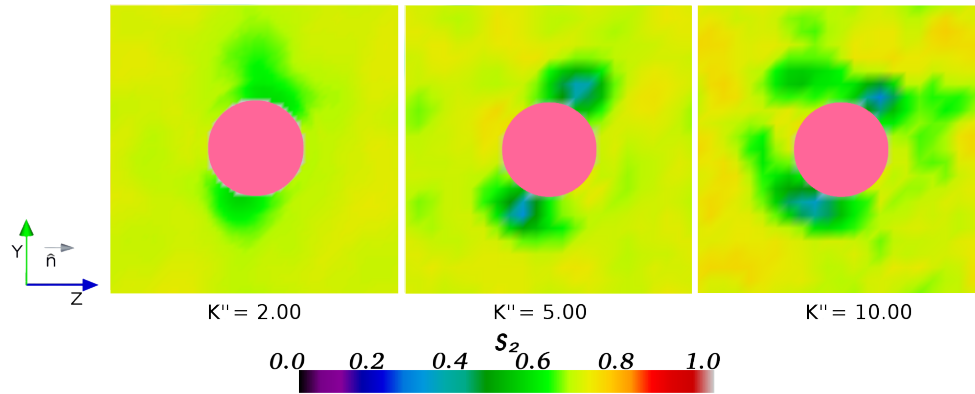


Figura 37: Mapas del parámetro de orden para anclaje homotrópico con $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0 . Las configuraciones se muestran en el plano YZ. El vector del campo nemático apunta en la dirección del eje Z. Las zonas azules corresponden a las regiones donde existe un desorden orientacional, delimitando los defectos configuracionales y fuera de estas regiones los mesogenos tienden a alinean con el vector del campo nemático.

los defectos son estables durante todo el tiempo de simulación, en cambio cuando $\kappa'' \leq 2.0$ los defectos son débiles e inestables, ver la figura(38).

En la figura (39) mostramos un resumen de los defectos topológicos que se forman de la interacción de una partícula coloidal con un cristal líquido discótico; el panel superior muestra

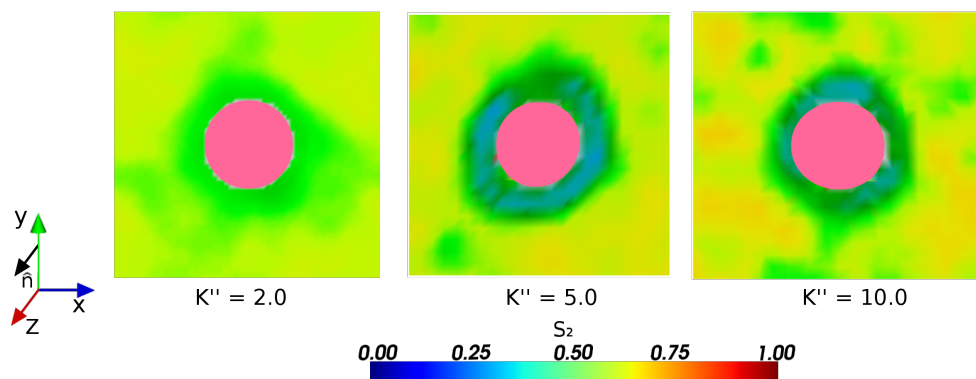


Figura 38: Mapas del parámetro de orden para anclaje homotrópico con energías de anclaje de $\kappa'' = 2.0, 5.0$ y 10.0 . Las configuraciones se muestran en el plano XY. El vector del campo nemático apunta en la dirección del eje Z. Las líneas azules forman una región continua de defectos topológicos conocidos como *anillo de Saturno*. El vector del campo nemático sobre el eje Z es perpendicular al plano del defecto topológico.

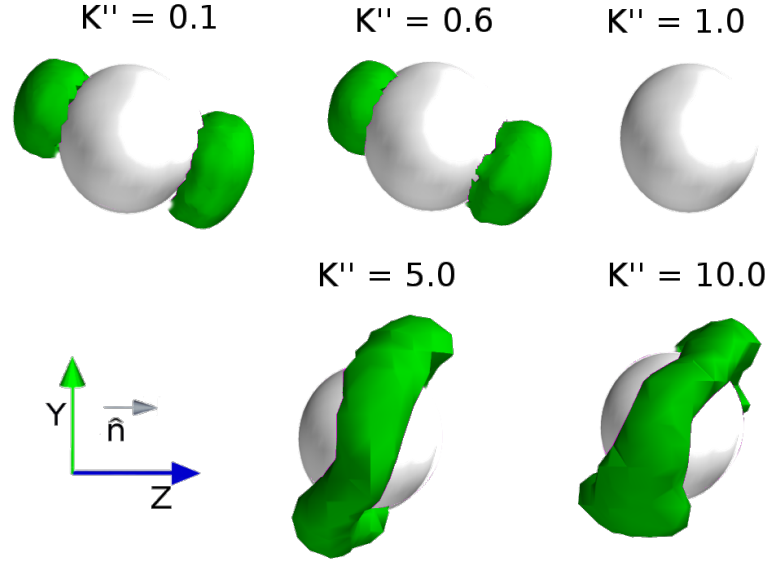


Figura 39: Formación de defectos topológicos en una matriz de cristal líquido discótico. El panel superior muestra la formación de *boojums*, los cuales se obtienen cuando se promueve la configuración planar, los valores de la energía de anclaje van desde $\kappa'' = 0.10, 0.20, 0.40$ y 0.60 . El panel inferior muestra la configuración final de equilibrio cuando $\kappa'' = 1$. Para valores de $\kappa'' = 5.0, 10.0$ se promueve la configuración homeotrópica dando lugar a la formación de defectos conocidos como *anillo de Saturno*.

la formación de defectos llamados *boojums*, estos defectos se forman cuando la energía de anclaje favorece la configuración planar, es decir cuando $\kappa'' < 1$ y su aparición es sobre la superficie del coloide en polos opuestos; cuando no hay preferencia energética en la energía de anclaje, *i. e.* cuando $\kappa'' = 1$, no se presenta ningún defecto en el sistema (panel superior) y por último, cuando se promueve en el sistema el anclaje homeotrópico (panel inferior), esto es cuando $\kappa'' > 1$ aparecen en el sistema la formación del defecto conocido como *anillo de Saturno*.

Sistema II: dos coloides nemáticos

La capacidad de generar arreglos espaciales predeterminados de partículas es uno de los temas centrales en aplicaciones tecnológicas hoy en día y es de particular importancia para los

trabajos de autoensamblaje en donde los arreglos espaciales de las partículas como los cristales fotónicos podrían realizarse espontáneamente. Mostramos con simulaciones de dinámica molecular la formación de dímeros coloidales que pueden ser ensamblados por lazos de defectos topológicos, hemos encontrado que el entrelazado coloidal solo se expresa en regiones seleccionadas del cristal líquido nemático oblatado alrededor de las partículas coloidales. Las estructuras de defectos y las energías de interacción de pares de coloides sumergidos en fluidos de CL prolato han sido estudiadas previamente con métodos teóricos [25, 61–63], simulaciones [64–67] y experimentos [68] pero no con CL oblatos. En los resultados que presentamos a continuación consideramos los casos de anclaje planar y homeotrópico; cabe mencionar que éste último caso se observó en partículas de oro cargadas y virus con moléculas de 5CB (CL prolato) [69].

Iniciamos nuevamente estabilizando el sistema con los parámetros descritos al inicio de este capítulo y resumidos en la tabla (2); estudiaremos sistemas de 2 coloides del mismo radio $R = 3.5\sigma_0$ libres de moverse en el CL nemático, el cual está constituido por $N = 64000$ partículas oblatas de CL, en todas las simulaciones mostradas en esta sección los coloides se encuentran en la posición de equilibrio del sistema, la cual se presenta al final de esta sección, la distancia promedio final entre los centros de los coloides fue de $8.68(\pm 0.20)\sigma_0$.

Anclaje paralelo

Para ver la formación del autoensamblado debido a los defectos topológicos de partículas coloidales inmersas en un CL nemático oblatado, primeramente realizamos simulaciones donde no se promueve ningún anclaje en el sistema, esto es cuando $\kappa'' = 1$, además cabe mencionar que la interacción entre las partículas coloidales es puramente repulsiva. En el panel derecho de la figura (40) se muestra la configuración final de equilibrio cuando no se tiene preferencia en el anclaje, como se puede observar, moléculas de CL que se introducen entre el espacio que dejan las partículas coloidales y son compartidas entre los coloides y se observa también que no presentan una orientación preferida, eso se debe a la interacción atractiva entre el

CL y la partícula coloidal. En el panel izquierdo mostramos el mapa del parámetro de orden nemático donde podemos observar claramente que no hay regiones que presenten un valor bajo del parámetro de orden, lo cual es indicio de defectos en el sistema; las moléculas de CL compartidas por los coloides se orientan en promedio con la dirección del campo nemático, esto se comprueba con la escala de colores del parámetro de orden.

