



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física)

**Tesis: Estudio de las propiedades
estructurales y termodinámicas de cristales
líquidos quirales**

Alumno: José Pablo Gregorio Sánchez Martínez

Matrícula: 2202800255

Asesor:

Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera

Jurado:

Presidente: Dr. Orlando Guzmán López

Vocal: Dr. José Adrián Martínez González

Secretario: Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera

23 de enero de 2023

*Dedicado a
Mi familia*

Índice general

Lista de figuras	5
Lista de tablas	11
1. Introducción	12
2. Cristales líquidos	14
2.1. Pasado y presente	14
2.2. Estructura	17
2.3. Fases	18
2.3.1. Mesógenos Calamíticos	20
2.3.2. Mesógenos discóticos	30
2.4. Transiciones de fase	31
2.4.1. Parámetro de orden	33
2.4.2. Teoría de Landau-Gennes	35
2.4.3. Teoría de Maier-Saupe	36
2.5. Quiralidad	38
3. Dinámica Molecular	42
3.1. Simulación computacional	42
3.1.1. Potencial de interacción	43

3.1.2.	Condiciones a la frontera periódicas	43
3.1.3.	Integrador	44
3.1.4.	Barostato y termostato	45
4.	Modelo	49
4.1.	Potencial de Gay-Berne	49
4.2.	Interacción Quiral	59
5.	Resultados	63
5.1.	Simulaciones	63
5.2.	Características Pitch	64
5.3.	Medición de Pitch simulaciones	65
5.3.1.	Medición de pitch experimental	65
5.3.2.	Método geométrico para medir pitch	68
5.3.3.	Geometrías y fórmulas	73
5.3.4.	Fase Colestérica	83
5.4.	Parametrización GB(3,5,1,2)	85
5.5.	Parametrización GB(4.4,20,1,1)	90
5.6.	Variación de parámetros	95
5.7.	Fases azules	101
6.	Conclusiones	106

Índice de figuras

2.1. Otto Lehmann [13].	15
2.2. Molécula en forma de disco a) y molécula en forma de varilla b)	18
2.3. Fase esméctica-A: estructura a) y muestra b) [19].	21
2.4. Fase esméctica-C: estructura a) y muestra b)[19].	22
2.5. Fase nemática: estructura a) y muestra b)[19].	23
2.6. Esquema de la fase colestérica que describe el giro del vector director $\hat{n}(r)$	24
2.7. Fase colestérica: estructura a) y muestra b) [19]	26
2.8. Estructura fase azul: doble torsión a) cilindros formados por doble torsión b)	27
2.9. Estructura de líneas de disclinación propuesta por Alfred Saupe [49].	28
2.10. Defecto generado por la doble torsión a), en b) Arriba BP1 y líneas de disclinación, abajo BP2 y líneas de disclinación.	29
2.11. Diagrama de fase para la molécula CE2 quirál [63]	30
2.12. Fases presentes en cristales líquidos con forma de disco: a) nemática, b) columnar desordenada, c) columnar desordenada inclinada, d) columnar ordenada, e)columnar ordenada inclinada.	31

2.13. Ácido láctico con forma tetraédrica y tridimensional, el l-ácido láctico que está a la izquierda se produce en los músculos al hacer ejercicio provocando dolor, mientras que el d-ácido láctico que está a la derecha se puede encontrar en la leche agria.	39
4.1. En el diagrama \hat{u}_i y \hat{u}_j son vectores unitarios que representan la orientación del par de partículas.	50
4.2. Configuración borde-borde a) y gráfica del potencial para dos parametrizaciones b).	52
4.3. Configuración borde-lado a) y gráfica del potencial para dos parametrizaciones b).	53
4.4. Configuración lado-lado a), y grafica del potencial para dos parametrizaciones b).	53
4.5. La línea punteada corresponde al Potencial GB(4.4,20,1,1) y la línea continua a GB(3,5,1,2).	55
4.6. Gráfica correspondiente al potencial quiral de la ecuación 4.31 para GB(3,5,1,2) y un ángulo de 27 grados.	60
4.7. Potencial de $GB(3, 5, 1, 2)$ para un ángulo de 15 grados, línea rosa describe solo GB, la línea azul representa la quiralidad y la suma GB+quiral descrito por la línea roja.	61
4.8. Potencial de $GB(4.4, 20, 1, 1)$ para un ángulo de 15 grados, línea rosa describe solo GB, la línea azul representa la quiralidad y la suma GB+quiral descrito por la línea roja.	62

5.1.	El pitch se calculará como $p = 2L\alpha$ donde α es el ángulo que forma la celda y L es la distancia entre las líneas de disclinación, mientras que t_1 y t_2 representan el grosor al inicio y al final de la cuña que permitirán calcular el error en la estimación del ángulo de apertura como $\alpha = \frac{t_1 - t_2}{T}$, tal expresión tiene incluida la longitud de la cuña denotada por T	66
5.2.	El pitch se encuentra a partir de los puntos de difracción que se sitúan en ángulos 2θ respecto al rayo incidente k_0 y el difractado k a través de la expresión $p = \frac{\lambda_0}{\text{Sen}(\pi/2)}$ para una difracción a primer orden.	67
5.3.	Aquí I_0 e I_T son las intensidades del haz incidente y el haz transmitido, por lo tanto, el cálculo del pitch toma en cuenta los índices de refracción perpendiculares y paralelos al director con la expresión $p = \frac{\lambda_0}{(n_{para} + n_{perp})/2}$	67
5.4.	Pitch en función del paso de simulación para una temperatura de $T=1.9$, presión $P=8$ para GB(3,5,1,2).	69
5.5.	El protocolo que se realizó para poder medir el pitch de forma consistente fue necesario iniciar del isótropo conservando la caja cúbica a la temperatura deseada, después se simula con la misma temperatura, pero ahora se deja que los lados fluctúen independientemente. Las figuras de la fase nemática quiral que se obtuvieron en orden de izquierda a derecha: diagonal inclinada, diagonal, triángulo inclinado, paralelo a un lado y triángulo.	70
5.6.	Geometría plana de GB(3,5,1,2) para una presión $P=10$ y $T=2.05$	73

5.7. Geometría diagonal de $GB(3,5,1,2)$ para una presión $P=8$ y $T=1.78$	74
5.8. El pitch está representado por la línea punteada en el caso diagonal. Para obtener la medida del pitch los ángulos A y B deben de ser iguales.	75
5.9. El trazo de la circunferencia permite encontrar la relación entre los ángulos $\angle B$ y $\angle C$	76
5.10. Geometría diagonal inclinada de $GB(3, 5, 1, 2)$ para una presión de $P=20$ y temperatura $T=2.45$	78
5.11. El pitch está representado por la línea punteada, pero ahora la diagonal corta a la mitad de la caja	79
5.12. Geometría Triángulo inclinado de $GB(3, 5, 1, 2)$ para una presión de $P=20$ y temperatura $T=2.30$	80
5.13. Fase nemática quiral, los puntos llenos corresponden a la parametrización $GB(4.4,20,1,1)$ mientras que los vacíos a $GB(3,5,1,2)$, respecto a los colores $P=8$ -negro, $P=10$ -rojo y $P=20$ -verde. . .	84
5.14. Parametrización $GB(3,5,1,2)$, el pitch disminuye conforme aumenta la temperatura, para distintas presiones con quiralidad $c=0.6$	86

5.15. Gráfica del pitch en función de la temperatura de R. Memmer [34] para un ensamble NPT, con quiralidad de $c=0.8$ y parametrización de GB(3,0.2,1,2). Memmer divide en tres bloques esta gráfica (líneas punteadas) y menciona que para el bloque derecho el pitch será tan pequeño que se formarían las fases azules, al centro se encuentra la fase colestérica en la que afirma una disminución del pitch conforme aumenta la temperatura. Para el izquierdo señala un aumento del pitch debido a la formación de bloques esmécticos como una fase menos fluida en la que ya existe un orden posicional.	87
5.16. Gráfica del pitch en función de la densidad para GB(3,5,1,2) y quiralidad $c=0.6$	88
5.17. Parámetro de orden, en parametrización GB(3,5,1,2)	89
5.18. Parametrización GB(4.4,20,1,1) para distintas presiones con quiralidad $c=0.6$	91
5.19. Comportamiento del pitch (diamantes) y el ángulo de torsión entre el director de las moléculas (recuadro) reportado por Szabolcs Varga y George Jackson usando Monte Carlo [58]. Varga y Jackson emplean el mismo potencial quiral usado en este estudio para formar la fase colestérica, pero con esferocilindros duros.	92
5.20. Pitch en función de la densidad.	93
5.21.	94
5.22. Gráficas elaboradas a una presión de $P=20$ y quiralidad de $c=0.6$ en a), b) y c). Para d) misma presión $P=20$ pero con quiralidad $c=1.2$	96

5.23. Ángulo en interacción por pares con quiralidad $c=0.6$, muestra que al modificar κ' el mínimo es el mismo para $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y $GB(4.4, 7.5, 1, 1)$	98
5.24. Todas las simulaciones se hicieron a presión $P=20$ con quiralidad $c=0.6$, solo una de ellas se simuló con quiralidad de $c=1.2$ indicada con círculos vacíos.	99
5.25. Fases azules para $GB(3, 5, 1, 2)$, el número de tubos aumenta considerablemente al incrementar la quiralidad para $T=1.5$ a) y $T=1.6$ B).	102
5.26. Cambiando la intensidad del barostato, para $T=1.6$ y $T=1.5$.	103
5.27. Diagrama de fase de las fases azules para una quiralidad $c=0.6$, los cuadros con estrella forman la fase colestérica y los cuadros azules llenos indican la presencia de la fase azul.	104

Índice de tablas

2.1. Rangos de temperatura de cristales líquidos para distintos compuestos.	19
5.1. Geometrías en $GB(3, 5, 1, 2)$ y quiralidad $c=0.6$	71
5.2. Geometrías en $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y quiralidad $c=0.6$	72
5.3. Fórmulas correspondientes a cada geometría encontrada en la parametrización de $GB(3, 5, 1, 2)$	82
5.4. Fórmulas correspondientes a cada geometría encontrada en la parametrización de $GB(4.4, 20, 1, 1)$	83
5.5. Indica que comportamiento tiene el pitch en función de la presión, temperatura y densidad.	100
5.6. Esta tabla indica el comportamiento del pitch al variar los parámetros de GB.	101

Capítulo 1

Introducción

Los cristales líquidos en gran parte de la literatura los relacionan a pantallas, dejando de lado muchos detalles involucrados en su principal aplicación, tal vez por formar una fase intermedia entre el líquido y el sólido. A pesar de que se encuentran en gran cantidad de pantallas, esto no implica que se conozca su funcionamiento a profundidad, encima su estructura no es sencilla de asimilar para quien no ha estudiado el tema, ya que las fases que forman dependen de cada compuesto. Por otra parte, principalmente los cristales líquidos son estudiados por sus propiedades ópticas y existen gran cantidad de experimentos y teoría; no obstante aún existen preguntas del comportamiento de estos, cuando hay quiralidad presente; la quiralidad de forma muy precisa son moléculas no superponibles con sus imágenes especulares y las implicaciones de su existencia no solo están dirigidas a los cristales líquidos, la quiralidad implica hacer una distinción de moléculas izquierdas y moléculas derechas, esta distinción parece ser simple, por ejemplo la rosca de un tornillo o un sacacorchos, pero a nivel molecular la derecha o izquierda tiene grandes implicaciones en los seres humanos por la forma en que interaccionan con el mismo; un fármaco quiral puede mostrar diferentes comportamientos

biológicos y farmacológicos en los sistemas vivos quirales.

La quiralidad es un tema bastante amplio que requiere de mucho conocimiento de química orgánica; sin embargo, cuando se descubrieron los cristales líquidos quirales se intentó dar una explicación física a través de experimentos de óptica y tiempo después se hizo teoría tratando de entender su estructura y sus transiciones de fase. La quiralidad es tan compleja que incluso se puede estudiar en virus, ya que hay evidencia experimental que muestra la existencia de un virus quiral con una extrema similitud a otro con forma de varilla que no forma la fase colestérica (fase de cristal líquido quiral) dejando claro que no todas las partículas quirales forman la fase colestérica[18] dando lugar a muchas interrogantes aun por resolver. En específico, en este trabajo se estudia la fase nemática quiral de los cristales líquidos termotrópicos por medio de simulaciones de Dinámica Molecular utilizando el potencial de Gay-Berne que reproduce bastante bien la estructura de la fase nemática quiral; se han realizado una gran cantidad de estudios alrededor de este potencial, pero en muy pocos se trató de medir el paso que en inglés se traduce como pitch y es la palabra que se usará en todo este trabajo, el pitch que mas adelante se explica, nos da una idea de que tanto influye la quiralidad en los cristales líquidos; para revisar el comportamiento del pitch fue necesario medirlo y para ello se usaron argumentos puramente geométricos debido a que se encontraron distintas geometrías de la fase nemática quiral, finalmente se hace un análisis del comportamiento del pitch en función de temperatura, densidad y parámetros relevantes en la simulación.

Capítulo 2

Cristales líquidos

2.1. Pasado y presente

Los cristales líquidos son una fase intermedia de la materia, es decir, no son un sólido, pero tampoco un líquido, ya que tienen más orden que un líquido, pero menos que los cristales; si nos centramos en un cristal, este tiene orden tanto de orientación como de posición, mientras que las moléculas de un líquido presentan un movimiento altamente desordenado.

La cantidad de orden de un cristal líquido comparado con un cristal es muy pequeña, es por ello que los cristales líquidos se pueden diferenciar en distintas clases de acuerdo al arreglo orientacional de sus moléculas.

Históricamente, Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1857-1927), fue el primero en observar un cristal líquido al tratar de averiguar si el colesterol de las zanahorias era el mismo que de otras fuentes, y en su estudio encontró que el benzoato de colesterol parecía tener dos puntos de fusión, se sabe que Reinitzer no era químico, así que busco ayuda del cristalógrafo Otto Lehmann, a quien le escribió en una carta lo que había observado y es así como Lehmann responde que logró ver pequeños cristales utilizando un



Figura 2.1: *Otto Lehmann [13].*

microscopio[13].

Reinitzer publica sus resultados en la Sociedad Química de Viena en 1888, es importante mencionar que Reinitzer cita a Julius Planer que en 1861 describió un efecto óptico característico de los cristales líquidos, años más tarde Lehmann realizó estudios de las propiedades ópticas en cristales líquidos que parecía darse en gotas como la birrefringencia¹ y al mismo tiempo hacía distinciones de acuerdo al punto de fusión en diversas sustancias que estudió y a cada fase le asigno un nombre diferente como “cristales fluidos”, “cristales líquidos viscosos” y “cristales líquidos”, aunque el mismo admitía su ignorancia sobre su explicación molecular eso no le impidió realizar un tomo de 260 páginas con 483 ilustraciones de sus observaciones macroscópicas. En ese tiempo los cristales líquidos solo salían del laboratorio de los químicos y para 1905 se habían reportado 21 compuestos que se podían presentar como

¹Los cristales líquidos son birrefringentes por poseer dos índices de refracción uno para luz polarizada a lo largo del director y otro para luz polarizada perpendicularmente al director.

cristales líquidos y los físicos que hacían experimentos tenían que solicitar muestras a los químicos para su estudio, tiempo después un grupo de investigación de la Universidad de Halle aumento considerablemente el número de compuestos conocidos de cristales líquidos dando pauta al inicio de las teorías sobre la estructura de los mismos.

