



Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Física

**“Estudio de las fases ordenadas de mesógenos cuasi-esféricos  
aplicando la teoría de aproximación no conformal (ANC)”**

Tesis que presenta

**Abraham de Jesús Ríos Roldán**

**Matrícula: 2222800206**

**Correo: [ajrr.uam@gmail.com](mailto:ajrr.uam@gmail.com)**

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias (Física)**

**Director de Tesis:** Dr. José Antonio Moreno Razo

Jurado

**Presidente:** Dr. José Adrián Martínez González

**Secretario:** Dr. José Antonio Moreno Razo

**Vocal:** Dr. Victor Manuel Trejos Montoya

Iztapalapa, CDMX a 8 de Julio de 2024.

*Para mi esposa Ariadna*  
*Para mis hijos Aarón y Demian*

# Agradecimientos

A mi esposa Ariadna, gracias por compartir conmigo tanto amor y los mejores momentos de la vida pero sobre todo por no dejarme caer en los momentos que más te he necesitado. A nuestros hijos Aarón y Demian. Mi refugio seguro y mi fuente inagotable de motivación e inspiración. Ustedes son lo mejor que tengo y todo lo que soy se los debo a ustedes.

Con amor y gratitud a mis padres Teresa y Eduardo. A mis hermanos Ethan, Eder y Karen. Gracias por siempre estar para mí con su amor y apoyo incondicional.

Con profunda gratitud y aprecio, dedico este trabajo al Dr. José Antonio Moreno-Razo. Su incansable guía, apoyo y sabiduría han sido fundamentales en cada paso de este viaje académico. Gracias por su paciencia, por desafiarme a superar mis límites y por creer en mí incluso cuando dudaba de mis propias habilidades. Su compromiso y dedicación han dejado una marca indeleble en mi formación académica y personal. Este logro no habría sido posible sin su invaluable orientación y mentoría. Con todo mi respeto y admiración.

Al Dr. Edward Sambriski y a Jorge Munguía-Valadéz por sus invaluable aportaciones a éste trabajo.

A CONAHCyT por el apoyo económico (1234732), a los proyectos; LANCAD-UNAM-DGTIC-276, LANCAD-UNAM-DGTIC-247, y al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo UAMI (LSVP-UAMI) por el tiempo de cómputo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa "*In calli ixcahuicopa*". Por brindarme las herramientas intelectuales y el ambiente enriquecedor que me han permitido alcanzar nuevas alturas académicas y personales.

A mis compañeros Fidel, Jason, Yonatan y Luis que siempre me acompañaron y compartieron tantos momentos de mi vida académica, gracias.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
3.1	Materia condensada blanda . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Cristales Líquidos</b>	<b>12</b>
4.1	Clasificación . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Antecedentes teóricos</b>	<b>24</b>
5.1	Ensamblés estadísticos . . . . .	27
5.2	Transiciones de fase . . . . .	32
<b>6</b>	<b>Método</b>	<b>34</b>
6.1	Dinámica molecular . . . . .	34
6.2	Configuración inicial . . . . .	42
6.3	Método de diferencias finitas . . . . .	43
6.4	Velocity Verlet . . . . .	45
6.5	Termostato y barostato . . . . .	51
6.6	Condiciones de frontera periódicas . . . . .	59
6.7	Mínima Imagen y radio de corte . . . . .	61
6.8	Lista de vecinos . . . . .	63
6.9	Parámetro de orden nemático . . . . .	65
6.10	Orden orientacional y traslación radial . . . . .	69

<b>7 Modelo</b>	<b>72</b>
7.1 Potencial de Gay-Berne . . . . .	72
7.2 Potencial de Hess-Su . . . . .	79
7.3 Potencial ANC . . . . .	83
<b>8 Resultados</b>	<b>86</b>
8.1 Potencial ANC-Orientacional . . . . .	87
8.2 Detalles de la simulación molecular . . . . .	91
<b>9 Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>10 Perspectivas</b>	<b>114</b>
<b>A Apéndice</b>	<b>115</b>
A.1 Operador de Liouville . . . . .	115
A.2 Relación de Maxwell-Boltzmann . . . . .	117
Bibliografía . . . . .	119

# Índice de figuras

3.1	Esquema del diagrama de fases ( $T$ vs. $\rho$ ) para un sistema puro. Se muestran las fronteras entre las fases estables del estado sólido (S), líquido (L), vapor (V) y fluido (F) [1, 2]. . . . .	10
4.1	Izquierda: Friederich Reinitzer. Derecha: Otto Lehmann . . . . .	14
4.2	Representación del vector director $\hat{\mathbf{n}}$ . . . . .	17
4.3	Clasificación de los cristales líquidos según su geometría: pueden ser a) varillas, b) listones, c) prolatos, para estas tres geometrías $\kappa > 1$ , luego están los d) discóticos y e) oblatos para los cuales $\kappa < 1$ . La flecha indica la dirección del vector director $\hat{\mathbf{n}}$ . . . . .	17
4.4	Clasificación de los cristales líquidos: Termotrópicos (panel superior) y Liotrópicos (panel inferior). 1a) Prolatos en la fase nemática, 2a) esméctica y 3a) oblatos en la fase columnar. 1b) Micela normal e invertida, 2b) cúbica normal e invertida, 3b) hexagonal normal e invertida respectivamente y 4b) lamelar [3]. . . . .	18

4.5 (a) En la fase nemática, las moléculas están orientadas de forma correlacionada mientras que sus posiciones permanecen aleatorias, siendo el director  $\hat{n}$  la orientación promedio. (b) En la fase colestérica, la orientación molecular gira periódicamente a través del material sin correlación posicional. (c) Las mesofases esmécticas presentan distintos grados de orden: en la esméctica A (d), las moléculas se alinean en planos con ejes perpendiculares y sin orden interno; en la esméctica B (e), muestran un ordenamiento hexagonal dentro de los planos; y en la esméctica C (f), el director se inclina respecto a los planos. g) Las mesofases columnares, típicas de mesógenos discóticos, se organizan en estructuras 2D como rectangulares (h), hexagonales (i) y en espina de pescado (j). . . . . 19

4.6 Compuestos típicos que forman mesofases nemáticas, colestéricas, esmécticas y columnares. Nemáticos: a) (PAA). El estado nemático se encuentra a altas temperaturas, entre 116°C y 135°C. b) (MMBA). El estado nemático se encuentra a temperatura ambiente, entre 20°C y 47°C. c) (5CB). El estado nemático se encuentra a temperatura ambiente, entre 24°C y 35°C. Colestéricos típicos: d) (DOBAMBC) y e) nonanoato de colesterilo con una fase colestérica entre 79°C y 90°C. f) Columnar típico: hexiloxi trifenileno presenta mesofases cristalinas, columnares (70–100 °C), e isotrópicas. . . . 23

6.1 Panel (a): configuración cúbica simple (SC). Panel (b): configuración cúbica centrada en las caras (FCC). Panel (c): configuración cúbica centrada en el cuerpo (BCC). . . . . 43

6.2 Esquema del algoritmo velocity Verlet: las posiciones  $\mathbf{r}(t)$ , velocidades  $\dot{\mathbf{r}}(t)$  y aceleraciones  $\ddot{\mathbf{r}}(t)$  se utilizan para estimar las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ; con las velocidades y aceleraciones se avanza a  $\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t)$ . Las aceleraciones  $\ddot{\mathbf{r}}(t + \delta t)$  dan lugar a las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t + \delta t)$ , que junto con  $\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t)$  proporcionan las nuevas velocidades  $\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t)$ . . . . . 46

6.3 Gráfica del potencial de Lennard-Jones [4]. . . . . 50

6.4 Esquema en 3D de las condiciones de frontera periódicas. . . . . 60

6.5	Esquema de la lista de Verlet: se guardan todas las partículas entre $r_{lista}$ del $i$ -ésimo átomo, aunque solo se calculan las interacciones con vecinos dentro de $r_{corte}$ . . . . .	64
6.6	Parámetro de orden nemático como función de la temperatura. . . . .	66
7.1	Esquema de dos mesógenos en el espacio, cada uno con su vector de orientación. . . . .	73
7.2	Gráfica de las principales configuraciones del potencial de Gay-Berne como función de la distancia reducida $r^*$ . El negro representa la configuración lado-lado, el rojo cola-cola, en verde lado-cola y en azul la configuración cruzada. . . . .	77
7.3	Panel (a): diagrama de fases por colores para la parametrización $GB(3, 5, 1, 2)$ [5]. Panel (b) Superficies equipotenciales de la configuración lado-lado para la parametrización del potencial $GB(3, 5, 1, 2)$ . . . . .	78
7.4	Gráfica de las configuraciones más representativas del potencial de Hess-Su como función de la distancia reducida $r^*$ . El negro representa la configuración lado-lado, el rojo cola-cola, en verde lado-cola y en azul la configuración cruzada. . . . .	81
7.5	Panel (a): diagrama de fases por colores del potencial de Hess-Su con $\varepsilon_1 = 0.04$ y $\varepsilon_2 = -0.08$ reportado en [6]. Panel (b) Superficies equipotenciales para la configuración lado-lado del potencial de Hess-Su. . . . .	82
7.6	Gráficas del potencial ANC en función de la distancia reducida $r^*$ para diferentes valores del parámetro de suavidad ( $s$ ). Cada gráfica ilustra cómo varía el potencial con $r^*$ , destacando el efecto de la suavidad en la forma del potencial. Los valores de ( $s$ ) considerados son 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0. . . . .	85
8.1	Gráfica de las configuraciones más representativas del potencial de ANCo como función de la distancia reducida $r^*$ . En esta representación se ha incluido la contribución anisótropa en la parte atractiva del potencial. . . . .	90
8.2	Superficies equipotenciales para diferentes valores de suavidad ( $s$ ). . . . .	91

8.3 Panel a): perfiles de densidad para el sistema con  $s = 1.0$ , en negro ( $T^* = 0.74$ ), rojo ( $T^* = 0.95$ ), azul ( $T^* = 1.10$ ). Panel b) configuración instantánea final del sistema  $s = 1.0$  a temperatura de  $T^* = 0.95$ . . . . . 95

8.4 Panel a: Predicción de la gráfica densidad-temperatura de la curva de coexistencia líquido-vapor. Los símbolos sólidos son los resultados de simulaciones de DM. Panel b: Lo mismo que en el panel a pero para la presión de vapor. 97

8.5 Panel (a): comparación de curvas de coexistencia para distintas suavidades. Panel (b): presiones de vapor correspondientes a las curvas del panel (a). . 98

8.6 Propiedades críticas del potencial ANCo como función del parámetro de suavidad. Panel (a): temperatura crítica; panel (b): presión crítica; y panel (c): densidad crítica. Datos obtenidos con DM. . . . . 99

8.7 Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.5, \kappa = 1.108$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 101

8.8 Panel (a): diagrama de fases del sistemas  $s = 0.6, \kappa = 1.133$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 102

8.9 Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.7, \kappa = 1.161$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 104

8.10 Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.8, \kappa = 1.191$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 105

8.11 Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.9, \kappa = 1.224$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 106

8.12 Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 1.0, \kappa = 1.260$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha. . . . . 107

8.13 Un estudio sobre la histéresis térmica: parámetro de orden  $s^2$  como función de la temperatura  $T^*$ . Se muestran los casos para un parámetro de suavidad  $s = 0.6$  [(a) y (b)] y  $s = 0.9$  [(c) y (d)], para una presión de  $P^* = 0.1$  [(a) y (c)] y  $P^*$  [(b) y (d)]. Las curvas azules (cuadrados) son trayectorias de enfriamiento (comenzando desde la fase isotrópica) y las curvas rojas (círculos) son trayectorias de calentamiento (comenzando desde la fase cristalina). . . . . 108

8.14 Instantáneas de configuraciones moleculares para fases homogéneas. Se muestran la fase isotrópica (I) para (a)  $s = 0.5$  y (b)  $s = 1$ ; la fase nemática (N) para (c)  $s = 0.6$  y (d)  $s = 1$ ; la fase cristalina (C) para (e)  $s = 0.5$ , (f)  $s = 0.6$  y (g)  $s = 1$ . Los colores denotan la orientación molecular; la distribución de colores es homogénea para la fase cristalina, en la que las partículas permanecen orientadas con mínimas fluctuaciones. La fase N para  $s = 0.5$  no se observa, pero la fase N para  $s = 0.6$  se compara con la de  $s = 1$ . . . . . 110

9.1 Funciones de distribución radial paralelas [arriba,  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ ] y perpendiculares [abajo,  $g_{\perp}(r_{\perp})$ ] al director nemático ( $\hat{\mathbf{n}}$ ) para las fases nemáticas (N, paneles izquierdos) y cristalinas (C, paneles derechos). Se muestran trazas para  $s = 0.5$  (azul),  $s = 0.6$  (púrpura) y  $s = 1$  (rosa). Note que no existe la fase N cuando  $s = 0.5$ . . . . . 112

# Índice de tablas

4.1	Comparativa entre la razón de aspecto de las moléculas orgánicas de la figura (4.6), así como las temperaturas a las que aparecen las distintas fases que presentan. . . . .	23
5.1	Comparativa entre las características de los ensambles usualmente usados en la física estadística, como sus variables de control y las propiedades que fluctúan en cada uno. . . . .	29
7.1	Comparativa de los parámetros de alcance y energía para las configuraciones más representativas del potencial de Gay-Berne. . . . .	78
8.1	Parámetros de escala de longitud en función de la suavidad ANCo, ( $s$ ). . .	92
8.2	Unidades reducidas usadas en este trabajo de investigación. . . . .	93
8.3	Propiedades críticas en función de la suavidad en el sistema. . . . .	98
8.4	Resumen de las instantáneas utilizadas para comparar arreglos homogéneos.	109

# 1

## Resumen

La materia condensada blanda es un campo de estudio multidisciplinario que se centra en el comportamiento de sistemas materiales que exhiben propiedades intermedias entre los sólidos y los líquidos convencionales. La materia blanda abarca una amplia gama de sustancias, como polímeros, coloides, cristales líquidos, membranas biológicas y materiales granulares, entre otros. Estos sistemas exhiben comportamientos intrínsecamente dinámicos y responden de manera no lineal a las perturbaciones externas, lo que resulta en fenómenos fascinantes como transiciones de fase, auto ensamblaje y propiedades mecánicas únicas. La investigación en materia condensada blanda no solo busca comprender los fundamentos teóricos y experimentales de estos materiales, sino que también se orienta hacia la ingeniería de nuevas aplicaciones. Este ámbito desempeña un papel esencial en la intersección de la física, la química, la biología y la ingeniería, promoviendo avances significativos en áreas tan diversas como la nanotecnología, la medicina, la electrónica flexible y la fabricación de materiales avanzados. Una nueva estrategia para estudiar los distintos aspectos de la materia condensada blanda es utilizar las diferentes técnicas de simulación computacional. En las simulaciones moleculares se utilizan modelos matemáticos y técnicas numéricas implementadas en las computadoras para estudiar y analizar el comportamiento de sistemas complejos. En lugar de depender exclusivamente de experimentos físicos, las simulaciones computacionales nos permite, la exploración virtual de escenarios inaccesibles a los experimentos y la predicción del comportamiento de sistemas en entornos controlados. Algunos de los esquemas de simulación por computadora comunmente empleados son: dinámica

molecular (DM), el método de Monte Carlo (MC), dinámica dirigida por eventos y dinámica Browniana. Siendo la DM una técnica computacional que se utiliza para estudiar el comportamiento dinámico de sistemas moleculares a nivel atómico o molecular donde se resuelven las ecuaciones de Hamilton para simular la evolución temporal de un conjunto de partículas, como átomos o moléculas, bajo la influencia de fuerzas intermoleculares. La DM proporciona una descripción detallada de la trayectoria y las posiciones de las partículas en función del tiempo, lo que nos permite investigar propiedades termodinámicas, estructurales y cinéticas de los sistemas estudiados.

El objetivo de esta tesis es obtener un modelo de grano grueso para simular fluidos líquidos cristalinos utilizando el potencial de interacción de la teoría aproximada para fluidos no conformales (ANC, por sus siglas en inglés). El potencial ANC se basa en la suma de contribuciones repulsivas y atractivas. Las atracciones intermoleculares se modifican condicionándolas con un término dependiente de la orientación de Hess-Su, lo que confiere una contribución anisotrópica a la energía del sistema. Se investiga el parámetro de suavidad ( $s$ ) del potencial ANC para identificar cualitativamente un umbral capaz de sostener una fase nemática. Se construyen diagramas de fase para cada valor de  $s$  a partir de simulaciones de dinámica molecular (DM) y se caracterizan muestras a granel para delimitar las regiones de fase estables. Se encontró que un parámetro de suavidad  $s \sim 0.6$  o más alto favorece la aparición de una fase nemática. La estabilidad de la región nemática se incrementa a medida que  $s \rightarrow 1$ , lo que corresponde a la interacción Lennard-Jones convencional. La estabilidad de la fase nemática para mesógenos cuasi-esféricos con  $s$  creciente conduce a una pérdida gradual de simetría esférica a pesar de no haber anisotropía de forma impuesta. Por lo tanto, la anisotropía energética se hace más pronunciada y es capaz de promover la aparición de la fase nemática en este modelo. Finalmente se comparan las simulaciones moleculares utilizando DM con los resultados experimentales, consideremos un ejemplo. Al simular un sistema con  $s = 0.7$ , se observó que el comportamiento del sistema bajo estas condiciones coincide con las propiedades esperadas de la fase nemática, verificando la precisión del modelo ANC. Esta comparación valida el uso de la DM como una herramienta eficaz para entender el comportamiento de fluidos líquido cristalinos en función del parámetro de suavidad  $s$  y su efecto en la estabilidad de la fase nemática.

## 2

# Objetivos

### **General**

Identificar la aparición y estabilidad de las fases líquido cristalinas con un nuevo modelo de potencial anisótropo utilizando simulaciones moleculares con el cual se logra modular (además del parámetro de alcance y energía) la parte repulsiva y atractiva del potencial por medio de un parámetro llamado suavidad y por lo tanto la razón de aspecto de los mesógenos.

### **Particulares**

Construir los diagramas de fases utilizando el nuevo modelo de potencial anisótropo en función del parámetro de suavidad utilizando simulaciones moleculares.

Identificar las diversas fases estables utilizando el parámetro de orden nemático y la función de distribución radial tanto en la dirección paralela como perpendicular al director de la fase.

Entender cómo el parámetro de suavidad afecta a la razón de aspecto y, por lo tanto, a la estabilidad de las fases líquido cristalinas.

# 3

## Introducción

*“El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le pueda reportar; la estudia por el gozo que le proporciona, y este gozo se debe a la belleza que hay en ella... La belleza intelectual se basta a sí misma, y es por ella, más que quizá por el bien futuro de la humanidad, por lo que el científico consagra su vida a un trabajo largo y difícil.”*

— **Henri Poincaré**

Los cristales líquidos comprenden una rama importante de materiales con diferentes propiedades térmicas, eléctricas y ópticas [7–15], mismas que han generado interés en el ámbito computacional para esclarecer el comportamiento estructural y dinámico de los fluidos líquido-cristalinos. Se han propuesto varios modelos con este fin, incluyendo partículas elipsoidales [16–18], esferocilindros [19–25], una representación extendida de van der Waals basada en armónicos esféricos [26–29], y el modelo de Gay-Berne [5, 30–38]. El modelo de Gay-Berne es citado con frecuencia en la literatura y está reportado que es una buena aproximación para la representación de partículas alargadas llamadas mesógenos, por ello nos centraremos en esta representación.

El modelo Gay-Berne se basa en una representación que toma en cuenta únicamente el núcleo rígido de un sistema líquido-cristalino. Aunque existen variantes en la formulación del potencial Gay-Berne, el enfoque principal consiste en capturar un par interactuante de unidades a través de una representación basada en un potencial de Lennard-Jones (LJ) [31,

34, 39]: la anisotropía molecular se incorpora a través de escalas de longitud y energía. Por lo tanto, diferentes sistemas moleculares se informan convencionalmente como los parámetros anisótropos característicos que definen el sistema [31, 34, 40, 41]. Una cantidad significativa de trabajo se ha centrado solo en un pequeño conjunto de parametrizaciones, en parte debido al esfuerzo involucrado en mapear el modelo a datos experimentales [31, 34, 35, 39–41]. Incluso con el conjunto limitado de representaciones mapeadas, el modelo Gay-Berne ha permitido a los investigadores abordar el comportamiento de fase y la dinámica de varios sistemas moleculares [42–68].

A pesar de su descripción a gran escala de los sistemas líquido-cristalino, el modelo Gay-Berne es computacionalmente exigente, pues el potencial de interacción depende de las separaciones de pares y las orientaciones espaciales mutuas: esto implica varios productos escalares para cada par interactuante al evaluar la energía configuracional en cada paso de una simulación, ya sea a nivel de estudios de MC o DM. Se han realizado esfuerzos para modificar el modelo Gay-Berne en un intento de simplificar la forma en que se captura la anisotropía molecular. El espíritu de esta simplificación radica en reducir las anisotropías de longitud a cuerpos cuasi-esféricos. El objetivo entonces es capturar la física esencial de un sistema líquido-cristalino con anisotropías de escala de energía únicamente, evitando la costosa evaluación de productos escalares involucrados con anisotropías de escala de longitud.

Un modelo que sigue el paradigma de mantener la anisotropía energética sin abordar directamente la anisotropía de la escala de longitud es el modelo de Hess-Su [6]. Esta representación se basa en una interacción de tipo LJ donde la parte atractiva del potencial se condiciona a través de un término dependiente de la orientación, proporcionando así anisotropía energética con lo cual la interacción se vuelve cada vez más favorable (atractiva) cuando un par molecular interactuante está apropiadamente orientado. Esta contribución permite al modelo de Hess-Su capturar varias propiedades de cristal líquido a pesar de abreviar los productos escalares habituales involucrados en el potencial de interacción original de Gay-Berne. Entre los logros del modelo de Hess-Su se encuentra su capacidad para capturar fases nemáticas [69, 70], comportamiento de anclaje en superficies o bajo confinamiento [71–74], y defectos topológicos de inclusiones esféricas de compuestos en un

solvente líquido-cristalino [75].

En este trabajo, utilizamos el modelo de Hess-Su para explorar la estabilidad de la fase nemática al cambiar la forma del potencial de interacción. Sin embargo, en lugar de utilizar el potencial de LJ para la contribución isótropa, recurrimos a una interacción “maleable” obtenida a partir de la teoría ANC. Esta representación permite controlar la forma del potencial de interacción a través de un parámetro de suavidad ( $s$ ). Para el caso particular de  $s = 1$ , se obtiene el potencial de LJ de referencia (es decir, la forma 12,6). El término de volumen excluido puede hacerse más duro al mismo tiempo que se reduce el intervalo del pozo atractivo al disminuir ( $s$ ) (desde el límite  $s \leq 1$ ). Por el contrario, aumentar el valor de ( $s$ ) (desde el límite  $s \geq 1$ ) produce un núcleo más suave y un pozo atractivo de mayor alcance. Nuestra elección de utilizar la interacción ANC en la representación de la forma isótropa de las interacciones moleculares se basa en varias características, incluido el acceso a expresiones analíticas de propiedades termodinámicas [76], el comportamiento de fase ortobárico de sustancias [77–84] y las propiedades de transporte de sistemas experimentalmente relevantes [85–87].

Nuestro interés radica en resaltar cómo la modulación de la forma del potencial de LJ, a través del parámetro de suavidad en el modelo ANC, afecta la aparición y estabilidad del orden líquido-cristalino (es decir, la fase nemática). En particular, estamos interesados en evaluar cualitativamente el límite para el cual se puede mantener una fase nemática cuando se reduce la razón de aspecto efectiva de mesógenos cuasi-esféricos. Esta investigación tiene como objetivo identificar un sistema simple que capture el comportamiento líquido-cristalino sin requerir el gasto computacional de una representación empleando el potencial de interacción tipo Gay-Berne.

### 3.1. Materia condensada blanda

La plena comprensión de las leyes fundamentales que rigen la naturaleza y la identificación completa de las partículas elementales nos llevan a preguntarnos si es posible explicar todos los fenómenos físicos existentes. Si bien la predicción del comportamiento de una o dos partículas interactuantes puede ser realizada con alta precisión, es ampliamente re-

conocido que los problemas que involucran tres cuerpos resultan considerablemente más complejos. Los fenómenos que observamos a menudo incluyen un número vasto de partículas, y esto reduce drásticamente la probabilidad de hallar una solución analítica para describir su movimiento. No obstante, es posible investigar las variables macroscópicas y sus fluctuaciones, lo que permite caracterizar y diferenciar diversas fases de la materia que son termodinámicamente estables, tales como líquidos, sólidos, aislantes, metales y semiconductores.

La física de la materia condensada proporciona métodos para explorar la interacción entre extensos conjuntos de partículas, guiados por fuerzas bien definidas. Esta rama de la física enfrenta el desafío de comprender una diversidad de sistemas de muchos cuerpos que la naturaleza nos ofrece, que van desde gases diluidos hasta plasmas de quarks-gluones. Se centra en el estudio de los distintos estados de la materia —incluidos sólidos, líquidos y gases— y fenómenos particulares como la superfluidez del helio (propiedad característica de un fluido con viscosidad cero). Los principios de la física de la materia condensada proporcionan explicaciones a estos fenómenos y también muestran aplicaciones en disciplinas tan variadas como la biología y la física de partículas, demostrando su amplio alcance y relevancia en diversas áreas de investigación científica. Es un campo de considerable interés tecnológico que se ha abordado mediante enfoques teóricos, experimentales y computacionales. A lo largo de la historia, la humanidad ha utilizado una variedad de materiales para mejorar su entorno y facilitar la vida diaria. Las primeras civilizaciones empleaban piedra, madera y metal, mientras que en tiempos recientes, los avances en la comprensión de las propiedades moleculares han permitido adaptar materiales para aplicaciones más sofisticadas. En el siglo XIX, predominaban el hierro y el acero, pero el siglo XX marcó la aparición de nuevos materiales, como los polímeros y los semiconductores, estos últimos esenciales para la revolución tecnológica de la información.

Aunque las propiedades de los materiales duros son ampliamente conocidas, todavía estamos explorando las características de los materiales blandos. Recientemente, hemos comenzado a diseñar estructuras complejas usando biomateriales y a aplicar la nanotecnología para desarrollar dispositivos a través del autoensamblaje de polímeros. Se espera que en el futuro, los materiales blandos mantengan su relevancia y que su diseño innovador sea

importante para el avance tecnológico [88].

La materia blanda comprende una amplia gama de sistemas físicos, incluyendo polímeros, coloides y membranas biológicas, entre otros. Este tipo de materia representa un estado intermedio dentro de la materia condensada, caracterizado por su capacidad para deformarse fácilmente ante la aplicación de pequeñas fuerzas mecánicas o cambios térmicos. A nivel molecular, la materia blanda puede parecer desorganizada; sin embargo, en una escala más amplia, muestra una estructura notablemente ordenada. Bajo la influencia de estímulos físicos, estas estructuras tienen una respuesta colectiva que puede provocar transformaciones significativas en su configuración. Para comprender estos fenómenos, es fundamental estudiar cómo la materia blanda reacciona ante variables como la temperatura y la presión, explorando sus diversos estados y fases, incluidos los estados no convencionales específicos de la materia blanda.

Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) físico francés, quien fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1991 por el descubrimiento y desarrollo de métodos para estudiar fenómenos de autoensamblado en sistemas simples y generalizarlos a sistemas complejos, en su discurso de aceptación del premio Nobel dijo que aunque los fluidos complejos describían bien ese tipo de fenómenos, era poco anticuado y para él muy occidental o norteamericano llamarlos así, entonces propuso llamarlos materia condensada blanda.

Es bien sabido que la materia se manifiesta en al menos cuatro fases distintivas: sólido, líquido, gaseoso y plasma. Los sólidos son materia condensada, con átomos, moléculas o entes estrechamente unidos que requieren una gran fuerza para separarse. Ejemplos de sólidos incluyen algunos metales, minerales, la madera y el diamante, entre otros materiales, los cuales tienen un volumen definido. Los líquidos también son materia condensada, pero sus componentes están menos unidos y pueden separarse más fácilmente. Líquidos, como el agua, el mercurio, el aceite, la pintura y el alcohol, fluyen y toman la forma del recipiente que los contiene. Los gases, por su parte, tienen componentes que están libres para moverse y expandirse para llenar cualquier contenedor. El metano, el oxígeno, el nitrógeno y otros gases son ejemplos de dicha fase gaseosa, donde las moléculas están libres para moverse y no tienen un volumen definido. El plasma se forma cuando un gas contiene átomos o moléculas cargadas, es decir, al introducir cargas en forma de moléculas o átomos en un

gas, este puede transformarse en plasma. Por ejemplo, el sol, nuestra estrella más cercana, es un ejemplo de plasma. Al generar un campo eléctrico en un gas confinado, también podemos producir plasma. La presencia de cargas en el plasma lo convierte en conductor, que lo hace altamente receptivo a los campos electromagnéticos. Las auroras boreales son un ejemplo de plasma confinado por el campo magnético de la Tierra. En el plasma las partículas cargadas están altamente excitadas.

Entonces, la materia blanda es una rama de la materia condensada, la cual estudia los sólidos y los líquidos y está constituida de sistemas que llamamos coloidales, poliméricos, cristales líquidos, proteínas y una amplia gama de sistemas que tienen que ver con el mundo biológico. Esto hace importante esta rama de la ciencia, la cual es multidisciplinaria.

El objetivo de la física de la materia condensada blanda es comprender cómo se manifiestan las leyes subyacentes en objetos del mundo natural. Dada la enorme complejidad de los sistemas de materia condensada, la gran cantidad de átomos que implican y la remota posibilidad de resolver todas las ecuaciones subyacentes a detalle, los principios de simetría son las leyes de mayor importancia [89–91].

Los sólidos exhiben una disposición ordenada de átomos o moléculas, mientras que los líquidos y gases pueden fluir bajo una pequeña fuerza de corte. En experimentos de difracción, los sólidos muestran reflexiones nítidas, mientras que los líquidos y gases producen anillos difusos, indicando una falta de orden de largo alcance. Además, hay materiales como los vidrios y los sólidos amorfos, donde la disposición de átomos o moléculas es aleatoria o tiene un orden de corto alcance, lo que dificulta la distinción clara entre sólidos y líquidos.

Van der Waals fue el primero en notar que los estados líquido y gaseoso están conectados de manera continua. A temperaturas bajas, por debajo de un punto crítico específico, dos fases fluidas pueden existir simultáneamente en equilibrio: la fase más densa se llama líquido y la menos densa se llama gas. Al aumentar la temperatura por encima del punto crítico, comprimir y enfriar, es posible cambiar de forma continua de un gas a baja temperatura a un líquido a baja temperatura. La diferencia fundamental entre líquido y gas radica principalmente en su densidad.

En el caso de moléculas cuasi-esféricas, como los gases nobles, el desorden se limita al movimiento de translación, mientras que en moléculas con formas no esféricas, existe

la posibilidad de desorden rotacional. Los cristales plásticos exhiben tanto desorden de translación como rotacional, mientras que en los cristales líquidos puede haber orden en la translación, pero no necesariamente en la rotación.

El estudio de la física de los líquidos se enfoca en comprender la estabilidad de las fases en diferentes densidades y sus propiedades dinámicas, estructurales y estables, influenciadas por el tamaño, forma y fuerzas entre las moléculas. Aunque las interacciones electrostáticas son fundamentales para las propiedades de la materia, abordaremos la predicción de propiedades utilizando parámetros de orden, los cuales indican la presencia o ausencia de simetrías en las fases, en lugar de resolver ecuaciones de Schrödinger de muchos cuerpos. En la figura (3.1) se muestra el diagrama de fases típico de un sistema simple de un solo componente en el plano de densidad  $\rho$  y temperatura  $T$ . La región donde existe la fase líquida está delimitada por arriba por el punto crítico (c) y por debajo por el punto triple (t). Por encima del punto crítico, hay una sola fase fluida, permitiendo una transición continua entre líquido, fluido y vapor. Sin embargo, esta continuidad no se da en la transición de líquido a sólido, ya que la línea de coexistencia sólido-fluido, o curva de fusión, no alcanza un punto crítico. En general, las propiedades del fluido denso y supercrítico son similares a las del líquido [89].

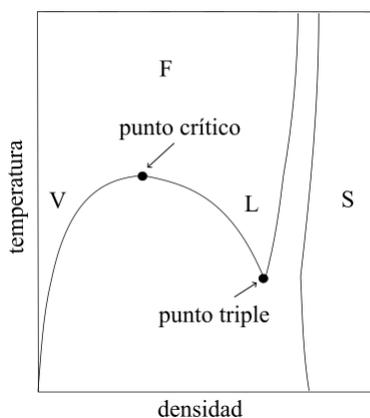


Figura 3.1: Esquema del diagrama de fases ( $T$  vs.  $\rho$ ) para un sistema puro. Se muestran las fronteras entre las fases estables del estado sólido (S), líquido (L), vapor (V) y fluido (F) [1, 2].

El principal objetivo de este trabajo es construir diagramas de fases para partículas cuasi-esféricas y explorar sus curvas de coexistencia y de fusión. Esto con el fin de carac-

terizar las distintas fases y coexistencias para un modelo de potencial simple de partículas no esféricas modificando un parámetro de orden que ayude a identificar las fases estables de cristales líquidos.

# 4

## Cristales Líquidos

Los cristales líquidos representan una categoría fascinante de materia condensada blanda, caracterizados por su singular combinación de fluidez y orden estructural a gran escala. Aunque son ampliamente reconocidos por su uso en pantallas planas [92], exhiben una gama de propiedades únicas y atractivas que los hacen extremadamente valiosos tanto para la investigación científica fundamental como para una variedad de aplicaciones innovadoras que trascienden su uso en dispositivos de visualización. Actualmente, la diversidad completa de los estados líquido-cristalino está siendo cada vez más explorada, abriendo numerosas áreas de investigación que prometen descubrimientos y desarrollos significativos en el campo de la ciencia de materiales y tecnología.

En un paralelo con la unificación de la electricidad y el magnetismo en el campo del electromagnetismo, las propiedades distintivas de los estados sólido y líquido se fusionan en una forma única y extraordinaria conocida como el cristal líquido. Este estado de la materia representa una amalgama de la orden estructural de los sólidos y la movilidad de los líquidos, constituyendo un ejemplo claro de cómo los avances científicos pueden expandir y enriquecer nuestra comprensión de la materia.

Friedrich Reinitzer (1857-1927), un botánico que trabajaba en el Instituto de Fisiología Vegetal de la Universidad Alemana de Praga en 1888, siendo considerado un bioquímico en términos modernos, se centró en el estudio de cristales derivados del colesterol extraídos de raíces de zanahoria, descubriendo que el benzoato de colesterilo presentaba “dos puntos de fusión”. Según una carta fechada el 14 de marzo de 1888 dirigida al cristalógrafo Otto

Lehmann (1855-1922), especialista en fenómenos de crecimiento y transiciones de fase de materiales cristalinos en la Escuela Politécnica de Aquisgrán (Alemania), Reinitzer detalló que los pequeños cristales perdían su rigidez a 145.5 °C, transformándose en un fluido lechoso, mientras que un segundo punto de fusión a 178.5 °C, denominado punto de aclarado, hacía que la sustancia se volviera transparente. Al enfriarse, mostraba colores violeta y azul que desaparecían, dejando la sustancia líquida nublada. Este fenómeno contrastaba con el conocimiento previo de la materia cristalina, que sugería que un cristal perdía tanto su color como su solidez a una cierta temperatura. Aunque algunos científicos habían observado fenómenos similares en compuestos de colesterol, la complejidad de sus resultados y su dificultad para replicarlos no motivaron una investigación más profunda. Se descubrió que el orden en la disposición de los átomos, característico de los cristales, podía ser parcial o incompleto, pudiendo variar en tipos diversos (tales como el orden en la orientación de las moléculas y en la posición de los centros de masa). Esto implica la existencia no solo de un estado intermedio, sino de varios tipos de estados intermedios. Por lo tanto, los historiadores de la ciencia atribuyen a Reinitzer el descubrimiento de los cristales líquidos en 1888, reconociendo su descripción detallada de este fenómeno como un importante avance científico [93].

En aproximadamente 1900, Daniel Vorländer, quien ocupaba el cargo de director del Departamento de Química de la Universidad de Halle (Alemania), dio inicio a sus investigaciones pioneras en la síntesis de compuestos. Durante su período laboral hasta su retiro en 1937, se sintetizaron en su laboratorio más de 2000 nuevos materiales líquido-cristalinos, abarcando prácticamente todos los conocidos en ese momento. Vorländer investigó diversas interrelaciones fundamentales entre la estructura química y su comportamiento mediante la aplicación de variaciones en la composición química. Además, identificó la presencia de polimorfismo en el estado líquido-cristalino y delineó la primera serie homóloga de estos compuestos. En colaboración con su equipo, logró la síntesis de los primeros cristales líquidos que incorporaban anillos heterocíclicos y alicíclicos, así como los primeros ejemplos con enlaces de hidrógeno y nemáticos polares terminales [94, 95].

Los avances en física atómica, física de semiconductores y química de polímeros desviaron temporalmente la atención de la investigación de estas fascinantes sustancias, que



Figura 4.1: Izquierda: Friederich Reinitzer. Derecha: Otto Lehmann

parecía ser un área de estudio simple y académica. Hasta la década de 1960, solo unos pocos se dedicaban al estudio de los cristales líquidos, mientras que la electrónica experimentaba un rápido desarrollo. Durante este período, se produjo una miniaturización progresiva de los dispositivos electrónicos, desde los tubos de vacío hasta los transistores, posteriormente los circuitos integrados y finalmente, los circuitos integrados de gran escala. Esto resultó en una disminución en el consumo de energía y en la reducción de las fuentes de alimentación. Sin embargo, se encontró una carencia de dispositivos económicos de pequeño tamaño capaces de transmitir la información del circuito electrónico al usuario. En este contexto, se volvió a considerar la viabilidad de los cristales líquidos. La introducción de dispositivos electrónicos equipados con pantallas digitales, tales como relojes, calculadoras y televisores de pantalla plana, marcó el inicio de un “renacimiento” en la investigación física y química de estas sustancias. Este período ha sido testigo de una investigación activa y meticulosa de su estructura y de un estudio exhaustivo sobre su comportamiento fluido desde múltiples perspectivas. Además, se han desarrollado nuevas sustancias y se han descubierto numerosos fenómenos sorprendentes inducidos por la acción de fuerzas externas [96–98], ampliando significativamente nuestro entendimiento de estas fascinantes entidades.

En el campo de la biotecnología, se han realizado avances significativos mediante el estudio de estructuras que comparten características con los cristales líquidos, destacándose su rol en este ámbito. La combinación de organización y movilidad es fundamental para la

auto organización y formación de estructuras en sistemas biológicos. Los avances en la física aplicada a estas estructuras orgánicas han permitido explorar los procesos fundamentales en los organismos vivos. Estos estudios se han extendido desde su uso en electrónica orgánica hasta el nano moldeado y la organización de nanopartículas. Además, se investigan coloides donde estos materiales funcionan como fases tanto continuas como dispersas, en formas de gotas o capas, con aplicaciones potenciales en fotónica y metamateriales. Otros desarrollos incluyen fibras de polímero funcionalizadas y actuadores basados en elastómeros que utilizan esta tecnología. La ciencia de alimentos y la farmacología también se benefician de estos estudios, así como las interacciones entre proteínas, ácidos nucleicos, virus, bacterias y células mamíferas [55, 99–101].