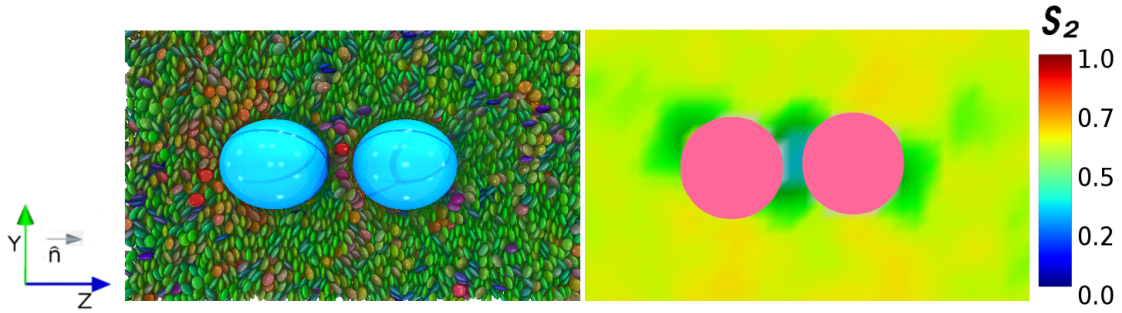


Figura 40: Configuración final de equilibrio cuando $\kappa'' = 1$, esto es, cuando la energía de anclaje en las partículas coloidales no presenta una configuración preferida.

Para promover la formación de dímeros coloidales en el sistema es necesario favorecer un anclaje sobre la superficie del coloide, en nuestras simulaciones consideramos ambos anclajes (planar y homeotrópico); como primer caso consideramos al anclaje planar y utilizamos los valores de energía: $\kappa'' = 0.1, 0.4, 0.6$ y 0.8 . Los resultados obtenidos se muestran en la figura (41), se observa que al disminuir el valor de κ'' domina la energía de superficie sobre la energía del campo nemático y esto trae como consecuencia la formación de defectos topológicos que para este anclaje son *boojums*, lo mismo que para cuando se tiene un coloide en el sistema (sistema I). Una respuesta del sistema cuando se tiene más de una partícula coloidal es minimizar su energía interna al compartir las zonas donde se presentan desorden orientacional, es decir las partículas coloidales tienden a juntarse para compartir los defectos topológicos. Esto se observa en los colores del mapa del parámetro de orden mostrado en el panel inferior de la figura (41).

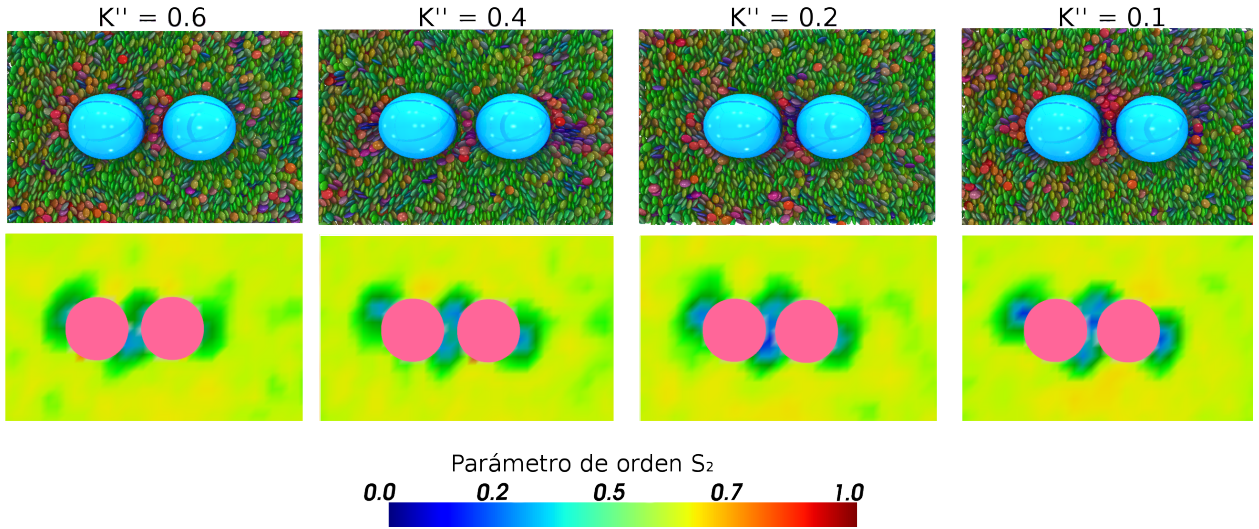


Figura 41: Configuraciones moleculares para los sistemas con anclaje planar y las partículas coloidales. Se muestran sistemas con una energía de anclaje dada por $\kappa'' = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6 .

Anclaje homeotrópico

Para ver la formación de estructuras coloidales por defectos debidas a un anclaje homeotrópico, realizamos simulaciones de dinámica molecular y utilizamos valores de energía de anclaje con $\kappa'' = 2.0, 4.0, 6.0$ y 10.0 . Cabe mencionar que el anclaje homeotrópico induce una alineación perpendicular local de las moléculas de CL en una capa alrededor del coloide adoptando la configuración conocida como *anillo de Saturno*, donde el rango de defecto topológico en forma de un anillo que rodea la partícula es $m = -1/2$ y lleva la carga topológica $Q = -1$.

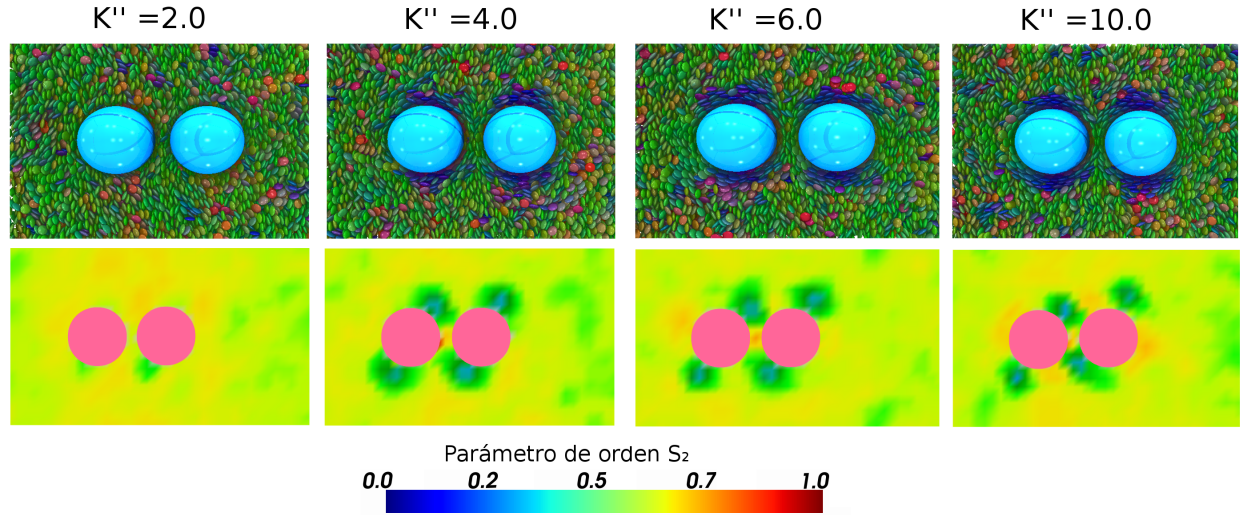


Figura 42: Configuraciones finales de las simulaciones moleculares para los sistemas con anclaje homeotrópico y dos partículas coloidales interactuando con una $\kappa'' = 2.0, 4.0, 6.0, 10.0$, donde solo se muestra un plano transversal a las partículas esféricas. Aquí el vector director \hat{n} es paralelo al vector que une los centros de masa de las partículas coloidales.

En éste caso la superficie de la partícula que impone la condición de anclaje homeotrópico hace que el coloide se comporte como un defecto de punto radial que tiene la carga topológica $+1$, para compensar esta carga topológica, debe formarse un defecto con carga -1 , lo cual se logra con dos tipos de defectos: un defecto de punto hiperbólico y un bucle. Dado que los defectos con carga positivos interactúan de forma atractiva con aquellos con carga negativa, estas interacciones conducen a la formación de pares defecto-partícula con simetría dipolar o cuadrupolar (anillo de Saturno). Una partícula que acompaña al defecto del anillo de Saturno, por otro lado, interactúa con otros a través de interacciones cuadrupolares. Por lo tanto, se forman agregados en zigzag o en forma de cadena, cuyo eje largo se inclina desde el campo del director, como se observa en el panel inferior de la figura (43).

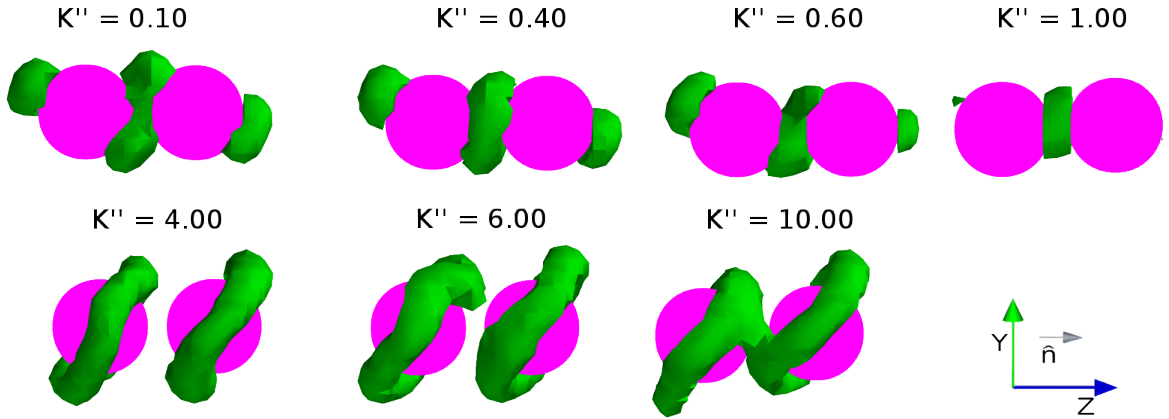


Figura 43: Formación de los defectos topológicos en el sistema cuando se tienen dos partículas coloidales. El panel superior muestra la formación de defectos llamados *boojums* para cuando se tiene un anclaje planar. El panel inferior muestra la formación de defectos llamados *anillos de Saturno* cuando se tiene un anclaje homeotrópico. El parámetro κ'' toma en consideración la intensidad en la energía de anclaje.