Los cristales líquidos contienen una proporción importante del elemento carbono, pero nada de metales, por este motivo se han creado cristales líquidos que contienen metales, pero las propiedades metálicas no se han logrado incorporar, y es que los cristales líquidos forman parte vital de todos los sistemas vivos, animales y vegetales al proporcionar material especial para las membranas celulares, que de igual forma dan soporte para las proteínas y otras biomoléculas que gestionan y regulan la actividad de la célula.

Respecto a las aplicaciones, por sus características ópticas los cristales líquidos tienen como aplicación directa las pantallas, ya que se han desarrollado 3 tipos de pantallas de cristal líquido: una de ellas es la transmisiva que utiliza luz de fondo para iluminar un panel LCD (Liquid Cristal Display) dando como resultado un alto brillo y una alta relación de contraste, siendo más adecuadas para ser usadas en ordenadores portátiles por tener un ángulo de visión limitado. Pero si a estas pantallas se les agrega una película de compensación² de fase adecuada, es posible utilizarlas en televisores.

Por otra parte, las pantallas reflectantes se dividen en dos categorías: de visión directa y de proyección. La de visión directa es ligera y tiene un bajo consumo de energía, pero con poca legibilidad bajo ciertas condiciones de luz ambiental, mientras que las de proyección son más adecuadas para televisores

²Las películas de compensación mejoran el ángulo de visión, debido a que las pantallas de cristal líquido tienen un retardo óptico cuando la luz incide en ángulos oblicuos provocando fugas de luz y en consecuencia un mal ángulo de visión.

porque utilizan paneles de cristal líquido sobre silicio, empleando un espejo metálico de aluminio. Para finalizar están las pantallas transflectivas que de acuerdo a la luz ambiental, ya sea oscuro o brillante, adoptarán un modo transmisor o reflectante, ya que integran características de ambas.

Estos tres tipos de pantallas LCD tienen ventajas y desventajas respecto al ángulo de visión, consumo de energía y peso, lo cual significa que el estudio de los cristales líquidos siguen siendo relevantes aun en esta época, ya que una gran cantidad de personas tienen al menos una pantalla de este tipo, que se beneficia del estudio de los cristales líquidos.

2.2. Estructura

Los cristales líquidos los podemos clasificar en termotrópicos y liotrópicos, pero con la gran cantidad de experimentos también clasificar por sus propiedades ópticas y clases químicas[43]:

Termotrópicos: Son estables en un cierto intervalo de temperatura y se pueden encontrar en sustancias como el benzoato de colesterol.

Liotrópicos: Son una mezcla de algún disolvente polar o no polar como el agua y el hexano; la concentración de la solución es más importante que la temperatura para determinar si es estable, por lo que a una temperatura fija el cristal líquido aparece en un cierto intervalo de concentración debido a que las fases se forman al disolver moléculas anfífilas de un material en un disolvente.

Los liotropicos siempre serán una mezcla mientras que los temotropicos

en muchos casos pueden ser compuestos individuales. Dentro de la categoría de termotrópicos encontramos a los mesogenos³ calamíticos y discóticos como se ve en la figura 2.2.

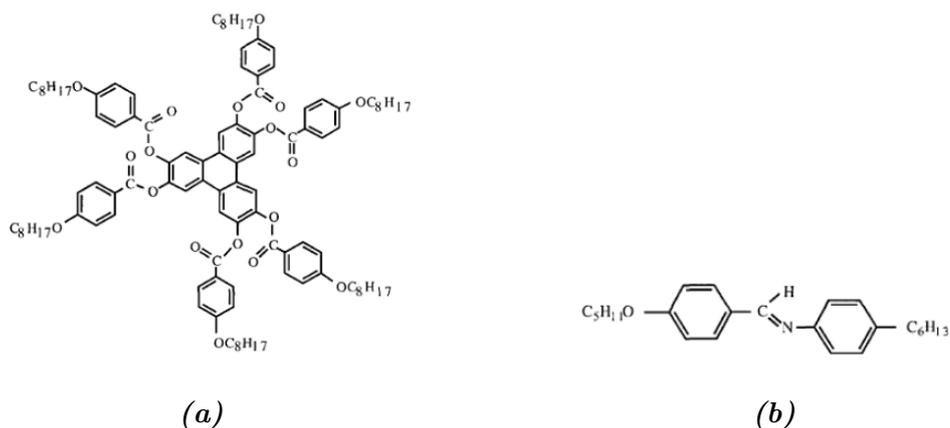


Figura 2.2: Molécula en forma de disco a) y molécula en forma de varilla b)

2.3. Fases

Los cristales líquidos se encuentran en un estado intermedio entre líquido y sólido, y sus fases están completamente ligadas a su orden posicional y orientacional, el cristal por ejemplo, tiene un orden posicional tridimensional y un orden de orientación, mientras que el líquido no tiene ninguno de los dos tipos de orden. En lo que respecta a los cristales líquidos termotrópicos se pueden encontrar fases como: esméctica, nemática, colestérica, columnar y azules. La fase esméctica se puede subdividir en otras al igual que las azules, pero siempre haciendo referencia a su orden posicional y orientacional para

³El término mesogeno se usa para denominar a compuestos que presentan propiedades de cristal líquido.

su clasificación. Por ejemplo, para la esméctica, columnar y cristal tienen un orden orientacional, pero con un orden posicional distinto; en una dimensión para la esméctica, en dos dimensiones para la columnar y en tres dimensiones para un cristal, mientras que el nemático solo cuenta con orden orientacional. El líquido claramente no cuenta con ningún de los dos tipos de orden.

En la tabla 2.1 se muestran algunos compuestos que en cierto rango forman las principales fases de cristal líquido.

Nombre (inglés)	Temperatura de cristal líquido °C
Cristales líquidos nemáticos	
4-Methoxybenzylidene-4'-n-butyl-aniline (MBBA)	21-47
p-Azoxyanisole(PAA)	117-137
4-n-Hexyl-4'-cyanobiphenyl	14-28
Cristal líquido nemático de torsión espontánea	
Cholesteryl nonanoate	145-179
Cristales líquidos esméticos	
Esmectico-A Ethyl-p-(p'-phenylbenzalamino)-benzoate	121-131
Esmectico-C p-n-Octyloxybenzole acid	108-147
Cristal líquido discótico	
Hexabutoxyltriphenylene	88.6-145

Tabla 2.1: Rangos de temperatura de cristales líquidos para distintos compuestos.

2.3.1. Mesógenos Calamíticos

Esméctica

La principal característica de esta fase es la estratificación porque tiende a acomodarse por capas, con un orden posicional de largo alcance en una dimensión y un orden de orientación, originalmente se hicieron estudios de miscibilidad utilizando diagramas de fase para clasificar esta fase en: SmA SmB SmC SmF y SmI, donde “Sm” proviene de la palabra “smectic” en inglés, que traducida al español significa esméctica, mientras que las letras A,B,C,F,I son letras de código que permiten describir una secuenciación basada por ejemplo en el orden estructural⁴. La SmA y SmC son las más conocidas y son las que se explican a continuación, su nombre se deriva del griego $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ (smegma), que significa jabón, ya que inicialmente se estudió en dos jabones: el oleato de amonio y oleato de potasio. En la fase esméctica, la temperatura es lo suficientemente alta para facilitar los enlaces entre las capas, pero no lo suficiente para romper las propias capas, experimentalmente se puede mostrar que ópticamente un cristal líquido esméctico se comporta como el cuarzo, por ende la velocidad transmitida perpendicularmente a las capas es menor que la transmitida en paralelo a las capas, es decir, la luz viaja en menor velocidad a través de los ejes largos de las moléculas y se dice que tiene signo óptico positivo.

- Esméctica A: Estructura en capas como característica principal y para describir de forma precisa la fase esméctica y otras, es necesario mencionar al vector director \hat{n} que indica la orientación promedio de las

⁴En los últimos años la secuenciación es modificada al combinar los estudios de miscibilidad con otros métodos como por ejemplo las técnicas de difracción de rayos X, considerando factores como: estructura de empaquetamiento, grado de ordenamiento posicional u orden orientativo de los enlaces entre otros.

moléculas y además es unitario, en particular el vector director \hat{n} es normal a cada capa en esta fase, como se muestra en la figura 2.3a, por lo que esta fase presenta propiedades ópticas, ya sea de forma paralela o perpendicular al director; en mayor parte las moléculas están confinadas al movimiento dentro de una capa.

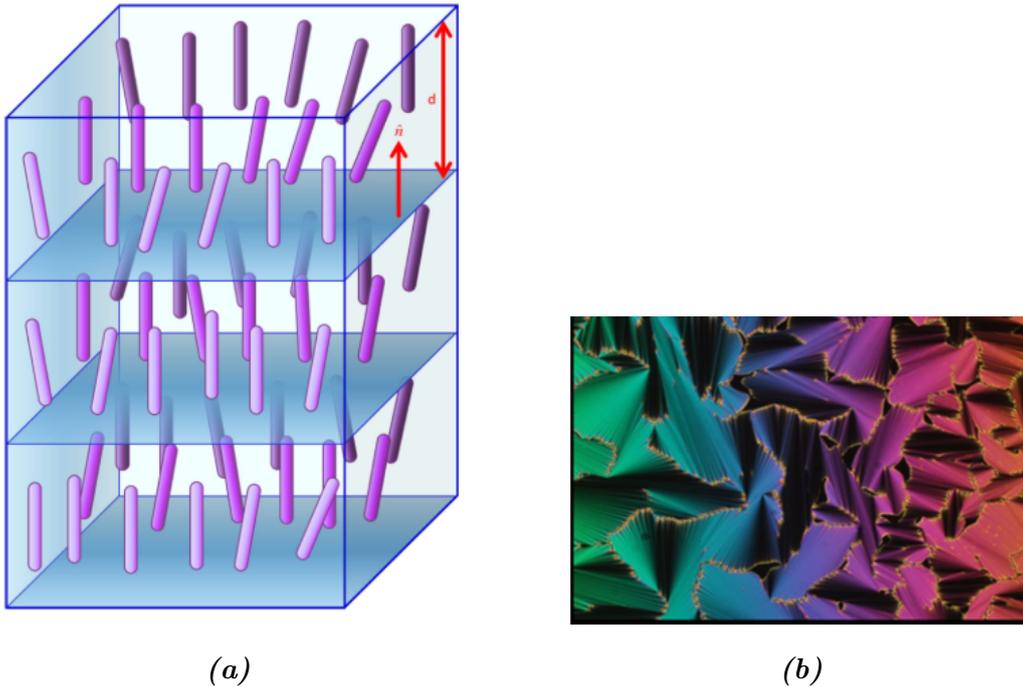


Figura 2.3: Fase esméctica-A: estructura a) y muestra b) [19].

- Esméctica C: Igualmente, tiene una estructura en capas, pero aquí las varillas de acuerdo a la temperatura del sistema pueden inclinarse un cierto ángulo que se mide respecto a la línea perpendicular a cada capa, como lo muestra la figura 2.4a. También existe la fase esméctica C* (el asterisco indica fase quiral) o esméctica quiral, induciendo un giro en cada capa, la quiralidad se discute más adelante.

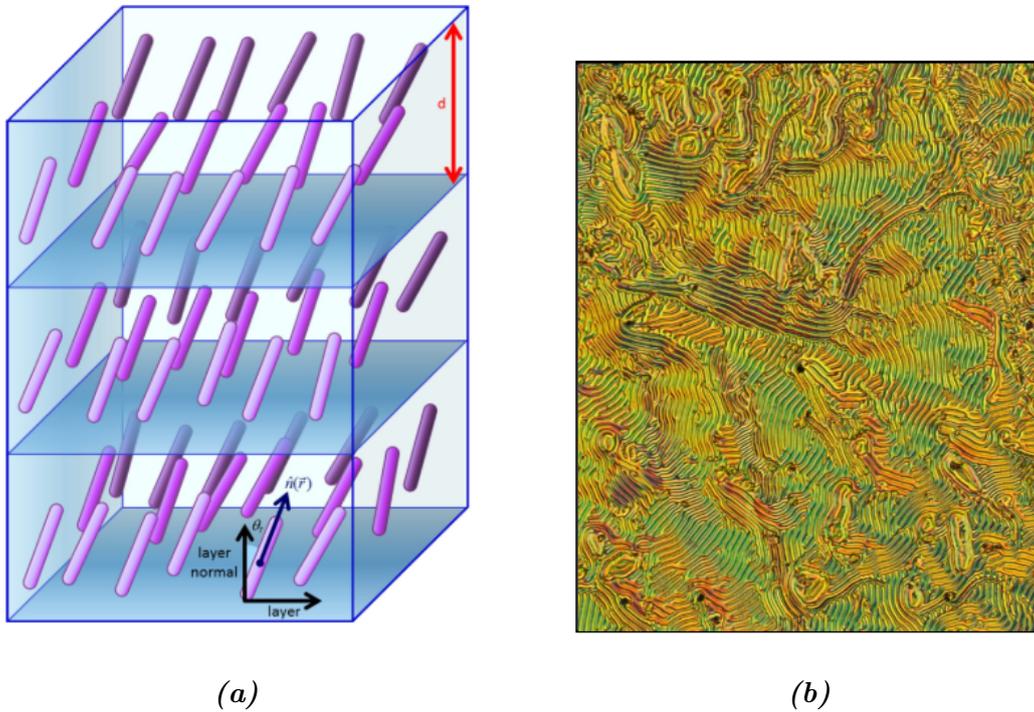


Figura 2.4: Fase esmectica-C: estructura a) y muestra b)[19].

Nemática

El nombre se deriva del griego $\nu\eta\mu\alpha$ (nema) que significa hilo, la fase nemática no tiene un orden posicional de largo alcance, pero si un orden de orientación de largo alcance, por lo tanto, las moléculas se alinean en una dirección en común \hat{n} , aquí las moléculas pueden girar alrededor de sus ejes largos, un compuesto que hace la fase nemática es para-metoxi-bencilideno-para-n-butilanilina (MBBA).