## 4.1. Clasificación

El término *meso* deriva del griego y significa “entre”, lo cual es pertinente al describir las fases intermedias entre los estados sólido y líquido, conocidas como mesofases. Entre estas mesofases, se encuentran los cristales plásticos, que combinan características de sólidos y líquidos. Estos cristales mantienen una forma y un volumen constantes, similares a los sólidos, pero carecen de orden orientacional mientras preservan el orden posicional.

El adjetivo “plástico” en “cristales plásticos” no se refiere al plástico común, sino que proviene de “plastós”, palabra griega que significa moldeado o formado. Este término subraya la maleabilidad inherente de estos cristales, que se debe al movimiento rotacional de sus componentes [102]. Los cristales plásticos, también conocidos como fases rotatorias o fases desordenadas de orientación, se caracterizan por permitir la rotación de sus moléculas. Este comportamiento inusual les otorga propiedades tanto de sólidos como de líquidos y se observa típicamente cuando un líquido que contiene estos materiales se enfría por debajo de su punto de fusión pero por encima de una temperatura crítica que aún permite cierta libertad rotacional dentro de su estructura cristalina ordenada. Aunque estos cristales tienen una disposición estructural sólida, la capacidad de rotación libre imparte una flexibilidad distintiva a la red.

El cristal líquido es otro ejemplo notable de mesofase que combina atributos tanto de

los líquidos como de los cristales. Estos adoptan la forma y el volumen de su contenedor, similar a los líquidos, pero a diferencia de estos, los cristales líquidos mantienen un orden orientacional aunque pierden el orden posicional. Se forman bajo condiciones específicas en compuestos orgánicos que poseen moléculas anisótropas, notablemente alargadas o planas, lo que les permite tener un orden tanto orientacional como ocasionalmente posicional.

Esta fase intermedia es particularmente intrigante porque representa un equilibrio entre el desorden completo característico de los líquidos y el orden tridimensional propio de los cristales sólidos. Los cristales líquidos son únicos por sus propiedades reológicas similares a las de los fluidos y su birrefringencia, típica de los cristales. Esta última propiedad se destaca porque la dirección de su eje óptico no es estática y puede alterarse dentro del material. En esencia, los cristales líquidos pueden describirse como fluidos que poseen grados adicionales de libertad interna; por ejemplo, son capaces de fluir como un líquido mientras que sus moléculas se alinean de manera similar a como lo harían en un cristal [103].

Para simplificar, nos enfocaremos exclusivamente en el caso de los cristales líquidos compuestos por moléculas alargadas. Si establecemos un vector unitario  $\hat{\mathbf{n}}$ , denominado director molecular o simplemente director, para indicar el eje largo de cada molécula, entonces el director representa la dirección promedio de alineación de las moléculas en un pequeño elemento volumétrico alrededor de ese punto. Esta definición de vector viene dada como,

$$\hat{\mathbf{n}}(\theta, \phi) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad (4.1)$$

El ángulo azimutal, denotado como  $\phi$ , se mide en el plano  $xy$ , partiendo desde el eje  $x$  hacia el eje  $y$ . Este ángulo determina la rotación del vector director alrededor del eje  $z$ . El ángulo polar o de inclinación, representado por  $\theta$ , se mide desde el eje  $z$  descendiendo hacia el plano  $xy$  y determina la inclinación del vector director con respecto al eje  $z$ , como se ilustra en la figura (4.2).

El vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  tiene dos direcciones posibles; tanto  $+\hat{\mathbf{n}}$  como  $-\hat{\mathbf{n}}$  son iguales. En un cristal líquido homogéneo, el vector director permanece constante en todo el medio, mientras que en un cristal líquido no homogéneo, el vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  puede variar de un

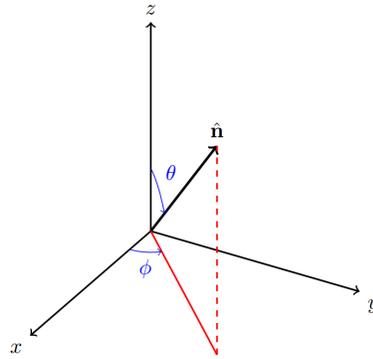


Figura 4.2: Representación del vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ .

punto a otro, lo que lo convierte en una función del espacio.

La razón de aspecto será un importante parámetro con el cual se caracteriza a los mesógenos, está definida como el cociente entre el largo y ancho del mesógeno, ver figura (4.3), y se le designa la letra griega  $\kappa$ .

La orientación y la posición son necesarias, pero no suficientes para su clasificación, así que se toman en cuenta otros criterios como la geometría, el modo de aparición y el tipo de enlace; molecular o iónico [104].

#### ■ Geometría

- *Calamíticos*. La relación  $\kappa = \text{longitud}/\text{diámetro}$  es muy alta, es decir,  $\kappa > 1$ .
- *Discóticos*. La relación  $\kappa = \text{longitud}/\text{diámetro}$  es muy baja, es decir,  $\kappa < 1$ .

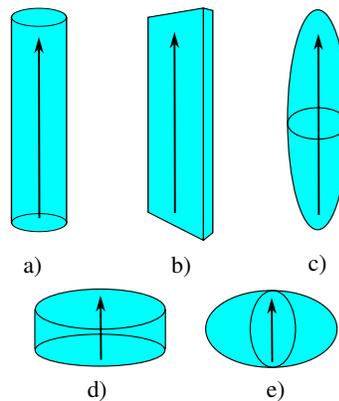


Figura 4.3: Clasificación de los cristales líquidos según su geometría: pueden ser a) varillas, b) listones, c) prolatos, para estas tres geometrías  $\kappa > 1$ , luego están los d) discóticos y e) oblatos para los cuales  $\kappa < 1$ . La flecha indica la dirección del vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ .

### ■ Modo de aparición

- *Termotrópicos*. Aparecen según la temperatura, justo entre la fase sólida y la fase líquida isotrópica [105].
- *Liotrópicos*. Por otra parte, un cristal líquido liotrópico se origina cuando, en determinadas circunstancias de presión, temperatura y concentración, una molécula anfifílica se disuelve en un solvente adecuado. La mezcla de cristal líquido “liotrópico” se regula mediante la variación de la concentración del solvente [105].

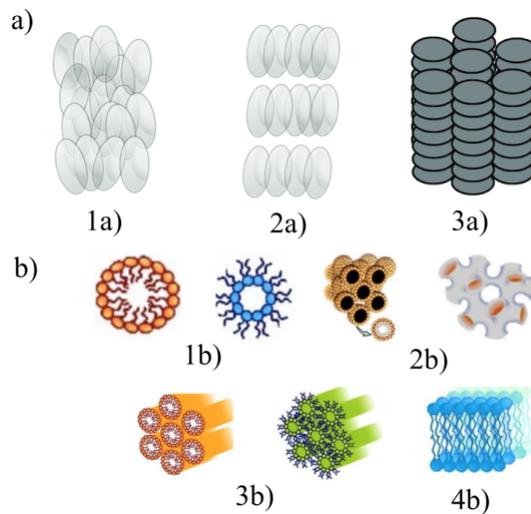


Figura 4.4: Clasificación de los cristales líquidos: Termotrópicos (panel superior) y Liotrópicos (panel inferior). 1a) Prolatos en la fase nemática, 2a) esméctica y 3a) oblatos en la fase columnar. 1b) Micela normal e invertida, 2b) cúbica normal e invertida, 3b) hexagonal normal e invertida respectivamente y 4b) lamelar [3].

Según cómo estén organizadas las moléculas en una fase líquida cristalina y su nivel de simetría, (ver figura (4.4)) los cristales líquidos se clasifican en nemáticos, colestéricos, esmécticos y mesofases columnares. Los arreglos moleculares de estas fases se ilustran en la figura (4.5).

### Nemático

En la fase nemática de un cristal líquido, las moléculas se orientan a lo largo de un eje preferencial, conocido como “*director*”, que puede variar en el medio. A pesar de la ausencia de una disposición ordenada de los centros de masa, las moléculas pueden rotar alrededor

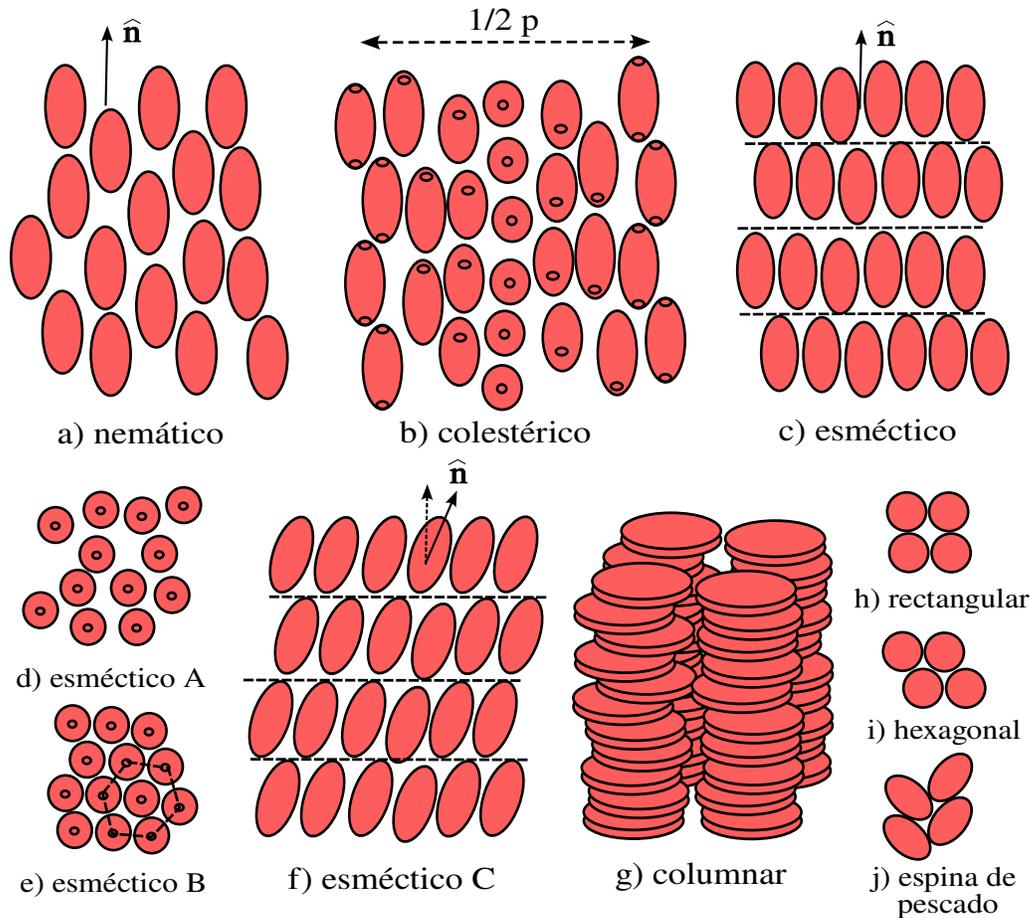


Figura 4.5: (a) En la fase nemática, las moléculas están orientadas de forma correlacionada mientras que sus posiciones permanecen aleatorias, siendo el director  $\hat{n}$  la orientación promedio. (b) En la fase colestérica, la orientación molecular gira periódicamente a través del material sin correlación posicional. (c) Las mesofases esmécticas presentan distintos grados de orden: en la esméctica A (d), las moléculas se alinean en planos con ejes perpendiculares y sin orden interno; en la esméctica B (e), muestran un ordenamiento hexagonal dentro de los planos; y en la esméctica C (f), el director se inclina respecto a los planos. g) Las mesofases columnares, típicas de mesógenos discóticos, se organizan en estructuras 2D como rectangulares (h), hexagonales (i) y en espina de pescado (j).

de sus ejes longitudinales. El signo del director no afecta las propiedades físicas ni ópticas del cristal líquido, que se comporta como un material uniaxial con simetría central. Su representación se encuentra en la figura (4.5) junto con la disposición molecular anisótropa ilustrada mediante elipses.

En términos químicos, las moléculas en las fases cristalinas nemáticas suelen tener formas anisotrópicas y estructuras moleculares rígidas que definen sus ejes principales. La presencia de esta fase es más probable en moléculas con secciones planas, como los anillos

de benceno. Muchos compuestos de cristales líquidos exhiben momentos dipolares fuertes y grupos fácilmente polarizables.

A manera de ejemplo, se presenta en la figura (4.6) la estructura de moléculas orgánicas alargadas: el p-azoxyanisol (PAA); desde una perspectiva estérica (aproximada), este tiene una forma similar a un prolato con una longitud de aproximadamente 20 Å, y un ancho de unos 5 Å. Otro ejemplo de molécula alargada es el N-(p-metoxibenziliden)-p-butilanilina (MBBA). También el 4-pentil-4-cianobifenilo (5CB) es un ejemplo de mesógeno que se puede aproximar a un prolato. Tanto el PAA, MBBA y el 5CB son considerados “nemátógenos”, lo que significa que dan lugar al tipo de mesofase nemática [106].

### Colestérico

La fase colestérica de los cristales líquidos comparte con la fase nemática el orden orientacional de las moléculas, pero difiere significativamente en la organización posicional de sus centros de masa. A diferencia de la nemática, donde el director es uniforme, en la fase colestérica el director experimenta variaciones regulares a lo largo del medio. Esta configuración se puede conceptualizar como un nemático orientado inicialmente a lo largo del eje  $y$  que es rotado alrededor del eje  $x$ . En cada plano perpendicular al eje de torsión, la orientación molecular predomina en una dirección única, mientras que en planos paralelos ocurre una rotación continua de esta orientación, tal como se ilustra en la figura (4.5).

La estructura única de la fase colestérica se define también por su “paso colestérico”,  $p$ , que es la distancia a lo largo del eje de torsión necesaria para que el director complete una rotación completa. La periodicidad efectiva de la fase colestérica es solo la mitad de esta distancia,  $p/2$ , debido a que las orientaciones  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son indistinguibles, proporcionando así características ópticas distintivas a esta fase.

Desde una perspectiva formal, un cristal líquido nemático puede conceptualizarse como un colestérico con un giro infinito. Esta peculiaridad implica que la transición de fase entre las mesofases nemática y colestérica no es clara, ya que los nemáticos que contienen compuestos enantiomorfos se convierten en colestéricos con un giro largo. En la mesofase colestérica, las moléculas exhiben una interesante dualidad, presentando formas tanto levógiras como dextrógiras.

Una característica distintiva de los colestéricos es su giro, que típicamente oscila alrededor de varios cientos de nanómetros, una medida comparable a la longitud de onda de la luz visible. Esta estructura en espiral periódica, visualizada a través de la reflexión de Bragg, confiere a los colestéricos sus colores característicos en reflexión y su notable capacidad rotatoria.

Sin embargo, la complejidad de los colestéricos no termina aquí. Su paso puede ser altamente influenciado por diversos factores, como la temperatura, el flujo, la composición química y la aplicación de campos magnéticos o eléctricos. Estos elementos adicionales añaden una capa de dinamismo y versatilidad a estas fascinantes estructuras moleculares.

Ejemplos de estructuras orgánicas que presentan fases colestéricas se ilustran en la figura (4.6). El nonanoato de colesterilo [(3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-dimetil-17-[(2R)-6-metilheptan-2-yl]-2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-il] es un típico colestérico y esméctico, fase que se presenta a continuación [107].

### Esméctico

La característica distintiva de una mesofase esméctica, es que la diferencia de una nemática o una colestérica, es su estructura en capas. Las moléculas se organizan en capas y muestran ciertas correlaciones en sus posiciones, además de un ordenamiento en su orientación. Estas capas tienen la capacidad de moverse de forma independiente una sobre otra. Según el orden molecular dentro de estas capas, se pueden identificar diferentes tipos de esmécticos. En el caso de un esméctico A, las moléculas están alineadas perpendicularmente a las capas, sin un orden cristalino extendido dentro de ellas, como se ilustra en la figura (4.5). Por otro lado, en un esméctico C, el eje molecular preferido no es perpendicular a las capas, lo que confiere una simetría biaxial a la fase. En cuanto al esméctico B, se caracteriza por un ordenamiento cristalino hexagonal dentro de las capas.

Existen varios compuestos que exhiben tanto fases nemáticas (o colestéricas) como esmécticas. Generalmente, las fases a temperaturas más bajas presentan un mayor grado de orden cristalino. Además, la mesofase nemática siempre se observa a una temperatura más alta que la esméctica; las mesofases esmécticas ocurren en el siguiente orden:  $A \rightarrow C \rightarrow B$  a medida que la temperatura disminuye.

Una molécula orgánica típica que presenta la fase esméctica es el cinnamato de 4-(4-deciloxibencilidenoamino)-2-metilbutilo (DOBAMBC) [108] la cual se muestra en la figura (4.6).

## Columnar

La fase columnar es un tipo de fase líquido-cristalina en la que las moléculas se organizan en estructuras cilíndricas. Inicialmente, estas sustancias se denominaban cristales líquidos discóticos debido a que las estructuras columnares estaban formadas por moléculas discóticas planas, como los derivados de trifenileno mostrados en la figura (4.5). Sin embargo, investigaciones recientes han revelado una variedad de cristales líquidos columnares que no consisten en mesógenos discoidales, lo que ha llevado a clasificar este estado de la materia como cristales líquidos columnares [66, 68].

Los cristales líquidos columnares se clasifican según la disposición de las columnas. En los cristales líquidos columnares nemáticos, por ejemplo, las moléculas no forman estructuras de columna, sino que flotan con sus ejes cortos paralelos entre sí. En otros cristales líquidos columnares, las columnas se organizan en redes bidimensionales, como hexagonales, tetragonales, rectangulares y en forma de espina de pescado, como se muestra en la figura (4.5).

Los componentes fundamentales o moléculas que promueven el orden estructural dentro de un cristal líquido se denominan mesógenos, y generalmente tienen una forma anisótropa que determina las orientaciones preferidas de las moléculas cercanas.

Un típico columnar: 2,3,6,7,10,11-hexakis(hexiloxi)trifenileno (derivado del trifenileno) tiene mesofases cristalinas, columnares, e isotropas [109], cuya fórmula topológica se muestra en la figura (4.6).

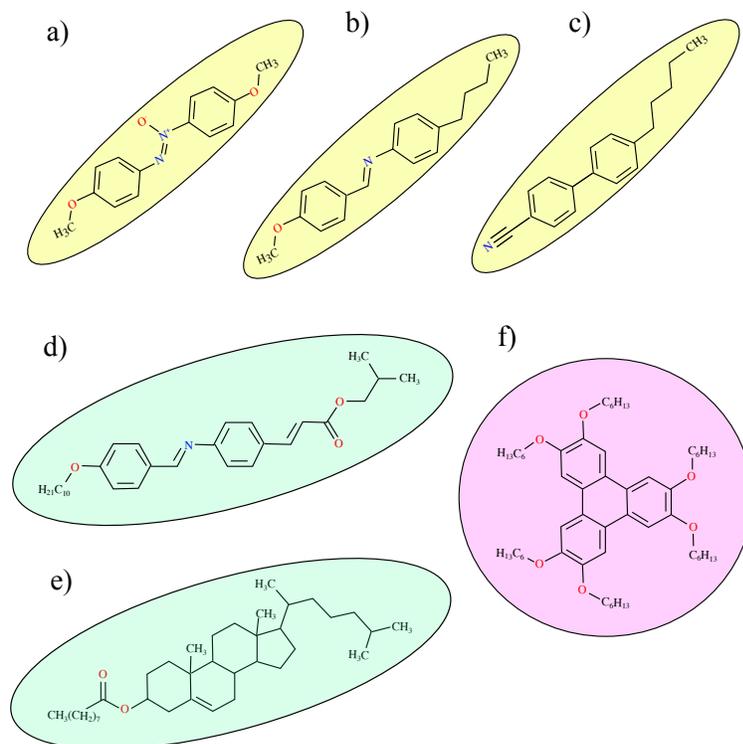


Figura 4.6: Compuestos típicos que forman mesofases nemáticas, colestéricas, esmécticas y columnares. Nemáticos: a) (PAA). El estado nemático se encuentra a altas temperaturas, entre  $116^{\circ}\text{C}$  y  $135^{\circ}\text{C}$ . b) (MMBA). El estado nemático se encuentra a temperatura ambiente, entre  $20^{\circ}\text{C}$  y  $47^{\circ}\text{C}$ . c) (5CB). El estado nemático se encuentra a temperatura ambiente, entre  $24^{\circ}\text{C}$  y  $35^{\circ}\text{C}$ . Colestéricos típicos: d) (DOBAMBC) y e) nonanoato de colesterilo con una fase colestérica entre  $79^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ . f) Columnar típico: hexiloxi trifenileno presenta mesofases cristalinas, columnares ( $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ), e isotrópicas.

Molécula orgánica	Razón de aspecto ( $\kappa$ )	Fase	Temperatura
PAA	$\approx 4$	nemática	$116\text{--}135^{\circ}\text{C}$
MMBA	$\approx 4$	nemática	$20\text{--}47^{\circ}\text{C}$
5CB	$\approx 4$	nemática	$24\text{--}35^{\circ}\text{C}$
DOBAMBC	$\approx 4$	esméctica A esméctica C	$95\text{--}117^{\circ}\text{C}$ $75\text{--}95^{\circ}\text{C}$
Nonanoato de colesterilo	$\approx 4$	colestérica esméctica	$79\text{--}90^{\circ}\text{C}$ $77.5\text{--}79^{\circ}\text{C}$
hexiloxi trifenileno	$\approx 1$	columnar	$70\text{--}100^{\circ}\text{C}$

Tabla 4.1: Comparativa entre la razón de aspecto de las moléculas orgánicas de la figura (4.6), así como las temperaturas a las que aparecen las distintas fases que presentan.

## 5

# Antecedentes teóricos

Es bien sabido que hay alrededor de  $10^{23}$  entes en un mol de cualquier sustancia. Una computadora con un procesador de última generación (6 GHz<sup>1</sup>), es capaz de hacer alrededor de 6 mil millones de cuentas por segundo, aún así necesitaría casi 3.18 millones de años para contar hasta  $10^{23}$ . Dicho esto, es prácticamente imposible detallar exhaustivamente la mecánica, ya sea clásica o cuántica, de un sistema de tal magnitud. En términos simples, requeriría abordar una cantidad astronómica de segundas leyes de Newton o ecuaciones de Schrödinger, lo cual resulta poco factible debido a la abrumadora cantidad de variables independientes implicadas. Sin embargo, la mecánica estadística ofrece una solución destacable, eficiente y precisa al considerar un conjunto limitado de variables como el volumen, la masa, la temperatura y la presión. Esta disciplina aprovecha la ventaja del gran número de partículas que conforman un sistema macroscópico, lo que facilita significativamente la tarea de describirlo con precisión [110].

Las concepciones teóricas originadas a partir de los principios de la termodinámica coincidieron con los resultados experimentales correspondientes. Paralelamente, la teoría cinética de los gases, cuyo propósito era explicar el comportamiento macroscópico de los sistemas gaseosos en términos del movimiento de sus moléculas, empezó a emerger como una teoría sólida respaldada por el razonamiento matemático. Sin embargo, no fue, sino hasta cerca de 1872 cuando se logró establecer una conexión directa entre la termodinámica

---

<sup>1</sup><https://www.intel.la/content/www/xl/es/products/docs/processors/core/core-14th-gen-desktop-brief.html> 28/marzo/2022

y la mecánica estadística cuando Ludwig Boltzmann formuló su teorema-H, estableciendo así una relación directa entre la entropía y la dinámica molecular.

Al mismo tiempo, la teoría cinética comenzó a ser reemplazada por la teoría probabilística basada en construcciones mentales del sistema denominadas ensambles. Las técnicas resultantes tuvieron como consecuencia que a la termodinámica se le considerara como una consecuencia fundamental de la combinación entre la estadística y la mecánica de las moléculas que forman un sistema físico. El formalismo resultante se denominó Física Estadística.

Se trata de un sistema físico compuesto por un gran número  $N$  de partículas, confinadas en un volumen  $V$  con una energía interna fija  $E$ . Para analizar este sistema, se utiliza comúnmente el límite termodinámico, donde  $N$  y  $V$  tienden a infinito, manteniendo constante la razón  $N/V$ , que representa la densidad de partículas. En este límite, las propiedades extensivas del sistema son proporcionales al tamaño total ( $N$  o  $V$ ), mientras que las propiedades intensivas son independientes de este. La densidad de partículas sigue siendo un parámetro clave para todas las propiedades físicas del sistema.

Para explicar la termodinámica de un conjunto de sistemas con  $N$ ,  $V$  y  $E$  variables termodinámicas establecidas, se busca una función de estado que dependa de estas variables. Esta función de estado puede derivarse de la Primera Ley de la Termodinámica.

Para obtener la función de estado deseada, se inicia analizando cómo varía la energía cuando se añade una pequeña cantidad de calor  $dQ$  al sistema y se efectúa un trabajo infinitesimal  $dW$  sobre él [111]. Dado que  $E$  es una función de estado, ésta transformación termodinámica puede realizarse a lo largo de cualquier trayectoria, y es especialmente útil considerar una trayectoria reversible para la cual,

$$dE = dQ_{rev} + dW_{rev}, \quad (5.1)$$

donde  $Q$  y  $W$  no son funciones de estado, luego sus cambios deben ser caracterizados con el subíndice “rev”. La cantidad de calor absorbida por el sistema puede estar relacionada con el cambio en la entropía  $dS$  del sistema. Entonces  $dQ_{rev} = TdS$  donde  $T$  es la temperatura del sistema.

El trabajo realizado sobre el sistema se mide en términos de las variables  $V$  y  $N$ . Sea  $P(V)$  la presión del sistema en el volumen,  $V$  el trabajo mecánico puede realizarse sobre el sistema al comprimirlo desde un volumen  $V_1$  hasta un nuevo volumen  $V_2 < V_1$ . Aunque generalmente se omite mencionar explícitamente la dependencia de  $P$  con el volumen  $V$ , entonces  $dW_{rev} = -PdV$ . La presión  $P$  no solo está determinada por  $V$ , sino también por  $N$  y  $E$ . Aparte del trabajo mecánico asociado a la compresión de un sistema, también es posible realizar trabajo químico sobre el sistema al incrementar el número de partículas [112].

Si  $\mu(N)$  representa el potencial químico del sistema con un cierto número de partículas  $N$  (siendo  $\mu$  también dependiente de  $V$  y  $E$ ), cuando el número de partículas aumenta de  $N_1$  a  $N_2$ , se efectúa trabajo químico [113]. Este trabajo químico se puede escribir como,

$$W(\text{químico}) = \sum_{N_i=N_1}^{N_2} \mu(N_i), \quad (5.2)$$

donde claramente, el número de partículas en un sistema cambia en cantidades enteras,  $\Delta N$ . Sin embargo, los cambios que consideramos son tan pequeños en comparación con el número total de partículas ( $N \sim 10^{23}$ ) que pueden aproximarse como cambios infinitesimales  $dN$ . Entonces, el trabajo químico para un cambio  $dN$  puede expresarse como  $dW(\text{químico})_{rev} = \mu dN$ , donde se suprime la dependencia explícita de  $\mu$  en  $N, V$  o  $E$ . Por lo tanto, el trabajo reversible total realizado sobre el sistema es  $dW_{rev} = -PdV + \mu dN$ . Con esto el cambio total en la energía queda como,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (5.3)$$

donde reordenando términos, se llega a la expresión siguiente

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (5.4)$$

donde  $S$  es la entropía del sistema.

Ludwig Boltzmann dijo en 1877 que la entropía es una medida que puede vincularse con la cantidad de estados microscópicos que tiene un sistema [114]. Max Planck formalizó

esta conexión. Si se le llama  $\Omega$  al número de estados microscópicos disponibles para un sistema, entonces,

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E), \quad (5.5)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann. Ya que  $S$  depende de  $N$ ,  $V$  y  $E$ , se deduce que  $\Omega$  también debe depender de estos mismos parámetros. Suponiendo que podemos determinar  $\Omega(N, V, E)$  a partir de una descripción microscópica del sistema, la ecuación (5.5) proporciona entonces una conexión entre esta descripción microscópica y las observables termodinámicas macroscópicas [115]. La función  $\Omega(N, V, E)$  es una medida de la cantidad de espacio de fase disponible para el sistema. Y debe ser proporcional a la fracción de espacio de fase consistente con la energía que describe al sistema en cuestión, es decir,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E, \quad (5.6)$$

donde  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  es el Hamiltoniano del sistema. Lo cual, a su vez, debe ser proporcional al área de la hiper-superficie de energía constante. Calcular la función de partición microcanónica  $\Omega(N, V, E)$  y las propiedades termodinámicas de equilibrio asociadas para un sistema descrito por un potencial de interacción de muchos cuerpos involucra el cálculo de interacciones no lineales. Lo cual se vuelve una tarea muy difícil si solo se utilizan métodos analíticos. A menos que el sistema pueda ser simplificado de alguna manera, es poco probable que las integrales involucradas en el cálculo de la función  $\Omega$  puedan resolverse analíticamente. En este caso, las únicas opciones son aplicar aproximaciones simplificadas, sustituir el sistema dado por uno más simple o recurrir a métodos numéricos. Es aquí donde interviene la metodología de la DM [112].

## 5.1. Ensamblés estadísticos

En física estadística, se utiliza el término “ensamble” para referirse a una construcción mental de sistemas físicos idénticos o equivalentes que se emplean para describir el comportamiento estadístico de un sistema termodinámico. Aunque cada sistema dentro del

ensamble puede estar en un estado diferente, comparten propiedades macroscópicas como la temperatura, la presión y el número de partículas.

Estos ensambles se emplean para calcular propiedades termodinámicas promedio de un sistema, como la energía, la entropía y la magnetización, a partir de las distribuciones de probabilidad de los diferentes estados microscópicos posibles del sistema. Los ensambles más comunes, que se muestran en la tabla (5.1) incluyen el microcanónico, isotérmico-isobárico, el canónico y el gran canónico, cada uno de ellos con restricciones específicas sobre las variables termodinámicas que se mantienen constantes. Estos ensambles son herramientas esenciales para establecer la conexión entre la física microscópica y la macroscópica, y para comprender fenómenos estadísticos en sistemas físicos.

Consideremos cuatro ensambles ampliamente utilizados; el microcanónico ( $N, V, E$ ), que mantiene constante el número de partículas ( $N$ ) el volumen del sistema ( $V$ ) y la energía ( $E$ ), el canónico, que mantiene constante la temperatura ( $T$ ) y el volumen ( $N, V, T$ ), el isotérmico-isobárico, que mantiene constante la temperatura, la presión y el número de partículas ( $N, P, T$ ), y el gran canónico, que mantiene constante el potencial químico, la temperatura y el volumen ( $\mu, V, T$ ). Las demás propiedades termodinámicas deben calcularse mediante promedios del grupo y, para cualquier estado específico, los valores instantáneos de la función de fase relevante diferirán de este valor promedio, lo que indica la presencia de fluctuaciones [116].

### Ensamble Microcanónico

El conjunto microcanónico se puede visualizar como  $n$  copias de un sistema aislado, todas con el mismo volumen  $V$ , energía interna  $E$  y un número constante de partículas  $N$  [117]. Aunque la energía interna total del sistema  $E$  es constante, se redistribuye continuamente entre las partículas, de modo que la energía de cada partícula  $\varepsilon_i$ , o su estado cuántico, fluctúa. Cuando  $N_i$  es el número de partículas que ocupan el estado cuántico  $i$  con el nivel de energía  $\varepsilon_i$ , la energía total del sistema se expresa como,

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i, \quad (5.7)$$

Ensamble	VARIABLES de control	Fluctuaciones	Sistema termodinámico
Microcanónico (NVE)	número de partículas N volumen V energía interna E	energía de cada partícula $\varepsilon_i$	aislado
Canónico (NVT)	número de partículas N volumen V temperatura T	energía interna E	cerrado
Gran canónico ( $\mu$ VT)	potencial químico $\mu$ volumen V temperatura T	número de partículas N energía interna E	abierto
Isotérmico-Isobárico (NPT)	número de partículas N presión P temperatura T	volumen V energía interna E	cerrado

Tabla 5.1: Comparativa entre las características de los ensambles usualmente usados en la física estadística, como sus variables de control y las propiedades que fluctúan en cada uno.

donde la densidad de probabilidad para el ensamble microcanónico es proporcional a

$$\delta[\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E], \quad (5.8)$$

donde  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  representa el Hamiltoniano del sistema dependiente del conjunto de posiciones y momentos. La función delta elige los estados de un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$  que poseen la energía  $E$ . Si el conjunto de estados es discreto,  $\delta$  se comporta como la delta de Kronecker, tomando valores de 0 o 1; en el caso de estados continuos,  $\delta$  se convierte en la función delta de Dirac. La función de partición ( $Q$ ) del ensamble microcanónico puede expresarse como,

$$Q = \sum_{(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \delta[\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E], \quad (5.9)$$

donde la suma toma en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. En la expresión cuasiclásica para  $Q$ , para un sistema atómico, la indistinguibilidad se aborda utilizando un factor de  $1/N!$ , tal que,

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta[\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E], \quad (5.10)$$

donde  $h$  es la constante de Planck, la integral se hace sobre todas las coordenadas del espacio de fases, que son  $6N$  en total. El potencial termodinámico adecuado para la función de partición del ensamble microcanónico corresponde al negativo de la entropía en la ecuación (5.5) es

$$-S/k = -\ln Q, \quad (5.11)$$

donde el término que incluye la constante de Planck  $h$  en la ecuación (5.11) corresponde al valor habitual de la entropía para el gas ideal.

### Ensamble Canónico

La principal limitación del ensamble microcanónico radica en que las condiciones de energía total constante no son las que se encuentran en la mayoría de los experimentos. Por lo tanto, resulta crucial desarrollar ensambles que utilicen diferentes combinaciones de variables de control termodinámicas para representar configuraciones experimentales más comunes. Un ejemplo de esto es el ensamble canónico, donde las variables de control termodinámico son el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ , que describen un sistema en contacto térmico con una fuente de calor infinita. Aunque los experimentos se realizan más frecuentemente bajo condiciones de presión constante  $P$  en lugar de volumen constante, o de potencial químico constante  $\mu$  en lugar de número de partículas constante, el ensamble canónico sigue siendo la base para los ensambles isotérmico-isobárico y gran canónico. Además, para sistemas grandes, la distribución canónica a menudo es una aproximación aceptable a las distribuciones isotérmico-isobárica y gran canónica, y cuando esto es cierto, los resultados obtenidos del ensamble canónico no difieren mucho de los resultados de otros ensambles [117]. La densidad de probabilidad del ensamble canónico es proporcional a

$$\exp[-\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})/kT], \quad (5.12)$$

donde  $T$  es la temperatura y la función de partición se puede escribir como,

$$Q = \sum_{(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})/kT], \quad (5.13)$$

para un sistema atómico cuasi-clásico,

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{r}d\mathbf{p} \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})/kT], \quad (5.14)$$

Si se propone a la energía libre de Helmholtz  $A$  como función termodinámica, entonces la ecuación (5.11) se escribe como

$$A = -kT \ln Q. \quad (5.15)$$

### Ensamble isotérmico-isobárico

Para mantener una presión interna constante, es necesario permitir que el volumen de un sistema varíe. De esta manera, se puede concebir un sistema isobárico como conectado a un "pistón" isótropo que ajusta uniformemente el tamaño del sistema en respuesta a las fluctuaciones instantáneas de presión interna, de modo que la presión interna promedio coincida con una presión externa aplicada. Es importante tener en cuenta que un indicador de presión instantánea es la suma total de las fuerzas ejercidas por las partículas sobre las paredes del contenedor, y el promedio de esta cantidad proporciona la presión interna observada. Al acoplar un sistema a este pistón, se genera un conjunto conocido como el conjunto isoentálpico-isobárico, en el cual tanto la entalpía como la presión permanecen constantes. Recordemos que la entalpía se define como la suma de la energía interna y el producto del volumen y la presión ( $H = U + PV$ ). Si además, el sistema intercambia calor con un reservorio térmico que mantiene una temperatura constante  $T$ , entonces se puede describir al sistema mediante el conjunto isotérmico-isobárico [117]. La densidad de probabilidad para el ensamble isotérmico-isobárico [118] es proporcional a,

$$\exp[-(\mathcal{H} + PV)/kT], \quad (5.16)$$

donde  $V$  es parte de las cantidades microscópicas  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  que componen el punto de estado. La función de partición viene dada como,

$$\Delta = \sum_{(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \sum_V \exp[-(\mathcal{H} + PV)/kT] = \sum_V \exp[-PV/kT] Q, \quad (5.17)$$

donde la suma sobre los posibles volúmenes también puede ser escrita como una integral, en tal caso se debe elegir una unidad de volumen  $V_0$  para que la función sea adimensional. En forma cuasi-clásica, para un sistema atómico, se escribe

$$\Delta = \frac{1}{V_0 N! h^{3N}} \int dV \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp[-(\mathcal{H} + PV)/kT], \quad (5.18)$$

donde la función termodinámica correspondiente es la energía libre de Gibbs  $G$ , y la ecuación (5.11) se escribe como

$$G = -kT \ln \Delta \quad (5.19)$$

## 5.2. Transiciones de fase

Cuando un sistema no es estable, este se separa en dos o más partes o bien experimenta un cambio en su estado de agregación. Esta separación o cambio es lo que llamamos una transición de fase. Las distintas formas en que se presenta la materia suelen ser reconocibles por sus características visuales (por ejemplo, es fácil distinguir el agua líquida del hielo cristalino) o por la presencia de límites entre ellas (como el menisco que se forma entre las fases líquida y gaseosa del alcohol), así como por diferencias en su organización interna (por ejemplo, la orientación de los espines en dominios magnéticos). El análisis formal de las transiciones entre estas fases tiene sus inicios al menos desde el descubrimiento experimental de un conjunto específico de valores de parámetros termodinámicos que definen una transición de líquido a gas; en 1822, Charles Caignard de la Tour describió la transición entre las fases líquida y gaseosa en el alcohol mediante un conjunto de valores: temperatura, presión y volumen. Más adelante, Thomas Andrews (1863) demostró experimentalmente que para una amplia gama de fluidos, las fases líquida y gaseosa pueden

transformarse continuamente entre sí alrededor de dicho punto, en lo que se conocen como transiciones de fase “continuas” por esa razón. Posteriormente, Andrews, trabajando con  $CO_2$ , llamó al punto definido en el que ocurre tal transformación, el “punto crítico” de la sustancia.

Inicialmente, la idea del punto crítico se basaba en un conjunto básico de valores termodinámicos. Más tarde, Josiah Willard Gibbs (1873) presentó el diagrama que visualiza las diferentes fases en función de variables termodinámicas como temperatura y presión, proporcionando una definición más completa del punto crítico. Este enfoque se aplicó con éxito a diversos sistemas, desde fluidos hasta imanes. Simultáneamente, Johannes Diderik van der Waals (1873) desarrolló la primera ecuación de estado para fluidos, identificando puntos críticos. Pierre Curie (1895) luego investigó el punto crítico del ferromagnetismo, cuya ubicación precisa fue teóricamente derivada por Pierre Weiss (1907), y posteriormente etiquetada como el “punto de Curie”. Estos avances sentaron las bases para la investigación de transiciones de fase en múltiples sistemas, con un énfasis en cómo clasificarlas de manera efectiva [119].