Campo nemático perpendicular al \vec{r}_{12}

El vector \vec{r}_{12} es el vector que une los centros de masa de los coloides, en la figura (44) mostramos las configuraciones finales para los anclajes planar y homeotrópico cuando el vector director \hat{n} es perpendicular al vector \vec{r}_{12} . Como se puede observar en el caso planar con $\kappa'' = 0.1$ y 0.4 , de la representación en los mapas del parámetro de orden nemático, el sistema presenta la formación de *boojums*, mientras que para una $\kappa'' = 1.0$ no se observan valores menores a 0.5 en el parámetro de orden nemático que indiquen la formación de defectos en el sistema, ya que no están promovidos por la energía de anclaje. Para el anclaje homeotrópico con $\kappa'' = 4.0$ y 10.0 se observa la formación de *tres* anillos, uno de ellos es compartido por los otros dos. Este fenómeno ya había sido observado en coloides nemáticos prolatos [66].

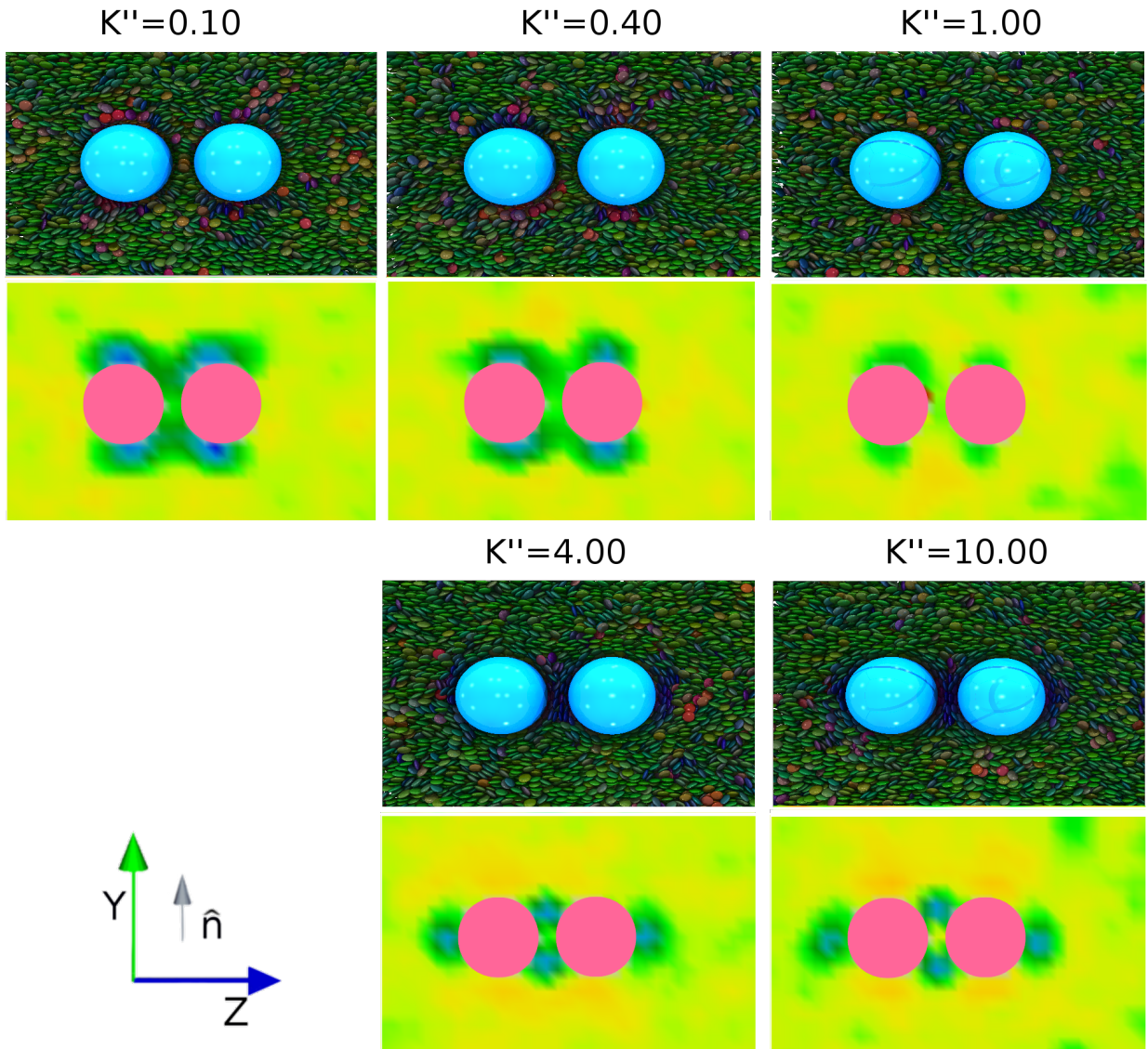


Figura 44: Formación de los defectos topológicos en el sistema cuando el vector director \hat{n} es perpendicular al vector \vec{r}_{12} que une los centros de masa de los coloides. Se muestran las configuraciones finales para el anclaje planar ($\kappa'' = 0.1, 0.4$), donde se ve la formación de *boojums*. Mientras que para el caso homotrópico ($\kappa'' = 4.0, 10.0$) se observan la formación de tres anillos de saturno.

La figura (45) muestra los defectos topológicos formados en el sistema para todas las energías de anclaje estudiadas cuando el campo director \hat{n} es perpendicular a \vec{r}_{12} . Como se puede apreciar en el panel superior de la figura (45), para el caso del anclaje planar se observa la

formación de boojums en la partícula coloidal y estos se forman en en la dirección del campo director, también se observa que no se comparten entre si, lo que si ocurrió anteriormente cuando el campo director \hat{n} es paralelo a \vec{r}_{12} . En el panel inferior de la misma figura se puede observar que el anclaje homotrópico forma tres anillos, en dos de ellos el vector director pasa por el centro de los anillos, mientras que el centro del otro anillo es perpendicular a los dos primeros.

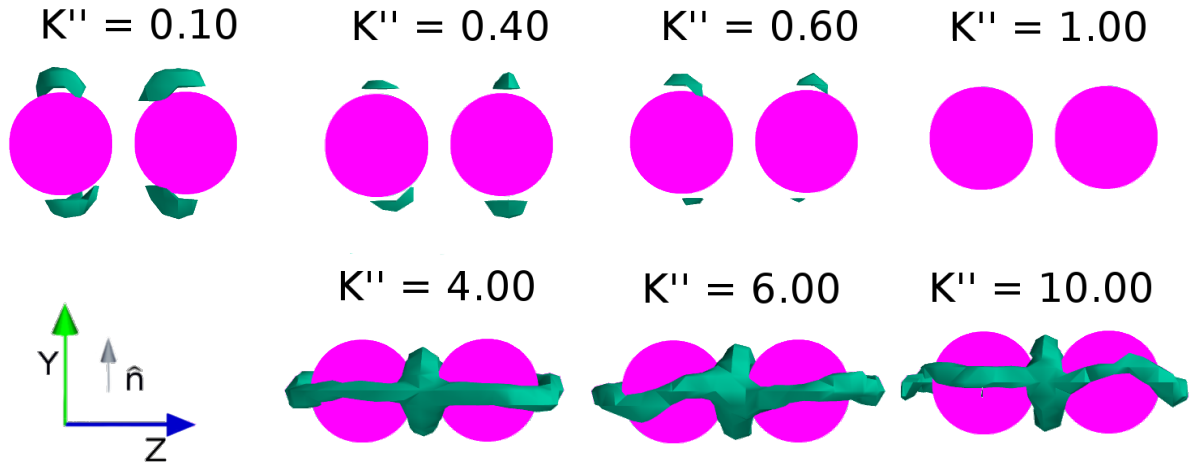


Figura 45: Formación de los defectos topológicos en un sistema compuesto por coloides repulsivos inmersos en una matriz de cristal líquido oblato nemático como función de la energía de anclaje.