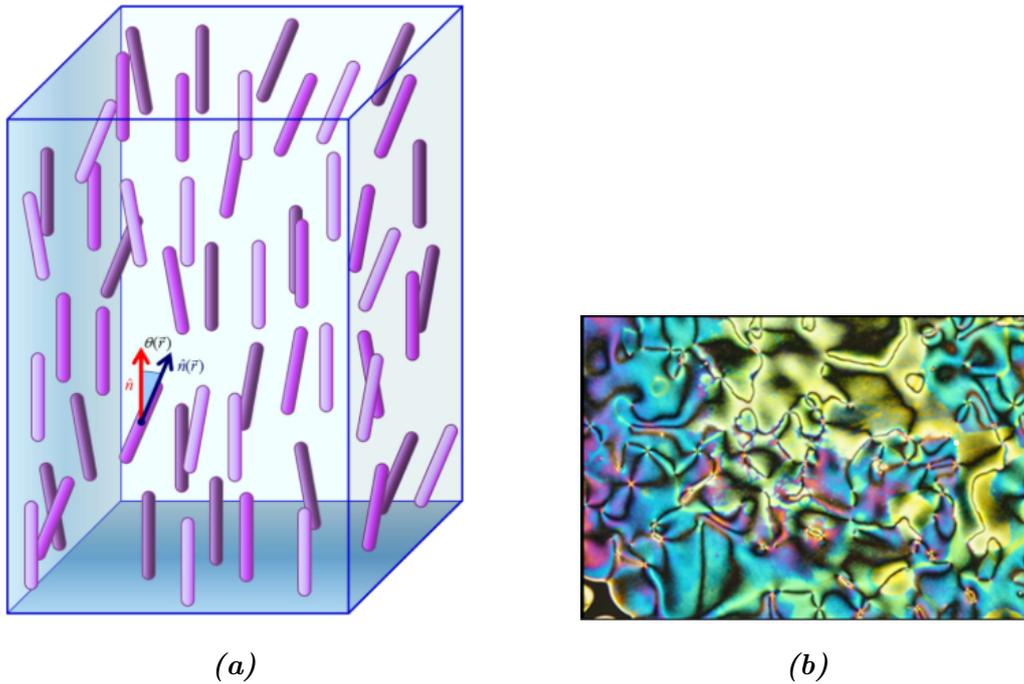


Figura 2.5: Fase nemática: estructura a) y muestra b)[19].

Colestérica

Localmente, la fase colestérica o nemática quiral N^* es muy parecida a la nemática y se observó por primera vez en cristales líquidos que contenían colesterol, aunque hay cristales líquidos que presentan una fase colestérica, no significa que todos provengan del colesterol, por esta razón en la literatura se le llama también nemática quiral o nemática retorcida [17], es importante mencionar que se puede representar una molécula que forme un cristal líquido por medio de una varilla larga, y para la fase colestérica es necesario explicar las implicaciones que tiene la quiralidad en una molécula, más adelante se hablará con más detalle el significado de la quiralidad; por el momento menciono algunas características propias de la fase colestérica en cuanto a su estructura.

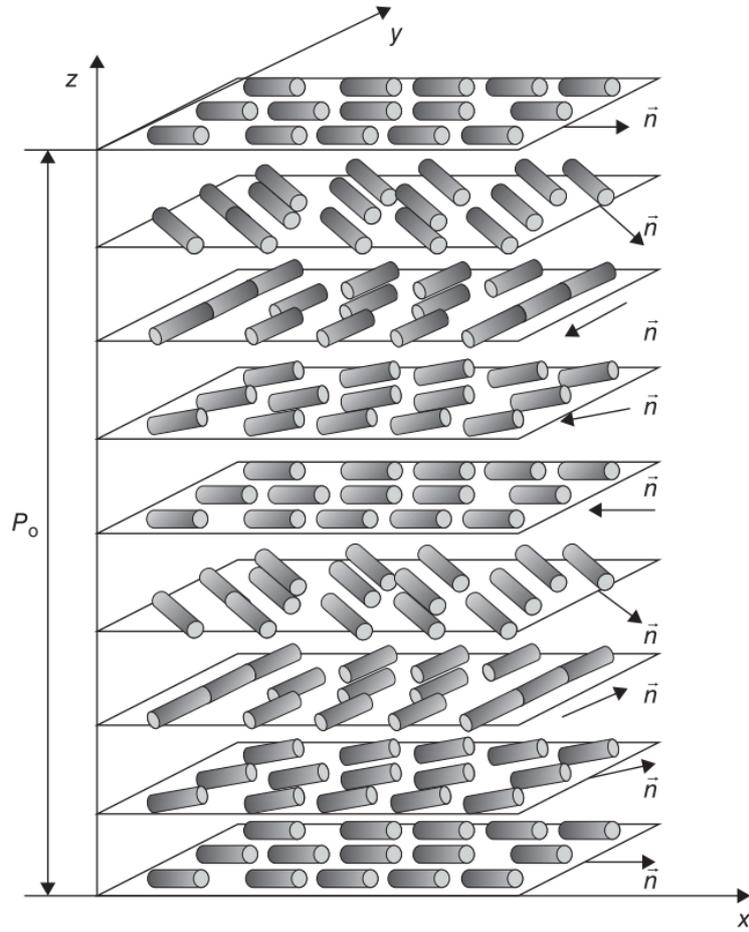


Figura 2.6: Esquema de la fase colestérica que describe el giro del vector director $\hat{n}(r)$

Aquí las moléculas están parcialmente alineadas a un eje local $\hat{n}(r)$ y que a mayor escala varía en función de la posición de forma helicoidal, como lo muestra la figura 2.6, el eje local pueda variar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\hat{n}(r) = (\cos(qz), \sin(qz), 0) \quad (2.1)$$

La fase colestérica es periódica a través del eje helicoidal, el director des-

cribe la orientación media de cada plano, por lo que la distancia desde el momento en que la orientación del director se repite nuevamente recibe el nombre de pitch. El pitch es del orden de 300 nanómetros y si nos enfocamos en una sola capa la estructura es muy similar a la nemática.

Si se hace incidir luz monocromática no polarizada sobre la fase nemática quiral, se separa en dos componentes polarizadas circularmente en sentidos opuestos y uno de los componentes es totalmente reflejado, mientras que la otra es totalmente transmitida, y la longitud de onda a la que se produce este efecto dependerá de varios factores relacionados a la hélice del cristal líquido, ahora bien, si la luz que incide sobre la superficie del cristal líquido es blanca y no polarizada, en consecuencia se produce una reflexión con polarización circular para una sola de las longitudes de onda.

Otro fenómeno interesante ocurre cuando luz polarizada linealmente es transmitida en forma perpendicular a las capas moleculares, por lo tanto, la dirección del vector eléctrico de la luz es rotado hacia la izquierda del observador describiendo una hélice, y a diferencia de las fases nemática y esméctica la colestérica tiene la característica de ser ópticamente negativa; es decir, la luz que entra perpendicularmente a las capas moleculares tiene una velocidad máxima.

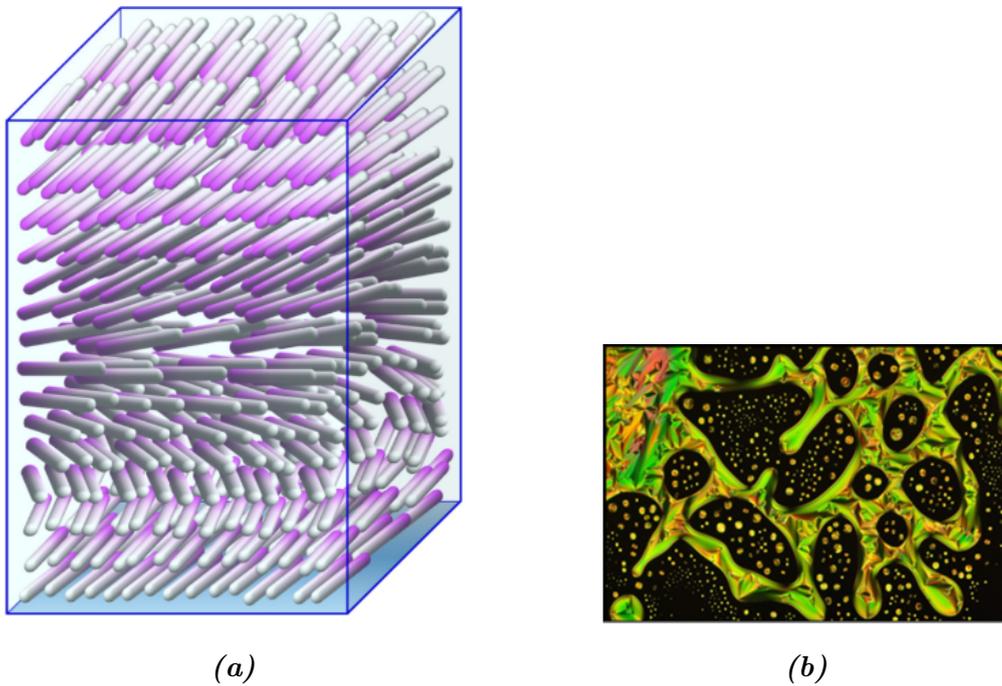


Figura 2.7: Fase colestérica: estructura a) y muestra b) [19]

Fases azules

Las fases azules aparecen en materiales de quiralidad alta en un intervalo muy pequeño de temperatura de apenas $^{\circ}C$, por mucho tiempo fueron un enigma, debido a que aparecen entre la fase colestérica y el isótropo, aunque el nombre no está completamente ligado a sus características más importantes. Cuando las fases azules se descubrieron por primera vez se veían de color azul a simple vista y la persona que lo hizo fue el mismo Reinitzer; se observó este fenómeno en otros compuestos nemáticos quirales, pero la estabilidad de las fases azules se verificó en la década de 1970 y se observó por medio de microscopía óptica de polarización que el color azul no era el mismo para todos los compuestos que formaban esta fase [43]. En las fases azules el giro helicoidal se forma en dos direcciones, como lo muestra la figura 2.8a dando

lugar a cilindros empaquetados, como la muestra la figura 2.8b en una red centrada en el cuerpo llamada BP1 (Blue Phase 1) figura 2.10b y conforme aumenta la temperatura aparecen la BP2 figura 2.10b y BP3.

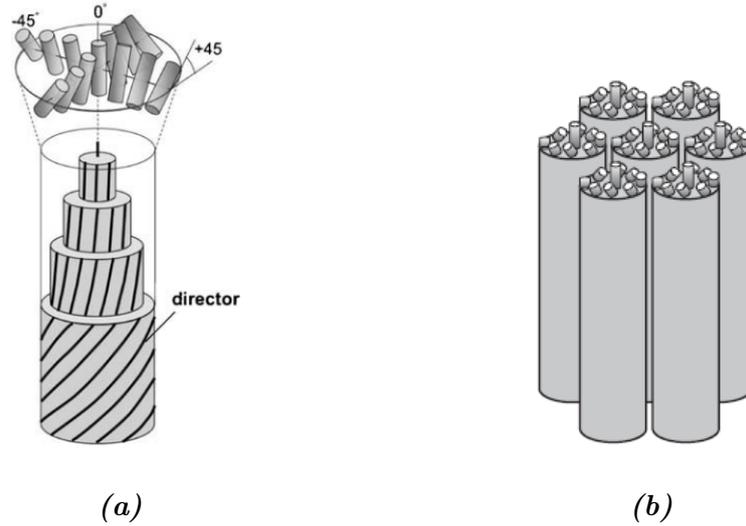


Figura 2.8: Estructura fase azul: doble torsión a) cilindros formados por doble torsión b)

Ahora bien, una estructura de doble torsión es imposible que ocupe continuamente un espacio tridimensional, produciendo defectos como en la figura 2.10 que se producen en las zonas de contacto entre tres cilindros perpendiculares que en conjunto forman líneas de disclinación. Saupe⁵ fue el primero en proponer la existencia de las líneas de disclinación, suponiendo la existencia de un número infinito de puntos singulares que forman una red cúbica centrada en el espacio como lo muestra la figura 2.9 y en donde la orientación

⁵Alfred Saupe propuso la estructura de las líneas de disclinación décadas antes de que otras teorías concretaran su existencia, y sus principales argumentos fueron la no birrefringencia, una actividad óptica mayor a la fase isotrópica, y que al aplicar una perturbación se recupere la doble refracción, concluyendo que el cristal líquido en esta fase tenía estructura molecular retorcida y deformable de alta simetría[49].

molecular es indeterminada, esto es, líneas de defectos.

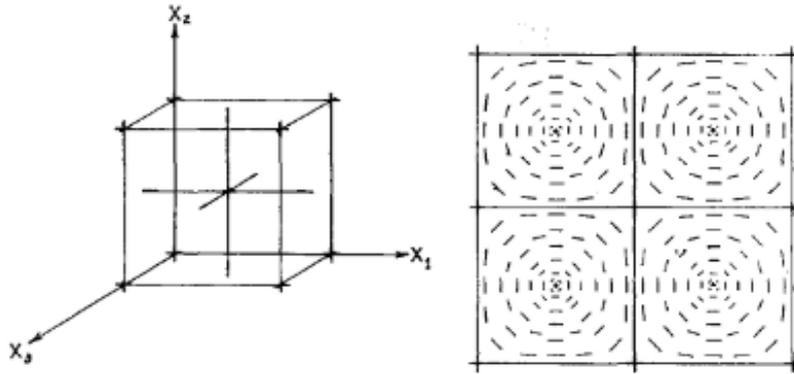


Figura 2.9: Estructura de líneas de disclinación propuesta por Alfred Saupe [49].

La estabilidad del sistema dependerá de dos factores, el primero involucra la fuerza de torsión, ya que a temperaturas cercanas a la fase isotrópica será más probable la formación de una estructura de doble torsión, generando un espacio con defectos localmente, mientras que el segundo tiene que ver con la tendencia del sistema a formar un espacio sin defectos globalmente. De esta forma existirá una competencia del sistema entre una estructura de doble torsión formando defectos y la tendencia de un sistema a un espacio sin ellos, dando origen al nombre de fases frustradas al tener que coexistir con los defectos.

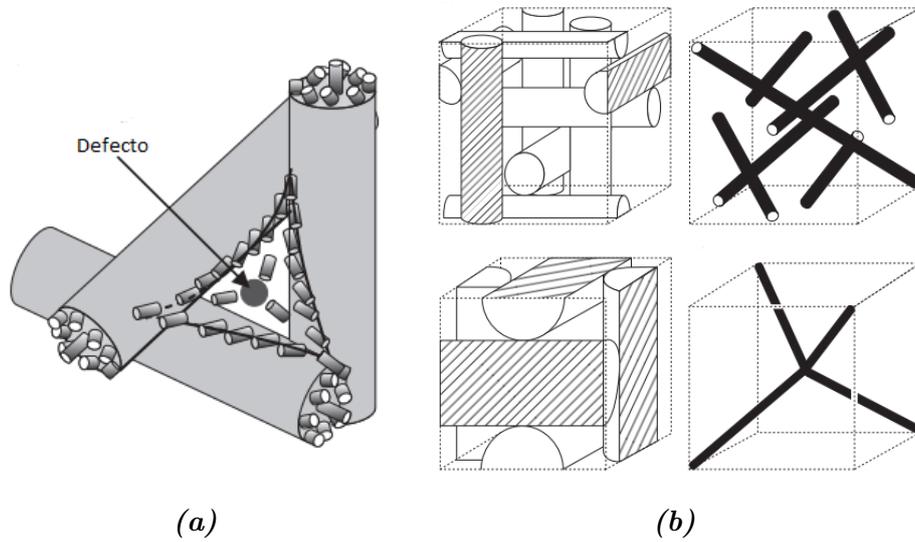


Figura 2.10: Defecto generado por la doble torsión a), en b) Arriba BP1 y líneas de disclinación, abajo BP2 y líneas de disclinación.

Existe una relación entre la aparición de las fases azules y la quiralidad, como se muestra en la siguiente gráfica 2.11 del diagrama de fases, pues a una quiralidad alta se pierde la BP2; es importante mencionar que la estructura de la fase azul 3 no es muy clara, se sabe de una posible estructura formada por cilindros aleatorios [33], por otro lado hay quienes dicen que la fase azul está formada por una red amorfa de líneas de disclinación [23].