# 6

## Método

### 6.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica que posibilita llevar a cabo un experimento virtual numérico utilizando un modelo que, en cierta medida, simula un sistema físico o químico real. Este método de “laboratorio virtual” ofrece la ventaja de que varios de estos experimentos pueden ser configurados y llevados a cabo fácilmente en serie o paralelo, simplemente modificando los parámetros de control. Además, es posible crear condiciones extremas, como alta temperatura y presión. Cabe mencionar que los resultados son tan precisos como el modelo numérico utilizado. Además, los resultados pueden estar sesgados si la simulación de DM no logra capturar un número suficiente de microestados durante el tiempo de ejecución.

Alder y Wainwright realizaron el primer análisis de DM utilizando un sistema de esferas duras, lo que evidenció la presencia de una transición de fase sólido-líquido [120]. Luego, Rahman (1964) y Verlet (1967) [121] llevaron a cabo las primeras simulaciones utilizando un potencial continuo para sistemas de 864 átomos de argón. Un avance significativo posterior ocurrió cuando Berne y su equipo [122] realizaron simulaciones de DM de líquidos diatómicos y describieron la evolución temporal de la reorientación molecular en tales sistemas. Después de estas investigaciones, Stillinger y Rahman [123] llevaron a cabo las primeras simulaciones de DM de agua en estado líquido. Poco después, Karplus y sus

colaboradores informaron sobre los primeros cálculos de DM de proteínas. El tratamiento explícito de los sistemas moleculares se hizo posible gracias a la implementación de técnicas para mantener patrones de enlace específicos, ya sea mediante fuerzas intermoleculares rígidas [124] o mediante la imposición de restricciones holonómicas en la simulación [125]. Una restricción holonómica es una limitación impuesta en un sistema que restringe los movimientos de sus componentes, pero no afecta la energía total del sistema. Estas restricciones suelen ser impuestas en simulaciones computacionales, como en DM, para mantener ciertas características estructurales o geométricas del sistema en estudio. Por ejemplo, en el caso de una molécula, se pueden aplicar restricciones holonómicas para mantener la longitud de enlace entre átomos específicos constante durante la simulación, lo que permite estudiar otros aspectos del sistema sin alterar su estructura molecular básica.

La DM ha experimentado un notable progreso gracias al avance de la computación de alto rendimiento. Aunque los cálculos iniciales de Alder y Wainwright necesitaban supercomputadoras, hoy en día se pueden realizar en computadoras de escritorio. Sin embargo, la DM *ab initio*, que calcula las interacciones interatómicas directamente de la estructura electrónica, requiere recursos de supercomputación a gran escala. Este enfoque permite el tratamiento explícito de eventos como la formación y ruptura de enlaces químicos. La complejidad computacional de estos cálculos demanda el uso de tales recursos. A pesar de ello, la DM es un campo emocionante y en constante evolución, y la disponibilidad de software gratuito ha aumentado significativamente su uso.

La base teórica de la DM engloba, como ya se mencionó, resultados importantes de las grandes mentes de la mecánica analítica como Euler, Hamilton, Lagrange y Newton. Las moléculas que no pueden deformarse necesitan que se apliquen las ecuaciones de Euler, posiblemente utilizando los cuaterniones de Hamilton. Por otro lado, las moléculas con grados de libertad internos, pero que están restringidas estructuralmente, podrían emplear el método de Lagrange para integrar las restricciones geométricas en las ecuaciones dinámicas.

Esta técnica debería permitir resolver las ecuaciones clásicas del movimiento para un sistema formado por  $N$  entes interactuando con un potencial  $U(\mathbf{r})$  de la forma

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (6.1)$$

donde la doble sigma del segundo término indica una suma sobre los pares  $i$  y  $j$  sin incluir dobles productos (es decir, es lo mismo  $ij$  y  $ji$ ), así lo mismo para el triple sigma del tercer término. El primer término representa el efecto de algún campo externo (como campo eléctrico o paredes del contenedor). El resto de los términos representan la interacción entre las partículas [112].

Del experimento se ha determinado, mediante cálculos *ab initio*, cómo debe ser la forma de un potencial de interacción, que por ahora basta con que dependa de la distancia de separación entre los centros de masa  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , una estimación fue realizada en [126]. Las gráficas se retomarán más adelante. La forma más fundamental de las ecuaciones de movimiento es el Lagrangiano

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} = 0, \quad (6.2)$$

donde  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  y el Lagrangiano  $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$  se define en términos de la energía cinética y potencial, tal que,

$$\mathcal{L} = \mathcal{K}(\dot{\mathbf{r}}) - U(\mathbf{r}) = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} - U(\mathbf{r}), \quad (6.3)$$

donde el sistema de  $k$ -átomos, con coordenadas cartesianas  $\mathbf{r}$ , se sustituye la ecuación (6.3) en (6.2) y se recupera la expresión,

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}, \quad (6.4)$$

donde  $m$  es la masa de cada átomo y

$$\mathbf{f} = \nabla_{\mathbf{r}} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{r}} U, \quad (6.5)$$

donde  $\mathbf{f}$  es la fuerza de cada átomo. Lo anterior también es válido para el centro de masa de una molécula, con  $\mathbf{f} = (f_x, f_y, f_z)$  como la fuerza total de la  $i$ -ésima partícula. El subíndice

$i$  se ha omitido para la comodidad del lector. El momento generalizado  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  conjugado de la coordenada generalizada  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  se define como,

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}}. \quad (6.6)$$

El conjunto microcanónico en DM engloba todos los estados microscópicos en una superficie de energía constante, denotada por la ecuación (5.6) Esta observación sugiere una conexión estrecha con la mecánica hamiltoniana clásica, donde las ecuaciones de movimiento conservan la energía total, representada por  $d\mathcal{H}/dt = 0$  lo que implica que  $\mathcal{H}$  es constante. Consideremos un sistema que sigue las ecuaciones de Hamilton, tal que,

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}, \quad (6.7)$$

donde las ecuaciones de movimiento conservan el Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , lo que significa que una trayectoria calculada según estas ecuaciones generará configuraciones microscópicas dentro de un conjunto microcanónico con energía  $E$ . Si el sistema con energía  $E$  tiene la capacidad de explorar todas las configuraciones en la hiper-superficie de energía constante, se considera ergódico y puede emplearse para generar un conjunto microcanónico. Los sistemas dinámicos ofrecen un enfoque poderoso para crear conjuntos y calcular sus promedios, lo que constituye la base de la metodología de la DM, una técnica ampliamente utilizada en la resolución de problemas de mecánica estadística. El Hamiltoniano se define con la ecuación dada por,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum \dot{\mathbf{r}}\mathbf{p} - \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}), \quad (6.8)$$

donde se asume que se puede escribir  $\mathbf{r}$  como una función del momento  $\mathbf{p}$ . Para el propósito de este trabajo (que implica un potencial  $U(\mathbf{r})$  que no depende de las velocidades ni del tiempo), esto se simplifica hasta llegar a la expresión,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (6.9)$$

donde  $\mathcal{H}$  se convierte automáticamente en la energía [127]. En el caso de coordenadas

cartesianas, las ecuaciones de Hamilton adquieren la siguiente forma

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{p}/m, \quad (6.10)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}}U = \mathbf{f}, \quad (6.11)$$

donde determinar las trayectorias del centro de masa implica resolver un sistema de  $3N$  ecuaciones diferenciales de segundo orden (6.4) o un conjunto equivalente de  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden (ecuaciones (6.10) y (6.11)). Antes de abordar cómo hacer esto, se pueden hacer algunas observaciones generales sobre las ecuaciones mismas.

Una consecuencia de la ecuación (6.7), es que en ciertas circunstancias puede conservarse un momento generalizado particular  $p_k$ , es decir,  $\dot{p}_k = 0$ . El requisito es que  $\mathcal{L}$ , y por ende,  $\mathcal{H}$  en este caso, deben ser independientes de la coordenada generalizada correspondiente  $q_k$ . Para cualquier conjunto de partículas, es posible elegir seis coordenadas generalizadas, cuyos cambios corresponden a traslaciones del centro de masa y rotaciones alrededor del centro de masa, para el sistema en su conjunto. Si la función potencial  $U$  depende únicamente de las magnitudes de las separaciones de partículas y no hay un campo externo aplicado, entonces  $U$ ,  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{L}$  son independientes de estas seis coordenadas generalizadas. Los momentos conjugados correspondientes, en coordenadas cartesianas, son el momento lineal total [128],

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{P}_i, \quad (6.12)$$

y el momento angular total,

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{P}_i = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (6.13)$$

ahora suponemos que tenemos una función  $\mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  y cuya evolución temporal se determina por

$$\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \{\mathcal{A}, \mathcal{H}\}, \quad (6.14)$$

donde los corchetes son el paréntesis de Poisson definido como,

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{H}\} = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}, \quad (6.15)$$

con la evolución de  $\mathcal{A}$  se recuperan las ecuaciones de Hamilton. Sea, por ejemplo,  $\mathcal{A}(x, p_x) = x$ , y  $\mathcal{H}$  definido en (6.9) se sustituyen en (6.14) y al evaluar en (6.15), se llega a

$$\frac{dx}{dt} = \{x, \mathcal{H}\} = \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} - \frac{\partial x}{\partial p_x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = \frac{p_x}{m} = \dot{x}, \quad (6.16)$$

donde nos dice que la posición evoluciona según (6.10) como era de esperarse. Cabe señalar que esto es válido para las demás coordenadas cartesianas. De forma análoga, si se elige  $\mathcal{A}(x, p_x) = p_x$  se obtiene

$$\frac{dp_x}{dt} = \{p_x, \mathcal{H}\} = \frac{\partial p_x}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} - \frac{\partial p_x}{\partial p_x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = f_x, \quad (6.17)$$

de este modo, podemos notar que la progresión de los momentos revela la presencia de fuerzas. Por supuesto que esto se extiende a cualquier sistema con un Hamiltoniano determinado. Si introducimos un vector representado por  $\mathbf{\Gamma} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$  y formulamos las ecuaciones de Hamilton en relación con (6.14), se obtiene que,

$$\frac{d\mathbf{\Gamma}}{dt} = \{\mathbf{\Gamma}, \mathcal{H}\}, \quad (6.18)$$

ahora se define un operador que actúa sobre  $\mathbf{\Gamma}$ , análogo a los corchetes de Poisson como sigue,

$$iL\mathbf{\Gamma} = \{\mathbf{\Gamma}, \mathcal{H}\}, \quad (6.19)$$

donde  $iL$  es el operador de Liouville. Como el Hamiltoniano no depende del tiempo explícitamente, se pueden escribir las ecuaciones de movimiento de dicho operador como sigue,

$$\dot{\mathbf{\Gamma}} = iL\mathbf{\Gamma}, \quad (6.20)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = iL\Gamma, \quad (6.21)$$

reordenando (6.21) se llega a,

$$\int_{\Gamma(0)}^{\Gamma(t)} \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \int_{t_0}^t iL dt, \quad (6.22)$$

cuya solución es,

$$\Gamma(t) = e^{iLt}\Gamma(0) \quad (6.23)$$

donde  $e^{iLt}$  es el operador propagador clásico,  $t$  es el tiempo total de integración. La ecuación (6.23) representa el estado final del sistema al tiempo  $t = \Delta t$  con las nuevas posiciones y momentos  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Todo esto es el punto de partida para la derivación de métodos de integración numéricos.

Consideremos un sistema dinámico cuya evolución está definida por un Hamiltoniano  $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ . De la mecánica estadística se sabe que un sistema es ergódico si cualquier trayectoria del sistema recorre todo el espacio de fases accesible de manera uniforme, después de un tiempo suficientemente grande. Esta propiedad ergódica permite realizar una simplificación importante en el cálculo de promedios estadísticos. En el ensamble microcanónico, el promedio de una cantidad física  $a$  se calcula como el promedio sobre una superficie de energía constante  $E$ , definido por,

$$\langle a \rangle = \frac{\int dx a(x) \delta(\mathcal{H}(x) - E)}{\int dx \delta(\mathcal{H}(x) - E)}, \quad (6.24)$$

donde  $\delta$  es la función delta de Dirac, que restringe las integrales al hiperplano definido por  $\mathcal{H}(x) = E$ . En sistemas ergódicos, debido a la hipótesis ergódica, este promedio microcanónico es equivalente al promedio temporal a lo largo de una trayectoria que evoluciona durante un tiempo infinitamente largo. El promedio temporal se define como,

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt a(x_t) \equiv \bar{a}, \quad (6.25)$$

aquí,  $x_t$  denota el estado del sistema en el tiempo  $t$ , y  $\mathcal{T}$  es el período sobre el cual

se promedia. En la DM computacional, se emplean métodos numéricos para resolver las ecuaciones (6.7) bajo un conjunto específico de condiciones iniciales. Esto implica usar un integrador numérico para las ecuaciones de movimiento, un aspecto que será tratado más adelante. El integrador genera vectores en el espacio de fase en momentos discretos, que son múltiplos de un parámetro de discretización temporal fundamental,  $\Delta t$  (llamado paso de tiempo). A partir de la condición inicial  $x_0$ , se producen los vectores en el espacio de fase  $x_n \Delta t$ . El promedio de una propiedad  $a(x)$  en el conjunto está relacionado con el promedio temporal discretizado, tal que,

$$A = \langle a \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M a(x_n \Delta t), \quad (6.26)$$

la DM tiene la particularidad de ofrecer tanto promedios de equilibrio como información dinámica al mismo tiempo, una característica que no comparten otros métodos de equilibrio como el MC.

La suposición de ergodicidad en la DM es cuestionable. Esta suposición no es aplicable a sistemas con energía potencial  $u(r)$  que poseen barreras significativas, donde  $U(r) > E$ , generando separatrices en el espacio de fase. La demostración de la ergodicidad o su ausencia en sistemas con múltiples grados de libertad es generalmente complicada. La validez de la hipótesis ergódica suele ser local, más que global. Según el teorema del virial, la energía promedio en un modo dado es  $kT$  en equilibrio si la energía se distribuye de manera equitativa. Sin embargo, la energía de un modo fluctúa constantemente. Por lo tanto, si un modo específico enfrenta una barrera significativa, se necesitará un tiempo considerable para que ocurra una fluctuación que acumule suficiente energía y permita el cruce de la barrera [128].

Para investigar un fenómeno, es necesario que este ocurra en escalas de tiempo y longitud que sean manejables por el método de cálculo empleado. Algunos tipos de fenómenos pueden requerir múltiples ejecuciones con distintas condiciones iniciales para capturar adecuadamente los diversos comportamientos posibles, lo que incrementa las exigencias computacionales. La reducción del tamaño del sistema intensifica las fluctuaciones y limita la precisión de las mediciones; además, los efectos debidos al tamaño finito, incluida la

forma de la región de simulación, pueden afectar ciertos resultados como los fenómenos críticos.

Los líquidos son el estado de la materia más investigado mediante métodos de DM. Esto se debe a que, a diferencia de los sólidos y los gases, los cuales tienen fundamentos teóricos bien establecidos, no existe una teoría general para los líquidos. En el caso de los sólidos, la teoría parte del supuesto de que los constituyentes atómicos experimentan pequeñas oscilaciones alrededor de posiciones fijas en una red cristalina; mientras que para los gases, se considera átomos independientes y las interacciones se introducen como perturbaciones débiles. Sin embargo, en los líquidos las interacciones son tan importantes como en los sólidos, pero no hay una estructura ordenada inicial sobre la cual basarse.

La simulación de DM se utiliza en una amplia gama de áreas, incluyendo estudios fundamentales como equilibración y difusión, transiciones de fase, comportamiento colectivo, fluidos complejos, polímeros, sólidos, biomoléculas y dinámica de fluidos. Esto abarca desde propiedades básicas hasta aplicaciones avanzadas en ciencia de materiales, biología y física de fluidos.

## 6.2. Configuración inicial

Como se discute en el libro de Allen y Tildesley [129] en la simulación de DM, es importante elegir correctamente la configuración inicial de los átomos. Las configuraciones más utilizadas incluyen; la cúbica simple (SC) en esta configuración, los átomos están ubicados en los vértices de un cubo, cúbica centrada en las caras (FCC) los átomos están ubicados en los vértices y en el centro de cada cara de un cubo y cúbica centrada en el cuerpo (BCC) los átomos están en los vértices y en el centro del cubo. Estas configuraciones varían en su fracción de empaque, que es el volumen ocupado por los átomos dividido por el volumen total disponible. La fracción de empaquetamiento se calcula como sigue,

$$\phi = \frac{NV_{\text{átomo}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{1}{6}\rho\pi\sigma^3, \quad (6.27)$$

donde  $N$  es el número de átomos por celda unitaria,  $V_{\text{átomo}}$  es el volumen de un solo átomo,  $V_{\text{celda}}$  es el volumen de la celda unitaria y  $\rho$  es la densidad del sistema. La SC es

la menos densa, por tener los átomos ubicados en los vértices. La FCC es una de las más densas y eficientes en términos de empaquetamiento mientras que la BCC permite cierta compactación sin alcanzar la densidad del FCC. En la figura (6.1) se describen visualmente las configuraciones SC, FCC y BCC. Ahora, se presenta un pseudocódigo en Fortran 90 para iniciar una configuración cúbica simple.

```

1 subroutine configuracion_cubica
2 a = !parametro de la red
3 index = 0
4 do i = 0, n-1
5   do j = 0, n-1
6     do k = 0, n-1
7       index = index + 1
8       pos_x = i * a
9       pos_y = j * a
10      pos_z = k * a
11    end do
12  end do
13 end do
14 end subroutine configuracion_cubica

```

Pseudocódigo 6.1: Configuración SC en Fortran 90.

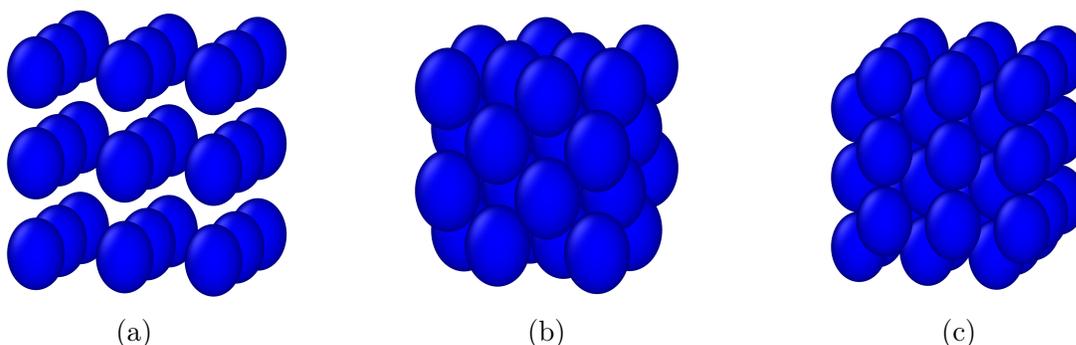


Figura 6.1: Panel (a): configuración cúbica simple (SC). Panel (b): configuración cúbica centrada en las caras (FCC). Panel (c): configuración cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

### 6.3. Método de diferencias finitas

En la construcción de métodos de integración para sistemas Hamiltonianos, dos propiedades esenciales deben ser consideradas cuidadosamente. La primera de estas propiedades se relaciona con el Teorema de Liouville, el cual establece que en un sistema Hamiltoniano, el elemento de volumen en el espacio fase se conserva a lo largo del tiempo. En otras palabras, a medida que el sistema evoluciona, el volumen en el espacio fase permanece constante. La segunda es la reversibilidad en el tiempo de las ecuaciones de Hamilton.

Esta característica implica que si conocemos el estado del sistema en un momento inicial, podemos predecir su estado en cualquier momento futuro, así como también retroceder en el tiempo y determinar su estado en momentos anteriores. Es decir, si una condición inicial evoluciona a lo largo de un cierto intervalo de tiempo, el sistema puede volver al mismo estado inicial en un intervalo de tiempo igual. Esta propiedad de reversibilidad en el tiempo es una característica distintiva de los sistemas Hamiltonianos.

Es importante destacar que cualquier esquema de integración utilizado para resolver las ecuaciones de Hamilton debe respetar estas dos propiedades fundamentales. Los integradores que cumplen con estas propiedades se denominan integradores simplécticos, y son esenciales para garantizar una integración numérica precisa y estable de los sistemas Hamiltonianos. Por lo tanto, comprender y mantener estas propiedades es esencial para la construcción de modelos y simulaciones. Uno de ellos es el método de diferencias finitas.

Los estudios de simulación con modelos moleculares “realistas”, implican que la energía potencial y la fuerza entre dos partículas varíen continuamente según su distancia. Los movimientos de todas las partículas están acoplados, dado que cada partícula interactúa simultáneamente con todas las demás en el sistema. Esto hace que la integración analítica de las ecuaciones diferenciales de segundo orden, que describen este problema de muchos cuerpos, sea imposible.

Para abordar este desafío, se utiliza un enfoque estándar: la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante métodos de diferencias finitas. Estos métodos subdividen la integración a lo largo del tiempo  $t$  en una serie de pasos de tiempo cortos  $\delta t$ . En cada paso de tiempo, se calculan las fuerzas  $\mathbf{f}_i$  que actúan sobre las partículas en sus posiciones actuales  $\mathbf{r}_i$ . Se asume que estas fuerzas permanecen constantes durante el pequeño intervalo de tiempo  $\delta t$ , lo que permite combinarlas con la información dinámica conocida (posiciones y velocidades) en  $t$  (o en pasos de tiempo anteriores) para predecir nuevas posiciones y velocidades, en el siguiente paso de tiempo  $t + \delta t$ .

Para llevar a cabo esta predicción, los métodos de diferencias finitas generalmente emplean expansiones truncadas de Taylor para la posición  $\mathbf{r}$  y sus derivadas, como la velocidad  $\dot{\mathbf{r}}$  como primera derivada, la aceleración  $\ddot{\mathbf{r}}$  como segunda derivada, y así sucesivamente.

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (6.28)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (6.29)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad (6.30)$$

$$\dddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t), \quad (6.31)$$

donde el término  $\mathcal{O}(\delta t^n)$  establece el nivel de error de truncamiento de la expansión de Taylor, siendo calculado a través del primer término que ha sido excluido. Existen numerosos métodos de diferencias finitas disponibles para investigaciones en DM, y hay diversos aspectos que deben tenerse en cuenta al seleccionar uno apropiado. Es crucial considerar su gasto computacional, precisión, estabilidad y capacidad para conservar la energía. El algoritmo debe calcular las fuerzas una sola vez por paso de tiempo, reproducir la trayectoria del sistema con precisión, permitir el uso de pasos de tiempo largos y satisfacer las leyes de conservación de la energía y el momento [130].

## 6.4. Velocity Verlet

Una forma particularmente esclarecedora de expresar el algoritmo de Verlet es mediante lo que se conoce como forma de velocidad Verlet, desarrollado por Swope et al. [131], es de los métodos de diferencias finitas más utilizados debido a su simplicidad, estabilidad numérica y manejo efectivo de las velocidades [117]. Las posiciones se calculan utilizando una expansión de Taylor hasta el término  $\mathcal{O}(\delta t^3)$ , mientras que la actualización de las velocidades se basa en una expansión de Taylor hasta el término  $\mathcal{O}(\delta t^2)$ . Este método actualiza las velocidades en dos etapas, incluyendo un paso intermedio en  $(t + \frac{1}{2}\delta t)$

$$\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2}\delta t\ddot{\mathbf{r}}(t), \quad (6.32)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right), \quad (6.33)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t\ddot{\mathbf{r}}(t + \delta t), \quad (6.34)$$

donde el primer paso (6.32) es un proceso de semialejamiento de las velocidades  $\dot{\mathbf{r}}(t)$  hacia un momento intermedio  $\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)$ , utilizando los valores de las aceleraciones  $\ddot{\mathbf{r}}(t)$  en el tiempo  $t$ ; estas velocidades intermedias son luego empleadas para impulsar las coordenadas desde el tiempo  $t$  hasta  $(t + \delta t)$  en el paso (6.33). Posteriormente, se realiza una evaluación de fuerzas para obtener  $\ddot{\mathbf{r}}(t + \delta t)$  en el último paso (6.34), que finaliza la evolución de las velocidades. Este proceso se ilustra en la figura (6.2) Las ecuaciones se traducen prácticamente directamente a código de computadora, es posible calcular magnitudes como la energía cinética sumando los cuadrados de las velocidades, o el vector total del momento, mediante la suma de las diferentes componentes cartesianas de la velocidad.

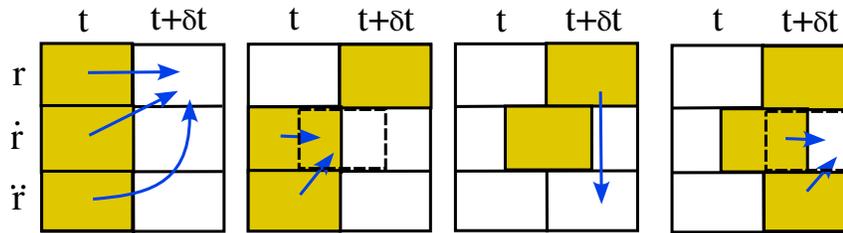


Figura 6.2: Esquema del algoritmo velocity Verlet: las posiciones  $\mathbf{r}(t)$ , velocidades  $\dot{\mathbf{r}}(t)$  y aceleraciones  $\ddot{\mathbf{r}}(t)$  se utilizan para estimar las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ; con las velocidades y aceleraciones se avanza a  $\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t)$ . Las aceleraciones  $\ddot{\mathbf{r}}(t + \delta t)$  dan lugar a las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t + \delta t)$ , que junto con  $\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t)$  proporcionan las nuevas velocidades  $\dot{\mathbf{r}}(t + \delta t)$ .

En este algoritmo, se usa una forma aproximada del propagador (6.23), que surge de separar  $iL$  de (6.19) en dos contribuciones [132],

$$iL = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = iL_1 + iL_2, \quad (6.35)$$

al hacer actuar el operador por separado a cualquier función del espacio fase (ver A.1), se llega a que

$$(iL_1iL_2 - iL_2iL_1)\Gamma \neq 0, \quad (6.36)$$

lo anterior quiere decir que los operadores no conmutan entre sí, lo que complica su uso para propagar un sistema clásico. Por otro lado, se puede proponer, escribirlo en la forma

$$e^{iLt} = e^{iL_1t} e^{iL_2t}, \quad (6.37)$$

sin embargo, al expandir en series de Taylor uno llega a que

$$e^{iLt} \neq e^{(iL_1+iL_2)t}, \quad (6.38)$$

este cálculo se puede revisar en el apéndice A.1. Para solucionar este problema, se emplea el teorema de Trotter con el cual es posible factorizar el propagador clásico, el cual establece

$$e^{(iL_1+iL_2)t} \approx \lim_{M \rightarrow \infty} (e^{iL_2t/2M} e^{iL_1t/M} e^{iL_2t/2M})^M, \quad (6.39)$$

Demostrar la expresión (6.39) rebasa los objetivos de este trabajo de investigación, pero si el lector lo desea se puede revisar en [133]. Esta aproximación del propagador lleva al sistema hasta un tiempo  $t$  aplicando  $M$  veces el operador. También es una aproximación al propagador para pequeños intervalos de tiempo  $t/M$ . Entonces tenemos la aproximación para un solo paso de integración al propagador clásico. Definiendo  $\Delta t = t/M$  como un paso de integración se tiene la aproximación para un solo paso de integración al propagador clásico, es decir

$$e^{iL\Delta t} = e^{(iL_1+iL_2)\Delta t} \approx e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2}, \quad (6.40)$$

esta factorización asegura que el integrador resultante cumple con el Teorema de Liouville, el cual establece la conservación del elemento de volumen del espacio fase y la reversibilidad en el tiempo de las ecuaciones de Hamilton [112]. La ecuación de movimiento 6.23 se puede expresar de la siguiente manera

$$\Gamma(\Delta t) = e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2} \Gamma(0), \quad (6.41)$$

para una partícula, el propagador para su movimiento queda

$$\Gamma(\Delta t) = e^{(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}})} e^{(\Delta t \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}})} e^{(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}})}, \quad (6.42)$$

para evaluar (6.42) se usa

$$e^{a \frac{\partial}{\partial g(x)}} = 1 + \frac{a}{g(x)}, \quad (6.43)$$

Después de hacer los cálculos algebraicos se llega a las siguientes ecuaciones en término de las velocidades  $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{p}/m$

$$\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2m} \mathbf{f}(t) \Delta t, \quad (6.44)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t) \Delta t + \frac{1}{2m} \mathbf{f}(t) \Delta t^2, \quad (6.45)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2m} \mathbf{f}(t + \Delta t) \Delta t, \quad (6.46)$$

que, como era de esperarse, es el algoritmo de velocity Verlet. Donde, después de avanzar las posiciones, se deben calcular las fuerzas  $\mathbf{f}(\Delta t)$  con (6.45) a partir de las posiciones  $\mathbf{r}(\Delta t)$ . Este algoritmo permite el cálculo tanto de posiciones como de velocidades al tiempo  $\Delta t$  partiendo de condiciones iniciales al tiempo  $t = 0$ .

A continuación se incluye un ejemplo de cómo se programa el código de velocity Verlet en Fortran 90.

```

1 N = size(posiciones, 1)
2
3 ! Actualizacion de posiciones y velocidades
4 do i = 1, N
5     posiciones(i,:) = posiciones(i,:) + velocidades(i,:) * dt
6     + 0.5 * aceleraciones(i,:) * dt**2
7 end do
8
9 ! Aqui se deberia recalculer las aceleraciones
10 ! basado en las nuevas posiciones
11 call calcularAceleraciones(posiciones, aceleraciones)
12
13 ! Actualizacion de velocidades
14 do i = 1, N
15     velocidades(i,:) = velocidades(i,:)
16     + 0.5 * (aceleraciones(i,:) + aceleraciones_nuevas(i,:)) * dt
17 end do
18
19 ! La funcion calcularAceleraciones()

```

```

20 ! debe ser definida para calcular las nuevas aceleraciones
21 subroutine calcularAceleraciones(posiciones, aceleraciones)
22 ! Implementacion del calculo de aceleraciones
23 ! basado en el potencial utilizado
24 end subroutine calcularAceleraciones

```

Pseudocódigo 6.2: Algoritmo velocity Verlet en Fortran 90.

Para calcular las aceleraciones en el contexto del algoritmo de velocity Verlet, generalmente se necesitan evaluar las fuerzas que actúan sobre cada partícula debido a las interacciones intermoleculares y luego usar la segunda ley de Newton para convertir estas fuerzas en aceleraciones. Aquí se muestra cómo se podrían calcular las aceleraciones con un pseudocódigo en Fortran 90.

```

1 subroutine calcularAceleraciones(posiciones, aceleraciones)
2 N = size(posiciones, 1)
3 aceleraciones = 0.0 ! Inicializar las aceleraciones
4
5 do i = 1, N
6 fuerza_total = [0.0, 0.0, 0.0]
7   do j = 1, N
8     if (i /= j) then
9       ! Calculo de la fuerza entre las particulas i y j
10      fuerza_total = fuerza_total + fuerza(posiciones(i,:), posiciones(j,:))
11    end if
12  end do
13  ! Segunda ley de Newton: F = ma, a = F/m
14  ! Asumiendo masa unitaria para simplificar, a = F
15  aceleraciones(i,:) = fuerza_total
16 end do
17 end subroutine calcularAceleraciones
18
19 function fuerza(p1, p2)
20 ! Implementacion del calculo de la fuerza
21 ! Aqui se deberia calcular la fuerza entre
22 ! dos particulas basada en el potencial intermolecular
23 fuerza = ... ! Resultado del calculo de la fuerza
24 end function fuerza

```

Pseudocódigo 6.3: Función para calcular las aceleraciones en el algoritmo velocity Verlet.

El cálculo de la fuerza en simulaciones de DM generalmente se basa en el potencial intermolecular entre las partículas. Uno de los potenciales más utilizados es el potencial de Lennard- Jones [4]:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6.47)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de la partícula,  $u(r)$  denota la energía potencial entre dos partículas, la cual depende de la distancia  $r$  que separa dichas partículas. El símbolo  $\epsilon$  representa la profundidad del pozo de potencial, reflejando la intensidad máxima de la interacción

entre las partículas. Por su parte,  $\sigma$  indica la distancia en la cual el potencial entre dos partículas se anula, marcando el equilibrio entre atracción y repulsión. Finalmente,  $r$  mide la separación efectiva entre las partículas. En la figura (6.3) se muestra la gráfica del potencial de (LJ).

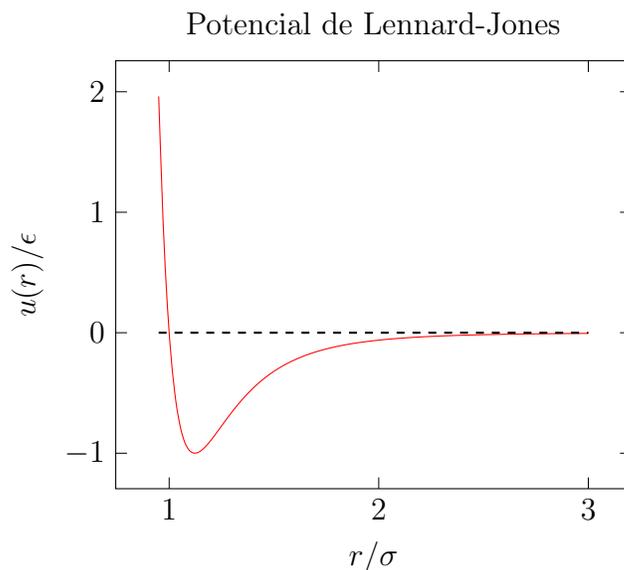


Figura 6.3: Gráfica del potencial de Lennard-Jones [4].

Aquí se presenta un ejemplo de cómo calcular la fuerza entre dos partículas que interactúan mediante el potencial de Lennard-Jones, utilizando un pseudocódigo en Fortran 90.

```

1 function fuerza(p1, p2)
2 eps = 1.0 ! Profundidad del pozo de potencial
3 sigma = 1.0 ! Distancia a la cual el potencial es cero
4 r2 = sum((p1 - p2)**2)
5 r = sqrt(r2)
6 r6 = r2**3
7 r12 = r6**2
8
9 !Calculo de la fuerza segun el
10 potencial de Lennard-Jones
11 fuerza = 48.0 * eps * (sigma**12 / r12 -
12 0.5 * sigma**6 / r6) / r2
13 fuerza = fuerza * (p1 - p2)
14 end function fuerza

```

Pseudocódigo 6.4: Cálculo de la fuerza usando el potencial de Lennard-Jones en Fortran 90.

## 6.5. Termostato y barostato

Para obtener propiedades termodinámicas a partir de simulaciones de DM que sean comparables con datos experimentales, es necesario llevar a cabo las simulaciones bajo condiciones de temperatura constante o bien presión constante, las cuales son relevantes desde un punto de vista experimental. En este apartado, se exploran métodos para realizar simulaciones a temperatura y presión constante, conocidos como “termostatos” y “barostatos”. Esto se puede motivar por varias razones: para emular condiciones experimentales, estudiar procesos dependientes de la temperatura, evacuar calor en simulaciones no equilibradas, mejorar la eficiencia de búsquedas conformacionales y evitar derivas de energía constante debido a errores numéricos.

En el apéndice A.2 se presenta la relación de Maxwell-Boltzmann, la cual proporciona la distribución de probabilidad de las velocidades de las partículas dentro de un sistema en función de la temperatura. La ecuación A.24 relaciona directamente la energía cinética de un sistema con su temperatura. Resolver la ecuación para la temperatura instantánea  $\mathcal{T}$  da como resultado

$$\mathcal{T}(t) = \frac{\sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2(t)}{\mathcal{N}k}, \quad (6.48)$$

con  $\mathcal{N}$  los grados de libertad del sistema. Se toma en cuenta el movimiento de todas las partículas en el espacio. la forma usual de controlar la temperatura es escalar las velocidades por un factor  $\lambda$  de manera que la energía cinética resultante del sistema corresponda a la temperatura impuesta  $\mathbb{T}$ , es decir

$$\mathbb{T} = \frac{\sum_i \frac{m_i}{2} (\lambda(t) \dot{\mathbf{r}}_i(t))^2}{\mathcal{N}k_B}, \quad (6.49)$$

de donde se puede ver que el factor de escala debe ser

$$\lambda(t) = \sqrt{\frac{\mathbb{T}}{\mathcal{T}(t)}}, \quad (6.50)$$

aunque el escalado de velocidades es la forma más simple de ajustar la temperatura del

sistema, no genera una distribución canónica. Por lo tanto, debería usarse como máximo en la etapa de equilibrio de una simulación.