Para diferenciar entre los defectos producidos en el sistema cuando el campo director \hat{n} es *paralelo* al vector \vec{r}_{12} (ver la figura 43) y cuando el campo director \hat{n} es *perpendicular* al vector \vec{r}_{12} (ver la figura 45), calculamos el Potencial de Fuerza Media (PMF) y se muestra en la figura (46). Mostramos el comportamiento del PMF para una energía de anclaje planar ($\kappa'' = 0.1$) y para dos valores de κ'' ($= 4.0, 10.0$) en el caso homotrópico. Como se observa en la figura (46) para el caso del anclaje planar ($\kappa'' = 0.1$), el perfil de PFM presenta un mínimo a una distancia de aproximadamente 4.5σ , esto equivale a la configuración de equilibrio en el sistema y que ocurre cuando las partículas coloidales comparten la interacción de una partícula de CL entre ellas, esa configuración se observa en la figura (44), además se presenta otro mínimo a distancias de aproximadamente 5.5σ que corresponde a la configuración cuando

dos partículas de CL son compartidas por las partículas coloidales. Se observa que cuando el campo director es paralelo al vector \vec{r}_{12} (línea azul), el PFM presenta en general una ligera estabilidad sobre el caso cuando el campo director es perpendicular. En el caso cuando se

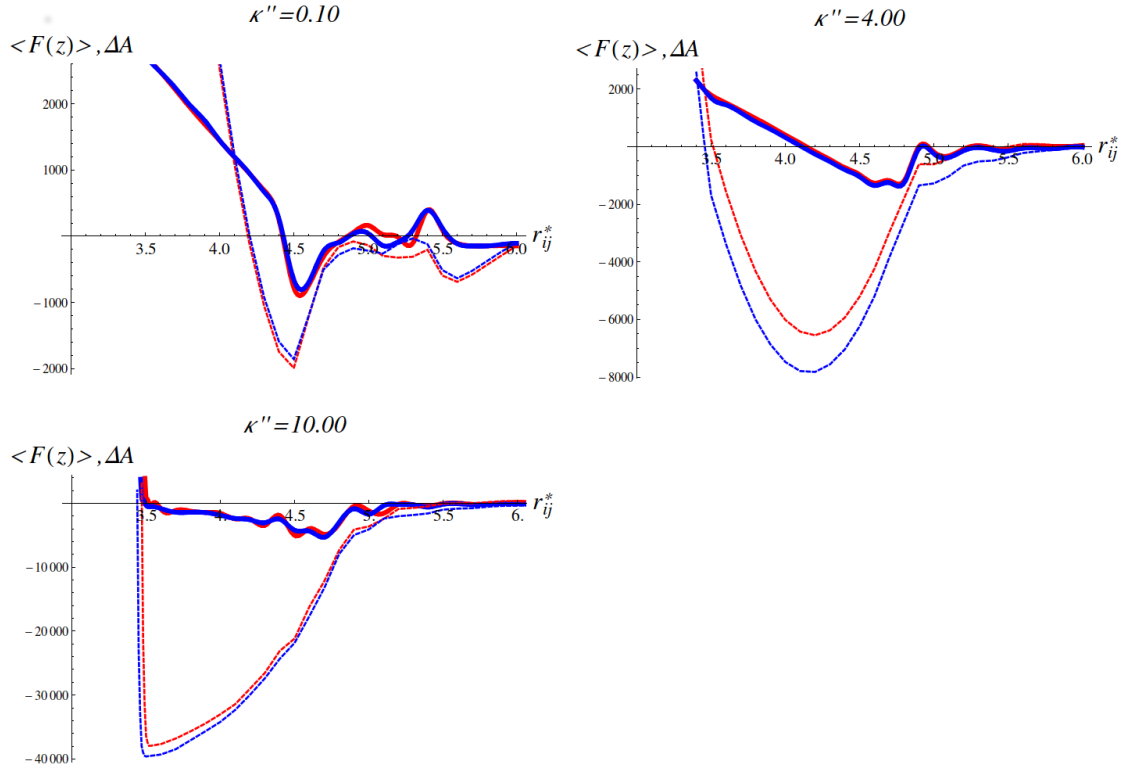


Figura 46: Potencial de fuerza media ΔA y fuerza media $\langle F(z) \rangle$ en la dirección z para una partícula coloidal inmersa en un fluido de GB discótico con anclajes $\kappa'' = 0.10$ (superior izquierda), 4.00 (superior derecha) y 10.00 (inferior). Para cada anclaje se muestra el ΔA (línea punteada) y $\langle F(z) \rangle$ (línea continua) para dos configuraciones distintas $\hat{n} = \hat{k}$ (líneas azules) y $\hat{n} = \hat{j}$ (líneas rojas).

tiene un anclaje homeotrópico, el comportamiento de la curva de PFM muestra una mejor estabilidad cuando en el sistema el campo director es paralelo al vector \vec{r}_{12} (línea roja). Se puede observar claramente que el PFM presenta un mínimo global para una el intervalo de aproximadamente $4.0\sigma - 4.5\sigma$, esto equivale a que se comparten dos o tres partículas (de canto) de CL entre los coloides, la representación de tal configuración se observa en la figura 44 cuando $\kappa'' = 10.0$ y $\kappa'' = 4.0$.

Sistema III: coloide nemático en flujo

La hidrodinámica para CLN es diferente a la que se presenta en los líquidos isotropos, principalmente se debe al acoplamiento dinámico que existe entre los grados de libertad orientacionales con la dirección del flujo. La figura (47) muestra las configuraciones instantáneas finales de una partícula coloidal que se desplaza en una matriz de CL oblató nemático a velocidad constante y con distintas energías de anclaje que van desde un anclaje paralelo ($\kappa'' = 0.1$), hasta un anclaje homeotrópico ($\kappa'' = 10.0$). En las configuraciones que se muestran en la figura (47) el director del campo nemático está orientado a lo largo del eje Z; recordemos que el campo nemático no distingue entre \hat{n} y $-\hat{n}$, debido a la uniaxialidad de la molécula de CL. La partícula coloidal difunde en la dirección del flujo que está en la dirección $-\hat{Z}$. En el CL nemático, es bien sabido [70], que el movimiento de los defectos se deben no solo al flujo, sino también a la rotación del campo director nemático y ese comportamiento dinámico está bien caracterizado por el número de Ericksen¹³, que es la relación entre los esfuerzos elásticos y viscosa.

Cuando un agente externo arrastra una partícula coloidal a través del campo nemático, tal que éste se mueve paralelo a \hat{n} , pueden observarse tres regímenes para los movimientos de la partícula coloidal:

1. Cuando la velocidad de la partícula es lo suficientemente lenta, *i.e.* E_r bajo, el defecto es capaz de mantener su posición preferida con relación a la partícula coloidal.
2. A medida que aumenta la velocidad de la partícula, *i.e.* E_r moderado, el defecto puede seguir a la partícula, pero la posición relativa del defecto es desplazada hacia atrás desde la posición del ecuador preferida en un estado inactivo. Aquí el desplazamiento de la posición del ecuador es mayor al aumento en la velocidad del coloide.

¹³La velocidad de un nadador en un fluido de partículas anisotrópicas depende de numerosos parámetros físicos, tales como la viscosidad γ , las viscosidades anisotrópicas μ_i , las constantes elásticas de Frank K_i , el parámetro de rotación λ . El número de Ericksen (E_r) mide la relación entre las fuerzas viscosas y las elásticas relativas en fluido [71]

3. Si la velocidad aumenta aún más, *i.e.* E_r alto, el defecto no puede alcanzar a la partícula y la separación relativa comienza entonces a aumentar con el tiempo, lo que da lugar al aumento de la energía elástica. Cuando el costo de energía elástica excede la energía del anclaje, el anclaje en la superficie de la partícula se rompe y el defecto desaparece eventualmente [70].

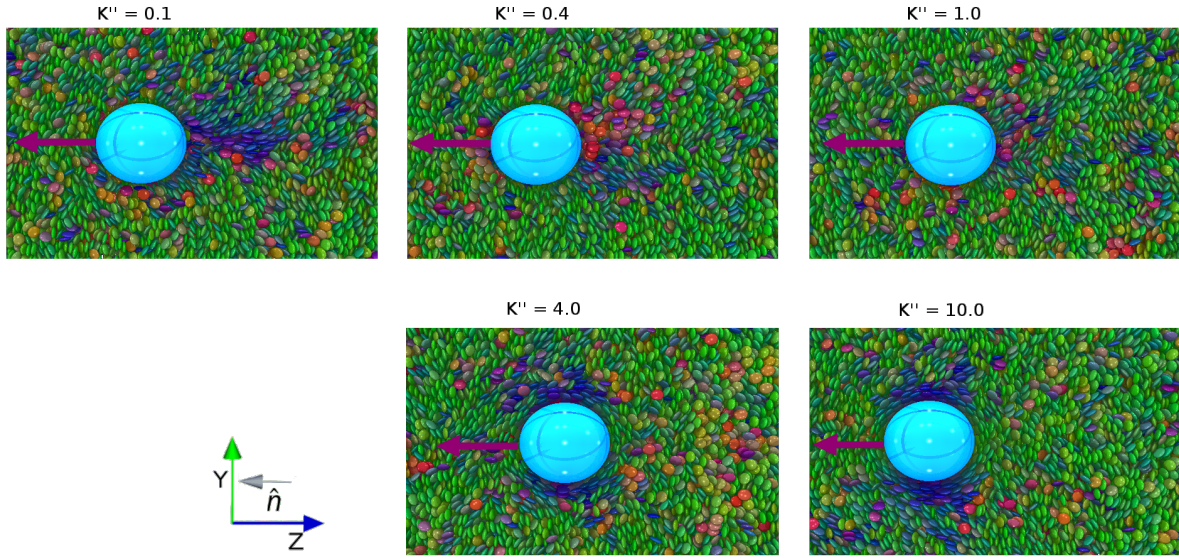


Figura 47: Corte transversal en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal, se presentan las configuraciones de equilibrio para los sistemas: (panel superior) anclaje planar $\kappa'' = \{2.0, 4.0\}$, partícula coloidal con anclaje neutro $\kappa'' = 1.0$, (panel inferior) partícula coloidal con anclaje homeotrópico $\kappa'' = \{4.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide es paralelo al vector \hat{n} .