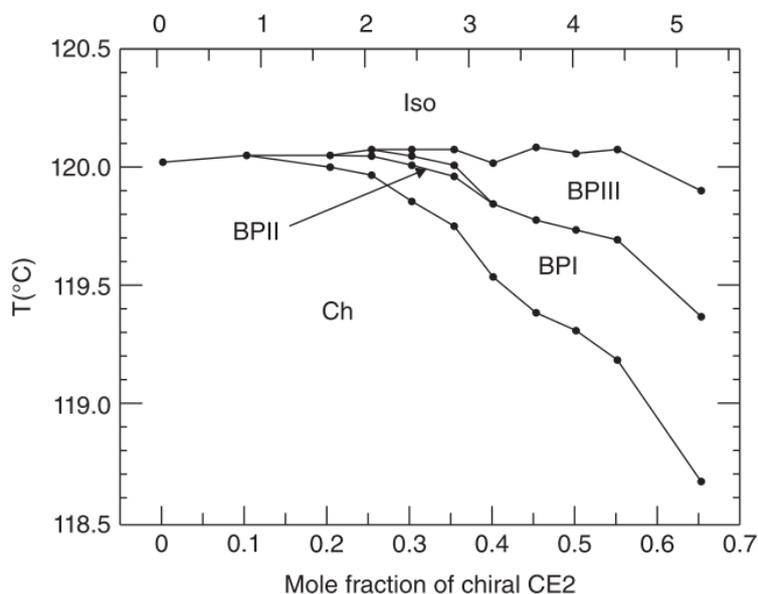


Figura 2.11: Diagrama de fase para la molécula CE2 quiral [63]

2.3.2. Mesógenos discóticos

Los primeros cristales líquidos discóticos fueron identificados en 1977 por medio de estudios ópticos y de rayos X revelando una mesofase formada por discos que se apilaban unos sobre otros formando columnas, en general los mesógenos discóticos solo forman la fase nemática o columnar, aunque también existen estudios que reportan observaciones de fases azules tanto experimentales (usando dopantes) como en simulaciones de computadora (vía potencial de interacción). La fase columnar tendrá un orden orientacional, pero a diferencia de las varillas, aquí será un orden posicional en 2 dimensiones que se puede clasificar en: fase columnar ordenada, ordenada inclinada, desordenada y desordenada inclinada, como lo muestra la figura 2.12, mientras que la nemática similar a los mesógenos calamíticos se puede diferenciar la quiral de la no quiral denotadas por N_D y N_D^* .

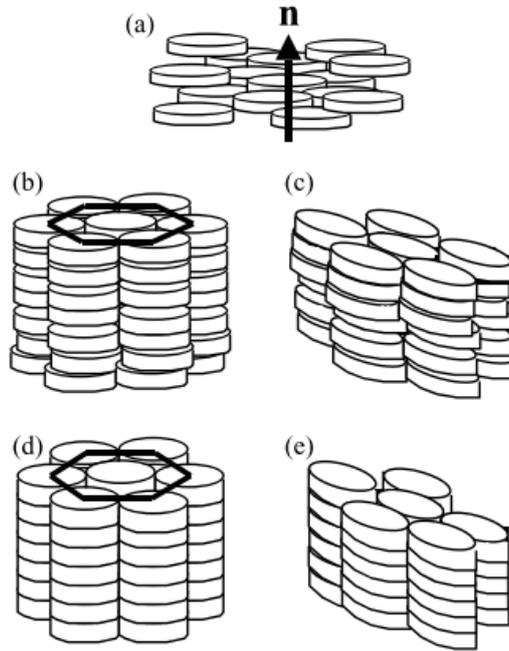


Figura 2.12: Fases presentes en cristales líquidos con forma de disco: a) nemática, b) columnar desordenada, c) columnar desordenada inclinada, d) columnar ordenada, e) columnar ordenada inclinada.

2.4. Transiciones de fase

Las peculiaridades que destacan en las transiciones de fase son cambios bruscos, fuertes fluctuaciones y discontinuidades, y que están relacionadas a la simetría del sistema, ya que en una fase el sistema pasa de una fase de mayor simetría (ordenada) a una de menor simetría (desordenada) o viceversa, de esta manera al enfriar un líquido isotrópico primero aparecen la fase nemática y luego las fases esmécticas sin orden, después las esmécticas con un orden de estructura, y finalmente el sólido, pero en ningún compuesto se ha observado que visite todas y cada una de las fases desde el isotrópico hasta el sólido siguiendo esta secuencia. Por ejemplo, el 4-octyl-n-(4-cyanobiphenyl)

desde el sólido visita la fase esméctica, luego la nemática hasta el isotropo y viceversa, pero en el caso del p,p'-dinonylazobenzene solo visita la esméctica-B y la esméctica-A. Otra característica importante es que un cristal líquido puede visitar la fase colestérica y nemática pero no ambas⁶. Por lo tanto, se requiere de teoría y experimentos para entender este comportamiento de algunos compuestos. Las formas más usuales de poner a prueba las teorías son:

1. Temperaturas de transición: Se determinan por microscopia óptica o por calorimetría.
2. Densidades de transición ρ y cambios de densidad (o volumen) fraccional: Están determinadas por dilatometría.
3. Entalpía de transición y entropía de transición: que se obtienen por calorimetría adiabática clásica o por calorimetría dinámica de barrido.
4. Parámetros de orden: que se pueden obtener por métodos numéricos y dependiendo de si cambian de forma continua o discontinua permitirán identificar el orden de la transición.
5. La razón $\frac{dT}{dp}$: Medición del efecto de la presión externa sobre la temperatura de transición.
6. En ambas partes de la transición, cantidades como la capacidad calorífica a presión constante, coeficiente de expansión y compresibilidad isotérmica.

⁶Existen experimentos que muestran un desenrollado de la fase nemática quiral por efectos de campos externos. Por ejemplo, es posible aplicar un campo magnético ortogonal al eje helicoidal, provocando una transición de la fase colestérica a la nemática. Para lograrlo $\Delta\chi > 0$ que dependerá de la susceptibilidad magnética perpendicular y paralela al director local de acuerdo a la expresión $\Delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ [60].

En simulaciones de dinámica molecular puede ser suficiente observar la estructura del sistema por medio de un Software de visualización para saber qué fase es la que se está simulando, sin embargo, en cristales líquidos podemos extraer información relacionada con la orientación de las moléculas y la estructura de tales orientaciones nos permitirá cuantificar la transición de forma más precisa. En este trabajo se pretende ubicar la transición de fase por medio del parámetro de orden.

2.4.1. Parámetro de orden

En cristales líquidos es necesario describir la cantidad de orden orientativo y para ello se define el parámetro de orden, y el camino más viable para hacerlo es definir el tensor de segundo orden donde se puede representar la orientación de cada molécula con el vector unitario \hat{l} que tendrá componentes l_α con $\alpha = x, y, z$:

$$T_{\alpha\beta} = \langle l_\alpha l_\beta \rangle \quad (2.2)$$

En la fase isotrópica las componentes de la diagonal del tensor 2.2 son:

$$T_{xx} = \langle l_x^2 \rangle, T_{yy} = \langle l_y^2 \rangle, T_{zz} = \langle l_z^2 \rangle \quad (2.3)$$

En el isotrópico estas componentes son iguales y sumadas dan 1 porque \hat{l} es unitario, por lo tanto, cada componente de la diagonal es igual a $\frac{1}{3}$, y las componentes fuera de la diagonal son:

$$T_{xy} = T_{yx} = \langle l_x l_y \rangle, T_{xz} = T_{zx} = \langle l_x l_z \rangle, T_{yz} = T_{zy} = \langle l_y l_z \rangle \quad (2.4)$$

Las componentes l_x, l_y, l_z tienen la misma probabilidad de ser negativos o positivos en la fase isotrópica y en consecuencia todas las entradas fuera

de la diagonal en la matriz en promedio son cero, y ahora el tensor queda de la siguiente forma:

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \quad (2.5)$$

Y para el caso nemático perfecto en la dirección del eje z :

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Aquí la orientación está dada por $\hat{l} = \pm\hat{z}$ y, por lo tanto, $T_{zz} = 1$ y las demás entradas son cero, aunque la ecuación 2.5 en promedio en el isótropo es distinto de cero, lo más adecuado es que sea cero en esta fase, y por eso es necesario reescribirlo para que eso ocurra:

$$T'_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \quad (2.7)$$

Al sustituir 2.6 se encuentra el tensor para una fase nemática perfecta sobre el eje z :

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Y si se multiplica 2.8 por un factor de $\frac{3}{2}$ se obtiene finalmente el tensor del parámetro de orden para la fase nemática $Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}T'_{\alpha\beta}$ que también se puede escribir como:

$$Q_{\alpha\beta} = \langle \frac{3}{2}l_{\alpha}l_{\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (2.9)$$

Al escribir el vector unitario \hat{l} de cada molécula en coordenadas esféricas como $\hat{l} = (\text{Sen}\theta\text{Cos}\phi, \text{Sen}\theta\text{Sen}\phi, \text{Cos}\theta)$ se puede escribir el parámetro de orden escalar S :

$$S = \langle P_2(\text{Cos}\theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2}\text{Cos}^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.10)$$

Donde $\langle P_2(\text{Cos}\theta) \rangle$ es el segundo polinomio de Legendre en la variable $\text{Cos}\theta$ y si se quiere encontrar el parámetro de orden para un eje arbitrario, \hat{n} el tensor se puede escribir de la siguiente forma:

$$Q_{\alpha\beta} = S \left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} \right] \quad (2.11)$$

2.4.2. Teoría de Landau-Gennes

La teoría de Landau-Gennes, en honor al físico francés Pierre-Gilles de Gennes, se aplica a la transición isotrópica-nemática y está basada en la teoría de Landau cuyo objetivo es construir la energía libre como una función del parámetro de orden; sabiendo que la energía libre es un escalar y además es una función suave, se puede construir como una serie de potencias en el parámetro de orden. Entonces la densidad de energía libre queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} f = \frac{F}{V} = f_0 + (1/2)AQ_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} + (1/3)BQ_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} \\ + (1/3)C_1(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 + (1/3)C_2Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\delta}Q_{\delta\alpha} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Con ayuda de la ecuación 2.11 se puede simplificar como:

$$f = f_0 + \frac{3}{4}AS^2 + \frac{1}{4}BS^3 + 9C_1S^4 + \dots \quad (2.13)$$

El comportamiento dependerá si A,B y C son negativos o positivos y por supuesto de S a través de los cambios de temperatura.

2.4.3. Teoría de Maier-Saupe

Es una teoría elaborada por W. Maier y A. Saupe, basada en la teoría de campo medio, en la que la energía de una molécula no depende de su entorno particular, pero sí de su orientación respecto al director molecular debido a que el campo medio surge de la presencia de moléculas vecinas que ejercen una influencia sobre una molécula en específico. Para mostrar esto es necesario escribir el potencial de una sola molécula en función del parámetro de orden y P_2 :

$$V(\cos \theta) = -vP_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle \quad (2.14)$$

Es decir, una molécula está en el campo medio de todas las demás moléculas, donde la distribución se caracteriza por el grado de orden de $\langle P_2 \rangle$, mientras que la dependencia angular está dada por $-P_2(\cos \theta)$; con una fuerza de interacción molecular $v > 0$. Para describir como se distribuyen las moléculas entre las posibles direcciones en torno al director, se necesita de una función de distribución orientativa que dará la probabilidad de encontrar una molécula en un ángulo θ respecto al director \vec{n} que se puede obtener de la mecánica estadística:

$$f(\cos \theta) = Z^{-1} \exp[-\beta V(\cos \theta)] \quad (2.15)$$

donde la función de partición esta dada por:

$$Z = \int_0^1 \exp[-\beta V(\cos \theta)] d(\cos \theta) \quad (2.16)$$

con $\beta = 1/k_B T$

El parametro de orden se calculará como:

$$\langle P_2 \rangle = \eta = \int_0^1 P_2(\cos \theta) f(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (2.17)$$

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos \theta) \exp [\beta v P_2(\cos \theta) \eta] d(\cos \theta)}{\int_0^1 \exp [\beta v P_2(\cos \theta) \eta] d(\cos \theta)} \quad (2.18)$$

Entonces para cada valor de $k_B T/v$ se podrá calcular $\langle P_2 \rangle$

Ahora bien, de todas las posibles funciones de distribución orientativa, nos podemos preguntar, ¿que función da la mínima energía libre?. Esto significa que la relación de autoconsistencia de la ecuación 2.15 se obtiene mediante la minimización de la energía libre.

La expresión de la energía libre para la teoría de Maier Saupe es:

$$\begin{aligned} F &= \langle E \rangle - T S_{\text{entropía}} \\ &= -\frac{1}{2} N v S^2 + N k_B T \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(\theta, \phi) \ln f(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Donde f representa la orientación molecular en coordenadas esféricas, N el número de partículas del sistema y S el parámetro de orden.

Entonces, para minimizar la energía libre se puede lograr utilizando multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta F}{\delta f(\theta, \phi)} = \lambda \frac{\delta}{\delta f(\theta, \phi)} \left[\left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(\theta, \phi) \right) - 1 \right] \quad (2.20)$$

donde λ es el multiplicador de Lagrange y con ayuda de la ecuación 2.19 se obtiene:

$$- N v S P_2(\cos \theta) + N k_B T [1 + \ln f(\theta, \phi)] = \lambda \quad (2.21)$$

que tiene como solución:

$$f(\theta, \phi) = \frac{\exp \left[\frac{v}{k_B T} S P_2(\cos \theta) \right]}{2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp \left[\frac{v}{k_B T} S P_2(\cos \theta) \right]} \quad (2.22)$$

En la que S debe de satisfacer la ecuación de autoconsistencia:

$$S = \langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \theta d\theta P_2(\cos \theta) \exp \left[\frac{v}{k_B T} S P_2(\cos \theta) \right]}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp \left[\frac{v}{k_B T} S P_2(\cos \theta) \right]} \quad (2.23)$$

2.5. Quiralidad

La palabra quiralidad proviene del griego (mano), la cual se usa para explicar fácilmente su significado, pues la palabra quiralidad se puede usar para referirse a aquellos objetos que no pueden transformarse en su imagen especular mediante rotaciones o traslaciones; por ejemplo, un tornillo se puede diferenciar por el sentido de su devanado (izquierda o derecha), aunque esta definición de quiralidad es bastante sencilla de apreciar, resulta que es sumamente relevante a nivel microscópico hacer esta distinción, químicamente la estructura de las moléculas se puede caracterizar por cuatro aspectos fundamentales como: constitución, conectividad, configuración y conformación. Algunas moléculas comparten entre sí una de estas características, por ejemplo, la molécula del éter metílico presenta los mismos átomos que constituyen el etanol; es decir, presentan la misma constitución, pero la forma en que los átomos están unidos (conectividad) es diferente. Sin embargo, existen moléculas que, además de tener la misma composición, también tienen la misma conectividad, y es hasta 1874 que Joseph Le Bel y Jacobus Henricus van't Hoff intentan dar una explicación la cual está relacionada con la asimetría; de esta forma se puede ver el caso del ácido α -hidroxipropiónico

aislado de la leche (ácido láctico) tiene un sabor salado mientras que el ácido α -hidroxipropionico que Jons Jacob Berzelius encontró en el anca de rana es insípido [24].