### Termostato de Nosé-Hoover

Nosé [134, 135] presentó una metodología determinística para generar una distribución canónica mediante la inclusión de una variable adicional denominada  $\mathfrak{s}$ . Esta variable representa un depósito de calor térmico en contacto con el sistema y está caracterizada por un momento conjugado  $p_{\mathfrak{s}}$  y una masa efectiva  $\mathcal{Q}_T$ . El Lagrangiano del sistema de  $N$  partículas, descrita en la ecuación (6.3), se expande al agregar un término de energía potencial  $U_{\mathfrak{s}}$  y un término de energía cinética  $\mathcal{K}_{\mathfrak{s}}$  asociado con la variable dinámica  $\mathfrak{s}$

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} + \mathcal{K}_{\mathfrak{s}} - U(\mathbf{r}) - U_{\mathfrak{s}}. \quad (6.51)$$

Este método ilustra una técnica de termalización en la que el sistema se extiende para incluir un baño térmico. El parámetro  $\mathfrak{s}$  se utiliza para ajustar las velocidades de las partículas y así lograr la temperatura deseada  $T$ . Este ajuste en las velocidades puede entenderse como un re-escalamiento en el paso de tiempo  $\delta t$ . El momento escalado  $\mathbf{p}$  se denomina momento real, mientras que  $\mathbf{p}'$  se interpreta como momento virtual. Las variables reales están relacionadas con las variables virtuales de la formulación Lagrangiana como se muestra a continuación, un desarrollo extenso se puede consultar en [136],

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}, \quad (6.52)$$

$$\mathbf{p}' = \mathfrak{s}\mathbf{p}, \quad (6.53)$$

$$\delta t' = \mathfrak{s}\delta t, \quad (6.54)$$

con estas variables, el Hamiltoniano se expresa como

$$\mathcal{H}' = \frac{\mathbf{p}'^2}{2m\mathfrak{s}^2} + U(\mathbf{r}') + \frac{p_{\mathfrak{s}}'^2}{2\mathcal{Q}_T} + k_B T N \ln \mathfrak{s}, \quad (6.55)$$

donde las ecuaciones de movimiento de las variables virtuales se pueden derivar de las

siguientes ecuaciones (6.7)

$$\frac{d\mathbf{r}'}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \mathbf{p}'} = \frac{\mathbf{p}'}{m\mathfrak{s}^2}, \quad (6.56)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \mathbf{r}'} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'}, \quad (6.57)$$

$$\frac{d\mathfrak{s}}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial p'_s} = \frac{p'_s}{Q_T}, \quad (6.58)$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \mathfrak{s}} = \frac{\mathbf{p}'^2}{m\mathfrak{s}^3} - \frac{\mathcal{N}k_B T}{\mathfrak{s}}, \quad (6.59)$$

$$(6.60)$$

con la variable dinámica  $\mathfrak{s}$ , el paso de tiempo  $\delta t$  fluctúa en tiempo real según la ecuación (6.54), lo que dificulta el cálculo de propiedades dinámicas y de transporte. Hoover mejoró el método de Nosé simplificando la conversión de variables virtuales a reales mediante la introducción del parámetro de fricción  $\zeta$

$$\zeta = \frac{1}{\mathfrak{s}} \frac{d\mathfrak{s}}{dt} = \frac{d\mathfrak{s}}{dt'} = \frac{p'_s}{Q_T}, \quad (6.61)$$

entonces, las ecuaciones de movimiento de las variables reales  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  en el tiempo real son

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}'}{dt'} \frac{dt'}{dt} \frac{d\mathbf{r}}{d\mathbf{r}'} = \frac{\mathbf{p}'}{m\mathfrak{s}^2} \cdot \mathfrak{s} \cdot 1 = \frac{\mathbf{p}'}{m\mathfrak{s}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad (6.62)$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d(\mathbf{p}'/\mathfrak{s})}{dt'} \cdot \frac{dt'}{dt} = \left[ \frac{1}{\mathfrak{s}} \frac{d\mathbf{p}'}{dt'} - \frac{\mathbf{p}'}{\mathfrak{s}^2} \frac{d\mathfrak{s}}{dt'} \right] \cdot \mathfrak{s}, \quad (6.63)$$

$$= -\frac{\partial U(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} - \mathbf{p} \frac{d\mathfrak{s}}{dt'}, \quad (6.64)$$

$$= -\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - \zeta \mathbf{p}, \quad (6.65)$$

la evolución temporal del parámetro  $\zeta$  es

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q_T} \left[ \frac{\mathbf{p}'^2}{m} - \mathcal{N}k_B T \right], \quad (6.66)$$

el primer término va como la temperatura instantánea  $\mathcal{T}$  debida a la energía cinética

del sistema, entonces la evolución temporal del parámetro de fricción se describe por la diferencia entre la temperatura cinética real del sistema  $\mathcal{T}$  y la temperatura impuesta  $T$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\mathcal{N}k_B}{Q_T}[\mathcal{T}(t) - T], \quad (6.67)$$

El vínculo entre el sistema y el baño térmico se determina mediante la masa efectiva  $Q_T$ , la cual se puede ajustar durante la simulación. Un valor elevado de este parámetro indica un intercambio de energía más lento entre el sistema y el depósito de calor. La implementación del termostato de Nosé-Hoover es posible en métodos de diferencias finitas estándar que emplean funciones de velocidad explícitas. Por ende, la función encargada de actualizar el parámetro de fricción  $\zeta$  se adapta a la función de velocidad del algoritmo [117]. A continuación se muestra un pseudocódigo para programar el termostato de Nosé-Hoover en Fortran 90.

```

1  ! Inicializacion de parametros
2  Q = 1.0          ! Masa ficticia
3  zeta = 0.0      ! Coeficiente de friccion
4  zeta_dot = 0.0  ! Derivada temporal de eta
5  T_desired = 300 ! Temperatura deseada
6  dt = 0.01      ! Paso de tiempo
7
8  ! Actualizacion de velocidades y coeficiente de friccion
9  do i = 1, N
10 v(i) = v(i) * exp(-zeta * dt / 2.0)
11 end do
12
13 ! Calculo de la temperatura actual
14 T_current = calcularTemperatura(v, N)
15
16 ! Actualizacion de la derivada de zeta
17 zeta_dot = (T_current / T_desired - 1.0) / Q
18
19 ! Actualizacion de zeta
20 zeta = zeta + zeta_dot * dt
21
22 ! Segunda actualizacion de velocidades
23 do i = 1, N
24 v(i) = v(i) * exp(-zeta * dt / 2.0)
25 end do
26
27 ! La funcion calcularTemperatura() debe ser definida
28 ! para calcular la temperatura actual del sistema
29 function calcularTemperatura(v, N)
30 sum_v2 = 0.0
31
32 do i = 1, N
33 sum_v2 = sum_v2 + v(i)**2
34 end do
35 calcularTemperatura = sum_v2 / (3.0 * N)
36 end function calcularTemperatura

```

Pseudocódigo 6.5: Termostato de Nosé-Hoover en Fortran 90.

## Barostato en el ensamble NPT

A la hora de hacer experimentos, estos suelen llevarse a cabo bajo condiciones de presión constante, como por ejemplo la presión atmosférica. Por lo tanto, los estudios de DM que sean relevantes para estos experimentos necesitan realizarse no solo a una temperatura específica, sino también a presión constante. Cuando se aplica una presión  $P$  a un sistema macroscópico, este responde modificando su volumen. Por consiguiente, el control de la presión en los estudios de simulación implica fluctuaciones en el volumen de la caja de simulación. La forma más sencilla de controlar la presión es ajustar el volumen de la simulación. El barostato de Berendsen es frecuentemente usado en la simulación, el cual, emplea un factor de escala  $\chi_B$  para el volumen

$$\chi_B(t) = 1 - \kappa_T \frac{\delta t}{\mathcal{T}_P} (p - \mathfrak{p}), \quad (6.68)$$

$\mathcal{T}_P$  es el parámetro de escala del volumen,  $\mathfrak{p}$  es la presión instantánea del sistema, y  $\kappa_T$  es la compresibilidad isotérmica. Luego, el tamaño de la caja de simulación se ajusta multiplicándolo por  $\chi_B$ , mientras que las coordenadas del centro de masa de las partículas y los factores de celda se modifican multiplicándolos por  $\chi_B^{1/3}$ . Para lograr un acoplamiento dinámico entre el sistema y un barostato, se han desarrollado métodos similares a los utilizados para el termostato, como los métodos de ensamble extendido y de restricción de Gauss.

Andersen introdujo el enfoque del barostato de ensamble extendido, que permite un intercambio dinámico de volumen del sistema con su entorno mediante una ecuación de movimiento para el volumen  $V$ . Este método implica el uso de un pistón que actúa sobre el sistema para lograr una expansión o compresión isotrópica, y se extiende el lagrangiano del sistema con términos de energía potencial y cinética asociados con el pistón. A saber

$$U_V = PV, \quad (6.69)$$

$$\mathcal{K}_V = \frac{Q_P}{2} \dot{V}^2, \quad (6.70)$$

$\mathcal{Q}_P$  es la masa del pistón. Las coordenadas  $\mathbf{r}$  se escalan y dan lugar a las coordenadas  $\mathbf{s}$

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{r}}{V^{1/3}}, \quad (6.71)$$

y la energía cinética del sistema se puede expresar en términos de las coordenadas escaladas [129]

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2}V^{2/3}m\dot{\mathbf{s}}^2, \quad (6.72)$$

con lo que el Lagrangiano queda de la siguiente manera

$$\mathcal{L}(\mathbf{s}, \dot{\mathbf{s}}, V, \dot{V}) = \frac{1}{2}V^{2/3}m\dot{\mathbf{s}}^2 - U(V^{1/3}\mathbf{s}^3) + \frac{1}{2}\mathcal{Q}_P\dot{V}^2 - PV, \quad (6.73)$$

esto para poder obtener

$$\mathbf{p}_s = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{s}}} = mV^{2/3}\dot{\mathbf{s}}, \quad (6.74)$$

$$p_V = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} = \mathcal{Q}_P\dot{V}, \quad (6.75)$$

ahora, usando la ecuación (6.8), se puede escribir el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2V^{2/3}}\frac{\mathbf{p}_s^2}{m} + U(V^{1/3}\mathbf{s}) + \frac{1}{2\mathcal{Q}_P}p_V^2 + PV, \quad (6.76)$$

y las ecuaciones de movimiento se obtienen de la siguiente forma

$$\dot{\mathbf{s}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_s} = \frac{\mathbf{p}_s}{mV^{2/3}}, \quad (6.77)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_s = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{s}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{s}} = \mathbf{f}V^{1/3}, \quad (6.78)$$

$$\dot{V} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_V} = \frac{p_V}{\mathcal{Q}_P}, \quad (6.79)$$

$$\dot{p}_V = \frac{\partial p_V}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} = \frac{1}{3V^{5/3}} \frac{\mathbf{p}_s^2}{m} - \frac{\partial U}{\partial V} - P, \quad (6.80)$$

donde el momento  $\mathbf{p}_s$  conjugado con la coordenada  $\mathbf{s}$  se reemplaza por el momento  $\mathbf{p}$ , se observa que los dos primeros términos representan el gas ideal y el resto es la presión instantánea del sistema

$$\dot{p}_V = \frac{\partial p_V}{\partial t} = \mathbf{p} - P, \quad (6.81)$$

El barostato de Andersen es capaz de muestrear correctamente el ensamble NPH (isobárico-isentrópico), Nosé [134] combinó este barostato con su método para permitir simulaciones en el ensamble NPT. En él, las variables reales del sistema se derivan de los parámetros virtuales mediante el escalamiento de las coordenadas y del paso temporal, lo que permite ajustar la simulación al entorno térmico deseado.

A continuación se presenta cómo podría estructurarse un pseudocódigo para un barostato en el ensamble NPT (Número de partículas, Presión y Temperatura constante) utilizando Fortran 90.

```

1 P_deseada      ! Presion deseada en Pascales
2 V_actual      ! Volumen actual en metros cubicos
3 kappa         ! Compressibilidad isoterma en 1/Pa
4 dt            ! Paso de tiempo en segundos
5
6 ! Calculo de la presion actual del sistema
7 P_actual = calcularPresion()
8
9 ! Calculo del factor de escala del volumen
10 beta_T = kappa * (P_deseada - P_actual)
11
12 ! Cambio en el volumen
13 delta_V = V_actual * beta_T * dt
14
15 ! Actualizacion del volumen
16 V_nuevo = V_actual + delta_V
17
18 ! La funcion calcularPresion() debe ser definida para obtener
19 ! la presion actual del sistema
20 function calcularPresion()
21     real :: calcularPresion
22     ! Implementacion del calculo de la presion
23     calcularPresion = ... ! Resultado del calculo de la presion
24 end function calcularPresion

```

Pseudocódigo 6.6: Barostato en el ensamble NPT en Fortran 90.

Este pseudocódigo simula la actualización de un barostato en un ensamble NPT, donde se ajusta el volumen del sistema para alcanzar una presión deseada. El código utiliza

parámetros como la presión actual y deseada, el volumen actual, la compresibilidad isoterma y el paso de tiempo para calcular el nuevo volumen del sistema en cada paso de la simulación.

Para calcular la presión en un sistema de simulación molecular en el marco del ensamble NPT, generalmente se usa la ecuación de estado virial, que relaciona la presión con las fuerzas intermoleculares y el volumen del sistema.

```

1  ! Definición de la función para calcular la presión
2  function calcularPresion(particulas, V_actual, temperatura)
3  constante_Boltzmann = 1           ! Constante de Boltzmann
4  N = size(particulas, 1)
5  suma_virial = 0.0
6
7  ! Calculo del virial
8  do i = 1, N
9    do j = i+1, N
10   ! r_ij es la distancia entre las particulas i y j
11   ! F_ij es la fuerza entre las particulas i y j
12   ! Este calculo debe ser implementado segun el potencial utilizado
13   r_ij = distancia(particulas(i,:), particulas(j,:))
14   F_ij = fuerza(particulas(i,:), particulas(j,:))
15   suma_virial = suma_virial + dot_product(F_ij, r_ij)
16   end do
17 end do
18
19 ! Calculo de la presión usando la ecuación de estado virial
20 calcularPresion = (N * constante_Boltzmann * temperatura / V_actual) + (
21   suma_virial / (3.0 *
22   V_actual))
23 end function calcularPresion
24
25 ! Funciones auxiliares para calcular distancia y fuerza
26 function distancia(p1, p2)
27 distancia = sqrt(sum((p1 - p2)**2))
28 end function distancia
29
30 function fuerza(p1, p2)
31 ! Implementación específica de la fuerza basada en el potencial
32   utilizado
33 fuerza = ... ! Resultado del cálculo de la fuerza
end function fuerza

```

Pseudocódigo 6.7: Función para calcular la presión en Fortran 90.

En este ejemplo, la presión se calcula utilizando la ecuación de estado virial, que considera tanto la energía cinética de las partículas (relacionada con la temperatura y el número de partículas) como el virial, que es un término que representa la contribución de las fuerzas intermoleculares. Las funciones, distancia y fuerza se deben definir de acuerdo con el modelo molecular específico y el potencial intermolecular utilizado en la simulación.

## 6.6. Condiciones de frontera periódicas

En la simulación de un sistema que incluye un número de partículas del orden de miles, la presencia de paredes físicas reales modificaría las interacciones moleculares, extendiéndose posiblemente hasta decenas de diámetros moleculares dentro del sistema. Esto conduciría a que muchas partículas tengan interacciones atípicas comparadas con aquellas en el interior del sistema. Dado que los efectos de borde alteran las propiedades termofísicas que buscamos analizar en el núcleo del sistema, es crucial diseñar la caja de simulación sin paredes físicas. Para evitar la distorsión de los resultados debido a influencias de borde o superficiales en estos sistemas reducidos, se adoptan condiciones de frontera periódicas (PBC). Estas condiciones crean un entorno que simula infinitas réplicas idénticas de la de simulación, efectivamente recreando un entorno de volumen principal ilimitado, tal como se muestra en la figura (6.4).

Las condiciones de frontera periódicas mejoran la precisión en la estimación de propiedades del bulto en simulaciones de sistemas finitos. Estas condiciones ofrecen una aproximación adecuada para simular el comportamiento de un subsistema pequeño dentro de una fase a granel más extensa, lo cual es preferible a la simulación de una gota de nanodimensiones o un sistema finito rodeado de vacío. Al interactuar cada partícula con imágenes periódicas de otras en el mismo sistema, se reducen los problemas asociados con el tamaño finito. Sin embargo, es crucial evitar interacciones redundantes entre partículas. Para ello, se recomienda seleccionar un límite de corte adecuado para las interacciones no enlazadas, lo que establece un tamaño mínimo para la caja de simulación periódica. Esta medida garantiza la captura de las interacciones más relevantes sin redundancias [117].

A lo largo de la simulación, las partículas en las réplicas periódicas imitan el movimiento de las situadas en la caja principal. Si una molécula sale de esta caja principal, su imagen correspondiente ingresa desde el extremo contrario, manteniendo constante el total de partículas en la caja. Para asegurar la consistencia en el número de partículas, se aplica el “efecto de envoltura” en el cálculo de nuevas posiciones, ya sea en simulaciones por MC o mediante la integración de la ecuación de movimiento en análisis de DM. En el caso de una caja cúbica con un lado de longitud  $L$  y con el origen de coordenadas en su centro, las

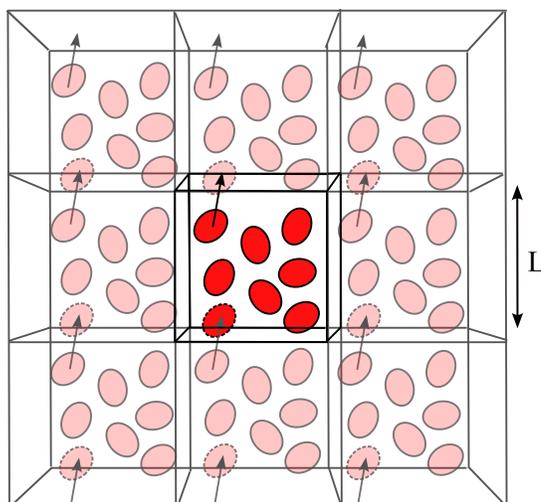


Figura 6.4: Esquema en 3D de las condiciones de frontera periódicas.

condiciones de frontera periódicas se implementan ajustando los componentes del vector de posición de las partículas.

A continuación, a manera de ejemplo, se ilustra un pseudocódigo escrito en Fortran 90, de cómo implementar las condiciones de frontera periódicas en un código de simulación. Esta rutina o función toma las dimensiones de la caja y revisa las posiciones de cada átomo, si este excede la mitad de la caja entonces se le resta el lado de la caja, si es menor que la mitad de la caja entonces se le suma el lado de la caja.

```

1 subroutine PBC(position, boxLength)
2
3 do i = 1, 3
4   if (position(i) > boxLength / 2.0) then
5     position(i) = position(i) - boxLength
6   else if (position(i) < -boxLength / 2.0) then
7     position(i) = position(i) + boxLength
8   end if
9 end do
10 end subroutine PBC

```

Pseudocódigo 6.8: Algoritmo de condiciones de frontera periódicas en Fortran 90.

Las condiciones de frontera periódicas son solo una aproximación al comportamiento a gran escala. Aunque no representan de manera efectiva una caja de simulación infinita, sí reducen muchos efectos adversos derivados del tamaño finito. Esto se ilustra fácilmente en una mezcla al considerar la disposición de un soluto en una caja de simulación periódica, donde el soluto se reproduce en todas las imágenes periódicas circundantes, manteniendo una concentración constante en todo el volumen. Aunque la selección cuidadosa de los

límites de interacción no enlazada asegura que estos solutos no interactúen directamente, pueden tener interacciones indirectas al afectar al solvente cercano. Si el solvente no alcanza un estado similar al granel entre los solutos, la simulación aún puede sufrir de efectos de tamaño finito evidentes.

Los sistemas macroscópicos a escala de laboratorio generalmente constan de múltiples moles de átomos/moléculas y, por lo tanto, desde una perspectiva de simulación, se consideran efectivamente sistemas infinitos. Se intenta simular estos sistemas mediante la simulación de sistemas finitos y relativamente pequeños, y, en cierto sentido, la idea misma de que la celda de simulación no es infinita, sino simplemente periódica, inmediatamente da lugar a efectos de tamaño finito. Por lo tanto, el objetivo de las condiciones periódicas no es eliminar estos efectos por completo, sino reducirlos a niveles que no afecten negativamente los resultados de las simulaciones. Siempre se debe verificar que no existan correlaciones a largo plazo inesperadas (es decir, en la escala de longitud de la caja de simulación) en la estructura molecular, la posición espacial o la orientación.

También se debe tener en cuenta que las condiciones de frontera periódicas cambian inherentemente la definición del sistema y las propiedades calculadas a partir de él. Muchas derivaciones, especialmente aquellas que involucran propiedades de transporte, como la difusión, asumen condiciones de frontera infinitas y no periódicas. Las diferencias resultantes en las expresiones aparentemente bien conocidas para calcular propiedades de interés suelen ser sutiles, pero pueden tener un gran impacto en los resultados. Tales consideraciones deben tenerse en cuenta al comparar resultados entre simulaciones y experimentos.

## 6.7. Mínima Imagen y radio de corte

En simulaciones moleculares, el objetivo principal es determinar las fuerzas intermoleculares que inciden en las partículas del sistema para calcular la energía configuracional. Específicamente, en estudios de DM, es esencial evaluar las fuerzas ejercidas en las partículas. Mediante la aplicación de condiciones de frontera periódicas (PBC), se establece un entorno simulado que teóricamente requiere el análisis de interacciones entre un conjunto infinito de réplicas idénticas que rodean la caja de simulación. Para las interacciones en-

tre dos partículas,  $i$  y  $j$ , los campos de fuerza en la física clásica emplean el potencial de Lennard-Jones (12-6) (6.47), que modela tanto la repulsión a corta distancia, descrita por Pauli, como las atracciones a largo alcance de van der Waals [137].

La ilustración de la energía de interacción entre dos átomos, mostrada en la figura (6.3), demuestra que las interacciones dispersivas se reducen rápidamente con el aumento de la distancia intermolecular. Así, en el caso del potencial LJ y en general para las funciones de energía potencial de pares de corto alcance, las interacciones más significativas para la energía configuracional y las fuerzas que actúan sobre la molécula  $i$ -ésima provienen de sus vecinos inmediatos. Esto permite obviar las interacciones con imágenes periódicas lejanas. Por ello se implementa la Convención de Mínima Imagen (MIC), según la cual se tienen en cuenta solo las interacciones con la imagen periódica más próxima de una partícula. Esto implica que las interacciones se limitan a las partículas (o imágenes de partículas) dentro de un radio esférico ( $r_{\text{cut,MIC}} = L/2$ ) alrededor de la partícula  $i$ -ésima en estudio para calcular su energía configuracional o las fuerzas ejercidas sobre ella.

Definir el radio de corte en  $r_{\text{cut,MIC}} = L/2$  garantiza que una partícula interactúe como máximo con una imagen de otra partícula y evita interacciones con sus propias imágenes periódicas. A continuación se muestra un ejemplo de una subrutina para calcular la MIC escrito para Fortran 90.

```

1  subroutine MIC(pos_i, pos_j, boxLength, micSeparation)
2  ! Calcula la diferencia de posicion teniendo en cuenta la imagen mas
   cercana
3  delta = pos_j - pos_i
4
5  ! Aplicar el efecto de envoltura para cada dimension
6  do i = 1, 3
7    if (delta(i) > boxLength / 2.0) then
8      delta(i) = delta(i) - boxLength
9    else if (delta(i) < -boxLength / 2.0) then
10     delta(i) = delta(i) + boxLength
11    end if
12  end do
13
14  micSeparation = delta
15  end subroutine MIC

```

Pseudocódigo 6.9: MIC en Fortran 90.

En sistemas de simulación extensos y con funciones energéticas de alcance limitado, puede ocurrir que partículas dentro del radio  $r_{\text{cut,MIC}} = L/2$  estén lo suficientemente alejadas de la partícula  $i$  como para que su aporte a la energía configuracional o a la fuerza

ejercida sobre  $i$  sea insignificante. Por consiguiente, se limita el cálculo de energías de interacción a los vecinos inmediatos, estableciendo un límite esférico de  $r_{\text{cut}} < r_{\text{cut,MIC}} = L/2$ . Se presupone que la influencia de las interacciones intermoleculares en la energía configuracional del sistema,  $U_{\text{conf}}$ , se calcula sumando las energías de interacción de todos los pares de moléculas, representado por el potencial de pares  $U(\mathbf{r}_{ij})$ . Por tanto, en la simulación se aplica un límite esférico ignorando las interacciones entre pares  $U$  de las partículas  $i$  y  $j$  cuando la magnitud de su vector de distancia  $\mathbf{r}_{ij}$  supera  $r_{\text{cut}}$ .

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} U(\mathbf{r}_{ij}) & \text{si } \mathbf{r}_{ij} \leq r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{si } \mathbf{r}_{ij} > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (6.82)$$

donde  $r_{\text{cut}}$  es la distancia máxima dentro de la cual se consideran las interacciones entre partículas.

Aunque la contribución a la energía de interacción de un solo par puede ser mínima cuando  $\mathbf{r}_{ij} > r_{\text{cut}}$ , el incremento en el número de partículas vecinas se acelera a medida que aumenta  $\mathbf{r}_{ij}$ . Por ende, el acumulado de energías de interacción ignoradas para  $\mathbf{r}_{ij} > r_{\text{cut}}$  puede acarrear un error considerable en la estimación de la energía configuracional del sistema o en la de sus partículas individuales.

## 6.8. Lista de vecinos

El componente central y más exigente en términos de tiempo de una simulación molecular radica en determinar la energía configuracional y, como ya se mencionó, las fuerzas que actúan sobre las partículas del sistema. Considerando que las energías de interacción se suman de manera par a par, calcular la influencia de las interacciones intermoleculares en la energía configuracional para un sistema con  $N$  sitios de interacción (como los átomos), implica tener en cuenta  $\frac{1}{2}N(N-1)$  pares de interacciones, es decir todas menos una y se divide entre dos por la tercera ley de Newton. Para cada par de partículas, inicialmente se determina la distancia cuadrada entre ellas,  $r_{ij}^2$ , que se calcula sumando los cuadrados de las diferencias de sus coordenadas en cada dimensión, aplicando las condiciones de frontera periódicas. Luego, si la distancia  $r_{ij}$  es menor o igual al radio de corte  $r_{\text{cut}}$ , se procede

a calcular el potencial de interacción entre las partículas para establecer su aporte a la energía configuracional y a las fuerzas que se ejercen sobre cada una de ellas [112].

La implementación de un corte esférico disminuye la cantidad de pares de interacción que requieren evaluación, aunque todavía es necesario calcular las distancias entre ellos para determinar si se debe considerar su interacción. Métodos como la lista de Verlet, que registra vecinos relevantes, pueden optimizar este proceso, pero incurren en una sobrecarga computacional extra. Para sistemas de tamaño reducido, el esfuerzo computacional adicional de administrar estas listas puede no compensar los beneficios.

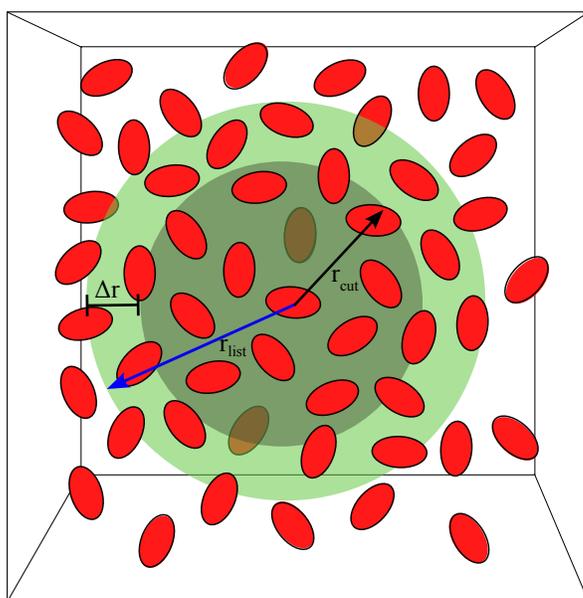


Figura 6.5: Esquema de la lista de Verlet: se guardan todas las partículas entre  $r_{lista}$  del  $i$ -ésimo átomo, aunque solo se calculan las interacciones con vecinos dentro de  $r_{corte}$ .

,

El método de lista de Verlet [137], crea y renueva un registro de partículas  $j$  que están a una distancia de  $r_{List} = r_{cut} + \Delta r$  respecto al átomo  $i$ , tal como se muestra en la figura (6.5).

Se emplea la lista para identificar los vecinos inmediatos dentro de  $r_{cut}$  de cada átomo  $i$ . El término “margen”  $\Delta r$  actúa como un reservorio para garantizar que los átomos  $j$ , no presentes inicialmente en  $r_{List}$ , no se aproximen a  $i$  más que  $r_{cut}$  antes de la siguiente actualización de la lista de Verlet. Utilizar esta lista reduce significativamente el esfuerzo computacional en la evaluación de interacciones intermoleculares si  $N_{List}$ , el número de partículas en la lista, es mucho menor que  $N$ , el total de partículas en el sistema, siguiendo

la relación  $N_{\text{List}} = \frac{4}{3}\pi\Delta r^3\rho N$ , donde  $\rho$  es la densidad del sistema. Se aconseja seleccionar  $\Delta r$  lo más pequeño posible, aunque esto lleva a una mayor frecuencia de actualización de la lista de Verlet, pudiendo resultar en ineficiencia por el tiempo de cálculo para su renovación. Por tanto, el rendimiento de la lista de Verlet depende crucialmente de un valor óptimo para  $\Delta r$ , usualmente ajustado para que la actualización se realice cada 10 a 20 pasos [138]. Finalmente, se muestra la subrutina para la lista de Verlet en Fortran 90.

```

1  subroutine VerletList(atoms, N, boxLength, rCut, rSkin, verletList)
2  rList = rCut + rSkin
3
4  do i = 1, N
5  count = 0
6  do j = 1, N
7  if (i /= j) then
8  ! Calcula la distancia considerando condiciones de frontera periodicas
9  dx = abs(atoms(i, 1) - atoms(j, 1))
10 dy = abs(atoms(i, 2) - atoms(j, 2))
11 dz = abs(atoms(i, 3) - atoms(j, 3))
12
13 ! Considera la imagen mas cercana en condiciones periodicas
14 dx = min(dx, boxLength - dx)
15 dy = min(dy, boxLength - dy)
16 dz = min(dz, boxLength - dz)
17
18 distanceSquared = dx**2 + dy**2 + dz**2
19
20 if (distanceSquared <= rList**2) then
21 count = count + 1
22 verletList(i, count) = j
23 end if
24
25 end if
26 end do
27 end do
28 end subroutine VerletList

```

Pseudocódigo 6.10: Subrutina para la lista de Verlet en Fortran 90.

## 6.9. Parámetro de orden nemático

La caracterización del orden orientacional en la fase nemática es esencial y se logra a través del parámetro de orden. El director, simbolizado como  $\hat{\mathbf{n}}$ , indica la orientación predominante de las moléculas. En la mayoría de los cristales líquidos, las direcciones  $\hat{\mathbf{n}}$  y  $-\hat{\mathbf{n}}$  son indistinguibles. Sin embargo, en moléculas con momentos dipolares, donde los extremos son diferenciables, esta simetría se rompe, y la orientación del director  $\hat{\mathbf{n}}$  se torna significativa.

Para cuantificar el orden orientacional de manera precisa, se utiliza el parámetro de

orden escalar  $S_2$ . Este parámetro se define como cero en la fase isotrópica y uno en la fase cristalina. En fases de cristal líquido termotrópico, donde la temperatura es la variable termodinámica dominante, el aumento de temperatura conduce a una disminución de  $S_2$ , culminando en la transición hacia la fase isotrópica, como se muestra en la figura (6.6).

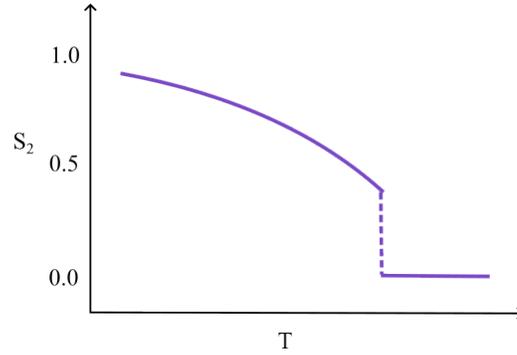


Figura 6.6: Parámetro de orden nemático como función de la temperatura.

El parámetro de orden  $S_2$  se determina utilizando el segundo polinomio de Legendre. Este parámetro depende del ángulo  $\beta$ , que es el ángulo entre el eje mayor de la molécula y la dirección definida por el director  $\hat{\mathbf{n}}$ . En condiciones de fase isotrópica, el promedio de  $\cos^2(\beta)$  es  $\frac{1}{3}$ , lo que lleva a que  $S_2$  sea igual a cero. Fuera de la fase isotrópica,  $S_2$  adquiere valores mayores que cero, indicando la presencia de un orden orientacional

$$S_2 = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2(\beta) - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (6.83)$$

En simulaciones moleculares, el parámetro de orden se evalúa utilizando la siguiente fórmula

$$S_2 = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \frac{2}{3} \cos^2(\beta_i) - \frac{1}{2} \right) \right\rangle, \quad (6.84)$$

también puede ser calculado mediante

$$S_2 = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \frac{2}{3} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle, \quad (6.85)$$

$$S_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \hat{\mathbf{n}} \cdot \left( \frac{2}{3} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right) \cdot \hat{\mathbf{n}} \right\rangle, \quad (6.86)$$

donde el director  $\hat{\mathbf{n}}$  no siempre es conocido, por ello se utiliza el tensor de orden nemático  $\mathbf{Q}$ , definido como

$$\langle \mathbf{Q}_i \rangle \equiv \frac{3}{2} \hat{\mathbf{e}}_i \hat{\mathbf{e}}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I}, \quad (6.87)$$

y cuyo promedio es

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}_i \rangle, \quad (6.88)$$

Diagonalizando  $\mathbf{Q}$ , obtenemos tres eigenvalores que caracterizan el estado del sistema: Todos iguales,  $\lambda_i = 1/3$ , indican una fase isotrópica, dos menores e iguales, y uno mayor, indican una fase axial y tres diferentes, indican una fase biaxial. Para encontrar el parámetro de orden nemático, se resuelve la ecuación de eigenvalores

$$\mathbf{Q} \cdot \vec{v}_n = \lambda_n \mathbf{I} \cdot \vec{v}_n, \quad (6.89)$$

El tensor  $\mathbf{M}$ , utilizado para construir  $\mathbf{Q}$ , se calcula como

$$\mathbf{M} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{xi} u_{zi} \\ \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{yi} u_{zi} \\ \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{xi} & \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{yi} & \sum_{i=1}^N e_{zi} u_{zi} \end{pmatrix}, \quad (6.90)$$

donde las  $u$ 's representan las componentes de un vector unitario asociado a la  $i$ -ésima partícula en el sistema que indican la orientación promedio o característica de la fase, por otro lado Las  $e$ 's son las componentes del vector unitario  $\hat{\mathbf{e}}_i$  que representan la orientación instantánea de cada partícula en el cristal líquido. Estos vectores son dinámicos y pueden cambiar con el tiempo según las condiciones del sistema. Se puede reescribir el tensor  $\mathbf{Q}$  utilizando una representación matricial más compacta y clara, basada en el tensor  $\mathbf{M}$ , que se define como la suma ponderada de los productos externos de los vectores unitarios de orientación molecular. El tensor  $\mathbf{Q}$  se expresa entonces de la siguiente manera

$$\mathbf{Q} = \frac{3}{2} \mathbf{M} - \frac{1}{2} \mathbf{I}, \quad (6.91)$$

donde  $\mathbf{M}$  es el promedio tensorial de los productos de los vectores unitarios y  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. Esto simplifica el análisis de los valores propios del sistema, dado que los eigenvectores de  $\mathbf{Q}$  coinciden con los de  $\mathbf{M}$ , pero los eigenvalores  $\mu_n$  se relacionan con los de  $\mathbf{M}$  ( $\lambda_n$ ) según

$$\mu_n = \frac{2}{3}\lambda_n + \frac{1}{3}, \quad (6.92)$$

El determinante de  $\mathbf{M} - \mu\mathbf{I}$  se iguala a cero para encontrar los eigenvalores

$$-\mu^3 + K_2\mu^2 + K_1\mu + K_0 = 0, \quad (6.93)$$

donde los coeficientes  $K_2$ ,  $K_1$ , y  $K_0$  están definidos como

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

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

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

Los coeficientes  $K_1$  y  $K_0$  de este tensor dependen de la suma de las orientaciones  $\hat{\mathbf{e}}_i$  y se modifican al considerar el eje de simetría  $z$ . Bajo esta suposición, los coeficientes se promedian y la ecuación para  $\mu$  se simplifica a

$$-\mu^3 + \mu^2 - \langle K_1 \rangle \mu + \langle K_0 \rangle = 0, \quad (6.94)$$

donde

$$\langle K_1 \rangle = \frac{N-1}{N} \langle e_x^2 \rangle (\langle e_x^2 \rangle + 2\langle e_z^2 \rangle), \quad (6.95)$$

$$\langle K_2 \rangle = \frac{(N-1)(N-2)}{N^2} \langle e_x^2 \rangle \langle e_y^2 \rangle \langle e_z^2 \rangle, \quad (6.96)$$

Con  $\langle e_x^2 \rangle = \langle e_y^2 \rangle = \frac{1-S}{3}$  y  $\langle e_z^2 \rangle = \frac{3S+1}{3}$ , los coeficientes se reformulan como

$$\langle K_1 \rangle = \frac{N-1}{N} \left( -\frac{1}{9} \right) (S-1)(S+2), \quad (6.97)$$

$$\langle K_2 \rangle = \frac{(N-1)(N-2)}{N^2} \left( \frac{1}{27} \right) (S-1)^2(2S+1), \quad (6.98)$$

Convertimos la ecuación (6.94) en términos de  $\lambda$  como sigue

$$\lambda^3 - \lambda^3 \frac{3}{4N} (1 + (N-1)S) - \frac{NS^3 + 3(S^2 - S^3)}{4N} = 0. \quad (6.99)$$

La raíz positiva mayor  $\lambda_+$  de la ecuación (6.94) se corresponde con el parámetro de orden nemático  $S_2$  para  $N$  suficientemente grande, como mostró D. Frenkel en [139]. Se incluye un pseudocódigo para programar el parámetro de orden nemático en Fortran 90.

```

1 program calculateNematicOrderParameter
2   ! Inicializacion de las variables y vectores
3   nHat = [0.0, 0.0, 1.0] ! Ejemplo de director apuntando al eje z
4   ! Inicializar moleculeAxis con valores reales segun la simulacion
5
6   S2 = 0.0
7
8   ! Calcular cos**2(Betha) para cada molecula y acumular en S2
9   do i = 1, N
10      call dotProduct(nHat, moleculeAxis(:, i), dotProduct)
11      cosBetha(i) = dotProduct**2
12      S2 = S2 + (3.0/2.0 * cosBetha(i) - 1.0/2.0)
13   end do
14
15   ! Promediar el parametro S2 sobre todas las moleculas
16   S2 = S2 / real(N)
17
18   ! Imprimir el parametro de orden nematico calculado
19   print *, 'El parametro de orden nematico S2 es: ', S2
20
21   ! Funcion para calcular el producto punto entre dos vectores
22   subroutine dotProduct(vec1, vec2, result)
23     result = sum(vec1 * vec2)
24   end subroutine dotProduct
25
26 end program calculateNematicOrderParameter

```

Pseudocódigo 6.11: Subrutina calcular el parámetro de orden  $S_2$  en Fortran 90.

## 6.10. Orden orientacional y traslación radial

Para caracterizar el parámetro de orden orientacional y traslacional de las fases líquido-cristalinas, se calculan dos funciones de correlación de pares. La función de correlación de pares paralela  $g_{||}(r_{||})$  utiliza un volumen cilíndrico sólido para explorar las moléculas

orientadas en una dirección paralela al director nemático  $\hat{\mathbf{n}}$  que rodea a un mesógeno de prueba y se expresa como

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \frac{\delta(r_{\parallel} - r_{ij,\parallel}) \theta(\sigma_0/2 - r_{ij,\perp})}{2 N \rho^* \pi (\sigma_0/2)^2 h} \right\rangle, \quad (6.100)$$

donde  $\theta(x)$  es la función escalón de Heaviside: si  $x \geq 0$  entonces  $\theta(x) = 1$ , de lo contrario  $\theta(x) = 0$ . Los corchetes angulares  $\langle \rangle$  representan un promedio canónico sobre configuraciones estadísticamente independientes tomadas de una trayectoria de DM. Ahora,  $r_{ij,\parallel} = |\mathbf{r}_{ij,\parallel}| = |\mathbf{r}_{ij,\parallel} \cdot \mathbf{n}|$  es la separación del centro de masa de una molécula a lo largo del director nemático  $\mathbf{n}$  y  $r_{ij,\perp} = |\mathbf{r}_{ij,\perp}| = |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij,\parallel}|$  es la separación transversal correspondiente desde  $\mathbf{n}$ . La densidad numérica de la muestra está dada por  $\rho = \rho^* \sigma_0^3$  y  $h$  es la altura del cilindro utilizada para discretizar el volumen. En consecuencia,  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  explora la estructura orientacional promedio alrededor de un oblato.