La figura (48) presentan los mapas del parámetro de orden para las configuraciones descritas anteriormente, éstos muestran un régimen de flujo medio según el criterio descrito con el número de Ericksen $\sim 4.4 \times 10^{-4}m$; podemos observar que el defecto se desplaza en contra de la dirección del flujo ($-\hat{Z}$), *i. e.* hacia la parte posterior del coloide para ambos anclajes. Se observa también que para un anclaje paralelo ($\kappa'' = 0.1$) el defecto paso de ser un boojum (sin flujo) a la formación de un anillo en la parte posterior del coloide y a medida que que disminuye el anclaje planar, el anillo se transforma en un a un defecto dipolar en la parte

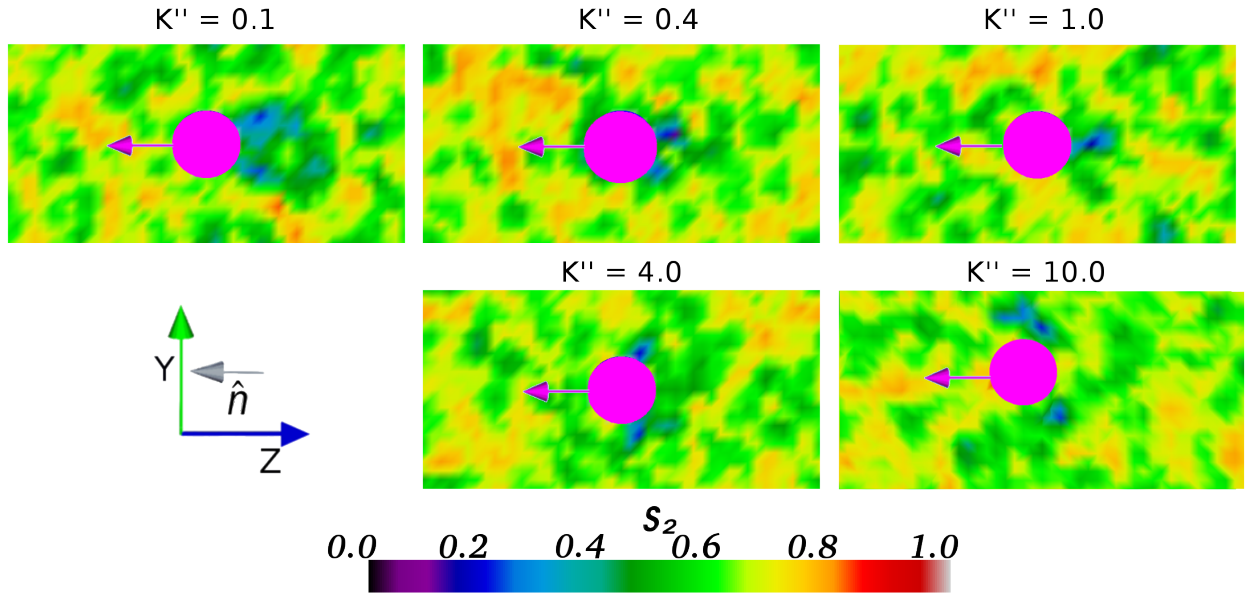


Figura 48: Corte transversal en el plano YZ que pasa por el centro de la partícula coloidal, se presentan los mapas del parámetro nemático de orden S_2 para la última configuración obtenida en la simulación para los sistemas: (panel superior) anclaje planar $\kappa'' = \{2.0, 4.0\}$, partícula coloidal con anclaje neutro $\kappa'' = 1.0$, (panel inferior) partícula coloidal con anclaje homeotrópico $\kappa'' = \{4.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide es paralelo al vector \hat{n} .

posterior del coloide. Además observamos que cuando el anclaje es homeotrópico $\kappa'' = 4.0$ y 10.0 , el defecto se conserva como anillo de Saturno (como en el caso estático) desplazado hacia la parte posterior del coloide y esto se debe a la fuerte energía de anclaje para este caso. Cabe mencionar que la velocidad del coloide en todos los casos se mantuvo constante para mantener un número de Ericksen medio. Para evidenciar estas observaciones, mostramos en la figura (49) la evolución de los defectos a distintos tiempos de simulación inicial (t_0), intermedio (t_i) y final (t_f).

En la figura (50) mostramos por primera vez las configuraciones finales de la formación de los defectos cuando un coloide difunde en un matriz de CL oblató nemático obtenidas con simulaciones moleculares para un número de Ericksen medio.

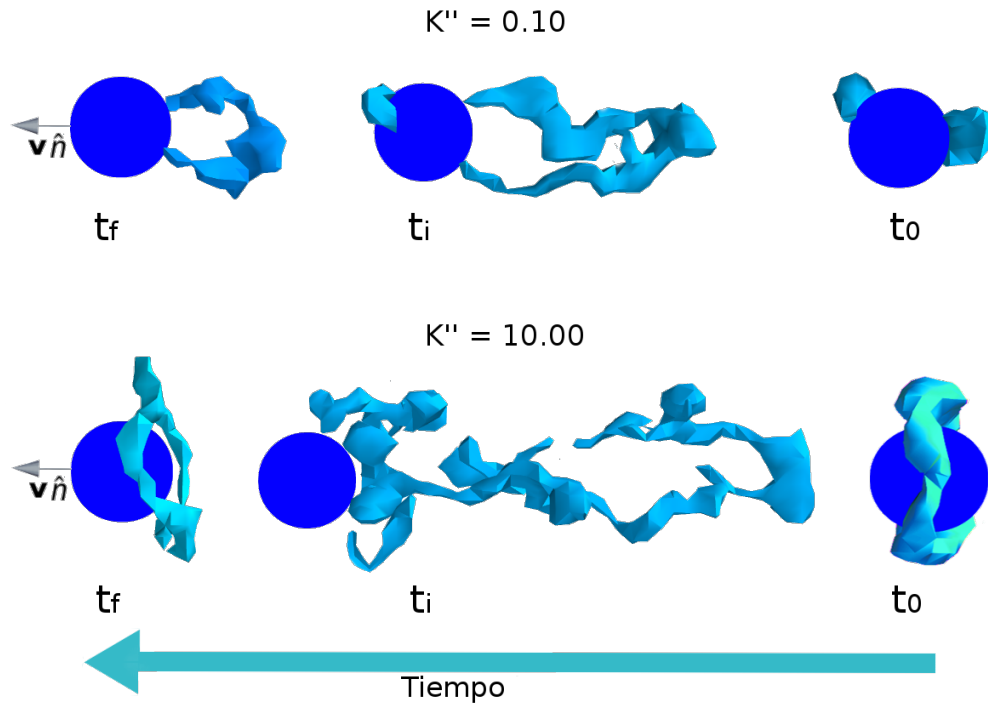


Figura 49: Configuraciones obtenidas a lo largo de las simulaciones moleculares para los sistemas de anclaje planar $\kappa'' = 0.10$ y anclaje homeotrópico $\kappa'' = 10.00$, se muestra el comportamiento de los defectos al inicio de la simulación t_0 , en un tiempo intermedio t_i y la configuración final al tiempo t_f .