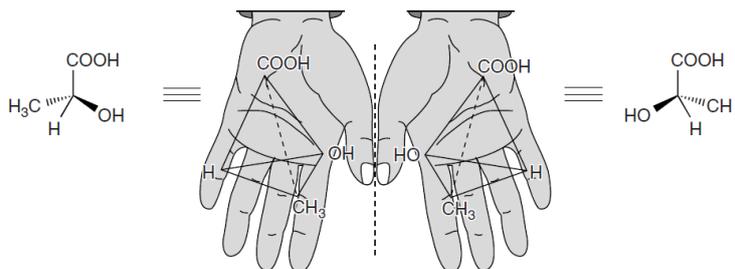


Figura 2.13: Ácido láctico con forma tetraédrica y tridimensional, el l-ácido láctico que está a la izquierda se produce en los músculos al hacer ejercicio provocando dolor, mientras que el d-ácido láctico que está a la derecha se puede encontrar en la leche agria.

Pasteur fue el primero que relacionó la quiralidad con la materia viva y propuso que estaba asociada a la preferencia exclusiva de un único enantiómero⁷ de los compuestos quirales; a este fenómeno de selección quiral se le conoce como homoquiralidad. Louis Pasteur logró identificar esta propiedad al darse cuenta que la sal de ácido tartárico forma dos tipos de cristales que al separarlos cada cristal hace girar el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas.

Por otra parte, muchos de los componentes asociados a los organismos vivos son quirales y en el caso de los fármacos quirales se pueden encontrar diferentes comportamientos biológicos en sistemas vivos quirales que en pocas palabras demuestra la existencia de un proceso fármaco-receptor, en este pro-

⁷Los enantiómeros son isómeros ópticos y como molécula se le designa quiral; la propiedad física más relevante es el sentido en que hacen girar la luz polarizada.

ceso de acuerdo a las disposiciones espaciales un isómero activo puede unirse con precisión a sitios objetivo mientras que un isómero inactivo puede tener una unión desfavorable o unirse a otros objetivos no deseados, indicando una mayor afinidad de unión respecto al otro, también existe la posibilidad de que ambos enantiómeros actúen de forma similar, pero sin un efecto sinérgico incluso puede llegar a ocurrir que uno o ambos enantiómeros tengan un efecto deseado al mismo tiempo, pero solo uno de ellos provoque efectos secundarios [21]; este entre otros efectos están presentes en el proceso fármaco-receptor que resulta ser bastante complejo. Un ejemplo de este proceso fue la tragedia de la talidomida, ya que se recetó en mujeres embarazadas entre 1957 y 1962 para ayudar a reducir las náuseas matutinas, pero cuando se tomaba durante el primer trimestre del embarazo la talidomida impedía el crecimiento adecuado del feto provocando que miles de niños de todo el mundo nacieran con defectos de nacimiento, siendo la talidomida responsable al contener un compuesto racémico; una mitad eran zurdas y la otra, derechas, por su parte las derechas eran eficaces, pero las izquierdas eran las que hacían daño ⁸.

Ahora bien la influencia de la quiralidad en cristales líquidos ha sido muy estudiada, el claro ejemplo es la fase colestérica dando lugar a una estructura helicoidal y en esta misma fase es de gran interés medir el pitch por su sensibilidad a la temperatura, ya que puede ser de ayuda en aplicaciones como sensores de temperatura y en pantallas [41] que se requiera formar el giro sin necesidad de aplicar un campo; la fase colestérica es miscible con la nemática no quiral en una mezcla racémica o sea una combinación en proporción 50-50 y en mezclas ideales el valor recíproco del pitch es proporcional al exceso de enantiómeros, es decir la forma de obtener la fase nemática quiral no solo se

⁸Más tarde estudios demostraron que ambos enantiómeros tienen tanto efectos deseados como indeseables

puede obtener de derivados del colesterol, pues también se puede obtener al añadir una pequeña cantidad de un material quiral (no necesariamente cristal líquido) a un cristal líquido nemático y todo parece indicar que esto se logra porque el dopante quiral crea un entorno para todas las demás moléculas no quirales generando una macroestructura helicoidal. El pitch generalmente disminuye conforme aumenta la temperatura, pero también se han reportado casos donde ocurre lo contrario, y la explicación de este comportamiento dependerá del poder de torsión del dopante que se utiliza [28], aunque no es muy clara la razón de porque en algunos casos disminuye y en otros aumenta, ya que para el caso donde el pitch disminuye se le atribuye a que el aumento de temperatura implica una mayor energía térmica permitiendo que el cambio del ángulo del director sea mayor y, por lo tanto, el pitch sea más corto.

Capítulo 3

Dinámica Molecular

3.1. Simulación computacional

El método de dinámica molecular consiste en integrar las ecuaciones de movimiento de Newton dado un potencial de interacción, hasta que las propiedades del sistema no cambien mucho con el tiempo, es decir, que llegue al equilibrio, también existe otro método de simulación que intenta seguir la dependencia temporal de un modelo para que el cambio o crecimiento no proceda de una manera predefinida, sino de forma estocástica generando números aleatorios durante la simulación, el uso de cualquiera de estos dos métodos dependerá del objeto de estudio, pero de igual forma ambos se puede obtener información microscópica que puede ser convertida a observables macroscópicas como presión, temperatura, capacidad calorífica etc.

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F x_i}{m_i} \quad (3.1)$$

Para cristales líquidos es necesario incluir las orientaciones en las ecuaciones de movimiento que se detallan en el siguiente capítulo.

3.1.1. Potencial de interacción

El potencial de interacción es una de las partes más importantes de dinámica molecular, y de la elección de este dependerá que sistema se está simulando y por su puesto el tipo de atracción y repulsión en parte indicará que tanto se aproxima a una sustancia real. Tomando en cuenta algunos de estos aspectos, el potencial de Lennard-Jones es de los más usados:

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \quad (3.2)$$

Donde ϵ es representa la profundidad del pozo y σ la distancia de equilibrio, mientras que la parte repulsiva está dada por el término $(\sigma/r)^{12}$ y la parte atractiva por $(\sigma/r)^6$ en un principio, este potencial fue usado para estudiar las propiedades del argón.

3.1.2. Condiciones a la frontera periódicas

Se puede suponer que la caja de simulación tiene límites por ser por ejemplo un cubo, pero esto de alguna manera implica una interacción extra a considerar, que por supuesto en algunos casos es importante incluir, la interacción con paredes, por otra parte, cuando el objetivo de estudio no implica esta interacción, es necesario introducir condiciones a la frontera periódicas, que significa considerar un conjunto infinito que llena el espacio con copias idénticas, por lo tanto, las partículas que salen por un lado de la caja se reintegrarán por el opuesto a este por medio de un ajuste de coordenadas, aunado a esto, detalles como la convención de la mínima imagen y el radio de corte también son importantes, en el radio de corte por ejemplo mejora los tiempos de simulación al cortar el potencial para interacciones de largo alcance, pero trae consigo problemas como la conservación de la

energía.

3.1.3. Integrador

Para encontrar las trayectorias de dinámica molecular se usan técnicas de diferencias finitas con el objetivo de dividir las en etapas pequeñas, cada una separada en el tiempo, así la fuerza total sobre cada partícula en un momento t se le pueden sumar las interacciones con otras partículas para después calcular aceleraciones, velocidades y posiciones en un tiempo $t + \delta t$, y la forma de hacerlo es por medio de expansiones en serie de Taylor hasta su tercer derivada:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \vec{b}(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 \vec{c}(t) + \dots \quad (3.3)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{b}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \vec{c}(t) + \dots \quad (3.4)$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \delta t \vec{b}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{c}(t) + \dots \quad (3.5)$$

$$\vec{b}(t + \delta t) = \vec{b}(t) + \delta t \vec{c}(t) + \dots \quad (3.6)$$

El algoritmo de Verlet es uno de los más usados en dinámica molecular, el cual consiste en usar las posiciones y aceleraciones al tiempo t y las posiciones del paso previo para calcular las nuevas posiciones al $r(t + \delta t)$ y así escribir las siguientes ecuaciones:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.7)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.8)$$

Y al sumar estas dos ecuaciones:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.9)$$

Mientras que la velocidad es:

$$\vec{v}(t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)]}{2\delta t} \quad (3.10)$$

El algoritmo de Verlet tiene una desventaja por añadir a las posiciones un pequeño término ($\delta t^2 \vec{a}(t)$) perdiendo precisión, aunado a esto, las velocidades se obtienen hasta que se han calculado las posiciones en el siguiente paso. Para corregir la imprecisión de *Verlet* se emplea el integrador *velocity Verlet* que calcula las velocidades requiriendo ambas aceleraciones tanto de t como de $\delta + t$:

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] \quad (3.11)$$

y en el primer paso las posiciones en $\delta + t$ se calculan con:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \vec{a}(t) \quad (3.12)$$

mientras que las velocidades en $t + \frac{1}{2}\delta t$ se usa:

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}(t) \quad (3.13)$$

Y en el paso final las velocidades en $t + \delta t$ se determinan usando:

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}(t + \delta t) \quad (3.14)$$

3.1.4. Barostato y termostato

En dinámica molecular es necesario controlar la temperatura (NVT) o la presión (NPT) durante la simulación; para ambos casos es necesario modifi-

car las ecuaciones de movimiento, no obstante el uso de estos ensambles no garantiza que el sistema este correctamente en equilibrio y de forma adicional la elección de los parámetros que depende cada ensamble afectaran el resultado de la simulación. Una forma de controlar la temperatura es por medio de la relación que existe entre la energía cinética y la temperatura, que está dada por:

$$\langle K \rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.15)$$

Con la ecuación 3.15 se pueden escalar las velocidades de la siguiente forma:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i (\lambda v_i)^2}{3 N k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.16)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (3.17)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{ew}}{T(t)}} \quad (3.18)$$

Donde para cada paso en el tiempo las velocidades se deben de multiplicar por λ . Otra forma de hacerlo es mediante una fuente de energía térmica, suministrando o retirando calor del sistema mediante un baño de calor externo acoplado al sistema, para hacerlo es necesario escalar las velocidades de tal forma que la tasa de cambio de la temperatura sea proporcional a la diferencia de temperatura entre el baño y el sistema de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{Ba} - T(t)) \quad (3.19)$$

Aquí τ determina el grado de acoplamiento entre el baño y el sistema, y el cambio de temperatura entre pasos sucesivos es:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_{ba} - T(t)) \quad (3.20)$$

Mientras que el factor para escalar las velocidades es:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{5t}{\tau} \left(\frac{T_{ba}}{T(t)} - 1 \right) \quad (3.21)$$

Existen otros métodos como el de colisiones estocásticas y el método de sistema extendido, el primero se basa elegir una partícula al azar y su velocidad se reasigna por medio de la distribución de Maxwell-Boltzmann; es decir, el sistema estará en contacto con un baño de calor que emite aleatoriamente partículas térmicas que colisionan con átomos del sistema equivalente a una serie de simulaciones microcanónicas. Por otro lado, el método de sistema extendido introducido por Nose y desarrollado por Hoover considera un depósito térmico como una parte integral del sistema. Es importante tomar en cuenta que la aplicación de un termostato no garantiza que el sistema llegue correctamente al equilibrio[40]. Los termostatos más usados son el de Langevin, Berendsen y Nose-Hoover [59], el de Langevin funciona por la aleatorización de la velocidad, mientras que el de Berendsen y Nose-Hoover hacen un reescalado estocástico de la velocidad. Cada uno de estos termostatos tienen pros y contras en la simulación, por ejemplo, el de Berendsen no fija estrictamente la temperatura del sistema, ya que aplica una relajación exponencial de su temperatura instantánea; sin embargo, tiene una alta eficiencia en el control de la temperatura produciendo estimaciones relativamente precisas de las propiedades estadísticas de un sistema [27]. En el caso del termostato de Langevin tiene como principal característica la eficiencia durante la simulación, ya que hace menos cálculos en cada paso del tiempo,

pero tiene un problema debido al tratamiento implícito de partículas más pequeñas al estudiar sistemas soluto-disolvente [27].

El termostato de Nose-Hoover muestrea bastante bien el conjunto canónico, pero solo será correcto en ausencia de fuerzas externas y si el centro de masa permanece fijo; de otra forma es necesario usar cadenas de Nose-Hoover para muestrear correctamente el conjunto canónico[55].

Para el caso de la presión, en un sistema macroscópico se mantiene la presión constante al cambiar su volumen, para simulaciones se puede mantener la presión constante cambiando el volumen de la caja de simulación. Entonces, de forma análoga a la temperatura, aquí será necesario escalar el volumen, pero ahora se debe acoplar el sistema a un baño de presión. Entonces las ecuaciones quedan de la siguiente forma:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (P_{ba} - P(t)) \quad (3.22)$$

De forma similar al termostato τ es la constante acoplamiento. Finalmente el factor de escalamiento λ es:

$$\lambda = 1 - \kappa \frac{\delta t}{\tau_p} (P - P_{ba}) \quad (3.23)$$

El factor de escalamiento se puede aplicar por igual en las tres direcciones de la caja o de forma independiente para cada una de las tres direcciones. Ahora bien, a diferencia del método de sistema extendido del termostato, aquí se requiere de un grado de libertad adicional correspondiente al volumen de la caja que se puede considerar como un pistón y que provocará oscilaciones en la caja de simulación.

Capítulo 4

Modelo

4.1. Potencial de Gay-Berne

El potencial de Gay-Berne es consecuencia de la superposición propuesta por Berne y Pechukas [6], en la que evaluaron un parámetro de rango que se tomó como la distancia de contacto σ y un parámetro de fuerza que se ajustó de acuerdo a la profundidad del pozo ϵ . Entonces, si las orientaciones de un par de moléculas están dadas por \hat{u}_i y \hat{u}_j la dependencia angular de la distancia de contacto es:

$$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = \sigma_s \left(1 - \chi \left[\frac{(\hat{u}_i \cdot \hat{r})^2 + (\hat{u}_j \cdot \hat{r})^2 - 2\chi (\hat{u}_i \cdot \hat{r})(\hat{u}_j \cdot \hat{r})(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)}{1 - \chi^2 (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)^2} \right] \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

El vector unitario \hat{r} es la distancia entre los centros de las moléculas como en la figura 4.1, mientras que el parámetro de anisotropía es:

$$\chi = \left[\frac{(\kappa^2 - 1)}{\kappa^2 + 1} \right] \quad (4.2)$$

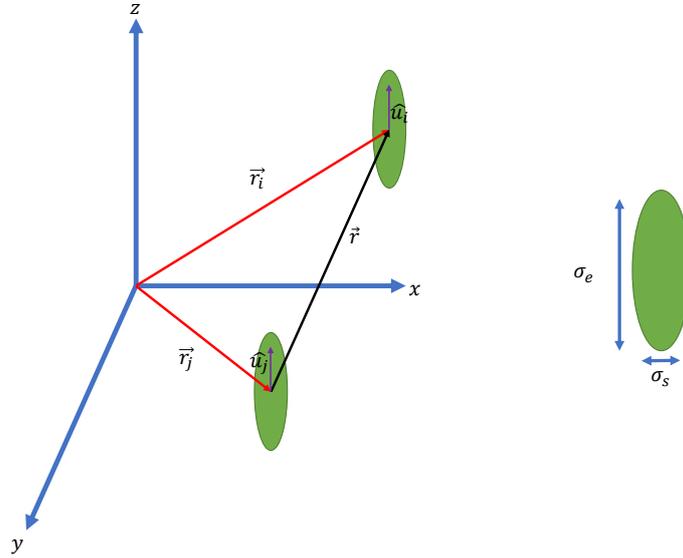


Figura 4.1: En el diagrama \hat{u}_i y \hat{u}_j son vectores unitarios que representan la orientación del par de partículas.