La función de correlación de pares perpendicular utiliza cilindros concéntricos (huecos) para explorar la estructura translacional en una región volumétrica perpendicular a  $\mathbf{n}$  con respecto a una unidad mesogénica de prueba y se expresa como

$$g_{\perp}(r_{\perp}) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \frac{\delta(r_{\perp} - r_{ij,\perp}) \theta(\delta L_{\perp}/2 - r_{ij,\parallel})}{4 N \rho^* \pi r_{\perp} \delta L_{\perp} h} \right\rangle, \quad (6.101)$$

donde  $\delta L_{\perp}$  representa el grosor del cilindro sonda hueco. Las geometrías asociadas de  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  y  $g_{\perp}(r_{\perp})$  han sido publicadas anteriormente [140, 141].

A continuación, se presenta un pseudocódigo para calcular  $g_{\parallel}(r)$  y  $g_{\perp}(r)$  en Fortran 90.

```

1  ! Inicializacion de constantes
2  program Funcion_Distribucion
3
4  rho_star = 1.0
5  sigma_0 = 1.0
6  h = 1.0
7  delta_L_perp = 0.5
8  pi = acos(-1.0)
9  n = [0.0, 0.0, 1.0] ! Asumiendo que el eje director es el eje z
10
11 ! Inicializacion de arrays
12 allocate(g_parallel(100))
13 allocate(g_perpendicular(100))
14 g_parallel = 0.0
15 g_perpendicular = 0.0
16
17 ! Calculo de las funciones de correlacion
18 do i = 1, N

```

```

19  do j = 1, N
20      if (i /= j) then
21          r_ij_par = abs(dot_product(positions(:,i) - positions(:,j), n))
22          r_ij_perp = sqrt(sum((positions(:,i) - positions(:,j))**2) -
r_ij_par**2)
23
24          ! Actualizar g_parallel si esta dentro del rango
25          if (r_ij_par < sigma_0 / 2) then
26              idx_par = int(r_ij_par * 100 / (sigma_0 / 2)) + 1
27              g_parallel(idx_par) = g_parallel(idx_par) + 1
28          endif
29
30          ! Actualizar g_perpendicular si esta dentro del rango
31          if (r_ij_perp < delta_L_perp / 2) then
32              idx_perp = int(r_ij_perp * 100 / (delta_L_perp / 2)) + 1
33              g_perpendicular(idx_perp) = g_perpendicular(idx_perp) + 1
34          endif
35      endif
36  enddo
37 enddo
38
39 ! Normalizacion de las funciones de correlacion
40 do i = 1, 100
41     g_parallel(i) = g_parallel(i) / (2 * N * rho_star * pi * (sigma_0/2)
**2 * h)
42     g_perpendicular(i) = g_perpendicular(i) / (4 * N * rho_star * pi * i
* delta_L_perp * h / 100)
43 enddo
44
45 ! Salida de los resultados
46 print *, 'g_parallel:', g_parallel
47 print *, 'g_perpendicular:', g_perpendicular
48
49 end program Funcion_Distribucion

```

Pseudocódigo 6.12: Cálculo de las funciones de distribución paralela [ $g_{\parallel}(r)$ ] y perpendicular [ $g_{\perp}(r)$ ].

# 7

## Modelo

### 7.1. Potencial de Gay-Berne

El potencial de interacción de Gay-Berne [30] entre dos mesógenos (etiquetados como  $i$  y  $j$ ), con posiciones del centro de masa,  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  y vectores unitarios de orientación  $(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$ , se caracteriza por contribuciones atractivas y repulsivas. Es una generalización anisotrópica del potencial estándar 12-6 de Lennard-Jones y describe la interacción de corto alcance entre partículas mesógenas uniaxiales. A nivel atómico, cada partícula se representa como un elipsoide de revolución separado por un vector intermolecular  $\mathbf{r}_{ij}$ , ver figura (7.1). Dada la separación  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  entre mesógenos, las contribuciones atractivas y repulsivas desaparecen como  $r_{ij}^{-6}$  y  $r_{ij}^{-12}$ , respectivamente, para  $r_{ij} \rightarrow \infty$ . La anisotropía en la interacción se toma en cuenta a través de  $\hat{\mathbf{e}}_i$  y  $\hat{\mathbf{e}}_j$ , que están definidos a lo largo del eje mayor de simetría de las moléculas  $i$ -ésima y  $j$ -ésima, respectivamente. Todas las contribuciones para la interacción entre dos mesógenos se expresan colectivamente a través de la función de energía potencial GB [61]

$$U_{GB}(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = 4\varepsilon_0\varepsilon(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\Xi_{ij}^{-12} - \Xi_{ij}^{-6}), \quad (7.1)$$

donde  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  el vector unitario a lo largo del vector que une los centros de masa  $\mathbf{r}$  y  $\Xi$  se define como

$$\Xi_{ij} = \frac{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (7.2)$$

donde  $\sigma_0$  y  $\varepsilon_0$  son la distancia de contacto y la profundidad del pozo de energía del potencial, respectivamente. Para un par de mesógenos orientados perpendicularmente uno del otro se cumple que  $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 0$  y con respecto al vector intermolecular se tiene que  $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ . La información geométrica de los mesógenos se describe mediante

$$\sigma(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 [\mathcal{G}(\Omega = \chi)]^{-1/2}, \quad (7.3)$$

el parámetro  $\chi$  describe la anisotropía molecular

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1}, \quad (7.4)$$

donde, como se mencionó en la sección (4), es la razón de aspecto entre el largo ( $\sigma_{cc}$ ) y el ancho ( $\sigma_{ll}$ ), definidas en términos de la distancia de contacto del elipsoide. Desde un punto de vista físico,  $\kappa$  tiene un impacto en la creación de fases con orientación ordenada.  $\mathcal{G}(\Omega)$  es una función completamente definida dependiente de una variable aleatoria  $\Omega$

$$\mathcal{G}(\Omega) = 1 - \frac{\Omega}{2} \left[ \frac{(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \right], \quad (7.5)$$

La anisotropía de la profundidad del pozo de energía potencial,  $\varepsilon(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ , se expresa

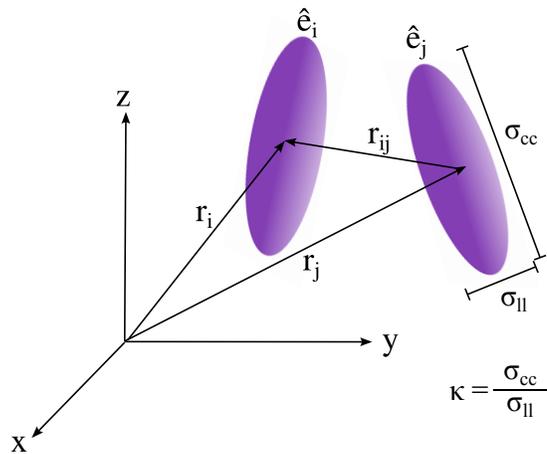


Figura 7.1: Esquema de dos mesógenos en el espacio, cada uno con su vector de orientación.

como el producto de dos funciones

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = [\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]^\nu [\varepsilon_2(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})]^\mu, \quad (7.6)$$

la función del lado izquierdo,  $\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$ , impulsa el alineamiento paralelo y estimula la creación de cristales líquidos mediante

$$\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = [1 - \chi^2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2]^{-1/2}, \quad (7.7)$$

la segunda función,  $\varepsilon_2(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ , favorece la alineación molecular lateral en lugar de la alineación extremo a extremo, y fomenta la fase esméctica mediante

$$\varepsilon_2(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \mathcal{G}(\Omega = \chi'), \quad (7.8)$$

donde  $\chi'$  es el parámetro de anisotropía de la profundidad del pozo del potencial definida como

$$\chi' = \frac{(\kappa')^{1/\mu} - 1}{(\kappa')^{1/\mu} + 1}, \quad (7.9)$$

donde  $\kappa' = \varepsilon_{cc}/\varepsilon_{ll}$  domina la alineación de las moléculas a través de la razón entre la profundidad del pozo de energía potencial lateral y extremo a extremo. Desde un punto de vista físico, la anisotropía en las fuerzas de atracción es regulada por  $\kappa'$  y afecta la propensión del sistema a formar fases esmécticas. Además, los parámetros  $\mu$  y  $\nu$  tienen un impacto en las fuerzas de atracción y repulsión en el potencial de Gay-Berne, lo que influye en la formación y estabilidad de las fases ordenadas.

El desarrollo previo establece que la función de energía de interacción de GB se define por completo mediante cuatro parámetros ajustables  $(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$  que regulan la anisotropía de las interacciones, y dos parámetros de escala  $(\sigma_0$  y  $\varepsilon_0)$  para longitud y energía. Es común expresar las parametrizaciones mesogénicas utilizando la notación introducida por Luckhurst [142], como  $\text{GB}(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$ .

Dado que la DM integra las ecuaciones de Newton, sección (6), es necesario obtener la fuerza a partir de la ecuación (6.11) aplicada a la expresión (7.1). Se hace el cálculo para

la componente  $x$  y luego se generaliza

### Fuerza

$$\frac{\partial U_{GB}}{\partial x} = 4\varepsilon_0 \left[ \varepsilon(-12\varepsilon^{-13}) \frac{\partial \Xi}{\partial x} + \varepsilon^{-12} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right] - 4\varepsilon_0 \left[ \varepsilon(-6\varepsilon^{-7}) \frac{\partial \Xi}{\partial x} + \varepsilon^{-6} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right], \quad (7.10)$$

$$= 4\varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \left[ \varepsilon^{-12} - \varepsilon^{-6} \right] + 4\varepsilon_0 \varepsilon (6\varepsilon^{-7} - 12\varepsilon^{-2}) \frac{\partial \Xi}{\partial x}, \quad (7.11)$$

donde

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \varepsilon_1^\nu \mu \varepsilon_2^{\mu-1} \frac{\partial \mathcal{G}(\chi')}{\partial x}, \quad (7.12)$$

la derivada de  $\Xi$  es

$$\frac{\partial \Xi}{\partial x} = \frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{x}{r_{ij}} - \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right), \quad (7.13)$$

la derivada de  $\sigma(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$  es

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = -\frac{1}{2} \sigma_0 \mathcal{G}(\chi)^{-3/2} \frac{\partial \mathcal{G}(\chi)}{\partial x}, \quad (7.14)$$

donde, de forma general

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}(\Omega)}{\partial x} = \frac{\Omega}{r} \left\{ \frac{x}{r} \left[ \frac{(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \right] \right. \\ \left. + \left[ \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 + \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \left( \frac{e_{ix}}{e_i} + \frac{e_{jx}}{e_j} \right) + \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 - \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \left( \frac{e_{ix}}{e_i} - \frac{e_{jx}}{e_j} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

### Guerza

Para describir completamente la dinámica de los mesógenos simulados mediante el potencial de Gay-Berne se debe tomar en cuenta la parte rotacional consecuencia de los dos ejes de simetría. Para ello se usa la definición de la torca como

$$\tau_i = \hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{g}}, \quad (7.16)$$

donde

$$\hat{\mathbf{g}} = -\nabla_{\hat{\mathbf{e}}} U_{GB}(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}), \quad (7.17)$$

de nuevo, se deriva la ecuación (7.17) respecto a una componente y el resultado se generaliza

$$-\frac{\partial U_{GB}}{\partial e_{ix}} = -4\epsilon_0 \left[ \frac{\partial \varepsilon}{\partial e_{ix}} (\Xi_{ij}^{-12} - \Xi_{ij}^{-6}) + \varepsilon (-12\Xi_{ij}^{-13} + 6\Xi_{ij}^{-7}) \frac{\partial \Xi}{\partial e_{ix}} \right], \quad (7.18)$$

$$\frac{\partial \Xi}{\partial e_{ix}} = -\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma}{\partial e_{ix}} = \frac{1}{2} [\mathcal{G}(\chi)]^{-3/2} \frac{\partial \mathcal{G}(\chi)}{\partial e_{ix}}, \quad (7.19)$$

de manera general

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}(\Omega)}{\partial e_{ix}} = & -\frac{\Omega}{2} \left\{ 2 \left[ \frac{x}{r_{ij} e_i} - \frac{e_{ix}}{e_i^2} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) \right] \left[ \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 + \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} + \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 - \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \right] \right. \\ & \left. + \Omega \left[ \frac{e_{jx}}{e_i e_j} - \frac{e_{ix}}{e_i^2} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) \right] \left[ \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 - \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \right)^2 - \left( \frac{\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}}{1 + \Omega(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)} \right)^2 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7.20)$$

finalmente, la derivada respecto a  $e_{ix}$  de  $\varepsilon(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$  es

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial e_{ix}} = & \varepsilon_1^\nu \mu \varepsilon_2^{\mu-1} \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial e_{ix}} + \varepsilon_2^\mu \nu \varepsilon_1^{\nu-1} \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial e_{ix}} \\ & \varepsilon_1^\nu \varepsilon_2^\mu \left\{ \frac{\mu}{\varepsilon_2} \frac{\partial \mathcal{G}(\chi')}{\partial e_{ix}} + \frac{\nu}{\varepsilon_1} \frac{\chi^2 (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) e_{jx}}{e_i e_j} [1 - \chi^2 (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2]^{-3/2} \right\}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

Las configuraciones u orientaciones más importantes se muestran en la gráfica de la figura (7.2). Como se puede notar, la energía de todas las demás formas en que se orienten los mesógenos caen entre la configuración borde-borde (color negro) y la configuración lado-lado (color rojo), siendo la configuración borde-borde la que tiene una mayor profundidad del pozo de potencial. Así, cada configuración tiene su propia forma y profundidad del

pozo de potencial.

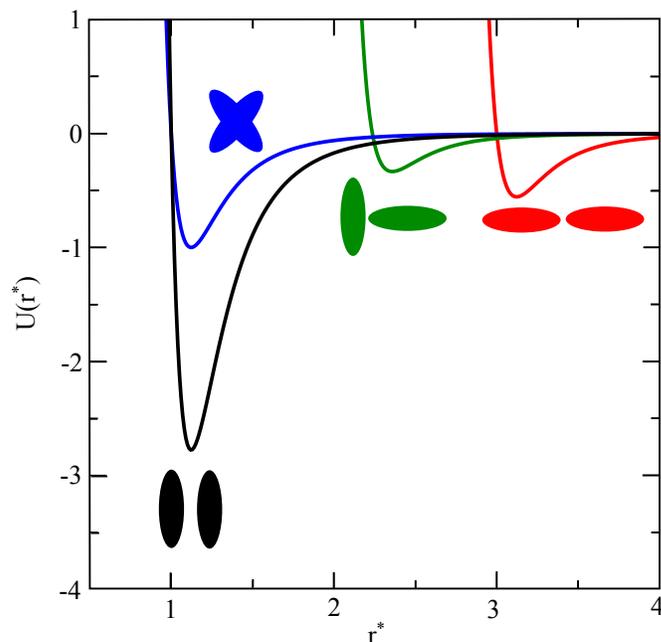


Figura 7.2: Gráfica de las principales configuraciones del potencial de Gay-Berne como función de la distancia reducida  $r^*$ . El negro representa la configuración lado-lado, el rojo cola-cola, en verde lado-cola y en azul la configuración cruzada.

Este efecto puede entenderse visualmente con la gráfica de las superficies equipotenciales, ver figura (7.2), donde se han tomado los valores del potencial para la configuración lado-lado, acercando un mesógeno con la configuración  $GB(3, 5, 1, 2)$  a otro situado en el origen y con la misma parametrización, a fin de visualizar como cambian los valores del potencial conforme los mesógenos se acercan (atracción) o alejan (repulsión). En la siguiente tabla se ilustran los productos punto y los valores de los parámetros de alcance y energía de las distintas configuraciones.

Para este potencial y la configuración antes mencionada se han construido los diagramas de fase, donde se delimitan por regiones las diferentes fases que se presentan con esta aproximación al modelo de cristales líquidos mesógenos. a continuación se presenta el diagrama de fases reportado en [5]. De tal forma que se puede obtener la fase nemática, isotrópica y esméctica B, así como las coexistencias isotrópica-vapor e isotrópica-esméctica B. Las líneas sólidas indican las transiciones de fase.

Configuración		$\sigma(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$	$\varepsilon(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$
lado-lado	$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ $\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 1$	$\sigma_0$	$\varepsilon_0(1 - \chi^2)^{-\nu/2}$
cola-cola	$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 1$ $\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 1$ $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 1$	$\sigma_0 \left(\frac{1-\chi}{1+\chi}\right)^{-1/2}$	$\varepsilon_0(1 - \chi^2)^{-\nu/2} \left(\frac{1-\chi'}{1+\chi'}\right)^\mu$
cruzada	$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ $\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 0$	$\sigma_0$	$\varepsilon_0$
Te	$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ $\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 1$ $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 0$	$\sigma_0(1 - \chi)^{-1/2}$	$\varepsilon_0(1 - \chi')^\mu$

Tabla 7.1: Comparativa de los parámetros de alcance y energía para las configuraciones más representativas del potencial de Gay-Berne.

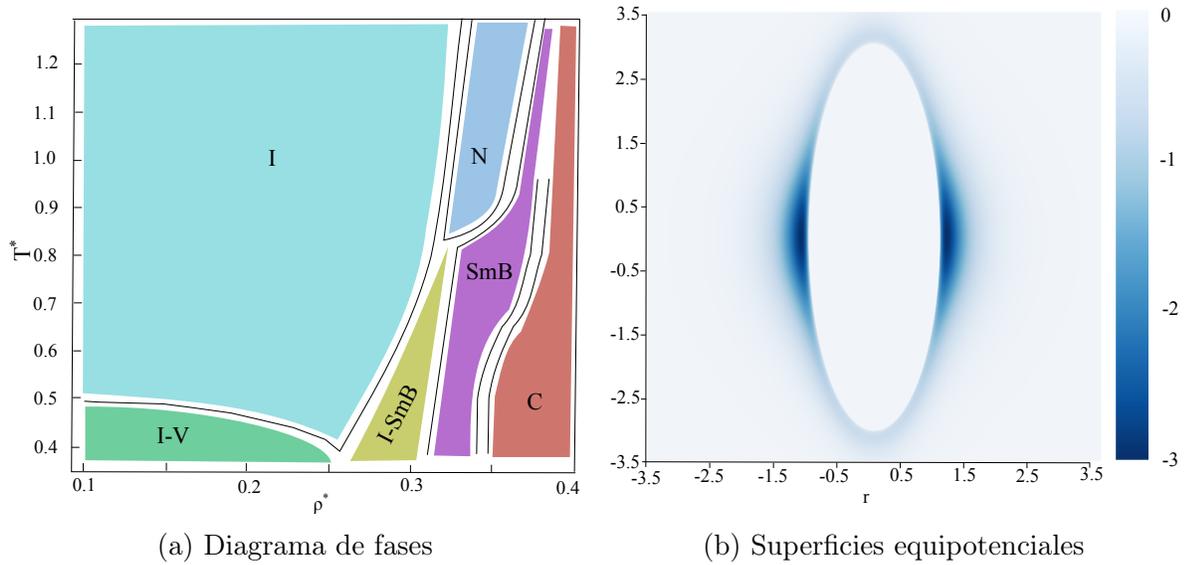


Figura 7.3: Panel (a): diagrama de fases por colores para la parametrización  $GB(3, 5, 1, 2)$  [5]. Panel (b) Superficies equipotenciales de la configuración lado-lado para la parametrización del potencial  $GB(3, 5, 1, 2)$

De lo anterior podemos observar, que el potencial de Gay-Berne consta de muchos parámetros: cuatro de interacciones ( $\kappa, \kappa', \mu, \nu$ ), uno energético y uno de alcance ( $\varepsilon_0, \sigma_0$ ). Además de muchos productos escalares en su expresión analítica completa.

## 7.2. Potencial de Hess-Su

Siegfried Hess y Bin Su estudiaron la presión y la temperatura de transición en diferentes estados para un sistema de partículas no esféricas mediante un potencial que generaliza la interacción de Lennard-Jones [6]. En su estudio utilizan un enfoque de van der Waals modificado, que incluye una expresión de Carnahan-Starling [143] modificada para la parte repulsiva y coeficientes viriales orientacionales. Se trata de un modelo para simular cristales líquidos que a primera vista cumple con la característica de ser viable computacionalmente por su sencillez en la propuesta analítica [144].

Se considera un fluido compuesto por partículas axi-simétricas. El potencial de interacción binaria  $U_{HS}$  depende del vector de posición relativa  $\mathbf{r}_{ij}$  que une los centros de masa de dos partículas y de los vectores unitarios  $\hat{\mathbf{e}}_i$  y  $\hat{\mathbf{e}}_j$  que especifican las direcciones de sus ejes de simetría, ver figura (7.1). En general, el potencial puede descomponerse en una parte esférica independiente de la orientación y una parte no esférica o anisótropa. La energía de interacción para dos partículas se escribe como

$$U_{HS}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 4u_0 \left\{ \left[ \frac{r_0}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{r_0}{r} \right]^6 [1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)] \right\}, \quad (7.22)$$

con  $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}}$ , las cantidades  $r_0$  y  $u_0$  fijan el alcance y la energía característica respectivamente. La anisotropía de la parte atractiva se describe con la siguiente función

$$\Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 5\varepsilon_1 P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) + 5\varepsilon_2 [P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + P_2(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})], \quad (7.23)$$

donde  $P_2(x) = \frac{3x^2-1}{2}$  es el segundo polinomio de Legendre. Los términos  $5P_2(\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j)$  en la función de anisotropía  $\Psi$  surgen de los invariantes rotacionales a través del tensor de rango  $\ell$ . En componentes cartesianas los tensores normalizados de rango  $\ell = 2$  son

$$\varphi_{nm}(\mathbf{n}) = \zeta_2 n_m n_n, \quad (7.24)$$

respectivamente, con  $\zeta_\ell = \sqrt{(2\ell+1)!!/\ell!}$ , con lo que  $\zeta_2 = \sqrt{\frac{15}{2}}$ . Además se usa

$$a_m b_n = \frac{1}{2}(a_m b_n + a_n b_m) - \frac{1}{3} a_l b_l \delta_{mn}, \quad (7.25)$$

donde  $\delta_{mn}$  es la delta de Kronecker, y la ecuación (7.24) se reescribe como

$$\varphi_{mn}(\mathbf{n}) := \sqrt{\frac{15}{2}} \left( n_m n_n - \frac{1}{3} \delta_{mn} \right), \quad (7.26)$$

de donde  $\varphi_{mn}(\hat{\mathbf{e}}_i) \varphi_{mn}(\hat{\mathbf{e}}_j) = 5P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)$ .

La longitud  $r_0$  y energía  $u_0$  característica se usan para definir una temperatura y presión característica  $T_0 = u_0/k_B$  y  $P_0 = u_0/r_0^3$ . En las unidades estándar de Lennard-Jones, el potencial en (7.22) se escribe

$$U_{HS}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 4 \left\{ \left[ \frac{1}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{1}{r} \right]^6 [1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)] \right\}, \quad (7.27)$$

lo que significa que el alcance  $r$  y la energía  $U_{HS}$  están expresados en términos del diámetro y la profundidad del pozo de potencial respectivamente.

Para calcular la fuerza procedemos como en (6.5), de nuevo solo para la componente  $x$  y el resultado se generaliza.

$$-\frac{\partial U_{HS}}{\partial x} = \frac{24u_0}{r} \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \left[ 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - \Psi + \frac{r}{6} \frac{\partial \Psi}{\partial x} - 1 \right], \quad (7.28)$$

donde

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 5\varepsilon_2 \left[ \frac{\partial P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{\partial x} + \frac{\partial P_2(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{\partial x} \right], \quad (7.29)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{15\varepsilon_2}{r} \left\{ \frac{e_{ix}}{e_i} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{e_{jx}}{e_j} (\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) - \frac{x}{r} \left[ (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 + (\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 \right] \right\}, \quad (7.30)$$

Ahora se analiza lo que sucede con los casos de mínima y máxima energía, como en el caso del potencial de Gay-Berne, tomando en cuenta las configuraciones lado-lado y cola-cola. De la tabla (7.1) y la expresión en (7.27) se obtienen para estas configuraciones

$$U_{HS}^{ll} = 4[r^{-12} - r^{-6}(1 + 5\varepsilon_1 - 5\varepsilon_2)], \quad (7.31)$$

$$U_{HS}^{cc} = 4[r^{-12} - r^{-6}(1 + 5\varepsilon_1 + 10\varepsilon_2)], \quad (7.32)$$

al derivar (7.31) y (7.32) respecto a  $r$ , se igualan a cero y se despeja para  $r$ , siempre que  $r \neq 0$  y se obtiene

$$r_{min}^{ll} = \left[ \frac{2}{1 + 5\varepsilon_1 - 5\varepsilon_2} \right]^{1/6}, \quad r_{min}^{cc} = \left[ \frac{2}{1 + 5\varepsilon_1 + 10\varepsilon_2} \right]^{1/6}, \quad (7.33)$$

En su artículo [6] Hess y Su proponen los coeficientes de anisotropía  $\varepsilon_1 = 0.04$  y  $\varepsilon_2 = -0.08$ , con lo que  $r_{min}^{ll} \approx 1.04$  y  $r_{min}^{cc} \approx 1.31$  que al sustituir en (7.31) y (7.32) se obtiene  $U_{HS}^{ll}(r_{min}^{ll}) \approx -2.56$  y  $U_{HS}^{cc}(r_{min}^{cc}) \approx -0.16$ , lo que de nuevo nos indica que la configuración lado-lado tiene una profundidad del pozo de potencial mayor que la configuración cola-cola, ver figura (7.4).

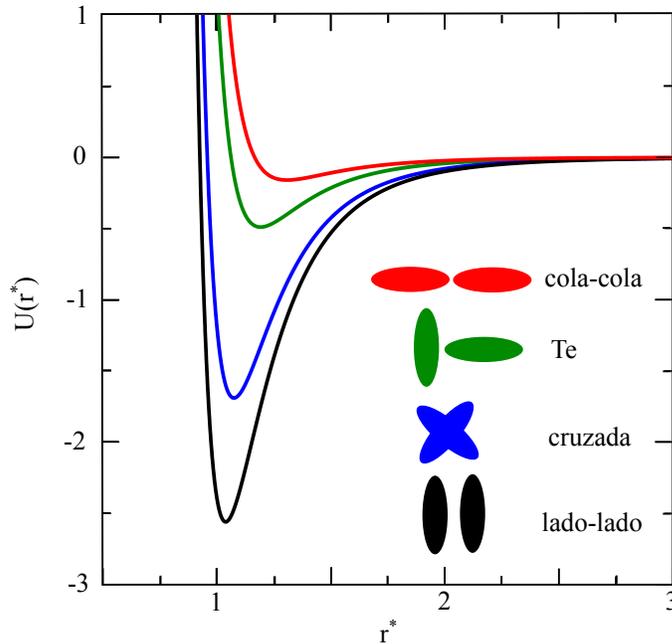


Figura 7.4: Gráfica de las configuraciones más representativas del potencial de Hess-Su como función de la distancia reducida  $r^*$ . El negro representa la configuración lado-lado, el rojo cola-cola, en verde lado-cola y en azul la configuración cruzada.

La razón de aspecto para partículas con esa configuración es

$$\kappa = \frac{r_{min}^{cc}}{r_{min}^{ll}} = \left( \frac{1 + 5\varepsilon_1 - 5\varepsilon_2}{1 + 5\varepsilon_1 + 10\varepsilon_2} \right)^{1/6}, \quad (7.34)$$

$$= 4^{1/6} \approx 1.26, \quad (7.35)$$

para una interpretación visual de la interacción entre mesógenos vía el potencial de Hess-Su se han obtenido las superficies equipotenciales para una configuración lado-lado, una molécula en el origen y otra que va recorriendo una caja de  $2\kappa + 1$ , ambas con la misma orientación  $\hat{\mathbf{e}}_i = \hat{\mathbf{e}}_j = (0, 1, 0)$ . Además, se muestra el diagrama de fases “cualitativo” reportado en el artículo de Hess en el cual se determinaron las fases; Isótropa (I), nemática (N), vapor (V) y la coexistencia isótropo-vapor. La línea diagonal indica la transición de fase isótropo-nemático.

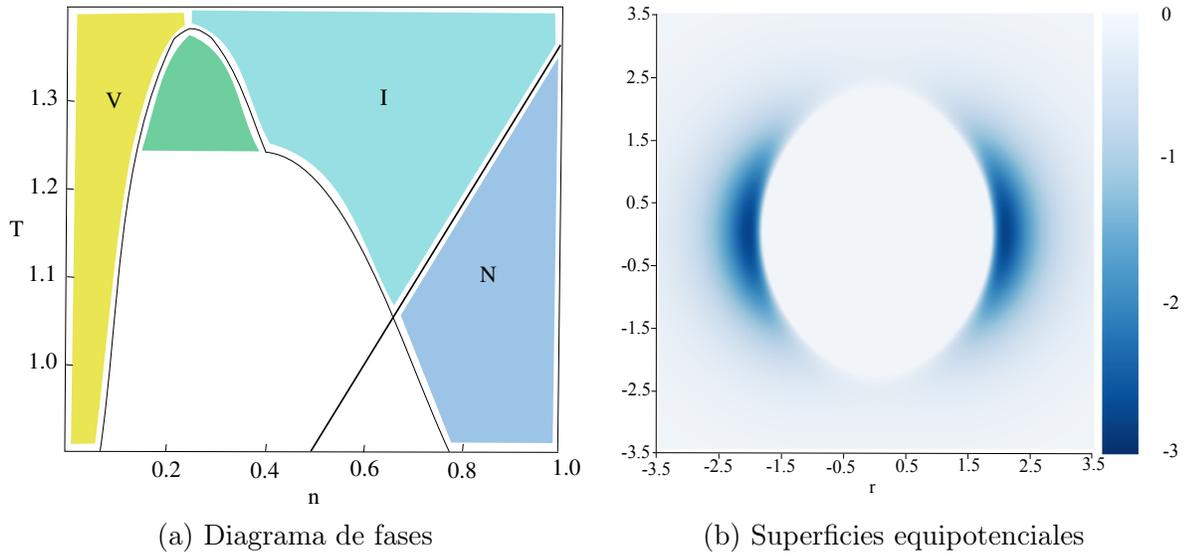


Figura 7.5: Panel (a): diagrama de fases por colores del potencial de Hess-Su con  $\varepsilon_1 = 0.04$  y  $\varepsilon_2 = -0.08$  reportado en [6]. Panel (b) Superficies equipotenciales para la configuración lado-lado del potencial de Hess-Su.

Este es un potencial que en la práctica es computacionalmente viable para hacer simulaciones de sistemas grandes que requieran mucho tiempo de cómputo y por supuesto que las operaciones al realizar los cálculos de la dinámica ahorran recursos.

### 7.3. Potencial ANC

Del Río y Ramos presentaron la Teoría ANC [79, 145], Approximate Non Conformal Theory por sus siglas en inglés, que desarrolla potenciales intermoleculares ajustables mediante un parámetro de suavidad ( $s$ ) que modifica tanto las partes repulsivas como atractivas de dichos potenciales. En una versión avanzada de esta teoría, ANC-2s, la suavidad se asigna de manera independiente a las secciones repulsiva y atractiva, proporcionando al parámetro características físicas específicas, como la dureza o suavidad y el alcance de la interacción molecular [146].

La teoría ANC se basa en un modelo de tres parámetros que, además de los convencionales de energía y alcance, incorpora la suavidad ( $s$ ) para reflejar la no conformidad de las sustancias. Este parámetro ( $s$ ) difiere entre clases de conformidad, siendo más alto en gases nobles y más bajo en moléculas complejas, indicando una mayor rigidez o inclinación en el potencial. Este enfoque permite caracterizar las interacciones en fluidos según el tamaño y energía molecular respecto a un potencial de referencia esférico, evaluando la diferencia entre el potencial molecular real y el teórico.

Validada con modelos como esferocilindros y elipsoides, la teoría ANC ha demostrado precisión en reproducir coeficientes viriales y analizar el impacto de la geometría molecular, especialmente en la elongación molecular, sobre los parámetros y potenciales efectivos.

La teoría ANC amplía el principio de estados correspondientes, introduciendo el parámetro de suavidad ( $s$ ) para describir el perfil del potencial, utilizando un potencial esférico efectivo que se detalla con parámetros como el mínimo en  $r_m$  y la profundidad  $\varepsilon$ . La formulación de la teoría ANC proporciona una comprensión detallada de cómo las variaciones en la suavidad y la forma molecular influyen las interacciones y propiedades de los fluidos en estudio. La expresión analítica del potencial usualmente se reporta a partir del potencial de Kihara [147] como referencia de potencial esférico

$$U_K(z) = \varepsilon \left[ \left( \frac{1-a}{z-a} \right)^{12} - 2 \left( \frac{1-a}{z-a} \right)^6 \right], \quad (7.36)$$

donde  $z = \mathbf{r}_{ij}/r_m$  y  $a = cte.$  la cuál es el diámetro del núcleo duro de referencia en unidades

de  $r_m$ . En la literatura se toma  $a = 0.09574$  para que la expresión en (7.37) sea cercano a la mejor representación del potencial de pares para el Argón descrito por Aziz y Slaman [148]. Una vez propuesto una versión sencilla de un potencial por pares, la teoría ANC introduce un potencial efectivo incorporando la constante de suavidad ( $s$ )

$$U_{ANC}(\zeta) = \varepsilon \left[ \left( \frac{1-a}{\zeta-a} \right)^{12} - 2 \left( \frac{1-a}{\zeta-a} \right)^6 \right], \quad (7.37)$$

donde

$$\zeta = \left[ \frac{z^3 - 1 + s}{s} \right]^{1/3}, \quad (7.38)$$

donde la suavidad, ( $s$ ), juega un papel importante en la modulación de las características del potencial ANC, como se evidencia en las gráficas de la figura (7.6). Un valor menor de ( $s$ ) resulta en un pozo potencial más estrecho, indicando una fuerza atractiva más fuerte en distancias cortas y una región de atracción efectiva reducida. Además, la barrera de repulsión se eleva, intensificando la repulsión a corta distancia y afectando las interacciones moleculares al acercarse, esto se hace notar dibujando una línea en  $r = 1$ , luego se observa el efecto de la suavidad, ya que si ( $s$ ) es cercano a 0 el potencial es “duro”, si la suavidad se acerca a 1 entonces el potencial es “blando”.

El parámetro de suavidad ANC, simbolizado por ( $s$ ), es determinante en la modulación de las interacciones moleculares, afectando de manera significativa las propiedades estructurales y energéticas de los sistemas analizados. Con el incremento de ( $s$ ), se evidencia una evolución en las características del sistema, transitando desde estados más rígidos y definidos hacia comportamientos más elásticos y variables. Tal diversidad en los valores de ( $s$ ) facilita un análisis exhaustivo de los diferentes estados de la materia, ofreciendo una visión profunda sobre cómo la suavidad afecta la estructuración de fases y las transiciones fase entre ellas.

Por otro lado, un valor mayor de ( $s$ ) suaviza la transición entre las regiones repulsiva y atractiva del potencial, reflejando un comportamiento más “blando” en las interacciones moleculares. Esta suavidad modifica no solo la intensidad de las interacciones, sino también su alcance, especialmente en la transición y en las distancias largas.

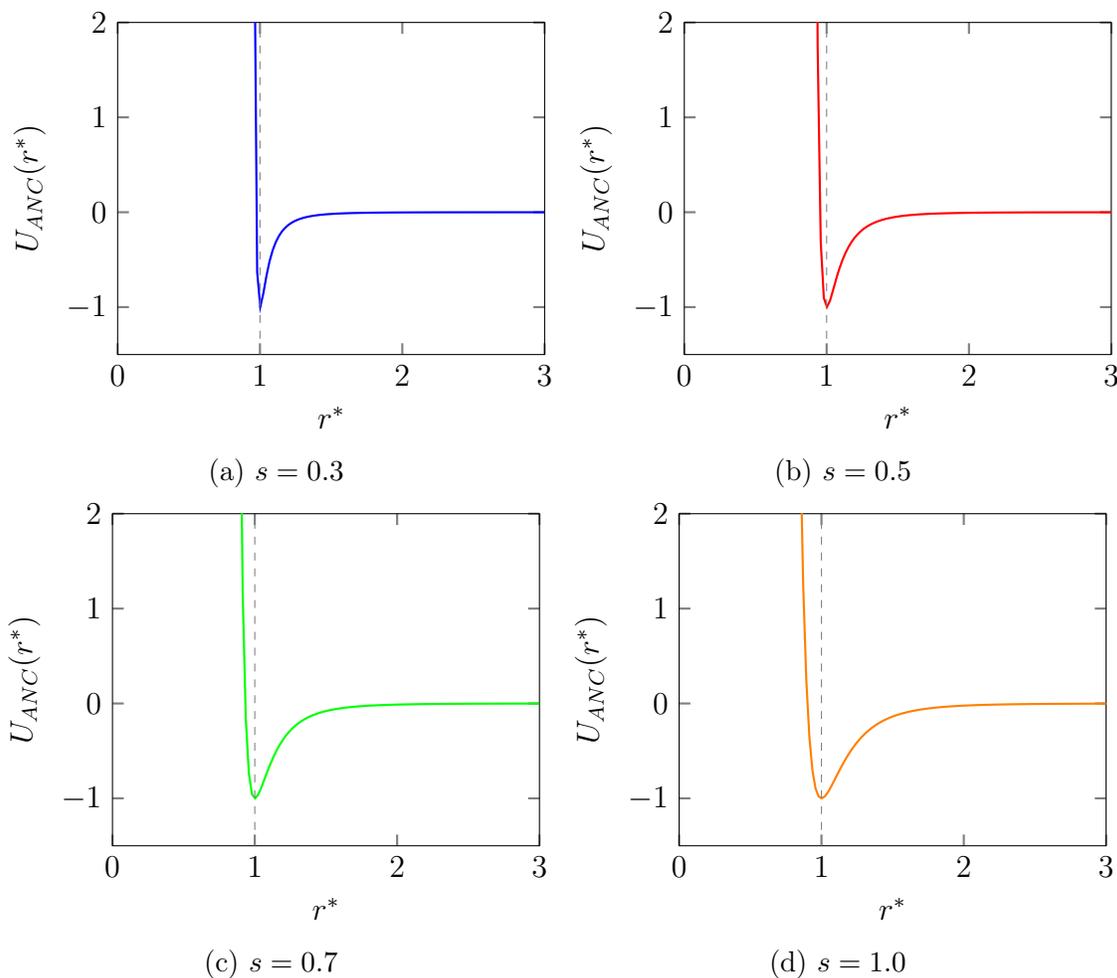


Figura 7.6: Gráficas del potencial ANC en función de la distancia reducida  $r^*$  para diferentes valores del parámetro de suavidad ( $s$ ). Cada gráfica ilustra cómo varía el potencial con  $r^*$ , destacando el efecto de la suavidad en la forma del potencial. Los valores de ( $s$ ) considerados son 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0.

La suavidad ( $s$ ) ajusta tanto la intensidad como el alcance de las interacciones representadas por el potencial ANC, con valores bajos de ( $s$ ) conduciendo a interacciones más intensas y focalizadas, mientras que los valores más altos promueven una transición más gradual y extienden el alcance de las interacciones moleculares.