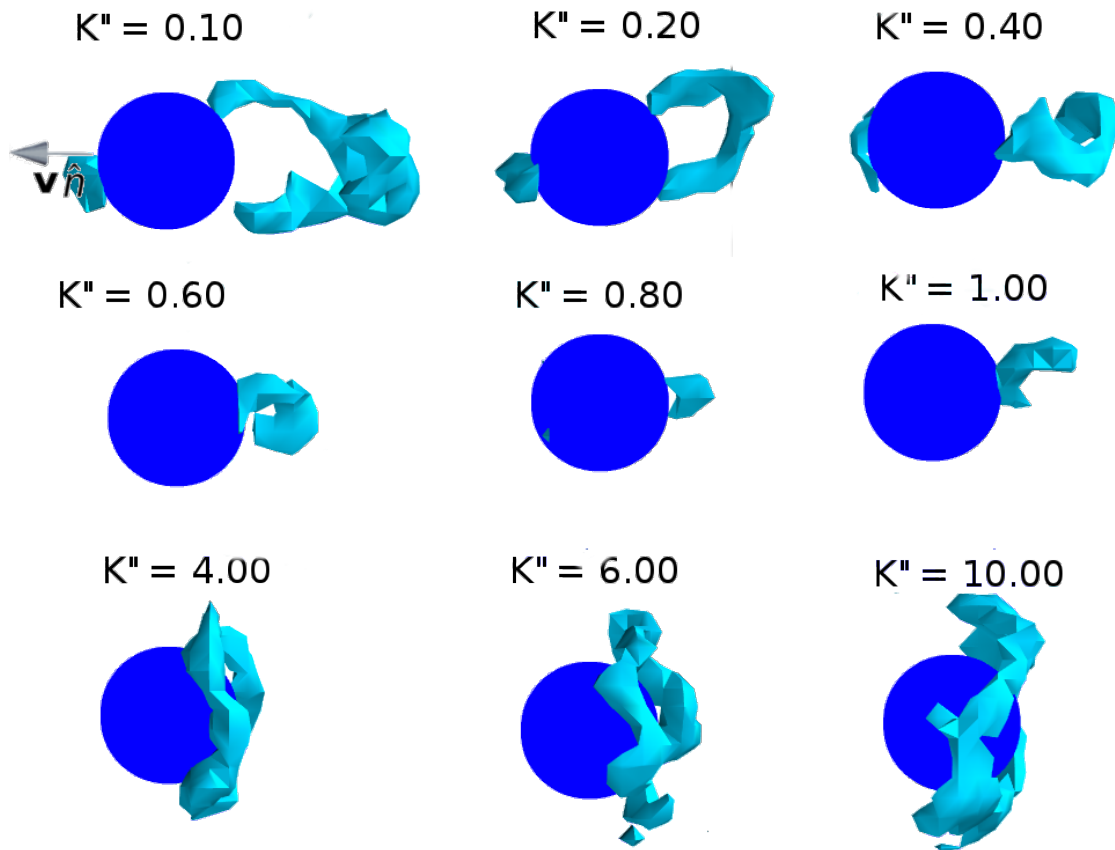


Figura 50: Se muestran todos los defectos encontrados para los sistemas con $\kappa'' = \{0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0\}$. El movimiento del coloide y el director del campo nematico se indican en la partícula coloidal superior-izquierda, siendo estos paralelos para todas las partículas presentadas.

Conclusiones

En este trabajo, presentamos resultados de dinámica molecular para sistemas coloidales inmersos en un cristal líquido discótico nemático; utilizamos el potencial de Gay-Berne para la interacción entre los mesógenos, mientras que para la interacción coloide-mesógeno se utilizó un modelo de potencial utilizado por Cleaver *et. al.* en estudios anteriores y por último, cuando en el sistema se tienen más de una partícula coloidal utilizamos un potencial repulsivo de esfera suave para la interacción coloidal.

En este trabajo se presentaron por primera vez la formación de los efectos topológicos que se surgen cuando el cristal líquido es oblato al variar la energía de anclaje. Estudiamos la formación de los defectos topológicos para tres sistemas: *un coloide nemático, dos coloides nemáticos y un coloide nemático en flujo.*

Al considerar una energía de anclaje planar sobre el coloide, se observó la formación de *boojums*, mientras que cuando la energía de anclaje es homeotrópica se observó la formación de *anillo de Saturno*.

Al considerar dos coloides en el sistema, se observó la formación de dos anillos de Saturno no-interactuantes cuando la energía de anclaje es homeotrópica (esto no se ha observado cuando el CL es prolato) y el vector director es paralelo al vector que une los centros de masa de los coloides; mientras que cuando el campo director es perpendicular al vector que une los centros de masa se observa la formación de tres anillos de Saturno interconectados entre sí, esto fué observado anteriormente en CL prolatos; cuando la energía de anclaje es paralela y

el vector director es paralelo al vector que une los centros de masa, se observó la formación de tres defectos boojums en el sistema y uno de ellos es compartido por los coloides, por otro lado cuando el director es perpendicular al vector que conecta los centros de masa se observa la formación de dos boojums en cada partícula coloidal y no se comparten entre ellos. Para comprender la estabilidad energética de esas configuraciones calculamos el PFM; se observó que para el anclaje homeotrópico la configuración de anillos no interactuantes presenta una ligera estabilidad comparada cuando el director es perpendicular al vector que une los centros de masa de los coloides. Para el anclaje paralelo no se observan grandes diferencias energéticas en ambas configuraciones. Para $\kappa'' = 0.10$, los valores de energía en los mínimos son aproximadamente $2.57 \times 10^{-18} \text{J}$ para $\hat{n} \perp \vec{r}_{12}$ y $2.69 \times 10^{-18} \text{J}$ para $\hat{n} \parallel \vec{r}_{12}$. Para $\kappa'' = 4.0$, los valores de energía en los mínimos son aproximadamente $1.04 \times 10^{-17} \text{J}$ para $\hat{n} \perp \vec{r}_{12}$ y $8.97 \times 10^{-18} \text{J}$ para $\hat{n} \parallel \vec{r}_{12}$. Para $\kappa'' = 10.0$, los valores de energía en los mínimos son aproximadamente $5.48 \times 10^{-17} \text{J}$ para $\hat{n} \perp \vec{r}_{12}$ y $5.38 \times 10^{-17} \text{J}$ para $\hat{n} \parallel \vec{r}_{12}$.

Por último se estudió la formación de los defectos topológicos cuando la partícula coloidal es sometida a un flujo en la dirección paralela al campo director. Se observó para un anclaje planar que los boojums se fusionan en un defecto con forma de anillo en la parte posterior del coloide sin importar la intensidad del anclaje paralelo; mientras que para el caso con anclaje homeotrópico, el anillo de Saturno se mueve hacia la parte posterior del coloide sin perder su forma de anillo de Saturno para el número de Ericksen considerado.

Apéndices

A. Tablas

Magnitud	Valor
Sistema de Lenard-Jones	
Longitud	$\sigma_0 = 3.4 \times 10^{-10} \text{ m}$
Energía	$\epsilon = 1.65 \times 10^{-21} \text{ J}$
Masa	$m = 6.69 \times 10^{-26} \text{ Kg}$
Tiempo	$t = 2.17 \times 10^{-12} \text{ s}$
Temperatura	$T = 120 \text{ K}$
Sistema de Gay-Berne	
Longitud	$\sigma_0 = 4.0 \times 10^{-10} \text{ m}$
Energía	$\epsilon = 1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$
Masa	$m = 4.29 \times 10^{-26} \text{ Kg}$
Tiempo	$t = 2.23 \times 10^{-12} \text{ s}$
Temperatura	$T = 700 \text{ K}$

Tabla 3: Comparación de unidades entre un sistema de Lennard-Jones y un siste de Gay-Berne. Las unidades utilizadas en las simulaciones moleculares son las descritas para un sistema de Gay-Berne.

Magnitud	Unidades
Energía	ϵ
Masa	m
Longitud	$r^* = \frac{r}{\sigma_0}$
Temperatura	$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$
Presión	$P^* = \frac{P \sigma_0^3}{\epsilon}$
Denisdad	$\rho^* = \rho \sigma_0^3$
Tiempo	$t^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{m \sigma_0^2}}$
Fuerza	$F^* = \frac{F \sigma_0}{\epsilon}$
Torca	$\tau^* = \tau / \epsilon$
Inercia	$I^* = \frac{I}{m \sigma_0^2}$
Velocidad	$v^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$

Tabla 4: Unidades reducidas.

B. Cálculo de las fuerzas y las guerzas.

En esta sección se muestran los cálculos de las fuerzas y las guerzas para los distintos modelos definidos en el capítulo **Modelos moleculares**, con la finalidad de complementar los cálculos descritos en el capítulo “**Metodología**”

Fuerza y Guerza de Gay-Berne

El potencial de Gay-Berne se definió en la sección “**Potencial Gay-Berne**”, aquí lo reescribiremos con la finalidad de hacer más amigables los cálculos,

$$U_{GB} = 4\epsilon(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) [R^{-12} - R^{-6}] \quad (102)$$

donde,

$$R \equiv \frac{r_{ij} - \sigma_{cr} - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (103)$$

Definimos

$$H(\Omega) = 1 - \frac{\Omega}{2} \left[\frac{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j + \hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j)^2}{1 + \Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)} + \frac{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j - \hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_j)^2}{1 - \Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)} \right] \quad (104)$$

o bien

$$H(\Omega) = 1 - \Omega^2 \left[\frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})^2 + (\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2 - 2\Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})}{1 - \Omega^2(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)^2} \right] \quad (105)$$

entonces, con ayuda de $H(\Omega)$ podemos escribir las ecuaciones de $\epsilon'(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$ y $\sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij})$ como

$$\epsilon'(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = H(\chi') \quad (106)$$

$$\sigma(\hat{e}_i, \hat{e}_j, \hat{r}_{ij}) = \sigma_0 H(\chi)^{-1/2} \quad (107)$$

La derivada parcial de la función $H(\Omega)$ respecto de x_k , la utilizaremos más adelante, donde $k = 1, 2, 3$ es x, y, z

$$\begin{aligned} \partial_{x_k} H(\Omega) = \frac{\Omega}{1 - \Omega^2(\hat{e}_i \hat{e}_j)^2} & \left\{ \left[2(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij}) - 2\Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \left[\frac{e_{ik}}{r_{ij}} + \frac{\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij}}{r_{ij}^2} x_k \right] \right. \\ & \left. + \left[2(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij}) - 2\Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \left[\frac{e_{jk}}{r_{ij}} + \frac{\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij}}{r_{ij}^2} x_k \right] \right\} \end{aligned} \quad (108)$$

se denota $\partial_{x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k}$, los índices i, j se refieren a las partículas i y j respectivamente y e_{ik} es la componente k del vector \hat{e}_i análogamente para e_{jk}

También necesitaremos $\partial_{e_{ik}} H(\Omega)$

donde,

$$A = (\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})^2 + (\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2 - 2\Omega(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)(\hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij})$$

y

$$B = 1 - \Omega^2(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)^2$$

Fuerza en la coordenada x_k

La fuerza de GB sobre la i -ésima partícula está dada por el gradiente del potencial GB,