De la figura 4.1 se puede observar que la forma de la molécula se ve reflejada en los valores de κ la cual está dada por:

$$\kappa = \frac{\sigma_e}{\sigma_s} \quad (4.3)$$

Dependiendo de los valores de σ_e y σ_s se tienen los siguientes casos:

Parámetro de anisotropía	Forma
$\kappa \rightarrow 1, \chi = 0$	Partícula esférica
$\kappa \rightarrow \infty, \chi = 1$	Varillas alargadas
$\kappa \rightarrow 0, \chi = -1$	Discos

Finalmente, el término de la energía está presente como el producto de dos funciones:

$$\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = \epsilon_0 \epsilon_1^\nu(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \epsilon_2^\mu(\hat{r}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) \quad (4.4)$$

donde $\epsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j)$ y $\epsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})$ son:

$$\epsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j) = (1 - \chi^2 (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$\epsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left(\frac{(\hat{u}_i \cdot \hat{r} + \hat{u}_j \cdot \hat{r})^2}{1 + \chi' (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{u}_i \cdot \hat{r} - \hat{u}_j \cdot \hat{r})^2}{1 - \chi' (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) \quad (4.6)$$

aquí el parámetro de anisotropía energética es

$$\chi' = \left[\frac{(\kappa'^{1/\mu} - 1)}{\kappa'^{1/\mu} + 1} \right] \quad (4.7)$$

donde κ'

$$\kappa' = \frac{\epsilon_{ss}}{\epsilon_{ee}} \quad (4.8)$$

Finalmente el potencial de Gay-Berne

$$U_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \left[\left(\frac{\sigma_s}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_s}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right)^6 \right] \quad (4.9)$$

Es fácil notar que si κ y κ' tienden a 1 entonces χ y χ' desaparecen recuperando el potencial de Lennard-Jones. En general, el potencial depende de

los parámetros $GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$ que están relacionados a tres configuraciones dependientes de las orientaciones de un par de partículas: borde-borde figura 4.2, lado-lado figura 4.4 y lado-borde figura 4.3.

El primero κ determina la anisotropía en las fuerzas de repulsión de acuerdo a la forma de la molécula, el segundo κ' está relacionado con la razón entre la profundidad de los pozos de energía para las interacciones borde-borde ϵ_{ee} y lado-lado ϵ_{ss} , mientras que μ y ν serán ajustados de acuerdo al modelo molecular a simular. En las siguientes figuras se muestran las configuraciones más relevantes de cada par de partículas para las dos parametrizaciones a estudiar en este trabajo, que son: $GB(3, 5, 1, 2)$ y $GB(4.4, 20, 1, 1)$.

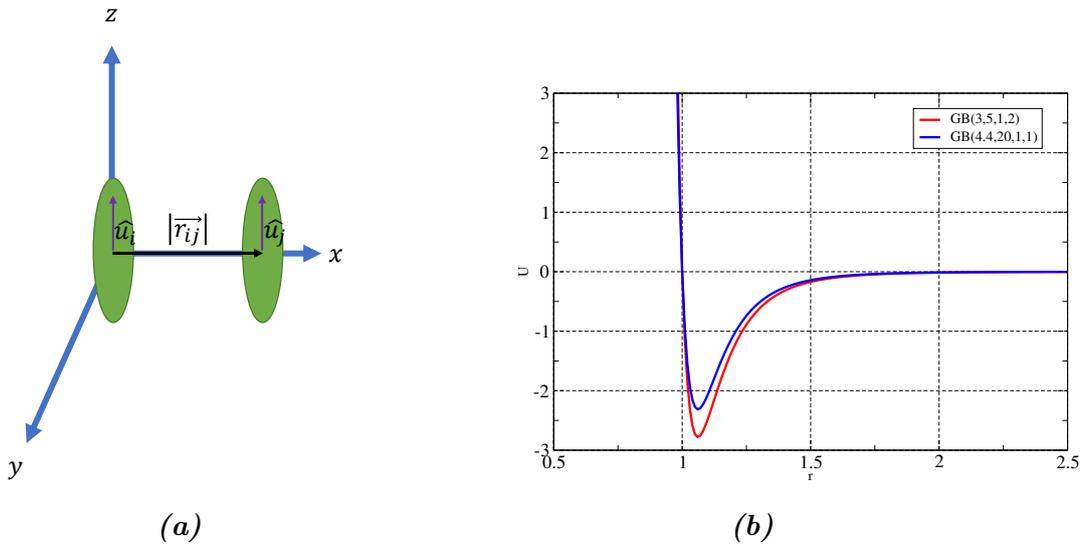
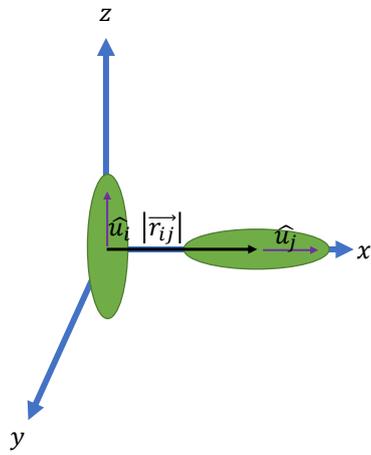
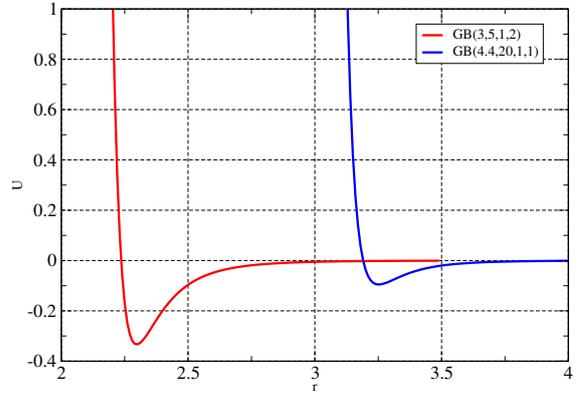


Figura 4.2: Configuración borde-borde a) y gráfica del potencial para dos parametrizaciones b).

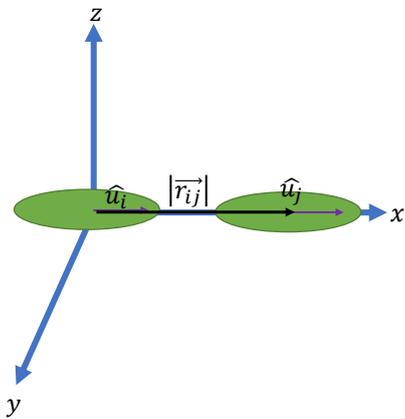


(a)

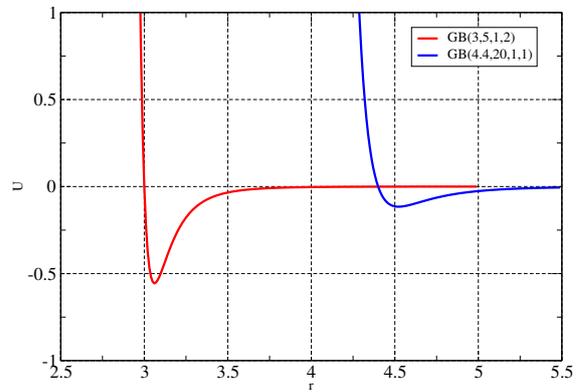


(b)

Figura 4.3: Configuración borde-lado a) y gráfica del potencial para dos parametrizaciones b).



(a)



(b)

Figura 4.4: Configuración lado-lado a), y grafica del potencial para dos parametrizaciones b).

Es fácil ver que la profundidad y el punto de equilibrio es diferente para

moléculas orientadas de forma diferente como lo muestra la figura 4.5 incluso para dos parametrizaciones distintas se nota una diferencia.

Debido a que el potencial depende de 4 parámetros distintos, indica la existencia de una infinidad de potenciales de Gay-Berne, si bien κ hace una gran distinción entre discos y varillas, la elección de los tres parámetros restantes es más complicada. En este trabajo se estudiaron dos casos, que son $GB(3, 5, 1, 2)$ y $GB(4.4, 20, 1, 1)$ por ser los más estudiados en la literatura; originalmente la parametrización propuesta por Gay-Berne fue $GB(3, 5, 2, 1)$ que mostraba las fases isotrópica y nemática variando la temperatura a densidad constante, no obstante se encontró que el intercambio de parámetros de μ y ν hacía más estable la configuración borde-borde respecto a las otras, propiciando la formación del cristal líquido y la posibilidad de observar fase nemática, esmética-A y esmética-B [4]. Por otro lado $GB(4.4, 20, 1, 1)$ es altamente anisotrópica; previa a esta Gay y Berne mencionan que $\kappa = 3$ es el mínimo para observar un comportamiento de cristal líquido, mientras que Luckhurst y Simmonds hicieron un mapeo para un modelo atomístico para una interacción entre dos moléculas de p-terfenilo encontrando que $GB(4.4, 39.6, 0.8, 0.74)$ es la parametrización que mejor describe estos mesógenos y que en estudios posteriores por conveniencia computacional se fijó $\mu = 1$ y $\nu = 1$ y como κ' no influye en la formación de la fase esmética se fijó en $\kappa' = 20$ [4], por otra parte, los parámetros $GB(\kappa, 5, 2, 1)$ se derivaron del potencial de Lennard-Jones con la intención de obtener los parámetros que mejor describan la estructura de un cristal líquido.

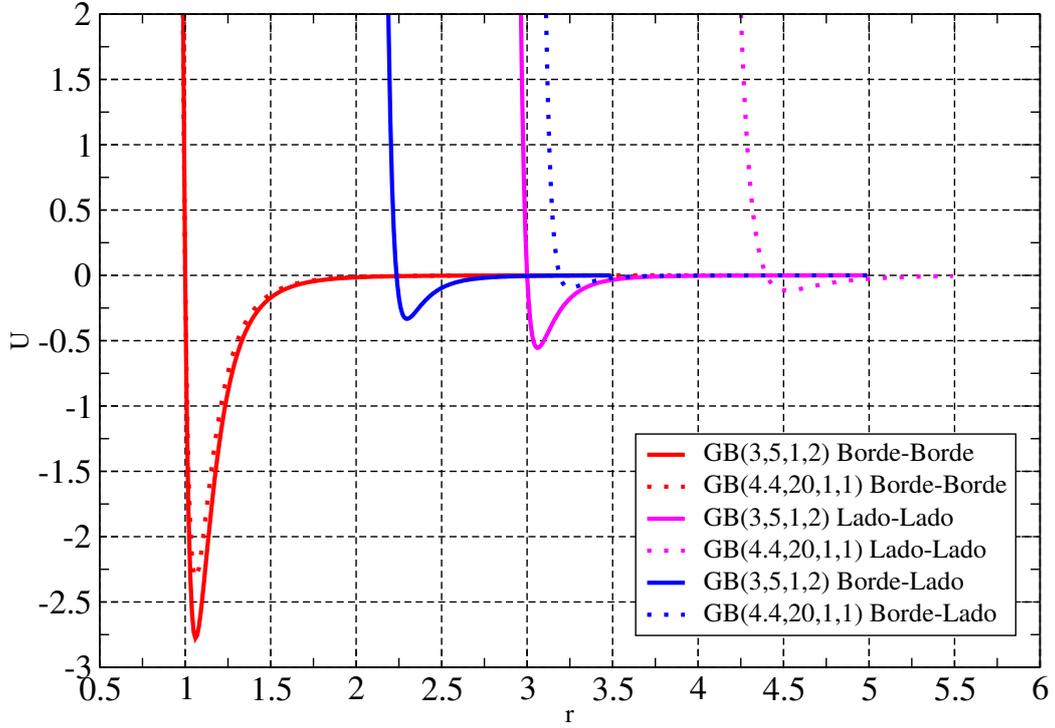


Figura 4.5: La línea punteada corresponde al Potencial $GB(4.4,20,1,1)$ y la línea continua a $GB(3,5,1,2)$.

En resumen, las simulaciones muestran que la variación de parámetros afectan significativamente al intervalo de temperaturas en que se presentan las fases, tan solo modificar κ que controla el alargamiento, se pueden observar que transiciones como la I-N ocurren a distintas presiones y densidades e incluso la ausencia del punto crítico liquido-vapor para $\kappa = 4$ [9]. Finalmente, podemos concluir que $GB(3,5,1,2)$ se propuso con la intención de obtener los parámetros que mejor representen la estructura de un cristal líquido, mientras que con $GB(4.4,20,1,1)$ se trató de representar un sistema más realista.