# 8

## Resultados

En este trabajo, utilizamos un nuevo modelo de potencial anisótropo, que es una extensión al potencial empleado por Hess-Su [6]. También este potencial modula la parte repulsiva y atractiva por medio del parámetro de suavidad ( $s$ ); además, la parte atractiva del potencial se ve afectada por una función orientacional, es decir, esa función contiene los parámetros energéticos que favorecen todas las configuraciones características del sistema. Mientras el diseño original de Hess-Su [6] incorpora un potencial del tipo Lennard-Jones (LJ); nuestra propuesta de potencial toma en consideración las ventajas de la teoría Approximate Non Conformal (ANC), la cual se describe en más detalle en la sección (7.3), donde un caso especial es el potencial LJ. Este nuevo enfoque ANC-orientacional (ANCo) nos permite ampliar la anisotropía molecular en los sistemas líquido cristalinos. La función matemática isotrópica del potencial de interacción ANC se expresa de la siguiente manera

$$U_{ANC}(\mathbf{r}_{ij}, s, \delta_0)/\varepsilon_0 = \Xi^{-12} - 2\Xi^{-6}, \quad (8.1)$$

donde por comodidad hemos tomado al parámetro  $a = 0$  (nódulo de dureza) para hacerlo conformal con el potencial de LJ;  $\mathbf{r}_{ij}$  denota la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ , reflejando así la separación intermolecular. El parámetro ( $s$ ) controla la suavidad y/o dureza del potencial, mientras que  $\delta_0$  especifica la posición del mínimo del potencial y por último el término  $\varepsilon_0$  determina la intensidad de las fuerzas atractivas. Por otro lado,  $\Xi$  se refiere a una escala de longitud adimensional que se describe como

$$\Xi^3 = 1 + \frac{(\mathbf{r}_{ij}/\delta_0)^3 - 1}{s}, \quad (8.2)$$

El mínimo de la interacción se elige de tal forma que coincida con el mínimo del potencial de LJ fijando  $\delta_0 = 2^{1/6}\sigma_0$ , donde  $\sigma_0$  representa el diámetro de las partículas interactuantes. De esta forma,  $U_{ANC}(\mathbf{r}_{ij}, s, \delta_0) = 0$  cuando  $\mathbf{r}_{ij} = \delta_0[1 + (2^{-1/2} - 1)s]^{1/3}$  y  $U_{ANC}(\mathbf{r}_{ij}, s, \delta_0) = -\varepsilon_0$  cuando  $\mathbf{r}_{ij} = \delta_0$ . Cuando se elige  $s = 1$  y  $\delta_0 = 2^{1/6}\sigma_0$  obtenemos el potencial de LJ. De esta manera, la dimensión de las partículas interactuantes entra indirectamente a través de  $\delta_0$ , pero el cero del potencial de interacción ya no coincide con el del potencial de Lennard-Jones (LJ) cuando  $s \neq 1$ .

## 8.1. Potencial ANC-Orientacional

La forma de la ecuación (8.1) puede reescribirse para incluir contribuciones anisótropas a través de un término dependiente de la orientación y que modula las atracciones al estilo del modelo propuesto por Hess-Su [6], el cual fue descrito en la sección (7.2)

$$U_{ANC_0}(\mathbf{r}_{ij}, s, \delta_0)/\varepsilon_0 = \Xi^{-12} - 2\Xi^{-6}[1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)], \quad (8.3)$$

La ecuación (8.3) requiere el vector  $\mathbf{r}_{ij}$ , el vector unitario correspondiente  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ , y los vectores de orientación molecular (unitarios)  $\hat{\mathbf{e}}_i$  y  $\hat{\mathbf{e}}_j$  de las partículas  $i$ -ésima y  $j$ -ésima para tener en cuenta las contribuciones dependientes de la orientación. La función  $\Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$  se explica en la sección (7.2).

En la ecuación (7.23) se asume implícitamente la simetría uniaxial (cabeza-cola) de las moléculas líquido cristalinas, de tal manera que  $\hat{\mathbf{e}}_i = -\hat{\mathbf{e}}_i$ . Adicionalmente  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son factores de escala de energía adimensionales que consideran las contribuciones anisótropas. De modo que el producto  $\varepsilon_0\varepsilon_1$  determina la intensidad asociada a la orientación espacial relativa de un par de moléculas interactuantes, mientras que el producto  $\varepsilon_0\varepsilon_2$  modula la intensidad debido a la orientación espacial de cada par molecular respecto al eje intermolecular.

La estructura dada por la ecuación (8.3) se refiere a una interacción molecular a pares,

donde se incluyen dos componentes: un término repulsivo isótropo y otro término atractivo anisótropo. En este estudio, al igual que el propuesto por Hess-Su y otros estudios [6, 75, 149], se utiliza  $\varepsilon_1 > 0$ , que fue de terminado para partículas cuya forma es prolata, y se usa  $\varepsilon_2 = -2\varepsilon_1 = -0.08$ .

El parámetro  $\kappa$  que toma en consideración la razón de aspecto, definida en la sección (7) como

$$\kappa = \frac{\sigma_{cc}}{\sigma_{ll}} = \frac{\text{largo}}{\text{ancho}}, \quad (8.4)$$

para determinar este parámetro, consideramos la separación intermolecular donde el potencial de interacción desaparece para las configuraciones mesógenas cola-cola ( $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 1$ ) y lado-lado ( $\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0, \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = 1$ ), ver figura (7.2), es decir, el valor de  $\mathbf{r}_{ij}$  cuando  $U_{ANCo}(\mathbf{r}_{ij}, s, \delta_0) = 0$ . Esto permite determinar  $\kappa$  como función del parámetro de suavidad ( $s$ ) de los mesógenos. Para ello, se define una función general de la forma siguiente

$$\xi_0(s, \delta_0, \Psi_{xx}) = \delta_0 \left\{ \frac{s}{[2(1 + \Psi_{xx})]^{1/2}} - s + 1 \right\}^{1/3}, \quad (8.5)$$

se utiliza  $\Psi_{xx}$  para simplificar la notación y representar la ecuación (7.23) para una configuración de tipo “xx”. De esta forma, la ecuación (8.5) depende del parámetro de suavidad ( $s$ ) del potencial ANCo y del valor del término anisótropo  $[1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]$  evaluado para las orientaciones de interés entre partículas (es decir, las configuraciones cc (cola-cola) y ll (lado-lado)). Así, las escalas de longitud cuando el potencial de interacción se anula para configuraciones cc y ll se dan por

$$r_{0,cc} = \xi_0(s, \Psi_{cc}), \quad (8.6)$$

y

$$r_{0,ll} = \xi_0(s, \Psi_{ll}), \quad (8.7)$$

que, como se vio en la sección (7.2) para la configuración cc,  $\Psi_{cc} = 5\varepsilon_1 + 10\varepsilon_2$ , mientras

que, para la configuración  $ll$ ,  $\Psi_{ll} = 5\varepsilon_1 - 5\varepsilon_2$ . La razón de aspecto efectiva  $\kappa$ , derivada de la anisotropía energética en nuestra implementación del modelo ANC, se expresa

$$\kappa = \frac{r_{0,cc}}{r_{0,ll}} = \frac{\xi_0(s, \Psi_{cc})}{\xi_0(s, \Psi_{ll})}, \quad (8.8)$$

si  $\kappa > 1$ , el sistema se compone de mesógenos prolatos (calamíticos); por otro lado, si  $\kappa < 1$ , el sistema consta de mesógenos oblatos (discóticos), y para  $\kappa = 1$  se presenta un caso esférico. Cabe resaltar que  $\kappa$  es independiente de  $\delta_0$ , lo que permite la adopción de otras definiciones apropiadas para  $\kappa$  [69]. En nuestros estudios, el parámetro  $\delta_0 = 2^{1/6}$  se mantuvo constante, simplificando la determinación del diámetro central en diversas configuraciones. El modelo implementado introduce la anisotropía molecular primordialmente a través de la variabilidad energética, con la anisotropía de forma derivando directamente de las diferencias en las escalas energéticas del potencial de interacción. Esta peculiaridad se observa en la reducción aparente del tamaño del núcleo en las moléculas, un efecto que se clarifica al examinar las superficies equipotenciales mostradas en la figura (8.2). De este modo, la anisotropía molecular se inyecta eficazmente en el modelo mediante variaciones energéticas, con la anisotropía de forma siendo efectivamente representada por la ecuación (8.8), emanada de la diversidad en las escalas energéticas del potencial de interacción.

Se realizaron simulaciones de DM, ver sección (6), para seis sistemas distintos, ajustando el parámetro de suavidad ( $s$ ) con los siguientes valores:  $s = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ . Este intervalo incluye el límite definido en (7.34), enfocándose en valores de  $\kappa$  inferiores e iguales a 1.26. La figura (8.1) ilustra la influencia de la suavidad y la razón de aspecto sobre las propiedades energéticas y de distancia, demostrando las variaciones en la configuración del potencial para cada sistema.

La suavidad es fundamental para determinar las características energéticas de estos sistemas. Con el aumento del parámetro de suavidad, se observa una atenuación en la fuerza de repulsión a cortas distancias, lo que indica un *suavizamiento* de las interacciones intermoleculares de corto alcance. Este efecto reduce la intensidad de las repulsiones, permitiendo a las partículas acercarse más sin un aumento significativo en la energía.

De forma paralela, la profundidad del pozo potencial experimenta una disminución

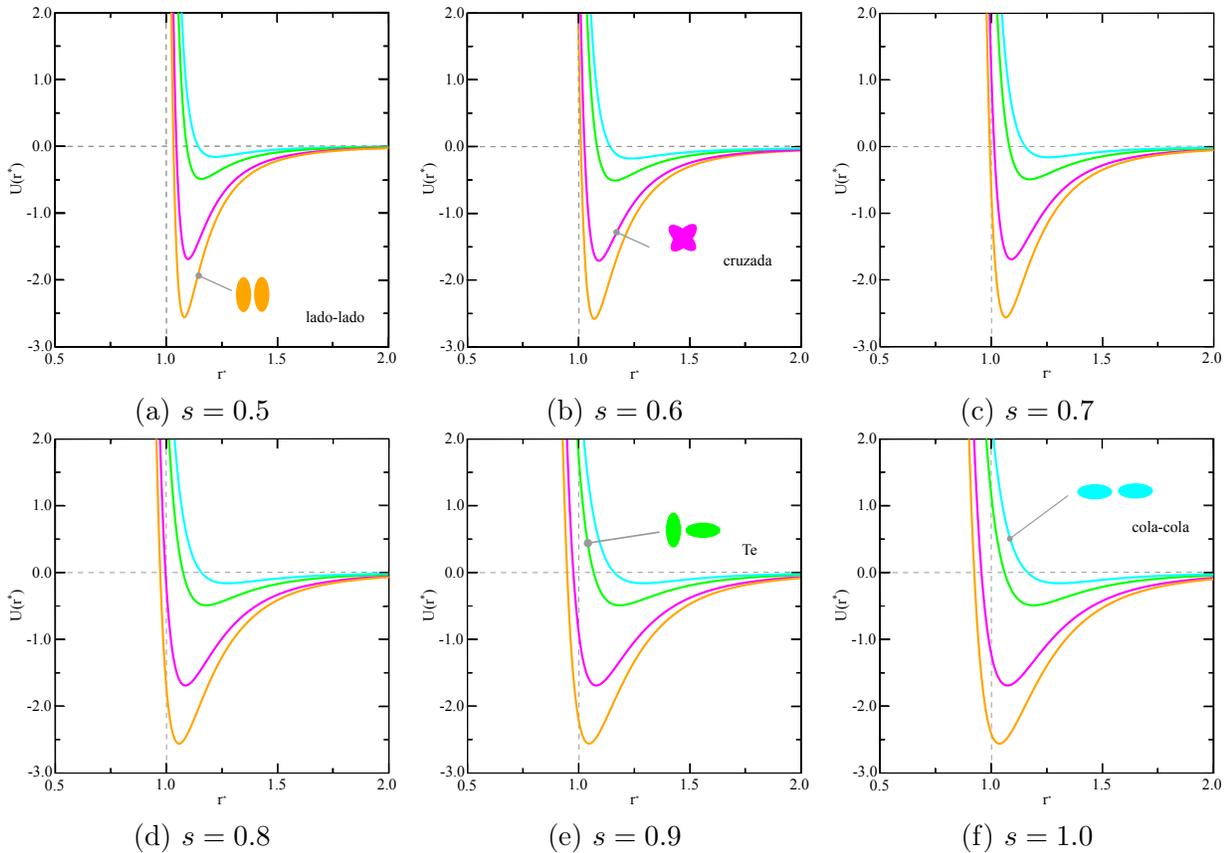


Figura 8.1: Gráfica de las configuraciones más representativas del potencial de ANCo como función de la distancia reducida  $r^*$ . En esta representación se ha incluido la contribución anisótropa en la parte atractiva del potencial.

conforme cambia la configuración de los mesógenos, sugiriendo que la configuración orientacional entre las partículas se modera. Esto puede llevar a cambios en la dinámica de los sistemas, posiblemente facilitando transiciones de estado orientacionales. La anchura del pozo de potencial también se ve influenciada, expandiéndose a medida que el tipo de configuración cambia, lo que implica que las partículas sienten la atracción conforme el diámetro efectivo crece.

Este fenómeno de variación en la suavidad induce transiciones de fase, donde un sistema podría evolucionar desde un estado más estructurado hacia uno menos ordenado en la posición de sus centros de masa, pero ordenado en un vector de orientación  $\hat{\mathbf{n}}$  reflejando una disminución general en la energía potencial que libera a las partículas para explorar un espacio configuracional más amplio.

La estabilidad de los sistemas también está estrechamente ligada a la suavidad. Un

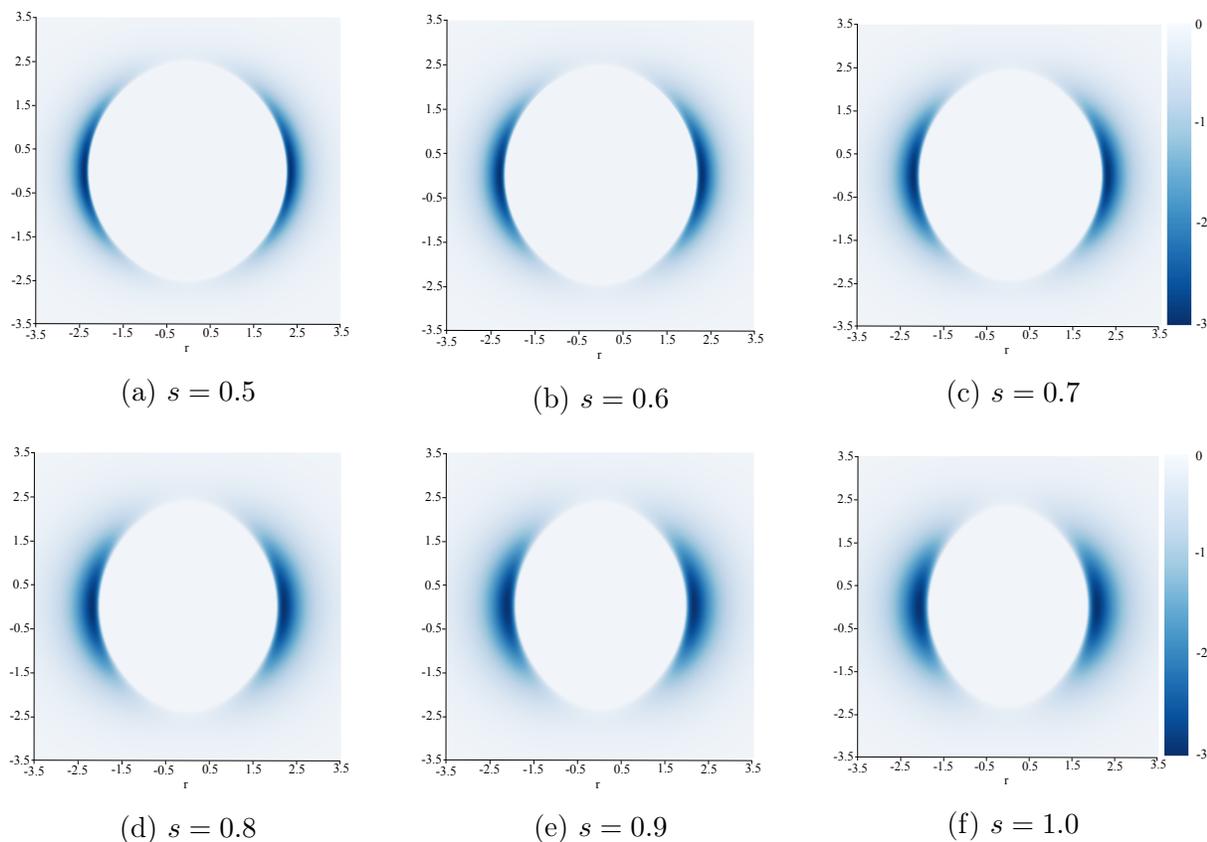


Figura 8.2: Superficies equipotenciales para diferentes valores de suavidad ( $s$ ).

nivel óptimo de suavidad asegura un equilibrio entre las fuerzas repulsivas y atractivas, manteniendo la estabilidad del sistema. Sin embargo, extremos en la suavidad, ya sea demasiado suave o duro, pueden conducir a comportamientos no deseados, donde el sistema puede ser demasiado disperso o excesivamente rígido, respectivamente.

## 8.2. Detalles de la simulación molecular

Para cada sistema simulado, utilizamos  $N = 4000$  moléculas, los parámetros utilizados en el potencial fueron: longitud  $\sigma_0 = 1$ , energía  $\epsilon_0 = 1$ , y masa  $m_0 = 1$ . Las simulaciones las realizamos utilizando un paso de integración de  $\Delta t = 0.001$  y se aplicó un radio de corte  $r_{\text{cut}} = 3$  para optimizar los cálculos. Para las fases ordenadas, realizamos simulaciones en el ensamble NPT y para construir los diagramas de fase ortobáricos, utilizamos simulaciones en el ensamble NVT. En ambas simulaciones se utilizó el termostato y barostato de Nosé-

Hoover con constantes de acoplamiento  $Q_T = 10$  para temperatura y  $Q_P = 5000$  para presión. Se usaron celdas de simulación cúbicas con dimensiones  $L_x = L_y = L_z$ , las cuales se ajustaron conforme a las configuraciones NPT equilibradas de cada sistema para obtener las fases ordenadas.

Para obtener la curva de coexistencia líquido-vapor, utilizamos simulaciones en el ensamble NVT, implementando un termostato Nosé-Hoover con una constante de acoplamiento  $Q_T = 10$ . Las simulaciones se realizaron en celdas rectangulares con dimensiones  $L_x = L_y = 15$  y  $L_z = 44.4$ , para tener una densidad uniforme de  $\rho = 0.4$ . La temperatura se ajustó gradualmente en pasos de  $\Delta T = 0.01$ , y se fijaron los parámetros del modelo en  $\delta_0 = 2^{1/6}$ ,  $\epsilon_1 = 0.04$ , y  $\epsilon_2 = -0.08$ . Para cada configuración, se alcanzó el equilibrio tras  $10 \times 10^6$  de pasos temporales, periodo tras el cual se procedió a la recopilación de datos de producción con la misma cantidad de pasos temporales.

Se investigaron los efectos del parámetro de suavidad ANCo ( $s$ ) en la formación y estabilidad de las fases líquido cristalinas, evaluando seis valores distintos. Los puntos de separación intermolecular donde las interacciones se neutralizan ( $r_{0,ee}$  y  $r_{0,ss}$ ), junto con la relación de aspecto ( $\kappa$ ), están detallados en la tabla (8.1).

Parámetro de suavidad, ( $s$ )	Distancia cola-cola, $r_{0,cc}$	Distancia lado-lado, $r_{0,ll}$	Razón de aspecto, $\kappa$
0.5	1.144	1.033	1.108
0.6	1.148	1.013	1.133
0.7	1.153	0.993	1.161
0.8	1.157	0.971	1.191
0.9	1.161	0.948	1.224
1.0	1.165	0.925	1.260

Tabla 8.1: Parámetros de escala de longitud en función de la suavidad ANCo, ( $s$ ).

Para cada valor de ( $s$ ), se construyeron isóbaras en el ensamble NPT a fin de delimitar las fronteras de las fases ordenadas. Las fronteras de las zonas de coexistencia líquido-vapor se efectuaron mediante simulaciones NVT, ajustando la temperatura en incrementos minúsculos. El conjunto de isóbaras para cada nivel de suavidad abarcó presiones  $P^* \in \{0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4\}$ , realizando un análisis más detallado para  $s = 0.5$ , que incluyó presiones adicionales  $P^* \in \{5, 7, 9, 11, 13, 15\}$ .

Unidades reducidas	
Distancia	$r^* = r/\sigma_0$
Energía	$U^* = U/\epsilon_0$
Temperatura	$T^* = kT/\epsilon_0$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma_0^3$
Presión	$p^* = p\sigma_0^3/\epsilon_0$
Tiempo	$t^* = t[\epsilon_0/m\sigma_0^2]^{1/2}$

Tabla 8.2: Unidades reducidas usadas en este trabajo de investigación.

En este trabajo, las cantidades adimensionales se normalizan usando la longitud molecular unitaria  $\sigma_0$ , la escala de energía  $\epsilon_0$ , y la masa molecular  $m_0$ . Para claridad, las magnitudes reducidas (adimensionales) se indican mediante símbolos con asteriscos, mientras que las dimensionales (reales) se distinguen por símbolos sin asteriscos, como se muestra en la tabla (8.2). Todas estas variables de estado adimensionales se normalizan utilizando el diámetro del núcleo duro,  $\sigma_0$ .

La curva de presión de vapor se calculó mediante los componentes del tensor de presión, de la siguiente manera

$$p^{*\mathbb{A}\mathbb{B}}V^* = \sum_{i=1}^N m_i v_i^{\mathbb{A}} v_i^{\mathbb{B}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (r_{ij})^{\mathbb{A}} (f_{ij})^{\mathbb{B}}, \quad (8.9)$$

donde  $V^*$  es el volumen del sistema,  $m_i$  y  $v_i$  son la masa y la velocidad de las partículas, respectivamente,  $r_{ij}$  y  $f_{ij}$  son las distancias relativas y las fuerzas, respectivamente, mientras que  $\mathbb{A}, \mathbb{B} = x, y, z$  son las componentes cartesianas.

La determinación de las densidades coexistentes de líquido y vapor, junto con el ancho de la interfaz para cada temperatura, se logra ajustando las densidades de coexistencia líquido-vapor a un perfil de tangente hiperbólica [150]. Este procedimiento de ajuste permite la caracterización de las densidades líquido-vapor a través de diferentes temperaturas, como sigue [150],

$$\rho^*(z) = \frac{1}{2}(\rho_l^* + \rho_v^*) - \frac{1}{2}(\rho_l^* - \rho_v^*) \tanh\left(\frac{2(z^* - z_o^*)}{\xi}\right), \quad (8.10)$$

donde  $\rho_l^*$  y  $\rho_v^*$  son las densidades de coexistencia del líquido y el vapor, respectivamente,

$z_o^*$  es la ubicación de la superficie divisoria de Gibbs, y  $\xi$  es el ancho de la interfaz. Para la estimación del punto crítico, utilizamos la regla de los diámetros rectilíneos [151]. Las temperaturas críticas ( $T_c^*$ ) y densidades críticas ( $\rho_c^*$ ) se obtuvieron ajustando los valores de las densidades ortobáricas en la expansión a segundo orden de Wegner [152]

$$\rho_l^*(t) - \rho_v^*(t) = B_0 t^{\tilde{\beta}} + B_1 t^{\tilde{\beta} + \Delta_1}, \quad (8.11)$$

$$\frac{\rho_l^*(t) + \rho_v^*(t)}{2} = \rho_c^* + C_1 t, \quad (8.12)$$

donde  $\rho_{v,l}^*$  denotan las densidades de vapor o líquido, respectivamente, y  $t = 1 - T^*/T_c^*$  mientras que  $B_0$ ,  $B_1$  y  $C_1$  son las amplitudes. Los exponentes críticos utilizados para el caso 3D fueron  $\tilde{\beta} = 0.325$  y  $\Delta_1 = 0.51$  [153]. Finalmente, la presión crítica,  $p_c$ , se obtiene ajustando los datos de simulación de DM de la presión de vapor por la ecuación,

$$\ln(p^*) = A + \frac{B}{T^*}, \quad (8.13)$$

donde  $A$  y  $B$  son parámetros de ajuste. La ecuación anterior es una forma simplificada de la ecuación de Clausius-Clapeyron, que es una relación fundamental en termodinámica y que describe cómo cambia la presión de vapor de una sustancia con la temperatura, especialmente cerca de una transición de fase, como entre líquido y vapor o entre sólido y vapor. Con ella se puede entender y predecir cómo la presión de vapor de un sistema cambia con la temperatura en una transición de fase. La forma diferencial de la ecuación de Clausius-Clapeyron se expresa como sigue

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}, \quad (8.14)$$

donde  $L$  es el calor latente de la transición de fase,  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin y  $\Delta v$  es el cambio en el volumen específico entre las dos fases [154–157].

La presión crítica,  $p_c^*$ , se obtiene a la temperatura crítica correspondiente  $T_c^*$ . La densidad crítica, temperatura y presión se determinan utilizando las ecuaciones (8.11) y (8.13).

En la figura (8.3) únicamente se muestran tres temperaturas representativas, seleccio-

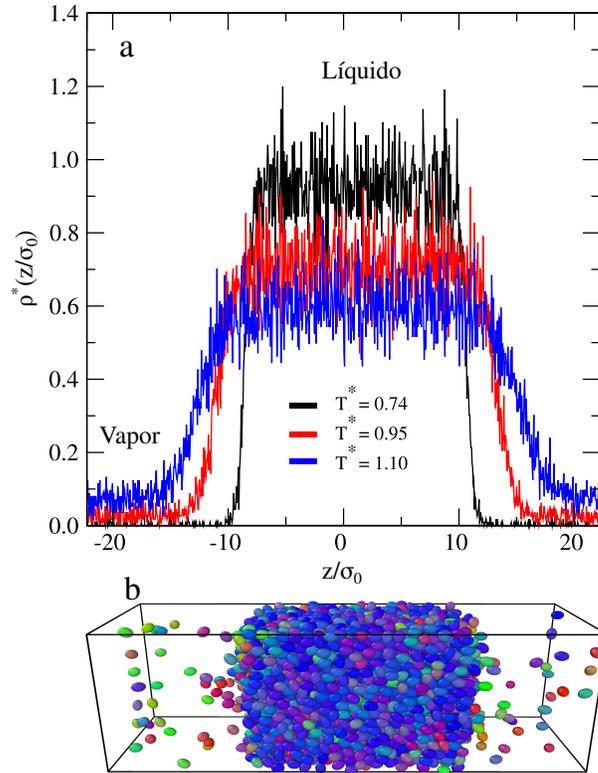


Figura 8.3: Panel a): perfiles de densidad para el sistema con  $s = 1.0$ , en negro ( $T^* = 0.74$ ), rojo ( $T^* = 0.95$ ), azul ( $T^* = 1.10$ ). Panel b) configuración instantánea final del sistema  $s = 1.0$  a temperatura de  $T^* = 0.95$ .

nadas como ejemplos ( $T^* = 1.00, 1.10, \text{ y } 1.15$ ) para las cuales los perfiles de densidad son claros y estables, es decir, puntos donde hay coexistencia líquido-vapor para el sistema con un valor de suavidad de  $s = 1.0$ . En la figura (8.3)a, es evidente que con el aumento de la temperatura, la densidad de la fase líquida disminuye. Simultáneamente, la densidad del vapor muestra un aumento en los perfiles de densidad. Además, se distinguen claramente regiones bien definidas de líquido y vapor. El ancho de la fase líquida es lo suficientemente grande para medir una densidad estable del líquido. En la figura (8.3)b se ve una configuración instantánea en equilibrio del fluido a  $T^* = 1.10$  y  $s = 1.0$ . Esta figura muestra una visión de la coexistencia nemática y vapor en equilibrio, observamos que las moléculas tienen en promedio la misma orientación (color) indicando una fase ordenada (nemática) pero no se observan capas de moléculas, lo cual indicaría una fase esméctica o cristalina.

Como ya se ha mencionado, se usó un ensamble canónico simple (NVT) para la evolu-

ción de las dos densidades en la coexistencia de fases. La simplicidad de esta técnica facilita una evaluación rápida y confiable de las propiedades estáticas, destacando su eficacia.

En la figura (8.4a), se presenta una comparación de la curva de coexistencia líquido-vapor para los sistemas con suavidades  $s = 0.5, 0.6, 0.7$ . Se observa que el ancho de la curva aumenta proporcionalmente con la suavidad del sistema, un fenómeno que también afecta el punto crítico, el cual se desplaza hacia valores más altos a medida que la suavidad incrementa. Este comportamiento puede ser examinado en detalle en la referencia 8.1, donde se muestra que una menor suavidad ( $s = 0.5, 0.6, 0.7$ ) resulta en una mayor dureza del potencial, lo que a su vez influye en las interacciones de corto alcance entre las moléculas.

Así, en sistemas con una suavidad de  $s = 0.5$ , las interacciones moleculares son más rígidas, resultando en una mayor repulsión y menor atracción a cortas distancias y, por ende, como resultados se obtiene una temperatura más baja del punto crítico y una menor amplitud de la curva de coexistencia que se ve reflejado en un aumento del diámetro molecular. A medida que la suavidad aumenta a  $s = 0.6$  y  $s = 0.7$ , el potencial se torna menos duro, permitiendo que las moléculas se acerquen más entre sí antes de experimentar repulsión significativa y también aumenta la atracción del potencial, lo cual introduce una mayor cohesión entre las moléculas, lo que conduce a un aumento en la temperatura y la presión críticas, así como en el ancho de la curva de coexistencia, ya que el diámetro molecular efectivo decrece.

Estos resultados toman importancia en las aplicaciones industriales donde el control preciso de las condiciones de coexistencia es necesario, como en la destilación fraccionada, la criogenia o los procesos de separación de ciertas mezclas, donde una comprensión detallada de cómo las interacciones moleculares mediadas por el potencial afectan la coexistencia de fases y que puede optimizar la eficiencia y el costo de ciertos procesos.

La gráfica que relaciona presión de vapor y el inverso de la temperatura, mostrada en la figura (8.4b) permite analizar la estabilidad de las diferentes fases de una sustancia bajo distintas condiciones de temperatura, destacando cómo a temperaturas más bajas la fase líquida puede ser más estable, evidenciada por una presión de vapor más baja, mientras que a temperaturas más altas, la fase isotrópica se vuelve predominante. Además, esta curva facilita la comprensión de cómo las interacciones moleculares influyen en las

propiedades termodinámicas de los sistemas, donde cambios en la pendiente pueden reflejar variaciones en la energía interna. Asimismo, permite estimar la presión crítica, a partir de la temperatura crítica y la densidad crítica obtenidas por la regla de los diámetros rectilíneos y los datos de simulación, puntos en los cuales las propiedades de las fases líquida y vapor se hacen indistinguibles.

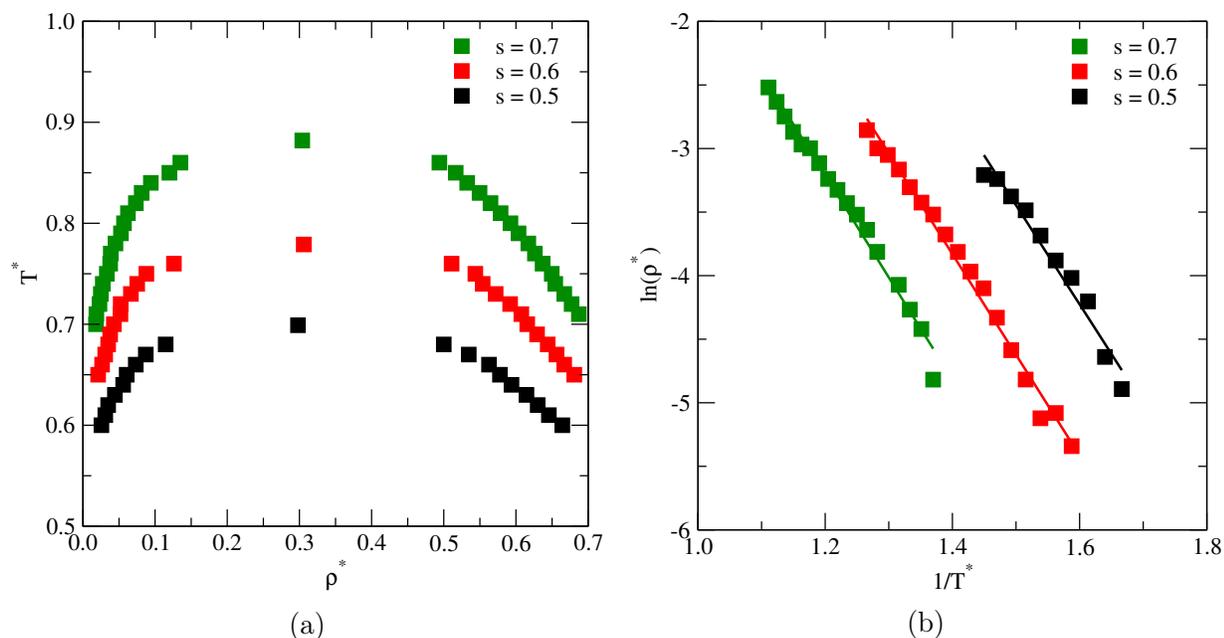


Figura 8.4: Panel a: Predicción de la gráfica densidad-temperatura de la curva de coexistencia líquido-vapor. Los símbolos sólidos son los resultados de simulaciones de DM. Panel b: Lo mismo que en el panel a pero para la presión de vapor.

El análisis se extiende para suavidades con valores de  $s = 0.8, 0.9, 1.0$ . Como se ilustra en la figura (8.5a), el ancho de la gota de líquido sigue incrementándose de manera proporcional a la suavidad del sistema. Correspondientemente, el punto crítico también muestra un aumento en temperatura, siendo el sistema con  $s = 1.0$  el que alcanza el punto crítico más elevado. Esta tendencia indica que una mayor suavidad facilita una mayor libertad molecular, lo que resulta en una mayor capacidad del líquido para expandirse antes de alcanzar la transición de fase.

El comportamiento de la presión de vapor se detalla en la figura (8.5b), donde se evidencia la estabilidad de la coexistencia líquido-vapor. Existe una relación lineal entre el inverso de la temperatura y el logaritmo de la presión, indicando un comportamiento

consistente con la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Finalmente, en la tabla (8.3) se resumen las propiedades críticas de cada sistema, mismas que son fundamentales para entender cómo variaciones sutiles en la configuración molecular pueden influir significativamente en las propiedades macroscópicas del sistema.

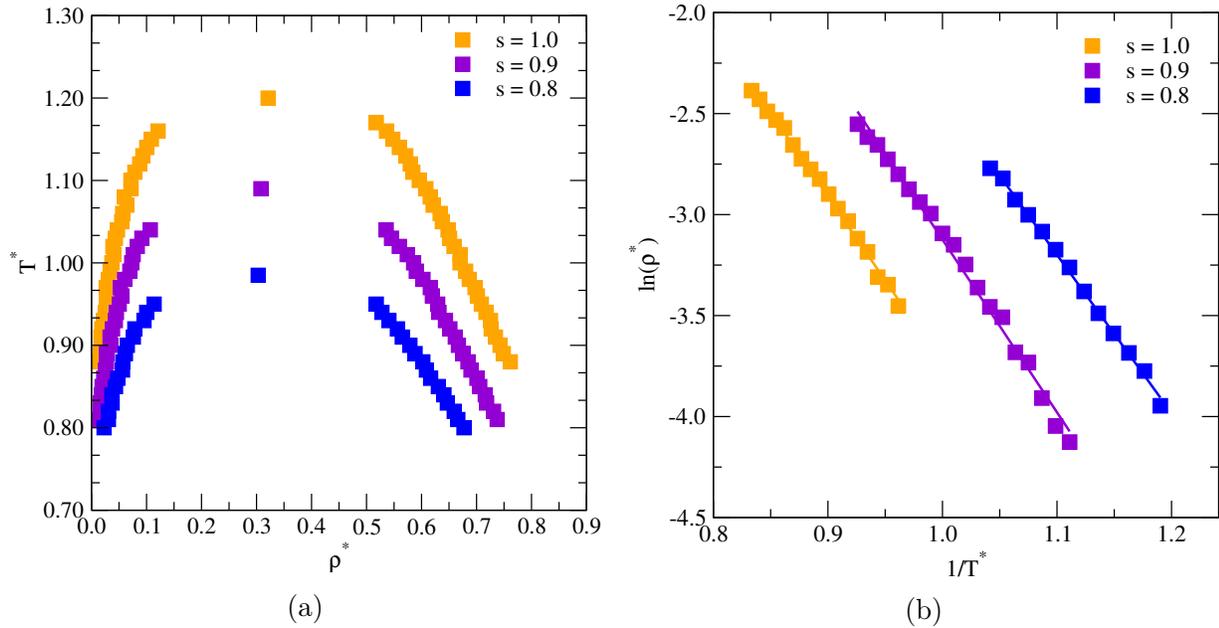


Figura 8.5: Panel (a): comparación de curvas de coexistencia para distintas suavidades. Panel (b): presiones de vapor correspondientes a las curvas del panel (a).

Parámetro de suavidad, ( $s$ )	Densidad crítica, $\rho_c^*$	Temperatura crítica, $T_c^*$	Presión crítica $P_c^*$
0.5	0.298	0.699	0.0548
0.6	0.306	0.779	0.0545
0.7	0.304	0.882	0.0686
0.8	0.303	0.985	0.0792
0.9	0.308	1.09	0.0891
1.0	0.321	1.20	0.0947

Tabla 8.3: Propiedades críticas en función de la suavidad en el sistema.

En la figura (8.6), se ilustra cómo las propiedades críticas varían como función de la suavidad ( $s$ ) de cada sistema simulado, mostrando una tendencia clara hacia el aumento de la temperatura y presión a medida que aumenta la suavidad del sistema, mientras que densidad crítica muestra una ligera disminución a suavidades intermedias. Esto indica que

los sistemas más duros (valor de  $s$  pequeños) presentan propiedades críticas menores en comparación con los sistemas más suaves (valor de  $s$  altos). Por ejemplo, en un sistema con una suavidad  $s = 0.5$ , las fuerzas repulsivas son más *intensas*, pero también la parte atractiva disminuye en comparación con una suavidad mayor, esta combinación resulta en una menor cohesión del sistema, lo cual se ve reflejada en valores numéricos más bajos de la temperatura y la presión crítica. En contraste, un sistema más suave, es decir, con un valor de  $s = 1.0$ , donde las interacciones son menos repulsivas, tiende a presentar valores más altos de aquellas propiedades críticas, lo que quiere decir que ciertas fases siguen permaneciendo estables a temperaturas aún mayores. Este comportamiento es muy importante para aplicaciones donde la estabilidad térmica y la resistencia a deformaciones sean factores determinantes, como en ciencia de materiales o en la formulación de medicamentos [158–161].