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U_{GB}$$

la componente x_k de esta fuerza la denotaremos como F_{x_k} y está dada por, $F_{x_k} = -\partial_{x_k} U_{GB}$,

$$\partial_{x_k} U_{GB} = 4\epsilon_0 \epsilon_1^\nu \epsilon_2^\mu \left\{ \left[\frac{\nu}{\epsilon_1} \partial_{x_k} \epsilon_1 + \frac{\mu}{\epsilon_2} \partial_{x_k} \epsilon_2 \right] + [-12R^{-13} + 6R^{-7}] \partial_{x_k} R \right\} \quad (109)$$

donde

$$\partial_{x_k} R = \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{x_k}{r_{ij}} - \partial_{x_k} \sigma \right), \quad (110)$$

$$\partial_{x_k} \epsilon_1 = 0, \quad (111)$$

$$\partial_{x_k} \epsilon_2 = \partial_{x_k} H(\chi') \quad (112)$$

y

$$\partial_{x_k} \sigma = -\frac{1}{2} \sigma_0 H(\chi)^{-3/2} \partial_{x_k} H(\chi) \quad (113)$$

Guerza en x_k

La guerza de GB sobre la i -ésima partícula está dada por el gradiente del potencial GB,

$$\vec{G}_i = -\nabla_{\hat{u}_i} U_{GB}$$

la componente x_k de esta guerza la denotaremos como $G_{e_{ik}}$ y está dada por, $G_{e_{ik}} = -\partial_{e_{ik}} U_{GB}$,

$$\partial_{e_{ik}} U_{GB} = 4\epsilon_0 \epsilon_1^\nu \epsilon_2^\mu \left\{ \left[\frac{\nu}{\epsilon_1} \partial_{e_{ik}} \epsilon_1 + \frac{\mu}{\epsilon_2} \partial_{e_{ik}} \epsilon_2 \right] + [-12R^{-13} + 6R^{-7}] \partial_{e_{ik}} R \right\} \quad (114)$$

donde

$$\partial_{e_{ik}} R = -\frac{1}{\sigma_0} \partial_{e_{ik}} \sigma, \quad (115)$$

$$\partial_{e_{ik}} \epsilon_1 = \frac{(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)}{(1 - \chi(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j)^2)^{3/2}}, \quad (116)$$

$$\partial_{e_{ik}} \epsilon_2 = \partial_{e_{ik}} H(\chi') \quad (117)$$

y

$$\partial_{e_{ik}} \sigma = -\frac{1}{2} \sigma_0 H(\chi)^{-3/2} \partial_{e_{ik}} H(\chi) \quad (118)$$

Fuerza y Guerza de Antypov-Cleaver

El potencial de Antypov-Cleaver se definió en la sección “Potencial Antypov-Cleaver”, aquí lo reescribiremos con la finalidad de hacer más amigables los cálculos,

$$U_{AC} = \epsilon(\hat{r}_{ij}, \hat{u}_i) \left[\frac{\sigma_0^9}{45} R^9 - \frac{\sigma_0^3}{6} R^3 + \frac{\sigma_0^8}{40r_{ij}} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4r_{ij}} R^2 \right] \quad (119)$$

$$\text{con } R = \frac{1}{d_{ij} - \sigma(\hat{e}_i, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0}$$

Fuerza en la coordenada x_k

La fuerza de AC sobre la i -ésima partícula está dada por el gradiente,

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U_{AC}$$

la componente x_k de esta fuerza la denotaremos como F_{x_k} y está dada por, $F_{x_k} = -\partial_{x_k} U_{AC}$

$$\begin{aligned} \partial_{x_k} U_{AC} = \epsilon \partial_{x_k} & \left[\frac{\sigma_0^9}{45} R^9 - \frac{\sigma_0^3}{6} R^3 + \frac{\sigma_0^8}{40 r_{ij}} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4 r_{ij}} R^2 \right] \\ & + (\partial_{x_k} \epsilon) \left[\frac{\sigma_0^9}{45} R^9 - \frac{\sigma_0^3}{6} R^3 + \frac{\sigma_0^8}{40 r_{ij}} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4 r_{ij}} R^2 \right] \end{aligned} \quad (120)$$

$$\begin{aligned} \partial_{x_k} U_{AC} = \epsilon & \left[\frac{9\sigma_0^9}{45} R^8 - \frac{3\sigma_0^3}{6} R^2 + \frac{8\sigma_0^8}{40 r_{ij}} R^7 - \frac{2\sigma_0^3}{4 r_{ij}} R \right] \partial_{x_k} R \\ & + \epsilon \frac{1}{r_{ij}^2} \left[\frac{\sigma_0^9}{40} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4} R^2 \right] \partial_{x_k} r_{ij} + \left[\frac{\sigma_0^9}{45} R^9 - \frac{\sigma_0^3}{6} R^3 + \frac{\sigma_0^8}{40 r_{ij}} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4 r_{ij}} R^2 \right] \partial_{x_k} \epsilon \end{aligned} \quad (121)$$

donde

$$\partial_{x_k} \epsilon = -2\mu\chi''\epsilon_0 \left(\frac{1 - \chi''}{1 - \chi''(1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i)^2)} \right)^\mu \frac{\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i}{1 - \chi''(1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i)^2)} \partial_{x_k} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i) \quad (122)$$

$$\partial_{x_k} R = -R^2 (\partial_{x_k} r_{ij} - \partial_{x_k} \sigma) \quad (123)$$

$$\partial_{x_k} \sigma = \frac{\sigma_0 \chi}{\sqrt{1 - \chi}} \frac{\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i}{\sqrt{1 - \chi(1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i)^2)}} \partial_{x_k} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i) \quad (124)$$

Guerza en la coordenada x_k

La guerza de AC sobre la i -ésima partícula está dada por el gradiente,

$$\vec{G}_i = -\nabla_{\hat{e}_i} U_{AC}$$

la componente x_k de esta fuerza la denotaremos como $G_{e_{ik}}$ y está dada por, $G_{e_{ik}} = -\partial_{e_{ik}} U_{AC}$,

$$\begin{aligned} \partial_{e_{ik}} U_{AC} = & \epsilon \left[\frac{9\sigma_0^9}{45} R^8 - \frac{3\sigma_0^3}{6} R^2 + \frac{8\sigma_0^8}{40r_{ij}} R^7 - \frac{2\sigma_0^3}{4r_{ij}} R \right] \partial_{e_{ik}} R \\ & + \left[\frac{\sigma_0^9}{45} R^9 - \frac{\sigma_0^3}{6} R^3 + \frac{\sigma_0^8}{40r_{ij}} R^8 - \frac{\sigma_0^3}{4r_{ij}} R^2 \right] \partial_{e_{ik}} \epsilon \end{aligned} \quad (125)$$

donde

$$\partial_{x_k} \epsilon = -2\mu\chi'' \epsilon \frac{\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i}{1 - \chi''(1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i)^2)} \partial_{e_{ik}} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i) \quad (126)$$

$$\partial_{e_{ik}} R = R^2 \partial_{e_{ik}} \sigma \quad (127)$$

$$\partial_{e_{ik}} \sigma = \frac{\sigma_0 \chi}{\sqrt{1 - \chi}} \frac{\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i}{\sqrt{1 - \chi(1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i)^2)}} \partial_{e_{ik}} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{e}_i) \quad (128)$$

Bibliografía

- [1] J. Teyssier, S.V. Saenko, D. van der Marel, and M.C. Milinkovitch. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [2] Mojca Čepič. Experiments with liquid crystals. In *Liquid Crystals through Experiments*, 2053-2571, pages 2–1 to 2–38. Morgan y Claypool Publishers, 2014.
- [3] J. Pavlin, K. Susman, S. Zihlerl, N. Vaupotic, and M. Cepic. How to teach liquid crystals? *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 547:255–261, 2011.
- [4] Andrew N Cammidge. The effect of size and shape variation in discotic liquid crystals based on triphenylene cores. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1847):2697–2708, 2006.
- [5] Sandeep Kumar. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chem. Soc. Rev.*, 35:83–109, 2006.
- [6] Uros Tkalec and Igor Musevic. Topology of nematic liquid crystal colloids confined to two dimensions. *Soft Matter*, 9:8140–8150, 2013.
- [7] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, and I. Mušević. Hierarchical self-assembly of nematic colloidal superstructures. *Phys. Rev. E*, 77:061706, Jun 2008.
- [8] I. Musevic. Nematic colloids, topology and photonics. *Phil Trans R*, 2013.