Para cristales líquidos no basta con solo considerar movimientos de traslación de las moléculas, puesto que la forma alargada de las mismas obliga a

tomar en cuenta los movimientos de rotación. Entonces es importante escribir las ecuaciones adecuadas para la fuerza y las correspondientes a la torca y el momento de inercia. Para la fuerza se puede escribir el término que se encuentra elevado a la potencia 12 y 6 como:

$$R = \left(\frac{\sigma_s}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right) \quad (4.10)$$

Que simplificara el potencial al escribirlo:

$$U_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \left[\left(\frac{1}{R} \right)^{12} - \left(\frac{1}{R} \right)^6 \right] \quad (4.11)$$

Ahora de la dependencia angular, el término que está elevado a la $-1/2$ lo renombramos:

$$g(\chi) = 1 - \chi \left[\frac{(\hat{u}_i \cdot \hat{r})^2 + (\hat{u}_j \cdot \hat{r})^2 - 2\chi(\hat{u}_i \cdot \hat{r})(\hat{u}_j \cdot \hat{r})(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)}{1 - \chi^2(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)^2} \right] \quad (4.12)$$

de tal forma que podemos escribir la dependencia angular de la siguiente forma:

$$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = \sigma_s g(\chi)^{-1/2} \quad (4.13)$$

lo mismo para ϵ_2 :

$$\epsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = g(\chi) \quad (4.14)$$

Se sabe que \hat{r} es unitario, de este vector podemos factoriza $1/r$ que es la distancia entre dos partículas y reescribiendo $g(\chi)$.

$$g(\chi) = 1 - \frac{\chi}{2r^2} \left(\frac{(\hat{u}_i \cdot \vec{r} + \hat{u}_j \cdot \vec{r})^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{u}_i \cdot \vec{r} - \hat{u}_j \cdot \vec{r})^2}{1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) \quad (4.15)$$

La fuerza se calcula como $-\nabla U_{GB}$, entonces para simplificar el cálculo solo se hará para la componente x de la fuerza:

$$\frac{\partial U_{GB}}{\partial x} = 4 \left[\epsilon (-12R^{-13}) \frac{\partial R}{\partial x} + R^{-12} \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right] - 4 \left[\epsilon (-6R^{-7}) \frac{\partial R}{\partial x} + R^{-6} \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right] \quad (4.16)$$

Simplificando

$$\frac{\partial U_{GB}}{\partial x} = 4 \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{R} \right)^{12} - \left(\frac{1}{R} \right)^6 \right] + 4\epsilon \left(\frac{6}{R^7} - \frac{12}{R^2} \right) \frac{\partial R}{\partial x} \quad (4.17)$$

de donde la derivada parcial de ϵ respecto a x es:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x} = \epsilon_0 \epsilon_1 (\hat{u}_1, \hat{u}_2)^\nu \mu \epsilon_2 (\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r})^{\mu-1} \frac{\partial g(\chi')}{\partial x} \quad (4.18)$$

y la derivada parcial de R respecto a x es:

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{x}{r} - \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (4.19)$$

la derivada parcial de σ respecto a x :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = -\frac{1}{2} \sigma_0 g(\chi)^{-3/2} \frac{\partial g(\chi)}{\partial x} \quad (4.20)$$

Para la ultima derivada se sabe que $\vec{r} \cdot \hat{u}_1 = xu_{1x} + yu_{1y} + zu_{1z}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(\chi)}{\partial x} = & - \left[\frac{\chi}{2r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 + \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} + \frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 - \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 + \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} + \frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 - \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\chi}{2r^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\chi}{2r^2} \right) &= \frac{\chi}{2} \left(-\frac{2}{r^3} \right) \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\chi}{2} \left(-\frac{2}{r^3} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) \\ &= \frac{\chi}{2} \left(-\frac{2}{r^3} \right) \left(\frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) = -\frac{\chi x}{r^4} \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 + \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} + \frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 - \vec{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} \right) = \frac{\chi}{r^2} \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 + \vec{r} \cdot \hat{u}_2)}{1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} (u_{1x} + u_{2x}) \right. \\ \left. + \frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_1 - \vec{r} \cdot \hat{u}_2)}{1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} (u_{1x} - u_{2x}) \right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Por definición se puede escribir la torca como:

$$\vec{\tau}_i = \hat{u}_i \times \vec{g}_i \quad (4.24)$$

que es un análogo a $\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F}$ donde \vec{g}_i se puede calcular haciendo la derivada parcial respecto a las orientaciones como $-\nabla_{u_i} U_{GB}$, con $i = x, y, z$. Entonces al derivar respecto a una sola componente u_{1x} del vector \vec{g}_i :

$$\frac{\partial U_{GB}}{\partial u_{1x}} = 4 \frac{\partial \epsilon}{\partial u_{1x}} \left(\left(\frac{1}{R} \right)^{12} - \left(\frac{1}{R} \right)^6 \right) + 4\epsilon \left(\frac{6}{R^7} - \frac{12}{R^{13}} \right) \frac{\partial R}{\partial u_{1x}} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial R}{\partial u_{1x}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \vec{r})}{\sigma_0} \right)^3 \frac{\partial g(\chi)}{\partial u_{1x}}. \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(\chi)}{\partial u_{1x}} = \\ - \frac{\chi}{2} \left[\hat{r}_x \left(\frac{2(\hat{r} \cdot \hat{u}_1 + \hat{r} \cdot \hat{u}_2)}{1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} + \frac{2(\hat{r} \cdot \hat{u}_1 - \hat{r} \cdot \hat{u}_2)}{1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)} \right) \right. \\ \left. + \chi u_{2x} \left(\frac{(\hat{r} \cdot \hat{u}_1 - \hat{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{(1 - \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2))^2} - \frac{(\hat{r} \cdot \hat{u}_1 + \hat{r} \cdot \hat{u}_2)^2}{(1 + \chi(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2))^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Como ϵ también depende de las orientaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon(u_1, \hat{u}_2, \hat{r})}{\partial u_{1x}} = \epsilon_0 \nu \epsilon_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2)^{\nu-1} \frac{\partial \epsilon_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2)}{\partial u_{1x}} \epsilon_2(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r})^\mu \\ + \epsilon_0 \nu \epsilon_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2)^\nu \mu \epsilon_2(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r})^{\mu-1} \frac{\partial g(\chi)}{\partial u_{1x}} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Finalmente:

$$\frac{\partial \epsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2)}{\partial u_{1x}} = \epsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2)^3 \chi^2 \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 u_{2x} \quad (4.29)$$

Para las ecuaciones correspondientes a las orientaciones podemos escribir un análogo a $\tau = I\alpha$ tal como se hizo con la torca, solo que ahora la aceleración angular está relacionada con las orientaciones. Esto significa que la velocidad angular se escribirá como $\vec{\omega}_i = \frac{d\hat{u}_i}{dt}$, lo cual implica que $\vec{\tau} = I \frac{d\vec{\omega}_i}{dt}$ y en consecuencia $\vec{\tau} = I \frac{d^2\hat{u}_i}{dt^2}$. En este estudio se considera cada partícula como un elipsoide de revolución al que le corresponde el momento de inercia dado por la expresión [20]:

$$I = \frac{1}{20} m (\sigma_s)^2 (1 + \kappa^2) \quad (4.30)$$

En la simulación se hizo $m = 1$, $\sigma_0 = 1$ mientras que κ dependerá de que parametrización de Gay-Berne se use.

4.2. Interacción Quiral

El potencial de Gay-Berne por sí mismo reproduce las fases esmécticas y nemática, pero para obtener la fase colestérica es necesario agregar un término al potencial, que se escribe de la siguiente forma:

$$U_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = -4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \left(\frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_0} \right)^7 [(\hat{u}_i \times \hat{u}_j) \cdot \hat{r}] (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j) \quad (4.31)$$

De acuerdo a R. Memmer $[(\hat{u}_i \times \hat{u}_j) \cdot \hat{r}] (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)$ no tiene relación alguna con otro potencial de interacción intermolecular quiral, pero si está basado en una expansión multipolar eléctrica, en sí este término es el encargado de diferenciar entre izquierda y derecha entre la interacción de las moléculas,

paralelamente se encarga de girar un cierto ángulo a las moléculas, giro que solo puede ocurrir en un mismo plano[35].

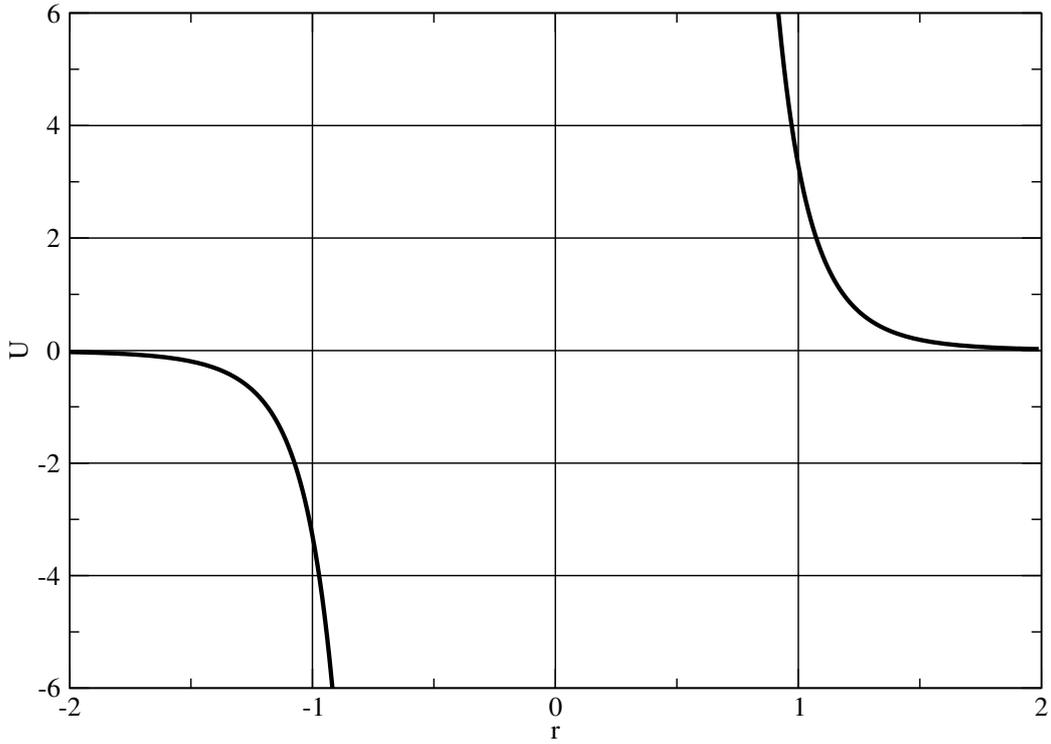


Figura 4.6: Gráfica correspondiente al potencial quiral de la ecuación 4.31 para $GB(3,5,1,2)$ y un ángulo de 27 grados.

A diferencia del potencial de Gay-Berne la parte del potencial quiral es asimétrica respecto a que lado se acerque una molécula a la otra, como lo muestra la figura 4.6.

Finalmente el potencial total que se usa en la simulación es el siguiente:

$$U(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = U_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + cU_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \quad (4.32)$$

Dependiendo del parámetro c la interacción quiral será mayor o menor que la unidad, para ambas parametrizaciones la parte quiral actúa de la mis-

ma forma haciendo el potencial asimétrico como lo muestran las gráficas 4.7 y 4.8.

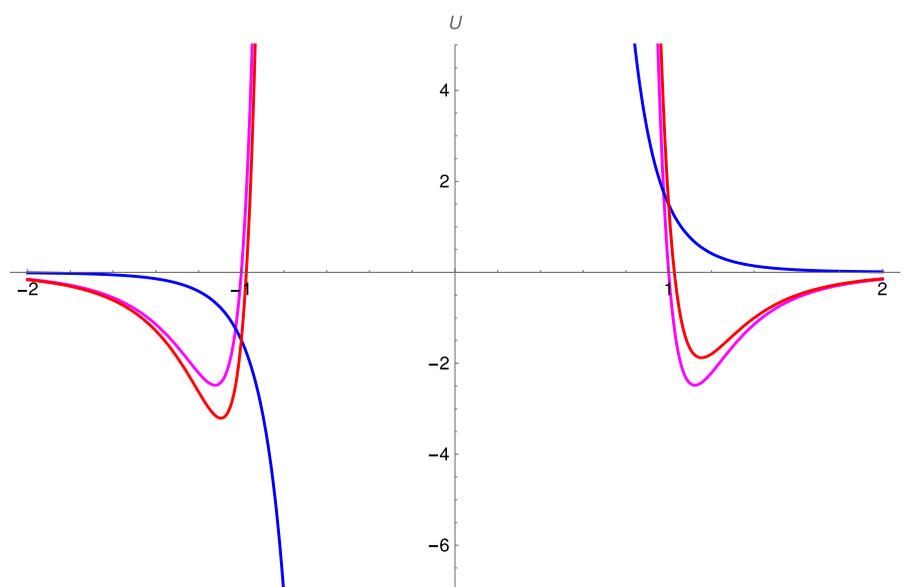


Figura 4.7: Potencial de $GB(3, 5, 1, 2)$ para un ángulo de 15 grados, línea rosa describe solo GB, la línea azul representa la quiralidad y la suma $GB+quiral$ descrito por la línea roja.

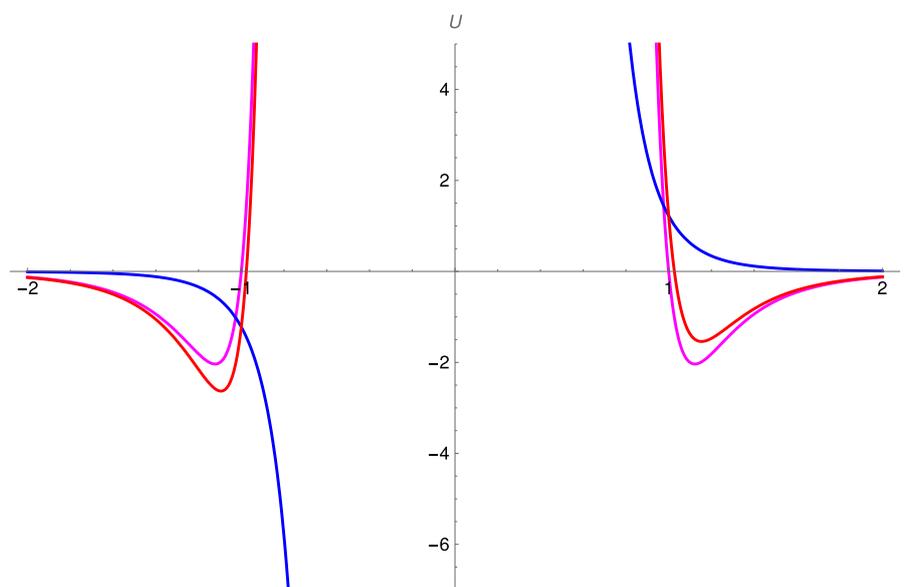


Figura 4.8: *Potencial de GB(4.4, 20, 1, 1) para un ángulo de 15 grados, línea rosa describe solo GB, la línea azul representa la quiralidad y la suma GB+quiral descrito por la línea roja.*

La parte quiral se hace presente solo para ciertos intervalos de ángulos entre moléculas, siendo el producto cruz el responsable; ángulos como 90° , 180° , 270° y 360° solo conservan la interacción de Gay-Berne.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Simulaciones

Se estudiaron 2 parametrizaciones de Gay-Berne, (4.4,20,1,1) y (3,5,1,2) por ser las más estudiadas sin quiralidad en la literatura, con relación al pitch no hay muchos estudios con estas dos parametrizaciones en específico; existe uno de ellos que usa GB(3,5,1,2) [35] pero los puntos graficados del pitch no muestran una tendencia clara por ser muy pocos, en este trabajo se intenta esclarecer la tendencia del pitch tomando en cuenta cualquier dirección formada por la estructura helicoidal, ya que en otras investigaciones similares se tiene como objetivo principal la formación del pitch en una dirección deseada para una fácil medición y para lograrlo colocan paredes [30]. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NPT con quiralidad $c = 0.6$ y presiones de $P=8,10,20$ para ambas parametrizaciones, cada temperatura se simuló partiendo del isótropo en una caja cúbica para formar la fase colestérica millón y medio de pasos, otra configuración inicial que se tomó en cuenta fue simular desde el isótropo, pero dejando que los lados de la caja fluctuaran desde el inicio de la simulación, solo que para

algunos casos no se formó la fase colestérica.