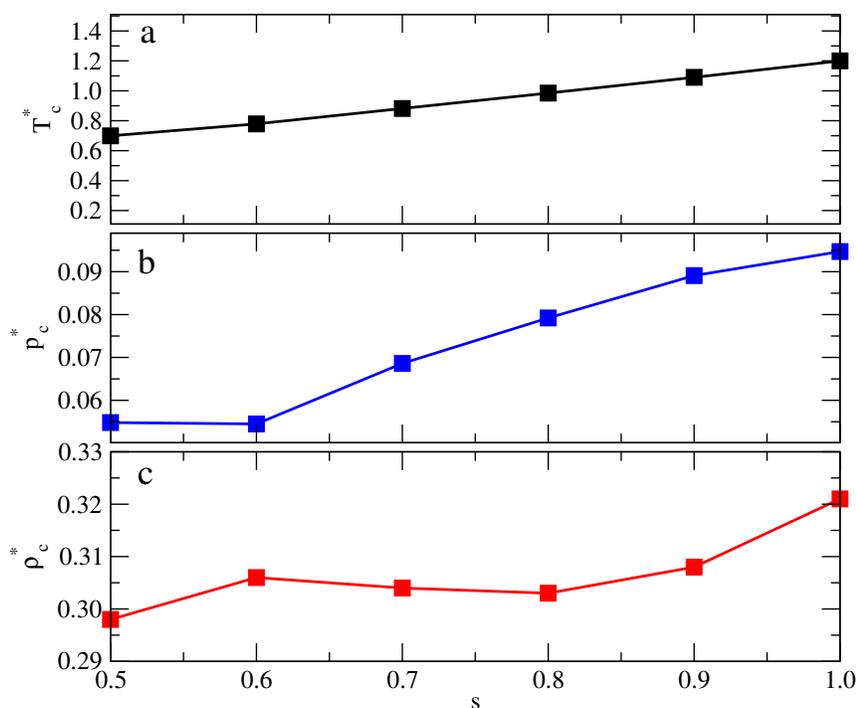


Figura 8.6: Propiedades críticas del potencial ANCo como función del parámetro de suavidad. Panel (a): temperatura crítica; panel (b): presión crítica; y panel (c): densidad crítica. Datos obtenidos con DM.

A continuación se presentan los diagramas de fases obtenidos con el nuevo potencial ANCo para cada sistema estudiado.

### Sistema $s = 0.5$

Un aspecto destacable es que el sistema en estudio no presenta la fase nemática, lo cual es notable dado que se trata del sistema con la menor suavidad. Esto implica una mayor dureza en el núcleo de las moléculas, lo cual significa que la influencia de la razón de aspecto ( $\kappa$ ) es dominante para la aparición de las fases líquido cristalinas.

Este fenómeno puede entenderse mejor considerando que un incremento en la dureza del núcleo molecular limita la flexibilidad y la capacidad de las moléculas para mantenerse alineadas, de manera que favorezca la formación de la fase nemática. En sistemas con partículas más suaves, observamos una transición a la fase nemática debido a que la menor dureza (mayor razón de aspecto) facilita una mayor libertad en su orientación y alineación, promoviendo así interacciones anisótropas efectivas.

La razón de aspecto para este sistema es  $\kappa = 1.108$ , lo cual indica que es muy cercana a uno, esto nos dice que los mesógenos en este sistema son poco alargados, siendo cuasi-esféricos. Esta característica es fundamental para comprender el diagrama de fases del sistema, figura (8.7a), que muestra una similitud notable con los reportados en la literatura para sistemas que utilizan potenciales esféricos en simulaciones [162, 163]. Este comportamiento es típico de sistemas donde la forma cuasi-esférica de las partículas minimiza las interacciones anisótropas, favoreciendo comportamientos más isotrópicos que se comporten como sistemas que interactúan con potenciales esféricos.

En sistemas con partículas más alargadas o anisótropas, es probable que observemos una variedad más amplia de comportamientos y transiciones de fase debido a la mayor influencia de las interacciones direccionales entre las partículas.

El parámetro de orden nemático (ver sección 6.9) se evaluó bajo varias condiciones de presión para determinar la configuración del diagrama de fases. Como se muestra en la figura (8.7b), el parámetro de orden nemático varía en función de la temperatura para las presiones estudiadas. Cada presión se representa con un color distinto en la figura,  $P \in \{0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4\}$  respectivamente, lo cual facilita la visualización de las transiciones de fase. Un parámetro de orden nemático cercano a uno indica un sistema altamente ordenado, mientras que un valor cercano a cero implica un sistema desordenado. Los

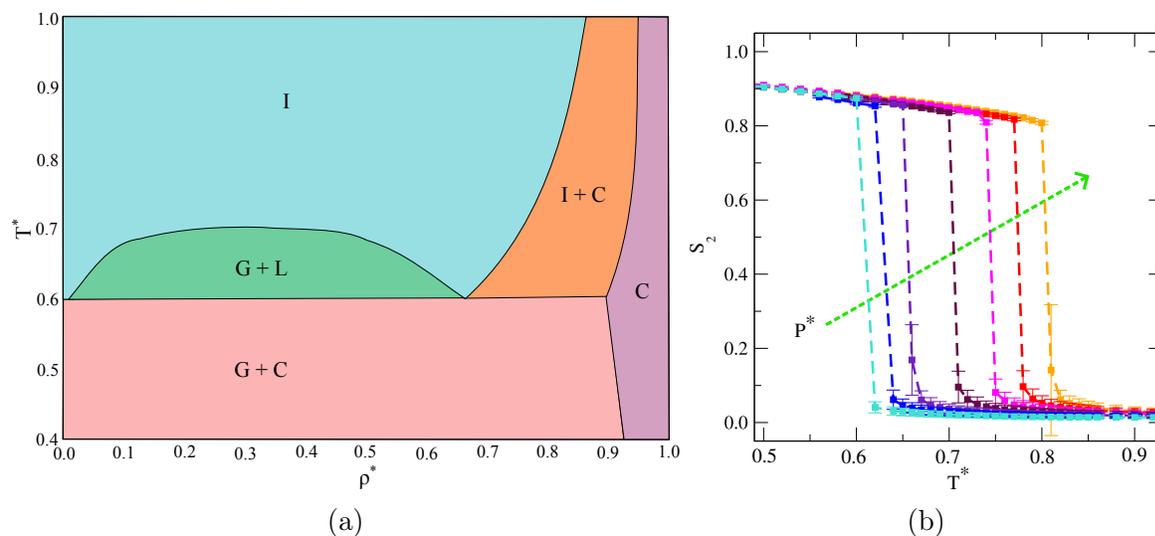


Figura 8.7: Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.5$ ,  $\kappa = 1.108$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

valores intermedios son indicativos de la presencia de una fase nemática.

Sin embargo, los resultados obtenidos no muestran valores intermedios, indicando la ausencia de la fase nemática en los intervalos de presión examinados. La observación predominante es la transición de un fluido isótropo a un estado cristalino sin pasar por una fase nemática. Este hecho implica que las características moleculares podrían ser necesarios para inducir la fase nemática.

La aparición de la fase nemática está intrínsecamente ligada a la anisotropía molecular. Estos resultados revelan que la manipulación de la suavidad y la dureza en sistemas de cristales líquidos podría ser un enfoque clave para controlar la emergencia de diversas fases. Ajustar la razón de aspecto  $\kappa$  en la síntesis de mesógenos podría ser una estrategia clave para diseñar materiales con propiedades de fase específicas, abriendo camino para aplicaciones avanzadas en tecnologías de visualización y sensores.

### Sistema $s = 0.6$

En este análisis, observamos un incremento en la suavidad y, correspondientemente, en la razón de aspecto, con un valor de  $\kappa = 1.133$ . Aunque este aumento, es muy cercano a la razón de aspecto del caso anterior, es decir, cuando  $s = 0.5$ , resulta ser ya suficiente

para inducir la formación de la fase nemática, la cual se destaca en un intenso azul en el diagrama de la figura (8.8a). En este diagrama, la región de coexistencia nemática-isótropa se ilustra en color rosa a la izquierda, mientras que la transición de la fase nemática a la cristalina se muestra a la derecha en color verde claro.

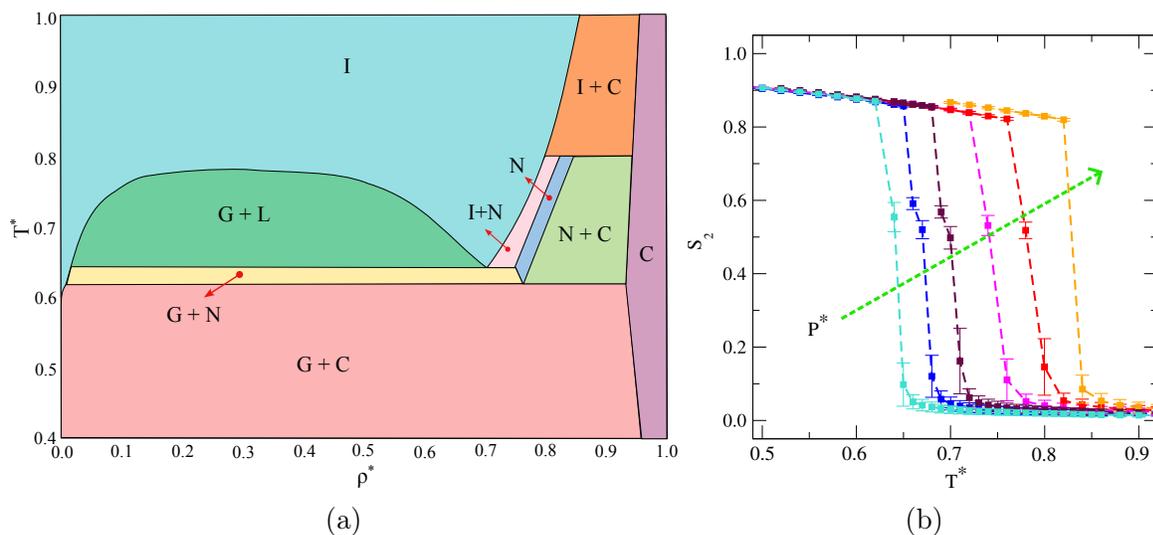


Figura 8.8: Panel (a): diagrama de fases del sistemas  $s = 0.6$ ,  $\kappa = 1.133$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

Para densidades superiores a  $\rho^* > 0.75$  y temperaturas por encima de  $T^* > 0.8$ , se identifica claramente la región de transición de la fase isótropa a la cristalina. Adicionalmente, entre la curva de coexistencia líquido-vapor, representada en verde, y la coexistencia cristal-gas, se evidencia una región de coexistencia nemático-gas.

Los resultados obtenidos en este estudio no solo subrayan la sensibilidad de las fases a pequeñas variaciones en parámetros moleculares, sino que también destacan la complejidad de la coexistencia de fases y transiciones en sistemas de materia condensada.

En la figura (8.8b), se observa la presencia de puntos entre cero y uno en el intervalo de presiones bajas, mientras que estos puntos no aparecen a presiones más altas. Esto demarca claramente la región nemática dentro del diagrama de fases. Aunque esta región es relativamente pequeña en comparación con las otras áreas del diagrama, se vuelve significativamente más prominente a medida que la suavidad incrementa un 20%.

**Sistema  $s = 0.7$** 

Este sistema tiene una razón de aspecto de  $\kappa = 1.161$ . Se observa una expansión notable de la región nemática y de la zona de coexistencia nemático-gas. La transición de la fase isotrópica a la cristalina se desplaza hacia temperaturas superiores a 1.0 y densidades mayores de 0.85, enfatizando la importancia creciente de la región de transición de la fase nemática a la cristalina. Este orden en las transiciones de fase —isótropo, nemático, a cristal— es claramente evidente en la figura (8.9a).

La relación entre la suavidad del sistema, la razón de aspecto  $\kappa$  y la aparición y extensión de la fase nemática es clave para entender la dinámica de las transiciones de fase observadas. La suavidad afecta directamente las interacciones intermoleculares, permitiendo que las moléculas se alineen más fácilmente a lo largo de direcciones preferenciales cuando  $\kappa$  supera un umbral crítico ( $s > 0.6$ ). Este alineamiento favorece la formación de la fase nemática, en la cual las moléculas se ordenan con una orientación preferencial, pero sin un orden posicional de largo alcance, típico de las fases cristalinas.

A medida que  $\kappa$  aumenta, indicando moléculas más elongadas, las fuerzas anisótropas se vuelven más pronunciadas, lo que facilita la estabilización de la fase nemática incluso a temperaturas más altas y densidades más bajas. Esta mayor estabilidad de la fase nemática a su vez influye en la posición de la transición isotropo-cristal. La existencia de una fase nemática estable puede actuar como intermediaria en la transformación de la fase isotrópica a la cristalina, retrasando esta transición hasta que se alcanzan condiciones termodinámicas características de este sistema.

Además, la expansión de la región de coexistencia gas-nemático implica una mayor tolerancia del sistema a las fluctuaciones en la densidad y la temperatura antes de que se rompa el orden nemático.

**Sistema  $s = 0.8$** 

A medida que se incrementa la suavidad, y en consecuencia la razón de aspecto  $\kappa = 1.191$ , se observan cambios significativos en el diagrama de fases del sistema. En el intervalo de presiones y temperaturas estudiadas, la transición directa de isotropo a cristal

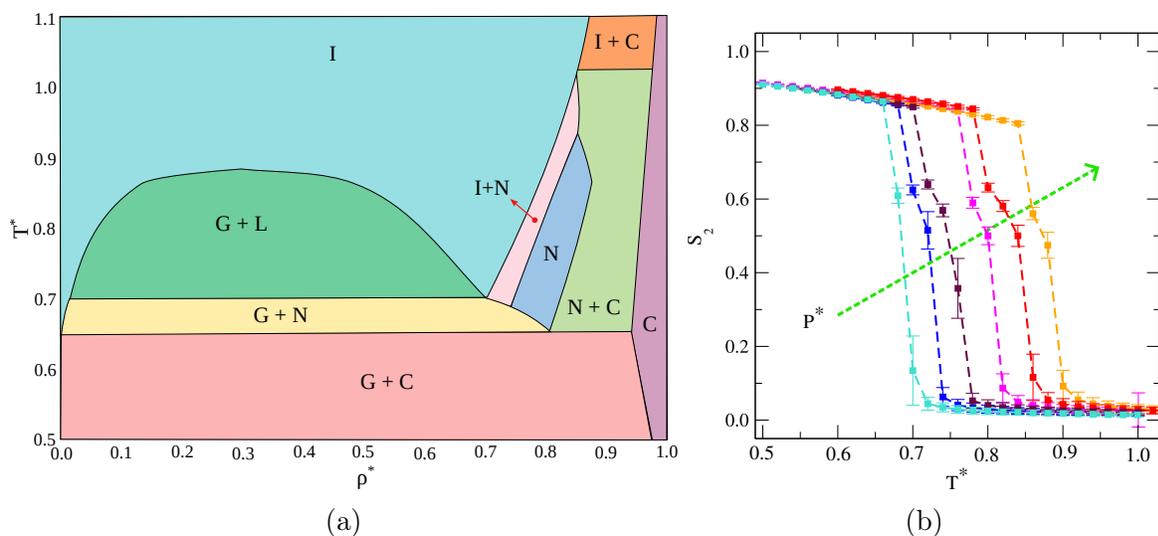


Figura 8.9: Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.7$ ,  $\kappa = 1.161$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

desaparece, siendo reemplazada por una secuencia más compleja de transiciones de isotropo a nemático y posteriormente a cristal. Este fenómeno se evidencia claramente en la figura (8.10a), donde la fase nemática no solo se manifiesta, sino que también se extiende hacia regiones de temperaturas y densidades más altas.

La transición de isotropo a nemático y finalmente a cristal, facilitada por un aumento en la suavidad, es un indicador de control sobre el comportamiento del sistema mediante ajustes en la razón de aspecto molecular. Esto subraya la importancia de estudiar cómo variables moleculares como la suavidad y la razón de aspecto influyen las transiciones de fase. Además, proporcionan datos valiosos para el desarrollo de modelos teóricos que puedan predecir el comportamiento de sistemas complejos bajo condiciones variables.

### Sistema $s = 0.9$

Con una suavidad caracterizada por  $\kappa = 1.224$ , se observa, en la figura (8.11a) una distinción más clara de la fase nemática, junto con transiciones definidas entre las fases isotropa, nemática y cristalina. El parámetro de orden nemático, ilustrado en la figura (8.11), resalta estas transiciones de fase, demostrando una marcada diferencia en la orientación y alineación molecular que caracteriza cada fase. A medida que aumenta la

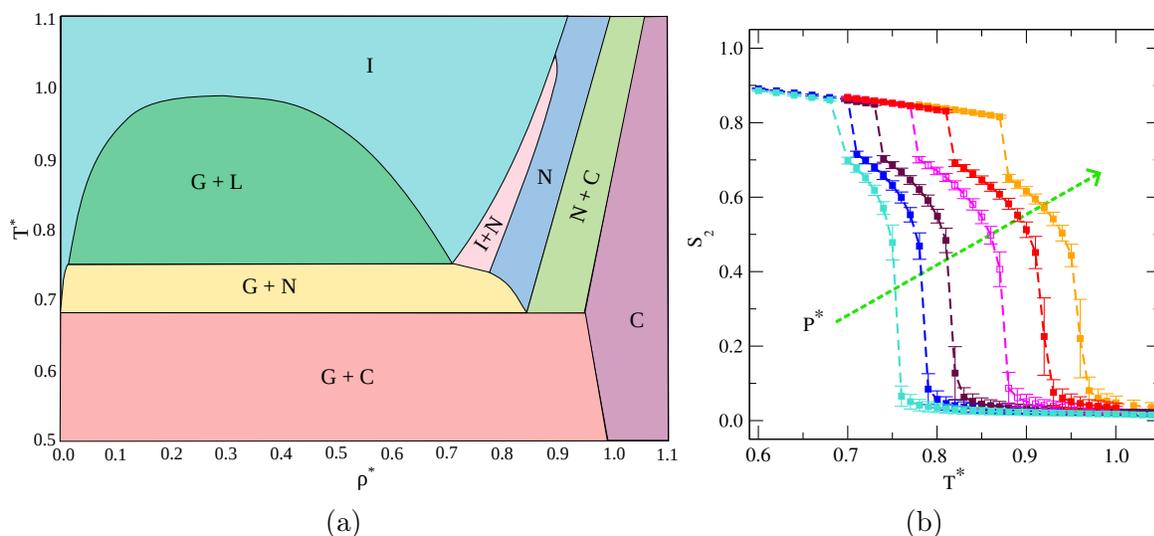


Figura 8.10: Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.8$ ,  $\kappa = 1.191$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

suavidad, la fase nemática se hace más prominente y extensa.

Comparando con suavidades más bajas, donde las transiciones de fase pueden ser menos pronunciadas y la fase nemática menos estable, la suavidad aumentada a  $\kappa = 1.224$  muestra un comportamiento transicional más claro y robusto.

Con este análisis el ajuste de la suavidad puede ser utilizado estratégicamente para manipular y controlar las propiedades de sistemas líquido-cristalinos, especialmente en aplicaciones donde la anisotropía y las transiciones de fase son críticas. Por ejemplo, en la fabricación de cristales líquidos para pantallas, hay estudios que buscan manipular las transiciones de fase, las propiedades anisótropas y autoensamblado de los cristales líquidos para optimizar dispositivos de visualización avanzados [164].

Desde un punto de vista teórico, estos resultados enriquecen nuestra comprensión de la física de la materia condensada y proporcionan datos valiosos para el desarrollo de modelos que puedan predecir y simular el comportamiento de sistemas anisótropos bajo diversas condiciones.

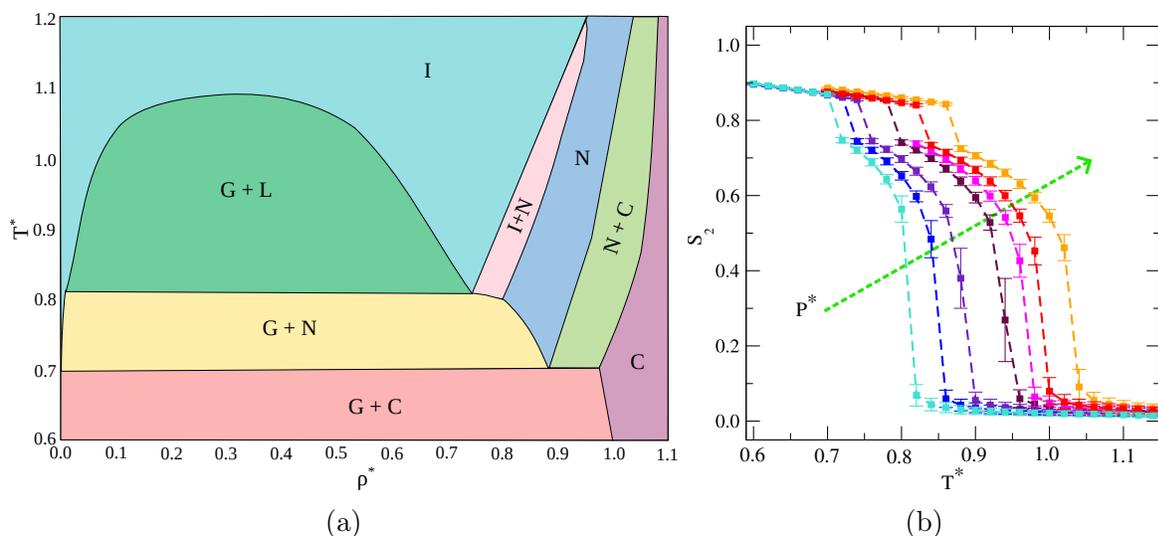


Figura 8.11: Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 0.9$ ,  $\kappa = 1.224$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

### Sistema $s = 1.0$

El análisis del caso con  $s = 1.0$  y  $\kappa = 1.260$  revela una notable estabilidad de la fase nemática en condiciones de temperaturas y densidades elevadas. Al examinar la figura (8.12a), se observa que la curva de coexistencia demuestra que el sistema es relativamente insensible a las fluctuaciones tanto de temperatura como de densidad. Esto resulta en una región claramente definida donde coexisten las fases cristal-gas (rosa), nemático-gas (amarillo) y líquido-gas (verde). Además, la temperatura crítica en este caso es alrededor de 70% mayor, un valor significativamente más alto en comparación con una suavidad de  $s = 0.5$ .

En contraste, para una suavidad menor ( $s = 0.5$ ), el diagrama de fases tiende a mostrar una mayor sensibilidad a cambios en las condiciones externas, resultando en transiciones más abruptas entre las fases. Las regiones de coexistencia entre las distintas fases son menos extensas y el punto crítico se presenta a temperaturas y densidades más bajas. Esto indica que una suavidad más alta permite una mayor flexibilidad y adaptabilidad molecular, facilitando la estabilidad de fases más complejas como la nemática bajo un intervalo más amplio de condiciones.

Estos datos conllevan a que manipular la suavidad en sistemas de mesógenos puede ser una estrategia eficaz para controlar la estabilidad y la aparición de diversas fases. Al

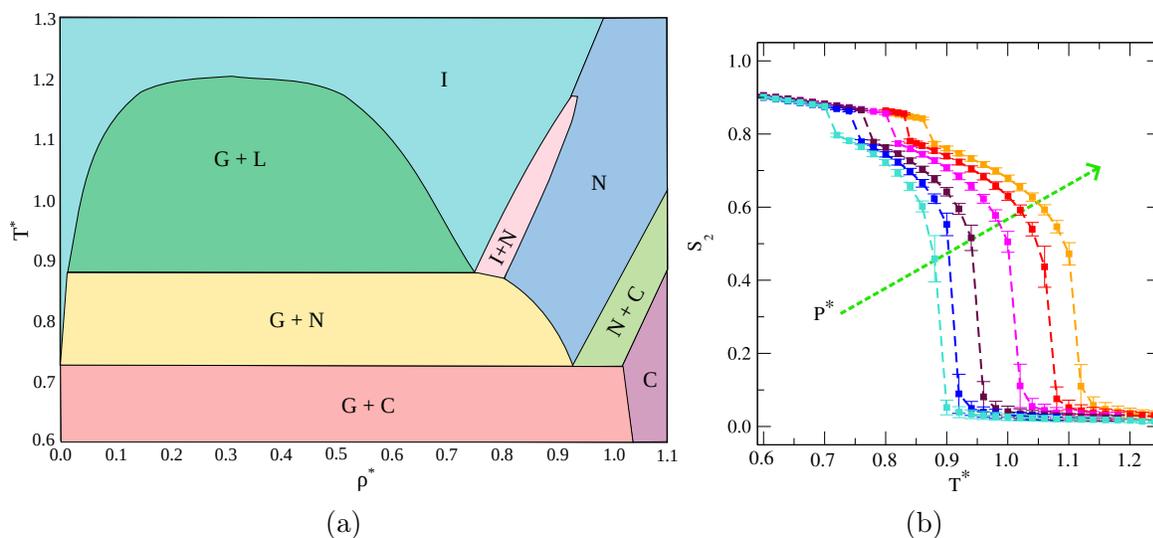


Figura 8.12: Panel (a): diagrama de fases del sistema  $s = 1.0$ ,  $\kappa = 1.260$ . Panel (b): parámetro de orden nemático como función de la temperatura para presiones  $P^* = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  en orden ascendente de izquierda a derecha.

aumentar la suavidad, se promueve la elongación de las moléculas y se mejora la compatibilidad entre ellas, lo que favorece la formación de estructuras nemáticas más estables. El parámetro de orden nemático como función de la temperatura, figura (8.12b), proporciona la evidencia de la fase nemática y su estabilidad para las presiones y temperaturas estudiadas.

En el estudio de las transiciones de fase y las características de las fases en los mesógenos, un fenómeno notable es la presencia de histéresis térmica [149]. Este efecto se manifiesta cuando las temperaturas asociadas a las transiciones de fase, específicamente entre las fases isotropa-nemática durante el enfriamiento y nemática-sólida durante el calentamiento, no coinciden. Esta discrepancia se ha justificado experimentalmente debido a un retraso temporal molecular, el cual ocurre debido a reajustes estructurales durante los cambios de temperatura. Los estudios de simulación han atribuido este fenómeno a efectos de tamaño finito.

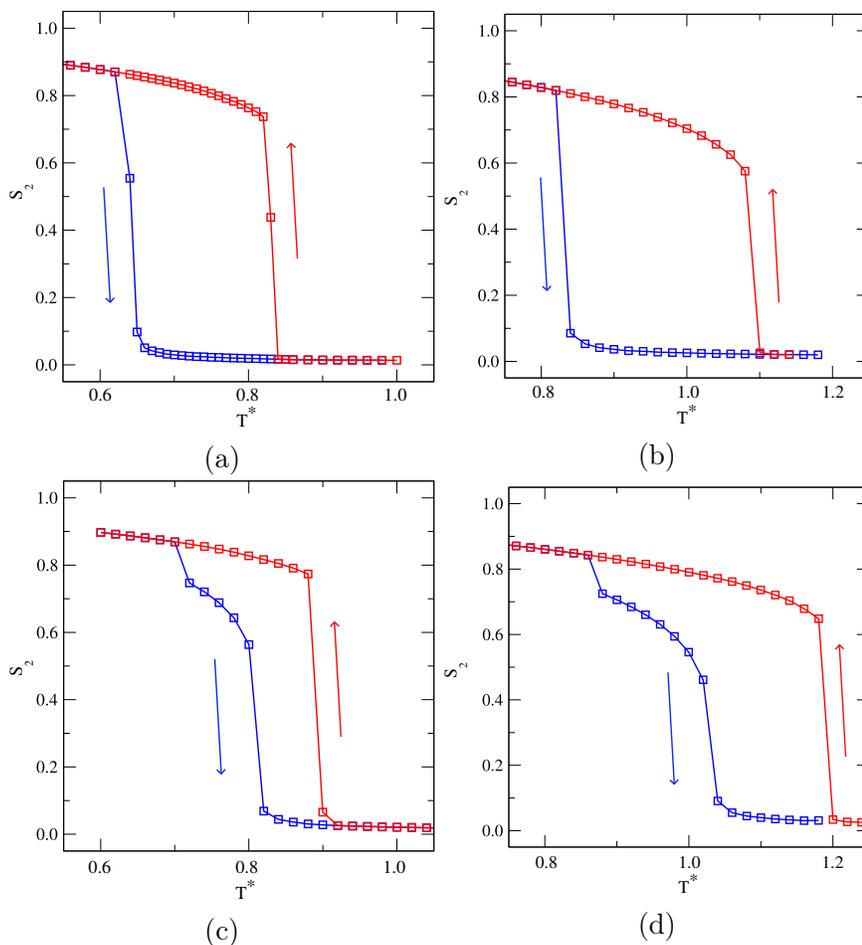


Figura 8.13: Un estudio sobre la histéresis térmica: parámetro de orden  $s_2$  como función de la temperatura  $T^*$ . Se muestran los casos para un parámetro de suavidad  $s = 0.6$  [(a) y (b)] y  $s = 0.9$  [(c) y (d)], para una presión de  $P^* = 0.1$  [(a) y (c)] y  $P^* = 4.0$  [(b) y (d)]. Las curvas azules (cuadrados) son trayectorias de enfriamiento (comenzando desde la fase isotrópica) y las curvas rojas (círculos) son trayectorias de calentamiento (comenzando desde la fase cristalina).

En nuestro trabajo, abordamos esta cuestión mediante la exploración del parámetro de orden nemático  $S_2$  para valores de suavidad de  $s = 0.6$  y  $s = 0.9$ , bajo condiciones de presión baja ( $P^* = 0.1$ ) y alta ( $P^* = 4.0$ ). Los resultados, presentados en la figura (8.13), indican que la histéresis es más pronunciada en el caso menos anisótropo ( $s = 0.6$ ) y a presiones más altas ( $P^* = 4$ ), con una diferencia de temperatura entre los procesos de calentamiento y enfriamiento que varía desde  $\Delta T^* = 0.3$  hasta  $\Delta T^* = 0.1$ .

En algunos modelos, como se observa en los paneles (b), (c) y (d) de la figura (8.13), el

sistema puede pasar a estado líquido sin pasar por la fase nemática. Es importante destacar que los límites de los diagramas de fase en este estudio se basan en curvas de enfriamiento, lo cual típicamente establece un límite inferior de temperatura para las transiciones observadas.

Clasificación de fases	Parámetro de suavidad, ( $s$ )	Presión reducida ( $P^*$ )	Temperatura Reducida ( $T^*$ )
Isótropo (I)	0.5	2.0	1.0
	1.0	3.0	1.2
Nemático (N)	0.6	0.5	0.66
	1.0	3.0	0.96
Cristal (C)	0.5	7.0	0.83
	0.6	0.5	0.6
	1.0	3.0	0.8

Tabla 8.4: Resumen de las instantáneas utilizadas para comparar arreglos homogéneos.

Para comprender cómo la anisotropía energética afecta las configuraciones moleculares, analizamos visualmente las fases de moléculas en diversos estados de suavidad ( $s = 0.5$ ,  $s = 0.6$ , y  $s = 1.0$ ), como se presenta en la figura (8.14). Los datos correspondientes a cada configuración se detallan en la tabla (8.4). Cada configuración muestra colores que corresponden a la orientación molecular, proporcionando una comparativa visual directa entre las diferentes fases.

La fase isotrópica, como se anticipaba, revela una coloración aleatoria que refleja la falta de orientación fija entre las moléculas. En contraste, la fase cristalina presenta una uniformidad en la coloración, lo que indica una mínima variación en la orientación molecular. Observamos que la configuración cristalina con  $s = 0.5$  exhibe una mayor cantidad de fluctuaciones en la coloración. Las unidades moleculares más esféricas, resultado de una mayor anisotropía energética, contribuyen a una menor estabilidad en la orientación.

Las fluctuaciones visibles en la configuración  $s = 0.5$  tienden a disminuir a medida que incrementamos la suavidad a  $s = 0.6$  y luego a  $s = 1$ . Este comportamiento implica que un incremento en la suavidad conduce a una mayor uniformidad en la orientación molecular. Aunque las fases nemáticas de  $s = 0.6$  y  $s = 1$  se consideran indistinguibles. Así, pequeñas

variaciones en la anisotropía pueden tener efectos notables sobre la homogeneidad de la fase.

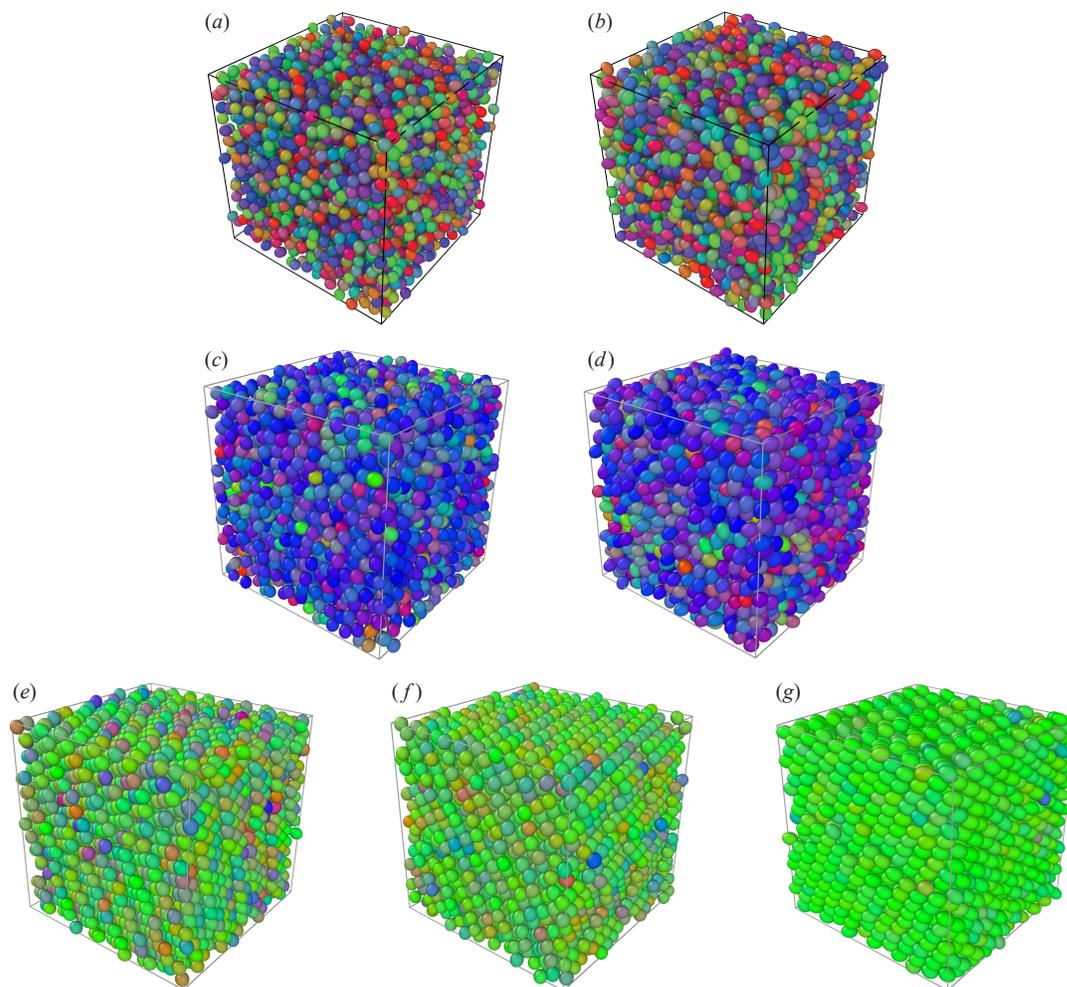


Figura 8.14: Instantáneas de configuraciones moleculares para fases homogéneas. Se muestran la fase isotrópica (I) para (a)  $s = 0.5$  y (b)  $s = 1$ ; la fase nemática (N) para (c)  $s = 0.6$  y (d)  $s = 1$ ; la fase cristalina (C) para (e)  $s = 0.5$ , (f)  $s = 0.6$  y (g)  $s = 1$ . Los colores denotan la orientación molecular; la distribución de colores es homogénea para la fase cristalina, en la que las partículas permanecen orientadas con mínimas fluctuaciones. La fase N para  $s = 0.5$  no se observa, pero la fase N para  $s = 0.6$  se compara con la de  $s = 1$ .

# 9

## Conclusiones

En este estudio, se presenta un nuevo modelo de potencial anisótropo de grano grueso para simular sistemas líquido cristalinos, basado en la teoría Approximate Non Conformal (ANC). La teoría ANC da forma al potencial de interacción isotrópico subyacente, sobre el cual se introduce la anisotropía mediante un término energético dependiente de la orientación, siguiendo el enfoque anteriormente descrito por Hess-Su [6]. La característica distintiva de esta representación es que permite incorporar la anisotropía en las interacciones entre unidades sin requerir una proporción molecular explícita. Además, la representación ANC facilita la modulación precisa de las interacciones a través del parámetro de suavidad  $s$ , que regula tanto la intensidad de las interacciones repulsivas como la extensión de las atracciones.

Un desafío significativo del modelo analizado es establecer un umbral adecuado para el parámetro de suavidad  $s$  que permita mantener fases líquido cristalinas. La preocupación surge debido a que la anisotropía energética empleada en este estudio resulta en mesógenos cuasi-esféricos. Para investigar este aspecto, efectuamos simulaciones de dinámica molecular, elaborando diagramas de fase ortobáricos para distintos valores de  $s$ . Los resultados indican que el sistema logra mantener una fase nemática cuando  $s \approx 0.6$ . Además, observamos que la capacidad del sistema para sostener una fase nemática aumenta conforme  $s$  se aproxima a 1, valor que coincide con el límite donde se recupera la interacción de LJ convencional ya reportada antes por Hess-Su [6].

Para analizar la estructura de las fases formadas en función del parámetro de suavidad

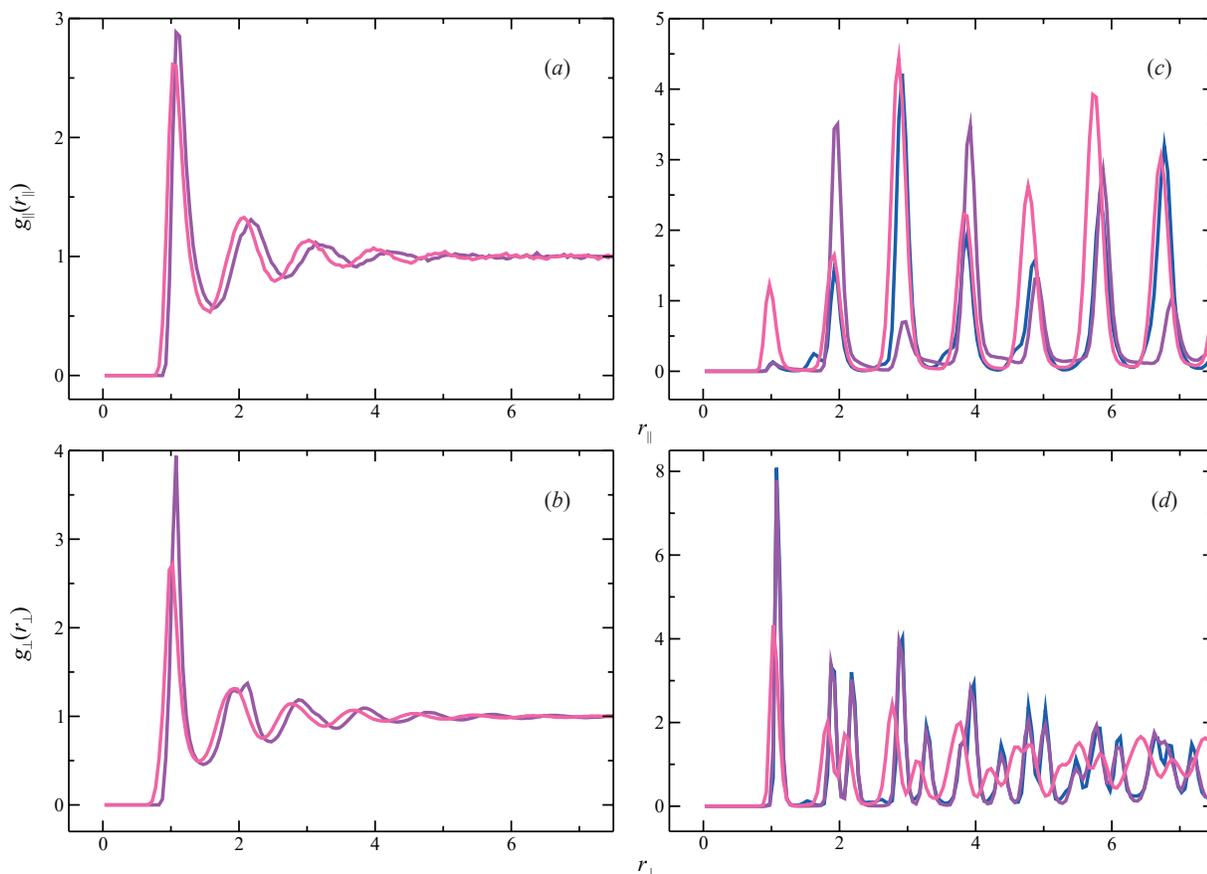


Figura 9.1: Funciones de distribución radial paralelas [arriba,  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ ] y perpendiculares [abajo,  $g_{\perp}(r_{\perp})$ ] al director nemático ( $\hat{\mathbf{n}}$ ) para las fases nemáticas (N, paneles izquierdos) y cristalinas (C, paneles derechos). Se muestran trazas para  $s = 0.5$  (azul),  $s = 0.6$  (púrpura) y  $s = 1$  (rosa). Note que no existe la fase N cuando  $s = 0.5$ .