-
- [9] Yun Ho Kim, Dong Ki Yoon, Hyeon Su Jeong, Oleg D Lavrentovich, and Hee-Tae Jung. Smectic liquid crystal defects for self-assembling of building blocks and their lithographic applications. *Advanced Functional Materials*, 21(4):610–627, 2011.
- [10] P.G. de Gennes. Soft matter. *Soft Matter*, 31:842–845, 1992.
- [11] P.G. de Gennes. Soft matter: more than words. *Soft matter*, pages 1–16, 2005.
- [12] R. Klein. Interacting brownian particles-the dynamics of colloidal suspensions. *The Physics of Complex Systems*, pages 301–345, 1997.
- [13] F. Brochard and P.G. de Gennes. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. *Journal de Physique*, 31:691–708, 1970.
- [14] P.Poulin, H.Stark, T.C.Lubensky, and D.A.Weitz. Novel colloidal interactions in anisotropic fluids. *Science*, 275:1770–1773, 1997.
- [15] T.C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark. Topological defects and interactions in nematic emulsions. *Physical Review E*, 57:610–625, 1998.
- [16] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58:2059–2062, 1987.
- [17] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 58:2486–2489, 1987.
- [18] J.A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, G. M. Koenig, E.Díaz-Herrera, N.L. Abbott, and J.J. de Pablo. Effects of anchoring strength on the diffusivity of nanoparticles in model liquid-crystalline fluids. *Soft Matter*, 7:6828–6835, 2011.
- [19] M. Barón. Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals. *Pure Appl. Chem*, 73:845–895, 2001.
- [20] Bilal R. Kaafarani. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chemistry of Materials*, 23(3):378–396, 2011.
-

- [21] Igor Muševič, Miha Škarabot, Uroš Tkalec, Miha Ravnik, and Slobodan Žumer. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects. *Science*, 313(5789):954–958, 2006.
- [22] Miha Ravnik and Slobodan Žumer. Landau–de gennes modelling of nematic liquid crystal colloids. *Liquid Crystals*, 36(10-11):1201–1214, 2009.
- [23] Miha Ravnik and Slobodan Žumer. Nematic colloids entangled by topological defects. *Soft Matter*, 5(2):269–274, 2009.
- [24] M.A. Boles, M. Engel, and D.V. Talapin. Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials. *Chemical Reviews*, 116:11220–11289, 2016.
- [25] E. M. Terentjev. Disclination loops, standing alone and around solid particles, in nematic liquid crystal. *Physical Review E*, 51:1330–1337, 1995.
- [26] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Muševič. Interactions of quadrupolar nematic colloids. *Phys. Rev. E*, 77:031705, 2008.
- [27] M. Yada, J. Yamamoto, and H. Yokoyama. Direct observation of anisotropic interparticle forces in nematic colloids with optical tweezers. *Phys. Rev. Lett.*, 92:185501, 2004.
- [28] I. Musevic, M. Skarabot, D. Babic, N. Osterman, I. Poberaj, V. Nazarenko, and A. Nych. Laser trapping of small colloidal particles in a nematic liquid crystal: Clouds and ghosts. *Phys. Rev. Lett.*, 93:187801, 2004.
- [29] I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad, and O. D. Lavrentovich. Optical trapping of colloidal particles and measurement of the defect line tension and colloidal forces in a thermotropic nematic liquid crystal. *Applied Physics Letters*, 86:021913, 2005.
- [30] O.Guzmán, E.B. Kim, S.Grollau, N.L. Abbott, and J.J. de Pablo. Defect structure around two colloids in a liquid crystal. *Physical Review Letters*, 91, 2003.

-
- [31] Takeaki Araki and Hajime Tanaka. Colloidal aggregation in a nematic liquid crystal: Topological arrest of particles by a single-stroke disclination line. *Phys. Rev. Lett.*, 97:127801, 2006.
- [32] U. Tkalec, M. Ravnik, S. Copar, S. Zumer, and Igor Musevic. Reconfigurable knots and links in chiral nematic colloids. *Science*, 333:62–65, 2011.
- [33] P.G. de Gennes and J.Prost. *The physics of liquids crystals*. Oxford University press, 1998.
- [34] H. Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351:387–474, 2001.
- [35] C.W. Oseen. The theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 29:883–899, 1933.
- [36] F.C. Frank. Liquid crystals: On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 25:19–28, 1958.
- [37] Holger Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351(6):387–474, 2001.
- [38] K. Sokalski and T.W. Ruijgrok. Elastic constants for liquid crystals of disc-like molecules. *Physic A*, 113A:126–132, 1982.
- [39] N. Metropolis and S. Ulam. The montecarlo method. *Journal of the american statistical association*, 44:–, 1949.
- [40] 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:–, 1953.
- [41] B.J.Alder and T.E.Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27:–, 1957.

- [42] W. W. Wood and F. R. Parker. Monte carlo equation of state of molecules interacting with the lennard-jones potential. i.a supercritical isotherm at about twice the critical temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 27:720–733, 1998.
- [43] L.verlet. Computer “experiments” on classical fluids.ii.equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165:98–103, 1968.
- [44] L.Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. i.thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [45] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, USA, 1989.
- [46] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*. Wiley, 1992.
- [47] D.Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Computational science (San Diego, Calif.). Academic Press, 2nd ed edition, 2002.
- [48] Carl Størmer. *On the Trajectories of Electric Particles in the Field of a Magnetic Dipole with Applications to the Theory of Cosmic Radiation*. Astrophisica Norvegica, 1936.
- [49] B. D. Butler, G. Ayton, O. G. Jepps, and D. J. Evans. Configurational temperature: Verification of monte carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 109(16):6519–6522, 1998.
- [50] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81, 1984.
- [51] J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson. A domain decomposition molecular dynamics program for the simulation of flexible molecules of spherically-symmetrical and nonspherical sites II. extension to nvt and npt ensembles. *Computer Physics Communications*, 148:43 – 58, 2002.

- [52] Werner Billes, Florian Bazant-Hegemark, Matthias Mecke, Martin Wendland, and Johann Fischer. Change of free energy during adsorption of a molecule. *Langmuir*, 19(26):10862–10868, 2003.
- [53] R. Eppenga and D. Frenkel. Monte carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. *Molecular Physics*, 52:1303–1334, 1984.
- [54] P. A. Lebwohl and G.Lasher. Nematic-liquid-crystal order. a monte carlo calculation. *Physical Review A*, 6:426–429, 1972.
- [55] J. V. Baron. The equation of state of a system of hard spherocylinders. *Molecular Physics*, 28:809–818, 1974.
- [56] A.V.Komolkin, Yu.V.Molchanov, and P.P.Yakutseni. Computer simulation of a real liquid crystal. *Liquid Crystals*, 6:39–45, 1989.
- [57] J.B. Berne and Pechukas. Gaussian model potentials for molecular interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 56:4213–4216, 1972.
- [58] J.G. Gay and B.J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *The Journal of Chemical Physics*, 74:3316–3319, 1981.
- [59] D. Antypov and D. J. Cleaver. The effect of spherical additives on a liquid crystal colloid. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:1887–1900, 2004.
- [60] O.Cienega-Cacerez, J.A.Moreno-Razo, E.Díaz-Herrera, and E.J. Sambriski. Phase equilibria, fluid structure, and diffusivity of a discotic liquid crystal. *Soft Matter*, 10,18:3145–3348, 2014.
- [61] P.Galatola and J.B. Fournier. Nematic-wetted colloids in the isotropic phase: Pairwise interaction, biaxiality, and defects. *Physical Review Letters*, 86:3915–3918, 2001.
- [62] B.I. Lev, S.B. Chernyshuk, P.M. Tomchuk, and H. Yokoyama. Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals. *Physical Review E.*, 65, 2002.

- [63] P. Galatola, J.B. Fournier, and H. Stark. Interaction and flocculation of spherical colloids wetted by a surface-induced corona of paranematic order. *Physical Review E.*, 67, 2003.
- [64] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio, M.P. Allen, and M.M Telo da Gama. Forces between elongated particles in a nematic colloid. *Physical Review E.*, 68, 2003.
- [65] E.B. Kim, O. Guzmán, S. Grollau, N.L. Abbott, and J.J de Pablo. Interactions between spherical colloids mediated by a liquid crystal:a molecular simulation and mesoscale study. *The Journal of Chemical Physics*, 121:1948–1961, 2004.
- [66] O. Guzmán, E.B. Kim, S. Grollau, N.L. Abbott, and J.J de Pablo. Defect structure around two colloids in a liquid crystal. *Physical Review Letters*, 91, 2003.
- [67] M.S Al-Barwani, G.S. Sutcliffe, and M.P. Allen. Forces between two colloidal particles in a nematic solvent. *The Journal of Chemical Physics*, 108:6663–6666, 2004.
- [68] K. Lin, J. C. Crocker, A. C. Zeri, and A. G. Yodh. Colloidal interactions in suspensions of rods. *Physical Review Letters*, 87, 2001.
- [69] L.A. Tecero, K.R. Schumann, Y.-Y Luk, B.A. Israel, and N.L. Abbott. Orientational behavior of thermotropic liquid crystals on surfaces presenting electrostatically bound vesicular stomatitis virus. *Langmuir*, 20:2375–2385, 2004.
- [70] T.Araki, F.Serra, and H.Tanaka. Defect science and engineering of liquid crystals under geometrical frustration. *Soft Matter*, 9:8107–8120, 2013.
- [71] M.S.Krieger, S.E.Spagnolie, and T.Powers. Microscale locomotion in a nematic liquid crystal. *Soft Matter*, 11:9115–9125, 2015.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00055

Matrícula: 2152801031

SIMULACIONES MOLECULARES DE COLOIDES NEMÁTICOS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 26 del mes de julio del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ
DR. IVAN SANTAMARIA HOLEK
DR. JOSE ANTONIO MORENO RAZO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: AURORA DENISSE GONZALEZ MARTINEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Aurora Gonzalez

AURORA DENISSE GONZALEZ MARTINEZ

ALUMNA

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]

DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ

VOCAL

Santamaria H.

DR. IVAN SANTAMARIA HOLEK

SECRETARIO

J Antonio Moreno

DR. JOSE ANTONIO MORENO RAZO