$s$ , utilizamos el parámetro de orden nemático ( $\hat{\mathbf{n}}$ ) y funciones de distribución radial, evaluando el orden orientacional y traslacional. Nuestro análisis revela que para  $s = 0.5$ , la fase nemática no aparece, determinando así un umbral en  $s = 0.6$  conforme a la resolución de nuestro estudio. Observamos que, desde  $s = 0.6$  hasta  $s = 1$ , la fase nemática mantiene características cualitativas similares. En contraste, la fase cristalina exhibe una estructura estratificada alineada con la dirección del director nemático, presentando un orden de empaquetamiento de tipo hexagonal en cada estrato. Notamos también un cambio marcado en los picos de la función de distribución radial entre  $s = 0.5$  y  $s = 0.6$ , extendiéndose a  $s = 1$ , lo cual se atribuye a la reducción efectiva del tamaño del núcleo molecular en  $s = 1$ .

La teoría ANC se ha aplicado en la representación de unidades mesogénicas, resultando en un potencial de interacción que requiere menos esfuerzo computacional en comparación

con la conocida interacción de Gay-Berne. El modelo destaca por su habilidad para incorporar una anisotropía ligera mediante contribuciones energéticas, evitando la necesidad de una relación de aspecto molecular definida. Esta simplificación facilita la comprensión de la física fundamental, derivada solo de consideraciones energéticas, que fomenta la formación y estabilidad de fases líquido cristalinas. Un desarrollo futuro de esta investigación incluirá el análisis de sistemas más complejos, como mezclas, para descubrir principios de diseño aplicables a sistemas micro-estructurados, heterogéneos y sus dinámicas.

# 10

## Perspectivas

Una cuestión que emerge de esta investigación es qué ocurre en el caso límite cuando  $\kappa = 1$ , es decir, en la configuración esférica. En la literatura, se encuentran bien documentados potenciales discontinuos que simulan esferas, destacándose por su simplicidad representativa, como el pozo cuadrado (SW) [165], el pozo triangular (TW) [166–168] y, en investigaciones recientes, el denominado pozo parabólico (PW) [169–171], demostrándose que este último exhibe propiedades críticas intermedias entre el SW y el TW.

Actualmente se han propuesto nuevos potenciales continuos que reproducen con éxito el SW [172] y el PW [173], además sus expresiones permiten modular la suavidad del potencial de forma diferente a la teoría ANC. Al contar con las expresiones analíticas de estos potenciales, es posible realizar simulaciones de DM para aprovechar sus ventajas y explorar el diagrama de fases. lo que se propone es integrar la función de anisotropía, descrita por la ecuación (7.23), en la parte atractiva de estos potenciales continuos. Esta inclusión permite estudiar cómo la orientación de las partículas afecta las propiedades del sistema. Este enfoque ofrece una perspectiva única para examinar cómo la orientación, al mantener fija la suavidad del potencial, influye en la estructura del diagrama de fases y en las propiedades críticas, estáticas y dinámicas del sistema.

# A

## Apéndice

### A.1. Operador de Liouville

El operador de Liouville descrito en (6.35), puede separarse en dos contribuciones, a saber

$$iL_1 = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{A.1})$$

$$iL_2 = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (\text{A.2})$$

la suma sobre la cantidad de coordenadas y momentos generalizados se ha omitido, ya que para los propósitos de este trabajo  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  y  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  y  $\mathbf{f} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}$  es la fuerza sobre el  $i$ -ésimo átomo. entonces  $iL$  toma la forma  $iL = iL_1 + iL_2$ . Por otra parte, se propone una función del espacio fase  $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  tal que

$$iL_1 \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{A.3})$$

$$iL_2 \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{f} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{p}} \quad (\text{A.4})$$

luego

$$(iL_1)(iL_2)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \mathbf{f} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \right) \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{f} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{A.6})$$

$$(iL_2)(iL_1)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$= \mathbf{f} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{f}}{m} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{A.8})$$

de lo anterior se puede notar que

$$(iL_1)(iL_2)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \neq (iL_2)(iL_1)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (\text{A.9})$$

o, equivalentemente

$$(iL_1 iL_2 - iL_2 iL_1)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \neq 0 \quad (\text{A.10})$$

Estos operadores no conmutan entre sí. Pero se propone escribirlos de la siguiente manera

$$e^{iLt} = e^{iL_1} e^{iL_2} \quad (\text{A.11})$$

luego se hace una expansión en series de Taylor a orden 2, para el lado izquierdo de (A.10)

$$e^{iLt} = 1 + (iL_1 + iL_2)t + \frac{1}{2}(iL_1 + iL_2)^2 t^2 + \dots \quad (\text{A.12})$$

$$e^{iLt} = 1 + (iL_1 + iL_2)t + \frac{1}{2}(iL_1^2 iL_2^2 + iL_1 iL_2 + iL_2 iL_1)t^2 + \dots \quad (\text{A.13})$$

para el lado derecho

$$e^{iL_1 t} = 1 + iL_1 t + \frac{1}{2}iL_1^2 t^2 + \dots \quad (\text{A.14})$$

$$e^{iL_1 t} = 1 + iL_1 t + \frac{1}{2}iL_1^2 t^2 + \dots \quad (\text{A.15})$$

$$e^{iL_1 t} e^{iL_2 t} = 1 + \left( iL_1 + iL_2 \right) t + \left( iL_1 iL_2 + \frac{1}{2}iL_1^2 + \frac{1}{2}iL_2^2 \right) t^2 + \dots \quad (\text{A.16})$$

Al igualar (A.13) y (A.16) se llega a

$$e^{iL t} \neq e^{(iL_1 + iL_2) t} \quad (\text{A.17})$$

Para eliminar el problema de la no conmutación se usa el llamado teorema de Trotter [133], el cual establece que

$$e^{(iL_1 + iL_2) t} \approx \lim_{M \rightarrow \infty} \left( e^{iL_2 t/2M} e^{iL_1 t/M} e^{iL_2 t/2M} \right)^M \quad (\text{A.18})$$

cuya utilidad para el propósito de este trabajo es considerando que  $M$  es muy grande pero finito.

$$e^{(iL_1 + iL_2) t} \approx \left( e^{iL_2 t/2M} e^{iL_1 t/M} e^{iL_2 t/2M} \right)^M \quad (\text{A.19})$$

luego se extrae la raíz  $M$ -ésima de ambos lados

$$e^{(iL_1 + iL_2) t/M} \approx e^{iL_2 t/2M} e^{iL_1 t/M} e^{iL_2 t/2M} \quad (\text{A.20})$$

expresión que nos indica que se han aplicado  $M$  veces el operador entre paréntesis hasta un tiempo  $t$  dando como resultado la propagación deseada.

## A.2. Relación de Maxwell-Boltzmann

La relación de Maxwell-Boltzmann determina la distribución probabilística de velocidades de partículas en función de la temperatura. Esta distribución permite calcular la energía cinética media de las partículas en un sistema [117]. La energía cinética  $\epsilon_i$  asociada con el movimiento traslacional de una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  se define como:

$$\epsilon_i = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{A.21})$$

En el contexto de la dinámica molecular, la distribución de Maxwell-Boltzmann se utiliza para modelar la distribución de velocidades de las partículas para entender su comportamiento energético. Dicha distribución se expresa como:

$$f(v) = Cv^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{A.22})$$

donde  $C$  es un factor de normalización,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Para deducir la energía cinética promedio, consideramos la distribución de todas las posibles velocidades. La energía cinética promedio de una partícula en el sistema se obtiene integrando sobre todas las velocidades posibles, ponderadas por la distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v) dv \quad (\text{A.23})$$

realizando la integración y aplicando la normalización de la función de distribución, se llega a la conocida relación para la energía cinética promedio en términos de la temperatura

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (\text{A.24})$$

Esto demuestra que la energía cinética promedio de las partículas en un gas ideal es proporcional a la temperatura absoluta del sistema, un resultado fundamental de la teoría cinética de los gases.

# Bibliografía

- [1] R. Jones, *Soft Condensed Matter*, pp. 1–20. Oxford Master Series in Physics, OUP Oxford, 2002.
- [2] P. Misra, *Physics of Condensed Matter*, pp. 568–581. Elsevier Science, 2011.
- [3] G. E. Balatti, *Estudio de las interacciones diferenciales de péptidos antimicrobianos sobre membranas modelo de composición variable*. PhD thesis, 03 2020.
- [4] J. E. Lennard-Jones, “On the determination of molecular fields,” *R. Soc. Lond.*, vol. 106, no. 738, pp. 463–477, 1924.
- [5] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam, and K. E. Gubbins, “Liquid crystal phase diagram of the Gay-Berne fluid,” *Mol. Phys.*, vol. 74, pp. 405–424, 1991.
- [6] S. Hess and B. Su, “Pressure and isotropic-nematic transition temperature of model liquid crystals,” *Z. Naturforsch.*, vol. 54 a, pp. 559–569, 1999.
- [7] P. K. Choudhury and A. Ibrahim, “Introductory chapter: Liquid crystals and applications,” in *Liquid Crystals*, ch. 1, pp. 1–4, Rijeka: IntechOpen, 2022.
- [8] K. Liu, D. Chen, A. Marozzi, and A. Herrmann, “Thermotropic liquid crystals from biomacromolecules,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 111, pp. 18596–18600, 2014.
- [9] D. Dunmur and G. Luckhurst, *Liquid Crystals*, pp. 917–951. Boston, MA: Springer US, 2007.
- [10] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Anisotropic Physical Properties*, pp. 190–206. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.

- [11] M. Eich and J. H. Wendorff, "Erasable holograms in polymeric liquid crystals," *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, vol. 8, pp. 467–471, 1987.
- [12] W. Lee, J.-S. Gau, and H.-Y. Chen, "Electro-optical properties of planar nematic cells impregnated with carbon nanosolids," *Appl. Phys. B*, vol. 81, pp. 171–175, 2005.
- [13] N. F. F. Areed, M. El-Baz, A. M. Heikal, and S. S. A. Obayya, "Intensity modulation lens on the basis of nano-scale golden rods and liquid crystal layer," *Opt. Quant. Electron.*, vol. 50, p. 240, 2018.
- [14] A. G. Chen and D. J. Brady, "Real-time holography in azo-dye-doped liquid crystals," *Opt. Lett.*, vol. 17, pp. 441–443, 1992.
- [15] A. S. Matharu, S. Jeeva, and P. S. Ramanujam, "Liquid crystals for holographic optical data storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, pp. 1868–1880, 2007.
- [16] M. P. Allen, "Molecular simulation and theory of the isotropic-nematic interface," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, pp. 5447–5453, 2000.
- [17] D. Baalss and S. Hess, "Nonequilibrium molecular-dynamics studies on the anisotropic viscosity of perfectly aligned nematic liquid crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 86–89, 1986.
- [18] D. Frenkel and B. M. Mulder, "The hard ellipsoid-of-revolution fluid," *Mol. Phys.*, vol. 55, pp. 1171–1192, 1985.
- [19] P. Bolhuis and D. Frenkel, "Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders," *J. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 666–687, 1997.
- [20] G. T. Evans, "Liquid crystal smectic-a phases and issues of geometry," *Mol. Phys.*, vol. 76, pp. 1359–1374, 1992.
- [21] S. Hess, D. Frenkel, and M. P. Allen, "On the anisotropy of diffusion in nematic liquid crystals: test of a modified affine transformation model via molecular dynamics," *Mol. Phys.*, vol. 74, pp. 765–774, 1991.

- [22] S. C. McGrother, D. C. Williamson, and G. Jackson, “A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders,” *J. Chem. Phys.*, vol. 104, pp. 6755–6771, 1996.
- [23] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel, “Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 1452–1455, 1986.
- [24] A. Patti, D. El Masri, R. van Roij, and M. Dijkstra, “Collective diffusion of colloidal hard rods in smectic liquid crystals: Effect of particle anisotropy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 224907, 2010.
- [25] D. C. Williamson and F. del Río, “The isotropic-nematic phase transition in a fluid of square well spherocylinders,” *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 4675–4686, 1998.
- [26] M. M. Telo da Gama, “Phase diagrams and interfacial properties of nematic liquid crystals,” *Physica A*, vol. 244, pp. 389–401, 1997.
- [27] E. Martín del Río, M. M. Telo da Gama, E. de Miguel, and L. F. Rull, “Wetting and interfacial order at nematic free surfaces,” *Europhys. Lett.*, vol. 35, pp. 189–194, 1996.
- [28] E. Martín del Río, M. M. Telo da Gama, E. de Miguel, and L. F. Rull, “Surface-induced alignment at model nematic interfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 52, pp. 5028–5039, 1995.
- [29] M. M. Telo da Gama, *Liquid Crystal Interfaces*, pp. 243–292. Dordrecht: Kluwer Academic, 1995.
- [30] B. J. Berne and P. Pechukas, “Gaussian model potentials for molecular interactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 56, pp. 4213–4216, 1972.
- [31] J. G. Gay and B. J. Berne, “Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 74, pp. 3316–3319, 1981.
- [32] L. F. Rull, “Phase diagram of a liquid crystal model: a computer simulation study,” *Physica A*, vol. 220, pp. 113–138, 1995.

- [33] E. Martín del Río and E. de Miguel, “Computer simulation study of the free surfaces of a liquid crystal model,” *Phys. Rev. E*, vol. 55, pp. 2916–2924, 1997.
- [34] G. R. Luckhurst and P. S. J. Simmonds, “Computer simulation studies of anisotropic systems,” *Mol. Phys.*, vol. 80, pp. 233–252, 1993.
- [35] S. Orlandi, L. Muccioli, M. Ricci, R. Berardi, and C. Zannoni, “Core charge distribution and self assembly of columnar phases: the case of triphenylenes and azatriphenylenes,” *Chem. Cent. J.*, vol. 1, p. 15, 2007.
- [36] T. Heinemann, M. Antlanger, M. Mazars, S. H. L. Klapp, and G. Kahl, “Equilibrium structures of anisometric, quadrupolar particles confined to a monolayer,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, p. 074504, 2016.
- [37] H. Shen, Y. Li, P. Ren, D. Zhang, and G. Li, “Anisotropic coarse-grained model for proteins based on Gay-Berne and electric multipole potentials,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, pp. 731–750, 2014.
- [38] R. C. Singh, “Orientational phase transition of long elongated Gay-Berne molecules,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 457, pp. 67–82, 2006.
- [39] R. A. X. Persson, “Modification of the Gay-Berne potential for improved accuracy and speed,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 226101, 2012.
- [40] D. J. Cleaver, C. M. Care, M. P. Allen, and M. P. Neal, “Extension and generalization of the Gay-Berne potential,” *Phys. Rev. E*, vol. 54, pp. 559–567, 1996.
- [41] R. Berardi, A. P. J. Emerson, and C. Zannoni, “Monte carlo investigations of a gay—berne liquid crystal,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 89, pp. 4069–4078, 1993.
- [42] A. Cuetos, B. Martínez-Haya, S. Lago, and L. F. Rull, “Liquid crystal behavior of the kihara fluid,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 011704, 2003.
- [43] E. de Miguel, L. F. Rull, and K. E. Gubbins, “Dynamics of the Gay-Berne fluid,” *Phys. Rev. A*, vol. 45, pp. 3813–3822, 1992.

- [44] N. Birdi, T. L. Underwood, N. B. Wilding, S. Puri, and V. Banerjee, “Equilibrium phases and domain growth kinetics of calamitic liquid crystals,” *Phys. Rev. E*, vol. 105, p. 024706, 2022.
- [45] M. P. Neal and A. J. Parker, “Molecular dynamics study of mesophase formation using a transverse quadrupolar Gay-Berne model,” *Phys. Rev. E.*, vol. 63, p. 011706, 2001.
- [46] J. L. Billeter, A. M. Smondyrev, G. B. Loriot, and R. A. Pelcovits, “Phase-ordering dynamics of the Gay-Berne nematic liquid crystal,” *Phys. Rev. E.*, vol. 60, pp. 6831–6840, 1999.
- [47] Y. Huang, W. Wang, J. K. Whitmer, and R. Zhang, “Structures, thermodynamics and dynamics of topological defects in Gay-Berne nematic liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 19, pp. 483–496, 2023.
- [48] Q. Ji, R. Lefort, R. Busselez, and D. Morineau, “Structure and dynamics of a Gay-Berne liquid crystal confined in cylindrical nanopores,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, p. 234501, 2009.
- [49] A. C. Callan-Jones, R. A. Pelcovits, V. A. Slavin, S. Zhang, D. H. Laidlaw, and G. B. Loriot, “Simulation and visualization of topological defects in nematic liquid crystals,” *Phys. Rev. E.*, vol. 74, p. 061701, 2006.
- [50] S. Sarman, Y. L. Wang, and A. Laaksonen, “Shear flow simulations of smectic liquid crystals based on the Gay-Berne fluid and the soft sphere string-fluid,” *Phys. Chem.*, vol. 21, pp. 292–305, 2018.
- [51] A. Calderón-Alcaraz, J. Munguía-Valadez, S. I. Hernández, A. Ramírez-Hernández, E. J. Sambriski, and J. A. Moreno-Razo, “A bidimensional Gay-Berne calamitic fluid: Structure and phase behavior in bulk and strongly confined systems,” *Front. Phys.*, vol. 8, p. 622872, 2021.
- [52] M. Doi, “Liquid crystals,” in *Soft Matter Physics*, pp. 74–92, Oxford: Oxford University Press, 2013.

- [53] M. Houssa, L. F. Rull, and S. C. McGrother, “Effect of dipolar interactions on the phase behavior of the Gay-Berne liquid crystal model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 9529–9542, 1998.
- [54] W. Qi, Y. Xu, K. L. Yung, and Y. Chen, “A modified Gay-Berne model for liquid crystal molecular dynamics simulation,” *Polymer*, vol. 53, pp. 634–639, 2012.
- [55] J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, N. L. Abbott, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo, “Liquid-crystal-mediated self-assembly at nanodroplet interfaces,” *Nature*, vol. 485, pp. 86–89, 2012.
- [56] E. de Miguel and C. Vega, “The global phase diagram of the Gay-Berne model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 6313–6322, 2002.
- [57] C. Zannoni, *Particle-Particle Interactions*, pp. 219–287. Cambridge: Cambridge University Press, 2022.
- [58] H. Sidky and J. K. Whitmer, “Elastic properties of common Gay-Berne nematogens from density of states (dos) simulations,” *Liq. Cryst.*, vol. 43, pp. 2285–2299, 2016.
- [59] S. Hoseini, L. Separdar, and H. Izadneshan, “Effect of molecular aspect ratio on structure, dynamics and phase stability of thermotropic liquid crystals studied by molecular dynamics simulation,” *Solid State Commun.*, vol. 366-367, p. 115147, 2023.
- [60] Bharti and D. Deb, “Novel smectic phases and orientational order switching in two-dimensional liquid crystalline system,” *Liq. Cryst.*, vol. 49, pp. 1983–1997, 2022.
- [61] E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski, *Structure and Translational Diffusion in Liquid Crystalline Phases of a Gay-Berne Mesogen: A Molecular Dynamics Study*, pp. 25–38. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [62] M. P. Allen, “Molecular simulation of liquid crystals,” *Mol. Phys.*, vol. 117, pp. 2391–2417, 2019.

- [63] E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski, “Molecular aspect ratio and anchoring strength effects in a confined Gay-Berne liquid crystal,” *Mol. Phys.*, vol. 112, pp. 1149–1159, 2014.
- [64] 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*, vol. 10, pp. 3171–3182, 2014.
- [65] A. D. González-Martínez, M. A. Chávez-Rojo, E. J. Sambriski, and J. A. Moreno-Razo, “Defect-mediated colloidal interactions in a nematic-phase discotic solvent,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 33413–33427, 2019.
- [66] 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*, vol. 7, pp. 6828–6835, 2011.
- [67] O. Cienega-Cacerez, C. García-Alcántara, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski, “Induced stabilization of columnar phases in binary mixtures of discotic liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 12, pp. 1295–1312, 2016.
- [68] D. Salgado-Blanco, C. I. Mendoza, M. A. Chávez-Rojo, J. A. Moreno-Razo, and E. Díaz-Herrera, “Influence of anchoring in the phase behaviour of discotic liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 14, pp. 2846–2859, 2018.
- [69] H. Steuer, S. Hess, and M. Schoen, “Pressure, alignment and phase behavior of a simple model liquid crystal. a monte carlo simulation study,” *Physica A*, vol. 328, pp. 322–334, 2003.
- [70] H. Steuer, S. Hess, and M. Schoen, “Phase behavior of liquid crystals confined by smooth walls,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 031708, 2004.
- [71] M. Greschek, M. Melle, and M. Schoen, “Isotropic-nematic phase transitions in confined mesogenic fluids. the role of substrate anchoring,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 1898–1909, 2010.

- [72] M. Greschek and M. Schoen, “Frustration of nanoconfined liquid crystals due to hybrid substrate anchoring,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 4931–4941, 2010.
- [73] M. Greschek and M. Schoen, “Orientational prewetting of planar solid substrates by a model liquid crystal,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 204702, 2011.
- [74] M. Greschek, K. E. Gubbins, and M. Schoen, “Imprinting substrate structures onto a nematic liquid crystal,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, p. 144703, 2012.
- [75] M. Melle, S. Schlotthauer, M. G. Mazza, S. H. L. Klapp, and M. Schoen, “Defect topologies in a nematic liquid crystal near a patchy colloid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 194703, 2012.
- [76] A. González-Calderón and A. Rocha-Ichante, “Second virial coefficient of a generalized Lennard-Jones potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 034305, 2015.
- [77] F. del Río, J. E. Ramos, and I. A. McLure, “Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular Fluids. 1. Theory,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 10568–10575, 1998.
- [78] P. Orea, A. Romero-Martínez, E. Basurto, C. A. Vargas, and G. Odriozola, “Corresponding states law for a generalized Lennard-Jones potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 143, p. 024504, 2015.
- [79] I. A. McLure, J. E. Ramos, and F. del Río, “Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. 1. pure noble gases and their mixtures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 7019–7030, 1999.
- [80] F. del Río, E. Díaz-Herrera, O. Guzmán, J. A. Moreno-Razo, and J. E. Ramos, “Analytical equation of state with three-body forces: Application to noble gases,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, p. 184503, 2013.
- [81] F. del Río, O. Guzmán, J. E. Ramos, and B. Ibarra-Tandi, “Effective intermolecular potentials in theoretical thermodynamics of pure substances and solutions,” *JPED.*, vol. 259, pp. 9–22, 2007.

- [82] F. del Río, E. Díaz-Herrera, E. Ávalos, and J. Alejandro, “Liquid-vapor equilibrium and surface tension of nonconformal molecular fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, p. 034504, 2004.
- [83] M. Fuentes-Herrera, J. A. Moreno-Razo, O. Guzmán, J. López-Lemus, and B. Ibarra-Tandi, “Separating the effects of repulsive and attractive forces on the phase diagram, interfacial, and critical properties of simple fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, p. 214502, 2016.
- [84] F. del Río, I. A. McLure, J. Chávez, J. E. Ramos, and E. Ávalos, “Interaction potentials and thermodynamics of small polar molecules. the case of C<sub>1</sub>-freons (halomethanes),” *Mol. Phys.*, vol. 104, pp. 3757–3775, 2006.
- [85] J. A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, E. J. Sambriski, J. López-Lemus, and B. Ibarra-Tandi, “Shear viscosity coefficient of dilute gases via the ANC2s interaction potential,” *J. Mol. Liq.*, vol. 383, p. 122012, 2023.
- [86] J. E. Ramos, “Viscosity and thermal conductivity from non-conformal potentials. i theory and application to noble gases,” *Mol. Phys.*, vol. 103, pp. 2323–2334, 2005.
- [87] T. Rodríguez-López, J. A. Moreno-Razo, and F. del Río, “Thermodynamic scaling and corresponding states for the self-diffusion coefficient of non-conformal soft-sphere fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p. 114502, 2013.
- [88] I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter – Revised Edition: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials*, vol. 1, ch. 1, pp. 1–36. 2007.
- [89] P. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, pp. 1–25. Cambridge University Press, 2000.
- [90] W. Anderson, *Basic Notions Of Condensed Matter Physics*, pp. 1–30. Basic Notions of Condensed Matter Physics Series, Basic Books, 1984.
- [91] D. Feng and G. Jin, *Introduction to Condensed Matter Physics*, pp. 10–30. No. v. 1 in *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific, 2005.

- [92] I. A. Shanks, “The physics and display applications of liquid crystals,” *Contemp. Phys.*, vol. 23, no. 1, pp. 65–91.
- [93] M. Mitov, “Cholesteric liquid crystals in living matter,” *Soft Matter*, vol. 13, pp. 4176–4209, 2017.
- [94] G. Pelzl, I. Wirth, and W. Weissflog, “The first ‘banana phase’ found in an original vorländer substance,” *Liq. Cryst.*, vol. 28, no. 7, pp. 969–972, 2001.
- [95] S. Takenaka, T. Hirohata, and S. Kusabayashi, “The Thermal Properties of Liquid Crystalline Materials Incorporating Piperazine Skeleton,” *CSJ*, vol. 58, no. 3, pp. 1079–1080, 2006.
- [96] M. Schadt, “Liquid Crystal Materials and Liquid Crystal Displays,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 305–379, 1997.
- [97] A. Saupe, “On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals,” *Mol. Cryst.*, vol. 7, no. 1, pp. 59–74, 1969.
- [98] R. Cai and E. T. Samulski, “New thermotropic liquid crystals derived from thiophenes,” *Liq. Cryst.*, vol. 9, no. 5, pp. 617–634, 1991.
- [99] H.-L. Liang, S. Schymura, P. Rudquist, and J. Lagerwall, “Nematic-smectic transition under confinement in liquid crystalline colloidal shells,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 247801, 2011.
- [100] J. P. Lagerwall and G. Scalia, “A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 1387–1412, 2012.
- [101] A. M. Lowe and N. L. Abbott, “Liquid crystalline materials for biological applications,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 746–758, 2012.
- [102] S. Das, A. Mondal, and C. M. Reddy, “Harnessing molecular rotations in plastic crystals: a holistic view for crystal engineering of adaptive soft materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, pp. 8878–8896, 2020.

- [103] A. Shete, S. Nadaf, R. Doijad, and S. Killedar, “Liquid crystals: Characteristics, types of phases and applications in drug delivery,” *Pharm. Chem. J.*, vol. 55, pp. 106–118, 05 2021.
- [104] Y. Garbovskiy, “Conventional and unconventional ionic phenomena in tunable soft materials made of liquid crystals and nanoparticles,” *IOP Publishing*, vol. 2, no. 1, p. 012004, 2021.
- [105] A. S.I., K. Pal, S. Kralj, and S. Thomas, pp. 295–321. *Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 2020.
- [106] T. Yoshimi, A. Shima, S. Hagiwara-Norifusa, T. Sugimoto, A. Nagoe, and H. Fujimori, “Phase transitions of N-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA) confined within mesoporous silica,” *Crys.*, vol. 10, no. 9, 2020.
- [107] D. Andrienko, “Introduction to liquid crystals,” *J. Mol. Liq.*, vol. 267, pp. 520–541, 2018.
- [108] S. K. Gupta, D. P. Singh, P. K. Tripathi, R. Manohar, M. Varia, L. K. Sagar, and S. Kumar, “CdSe quantum dot-dispersed DOBAMBC: an electro-optical study,” *Liq. Cryst.*, vol. 40, no. 4, pp. 528–533, 2013.
- [109] D. Demus, J. Goodby, G. Gray, H. Spiess, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Volume 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, pp. 1–23. *Handbook of Liquid Crystals*, 2011.
- [110] L. Peliti, *Statistical Mechanics in a Nutshell*. In a Nutshell, Princeton University Press, 2011.
- [111] W. Greiner, D. Rischke, L. Neise, and H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Classical Theoretical Physics, Springer New York, 2012.
- [112] M. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, pp. 53–70. Oxford Graduate Texts, OUP Oxford, 2010.
- [113] K. Huang, *Introduction to Statistical Physics*. CRC Press, 2009.

- [114] R. Pathria and P. Beale, *Statistical Mechanics*. Elsevier Science, 2021.
- [115] H. Kamberaj, *Molecular Dynamics Simulations in Statistical Physics: Theory and Applications*. Scientific Computation, Springer International Publishing, 2020.
- [116] M. Baus and C. Tejero, *Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [117] G. Raabe, *Molecular Simulation Studies on Thermophysical Properties: With Application to Working Fluids*, pp. 83–112. Molecular Modeling and Simulation, Springer Nature Singapore, 2017.
- [118] S. Alavi, *Molecular Simulations: Fundamentals and Practice*. Wiley, 2020.
- [119] G. Jaeger, “The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution,” *Arch. Hist. Exact Sci.*, vol. 53, pp. 51–81, 05 1998.
- [120] Alder, B.J. and Wainwright, “Studies in molecular dynamics. general method.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.
- [121] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 98–103, 1967.
- [122] J. E. Straub, M. Borkovec, and B. J. Berne, “Molecular dynamics study of an isomerizing diatomic in a Lennard-Jones fluid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 89, pp. 4833–4847, 10 1988.
- [123] F. H. Stillinger and A. Rahman, “Improved simulation of liquid water by molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 1545–1557, 1974.
- [124] G. D. Harp and B. J. Berne, “Time-correlation functions, memory functions, and molecular dynamics,” *Phys. Rev. A*, vol. 2, pp. 975–996, 1970.
- [125] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. Berendsen, “Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes,” *J. Comp. Phys.*, vol. 23, no. 3, pp. 327–341, 1977.

- [126] Patkowski Konrad and Szalewicz Krzysztof, “Argon pair potential at basis set and excitation limits,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 9, p. 094304, 2010.
- [127] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical Mechanics*, pp. 334–356. Addison-Wesley series in physics, Addison Wesley, 2002.
- [128] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Elsevier Science, 2023.
- [129] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 06 2017.
- [130] C. Desgranges and J. Delhommelle, *Molecular Networking: Statistical Mechanics in the Age of AI and Machine Learning*. CRC Press, 2024.
- [131] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *J. Chem. Phys.*, vol. 76, pp. 637–649, 01 1982.
- [132] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, “Reversible multiple time scale molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 3, pp. 1990–2001, 1992.
- [133] H. F. Trotter, “On the product of semi-groups of operators,” *Proceedings of the American Mathematical Society*, vol. 10, no. 4, pp. 545–551, 1959.
- [134] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [135] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Mol. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [136] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, pp. 140–160. Computational science series, Elsevier Science, 2001.
- [137] D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.

- [138] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, vol. 1. Academic Press San Diego, 2002.
- [139] R. Eppenga and D. Frenkel, “Monte carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets,” *Mol. Phys.*, vol. 52, no. 6, pp. 1303–1334, 1984.
- [140] A. Richter and T. Gruhn, “Structure formation and fractionation in systems of poly-disperse attractive rods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 064908, 2006.
- [141] E. de Miguel, E. Martín del Río, J. T. Brown, and M. P. Allen, “Effect of the attractive interactions on the phase behavior of the Gay-Berne liquid crystal model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, pp. 4234–4249, 1996.
- [142] M. A. Bates and G. R. Luckhurst, “Computer simulation studies of anisotropic systems. XXX. The phase behavior and structure of a Gay–Berne mesogen,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 7087–7108, 04 1999.
- [143] N. F. Carnahan and K. E. Starling, “Equation of state for nonattracting rigid spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 635–636, 1969.
- [144] S. Giura and M. Schoen, “Density-functional theory and monte carlo simulations of the phase behavior of a simple model liquid crystal,” *Phys. Rev. E*, vol. 90, p. 022507, 2014.
- [145] J. Eloy Ramos, F. d. Río, and I. A. McLure, “Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part iv. heterodiatomic and polyatomic substances with permanent multipoles and their mixtures with noble gases,” *Phys. Chem.*, vol. 3, pp. 2634–2643, 2001.
- [146] B. Ibarra-Tandi, J. A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, J. López-Lemus, and M. A. Chávez-Rojo, “Effects of the repulsive and attractive forces on phase equilibrium and critical properties of two-dimensional non-conformal simple fluids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 326, p. 115234, 2021.

- [147] T. Kihara, "The second virial coefficient of non-spherical molecules," *JPSJ.*, vol. 6, no. 5, pp. 289–296, 1951.
- [148] R. A. Aziz and M. Slaman, "The argon and krypton interatomic potentials revisited," *Mol. Phys.*, vol. 58, no. 4, pp. 679–697, 1986.
- [149] A. Kowaguchi, P. E. Brumby, and K. Yasuoka, "Phase transitions and hysteresis for a simple model liquid crystal by replica-exchange monte carlo simulations," *Molecules*, vol. 26, p. 1421, 2021.
- [150] G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson, "Computer simulation of a gas-liquid surface. part 1," *J. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 1133–1144, 1977.
- [151] J. R. Espinosa, A. Garaizar, C. Vega, D. Frenkel, and R. Collepardo-Guevara, "Breakdown of the law of rectilinear diameter and related surprises in the liquid-vapor coexistence in systems of patchy particles," *J. Chem. Phys.*, vol. 150, p. 224510, 06 2019.
- [152] F. J. Wegner, "Corrections to scaling laws," *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4529–4536, 1972.
- [153] S. B. Kiselev and J. V. Sengers, "An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region," *J. of Thermo.*, vol. 14, pp. 1–32, Jan 1993.
- [154] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 8 ed., 2006.
- [155] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, 2 ed., 1985.
- [156] P. J. Reid, *Physical Chemistry*. Prentice Hall, 2009.
- [157] G. Castellan, *Physical Chemistry*. Addison-Wesley series in chemistry, Addison Wesley, 1983.

- [158] D. Ding, H. Li, J. Li, Z. Li, H. Yao, L. Liu, B. B. Tian, C. Su, F. Chen, and Y. Shi, “Effect of mechanical forces on thermal stability reinforcement for lead based perovskite materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 540–548, 2019.
- [159] G. Barra, L. Guadagno, M. Raimondo, M. G. Santonicola, E. Toto, and S. Vecchio Cipriotti, “A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications,” *Polymers*, vol. 15, no. 18, 2023.
- [160] P. Ramos, “Application of thermal analysis to evaluate pharmaceutical preparations containing theophylline,” *Pharmaceuticals*, vol. 15, no. 10, 2022.
- [161] B. Bhangare, S. Jadav, and S. Tekade, “Systematic strategies for degradation kinetic study of pharmaceuticals: an issue of utmost importance concerning current stability analysis practices,” *JAST.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–10, 2022.
- [162] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, and D. Frenkel, “The lennard-jones potential: when (not) to use it.,” *PCCP*, 2019.
- [163] L. Woodcock, “Intermolecular potential model hamiltonians for gas-liquid coexistence,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 43, 06 2022.
- [164] M. Lehmann, “Phase transitions in complex functional liquid crystals—the entropy effect,” *Frontiers in Soft Matter*, vol. 3, 2023.
- [165] I. M. Zerón, M. C.-Mora, and F. J. Blas, “Transport properties of the square-well fluid from molecular dynamics simulation,” *Mol. Phys.*, vol. 1, pp. 1–10, 2024.
- [166] M. C. Somasekhara Reddy and A. K. Murthy, “Perturbation theory for a microemulsion with triangular well potential,” *Pramana*, vol. 20, no. 3, p. 217, 1983.
- [167] M. Bárcenas, V. Castellanos, Y. Reyes, G. Odriozola, and P. Orea, “Phase behaviour of short range triangle well fluids: A comparison with lysozyme suspensions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 723–729, 2017.
- [168] M. Bárcenas, G. Odriozola, and P. Orea, “Coexistence and interfacial properties of triangle-well fluids,” *Mol. Phys.*, vol. 112, no. 16, pp. 2114–2121, 2014.

- [169] M. L. de Haro and A. Rodríguez-Rivas, “Thermodynamic properties of the parabolic-well fluid,” *Front. Phys.*, vol. 8, pp. 1–9, 2021.
- [170] M. L. de Haro and A. Rodríguez-Rivas, “Second virial coefficient, Boyle temperature and equation of state of van Hove fluids with a downward concavity attractive parabolic-well,” *Mol. Phys.*, vol. 1, pp. 1–8, 2023.
- [171] A. Rodríguez-Rivas and M. L. de Haro, “Liquid-vapor equilibrium and critical point of parabolic-well fluids of variable width derived from Gibbs ensemble Monte Carlo simulation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 386, pp. 122495(1)–122495(5), 2023.
- [172] J. Munguía-Valadez, M. Chávez-Rojo, E. Sambriski, and J. Moreno-Razo, “The generalized continuous multiple step (GCMS) potential: model systems and benchmarks,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 34, pp. 184002(1)–184002(15), 2022.
- [173] A. de J. Ríos-Roldán, J. A. Moreno-Razo, M. A. Chávez-Rojo, and V. M. Trejos, “Molecular dynamics simulations and discrete perturbation theory for systems interacting via the parabolic-well pair potential,” *J. Mol. Liq.*, vol. 400, p. 124522, 2024.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00138

Matrícula: 2222800206

Estudio de las fases ordenadas de mesógenos cuasi-esféricos aplicando la teoría de aproximación no conformal (ANC)

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 8 del mes de julio del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ADRIAN MARTINEZ GONZALEZ  
DR. VICTOR MANUEL TREJOS MONTOYA  
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:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: ABRAHAM DE JESUS RIOS ROLDAN

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 al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ABRAHAM DE JESUS RIOS ROLDAN  
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. JOSE ADRIAN MARTINEZ GONZALEZ

VOCAL

DR. VICTOR MANUEL TREJOS MONTOYA

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO MORENO RAZO