5.2. Características Pitch

Como se mencionó antes, la fase colestérica implica que las moléculas giren y por lo tanto se pueda medir el pitch, el pitch en general disminuye conforme aumenta la temperatura, pero hay algunos casos de mezclas donde los dopantes quirales pueden provocar que aumente o disminuya de acuerdo a su poder de torsión propio de los dopantes utilizados [51] de igual forma el pitch es sensible a campos magnéticos y eléctricos aplicados. Otra de las características del pitch es que su valor es del orden de 300nm y es mucho mayor que el tamaño de las moléculas que lo conforman, además de su actividad óptica que resulta relevante para pantallas y sensores [41], y debido a la estructura helicoidal presenta difracción de Bragg. Hasta este punto es clara la influencia de la quiralidad en la formación de la fase nemática quiral, pero esto aún no explica porqué las moléculas rotan, puesto que considerar solo la quiralidad resulta insuficiente para una descripción completa, y para ello existen al menos 3 posibles explicaciones: la primera está relacionada con las fuerzas estéricas, que en algunos artículos se rechaza por experimentos de óptica, la segunda involucra efectos polares asimétricos del centro quiral, y la última supone modos de torsión normales que se excitan de forma apreciable a las temperaturas a las que existe la fase debido a la anarmonicidad de las fuerzas que se oponen a la torsión. Por otra parte, la dirección del giro en algunos casos resulta relevante saberlo y quien es el responsable de la dirección, y tal parece que el sentido del giro depende de la configuración espacial y la posición del centro de la molécula.

5.3. Medición de Pitch simulaciones

Experimentalmente, el pitch se puede medir de acuerdo a su actividad óptica a través de la difracción, y en otros casos a través de un microscopio de polarización, por mencionar algunos. En simulaciones el objetivo principal es que se forme en una sola dirección para que pueda ser medido, por tal motivo se confina para que la estructura helicoidal se forme perpendicularmente a un lado de la caja de simulación [40]. Para nuestro caso se inicia la simulación desde el isótropo y después se lleva a la temperatura deseada manteniendo los lados de la caja de simulación iguales durante las fluctuaciones de la caja en el ensamble NPT usando el termostato y barostato de Nose-Hoover. Al correr la simulación desde el isótropo se le da completa libertad al pitch de formarse en cualquier dirección de la caja de simulación, en específico aparecieron 4 geometrías distintas con estructura colestérica, recalando que el término geometría se refiere a la orientación en la que los planos de la estructura helicoidal se organizaron, se intentó predecir que geometría debe de aparecer de acuerdo a la temperatura, sin embargo, se encontró que la dirección y geometría están ligadas a la parametrización y también a la quiralidad.

5.3.1. Medición de pitch experimental

La forma en la que se mide el pitch en las simulaciones dista mucho de los experimentos, por ejemplo en simulaciones se busca que el eje helicoidal se forme paralelo a un lado de la caja de simulación, pero experimentalmente el método a usar depende en algunos casos si el pitch es grande o pequeño aunque el estudio aquí presentado es totalmente hecho con simulaciones, pero las mediciones experimentales son fundamentales por las aplicaciones que tiene el pitch.

1. Celda Grandjean-Cano.

Las dos placas de la celda se ensamblan para formar una cuña con un ángulo de apertura α . Las mismas celdas hacen que la hélice del cristal líquido se oriente perpendicularmente a las paredes de la celda y cuando la separación de estas aumenta de forma continua a lo largo de la cuña, el número entero de medios pitches aumenta de forma discontinua a través de las líneas de disclinación [47].

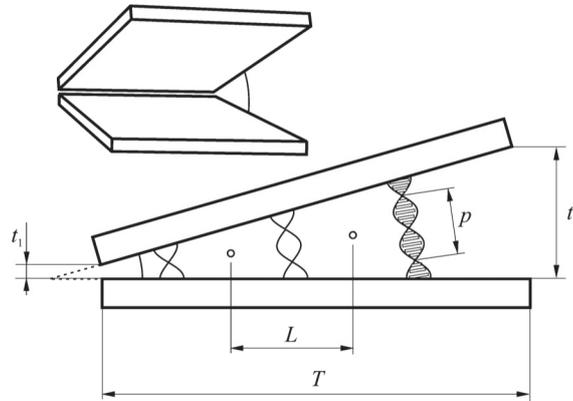


Figura 5.1: El pitch se calculará como $p = 2L\alpha$ donde α es el ángulo que forma la celda y L es la distancia entre las líneas de disclinación, mientras que t_1 y t_2 representan el grosor al inicio y al final de la cuña que permitirán calcular el error en la estimación del ángulo de apertura como $\alpha = \frac{t_1 - t_2}{T}$, tal expresión tiene incluida la longitud de la cuña denotada por T .

2. Método de posición angular.

La posición angular de los puntos de difracción para la luz que incide perpendicularmente al eje helicoidal [7].

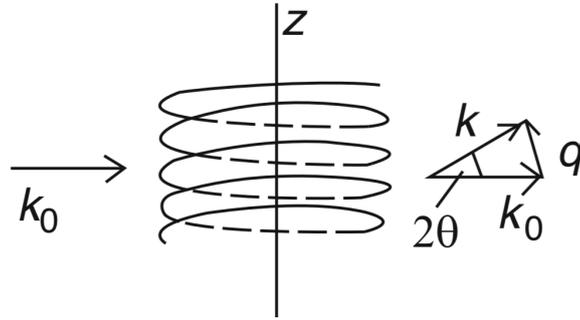


Figura 5.2: El pitch se encuentra a partir de los puntos de difracción que se sitúan en ángulos 2θ respecto al rayo incidente k_0 y el difractado k a través de la expresión $p = \frac{\lambda_0}{\text{Sen}(\pi/2)}$ para una difracción a primer orden.

3. Método de mediciones espectrales.

Mediciones espectrales de la transmisión de la luz por una textura colestérica plana [7].

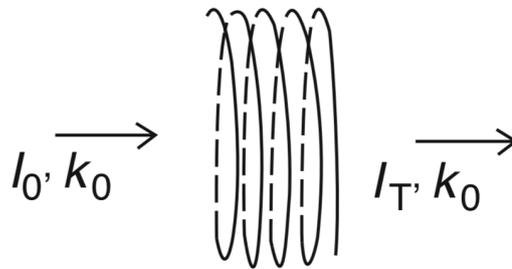


Figura 5.3: Aquí I_0 e I_T son las intensidades del haz incidente y el haz transmitido, por lo tanto, el cálculo del pitch toma en cuenta los índices de refracción perpendiculares y paralelos al director con la expresión $p = \frac{\lambda_0}{(n_{para} + n_{perp})/2}$

4. Método visual (Textura de huella dactilar)

Utilizando un microscopio de polarización se puede medir la distancia entre líneas oscuras adyacentes al iluminar con luz monocromática. La separación entre líneas sera $p/2$ (medio pitch) pero al tratarse de una técnica visual, solo es fácil observar longitudes de pitch superiores a $1.5\mu m$ [60].

5.3.2. Método geométrico para medir pitch

El método que se usó para medir el pitch está basado en identificar la dirección y geometría de los planos, cuando los planos se forman paralelos a un lado de la caja solo basta con medir el lado de la caja perpendicular a los planos, para las otras geometrías se usa Teorema de Pitágoras identificando ángulos que son iguales después de trazar el ortocentro y también encontrando la ecuación de estos planos dados 3 puntos. Antes de pasar a las fórmulas, quiero recalcar que las fórmulas aplicadas se obtuvieron de argumentos puramente geométricos dependientes de los lados de la caja, y para poder aplicarlas es necesario identificar la estructura formada por cada temperatura que se simuló, para así promediar el pitch por cada paso en el tiempo, por lo tanto, fue necesario promediar desde el momento en que las fluctuaciones de los lados de la caja eran más estables que se puede ver en el comportamiento del pitch en función del paso de simulación que se muestra en la grafica 5.4.

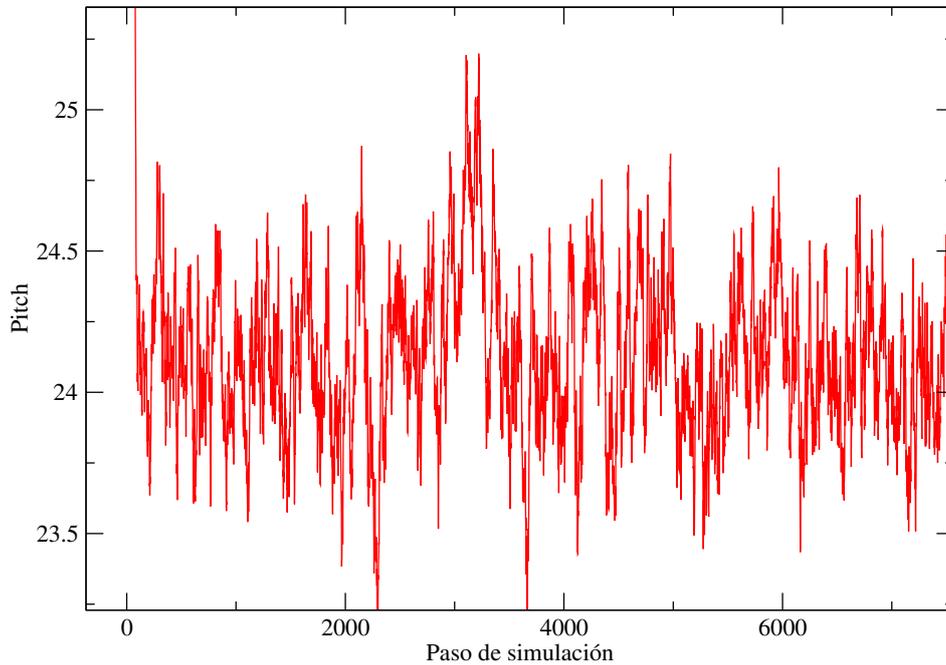


Figura 5.4: *Pitch en función del paso de simulación para una temperatura de $T=1.9$, presión $P=8$ para $GB(3,5,1,2)$.*

otro aspecto relevante es la formación del pitch, ya que el procedimiento fue el mismo para todas las simulaciones, y consistió en partir del isótropo en una caja cúbica para después llevarlo a la fase colestérica con la temperatura adecuada con lo cual fue suficiente simular millón y medio de pasos para lograr que el pitch se formara, después como ya se mencionó se dejó fluctuar los lados de la caja de forma independiente con el objetivo de que el pitch sea conmensurable con los lados de la caja, de otra forma el pitch prácticamente crece linealmente con el aumento de la temperatura al medirlo en la caja cúbica. En total se formaron 5 geometrías diferentes en distintas presiones y temperaturas que se muestran en la figura 5.5 , respecto a los nombres que se asignaron y que se detallan a continuación fueron los siguientes: diagonal inclinada, diagonal, triángulo inclinado, paralelo y triángulo.

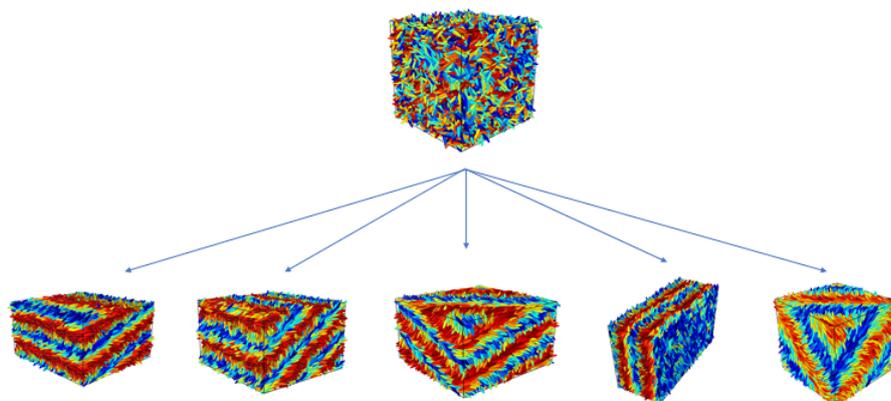


Figura 5.5: El protocolo que se realizó para poder medir el pitch de forma consistente fue necesario iniciar del isótopo conservando la caja cúbica a la temperatura deseada, después se simula con la misma temperatura, pero ahora se deja que los lados fluctúen independientemente. Las figuras de la fase nemática quiral que se obtuvieron en orden de izquierda a derecha: diagonal inclinada, diagonal, triángulo inclinado, paralelo a un lado y triángulo.

De todas las geometrías formadas, el triángulo que toca 3 vértices de la caja presentó un inconveniente en la medición del pitch, puesto que su valor se salió de la tendencia y en los casos donde aparece esta geometría el pitch parece disminuir considerablemente respecto a las otras mediciones, se trató de verificar si este caso en particular llegó al equilibrio simulando desde un paralelepípedo y en algunas temperaturas no volvió a aparecer, pero en otras si, concluyendo que la formación de la geometría es aleatoria y todo parece indicar que estos estados pueden ser metaestables, quedando solo estudiar la superficie de energía libre para corroborarlo, algo que no es posible por ahora realizar en este trabajo; sin embargo, este caso se formó solo en la parametrización GB(44,20,1,1) y GB(4.4,13,1,1). Parametrizaciones como GB(3,5,1,2) aparecen triángulos con uno de los vértices cortando a la mitad

de un lado de la caja de simulación y a estos se les menciona en este trabajo como triángulo inclinado.

En las siguientes tablas se muestran las geometrías correspondientes a cada temperatura y presión.

P=8		P=10		P=20	
Temperatura	Geometría	Temperatura	Geometría	Temperatura	Geometría
1.7	Diagonal inclinada	1.8	Diagonal inclinada	2.3	Triángulo inclinado
1.73	Triángulo inclinado	1.85	Triángulo inclinado	2.4	Diagonal inclinada
1.75	Triángulo inclinado	1.9	Diagonal	2.45	Diagonal inclinada
1.78	Diagonal	1.95	Diagonal inclinada	2.55	Triángulo inclinado
1.8	Triángulo inclinado	2.05	Paralelo	2.6	Triángulo inclinado
1.83	Diagonal inclinada	2.1	Triángulo inclinado	2.7	Triángulo inclinado
1.85	Paralelo	2.13	Triángulo inclinado	2.8	Triángulo inclinado
1.88	Diagonal inclinada	2.15	Diagonal inclinada	2.9	Diagonal inclinada
1.9	Diagonal inclinada	2.25	Diagonal inclinada	3	Triángulo inclinado
1.93	Triángulo inclinado			3.1	Triángulo inclinado
1.95	Diagonal inclinada			3.2	Diagonal inclinada
2	Triángulo inclinado			3.5	Paralelo

Tabla 5.1: Geometrías en $GB(3, 5, 1, 2)$ y quiralidad $c=0.6$

P=20		P=10		P=8	
Temperatura	Geometría	Temperatura	Geometría	Temperatura	Geometría
3.1	Paralelo	2.5	Triángulo	2.05	Diagonal
3.15	Paralelo	2.8	Paralelo	2.2	Diagonal
3.25	Paralelo	3.1	Diagonal	2.5	Paralelo
3.4	Diagonal	3.4	Diagonal	2.6	Diagonal
3.55	Paralelo	3.7	Paralelo	2.8	Triángulo
3.7	Paralelo	3.85	Paralelo	2.85	Diagonal
3.85	Paralelo	4	Paralelo	2.9	Diagonal
4	Paralelo	4.15	Paralelo	3.1	Diagonal
4.15	Diagonal	4.3	Diagonal	3.4	Paralelo
4.3	Diagonal	4.45	Paralelo	3.7	Paralelo
4.45	Paralelo	4.6	Paralelo	3.85	Diagonal
4.6	Paralelo	4.75	Diagonal	4	Diagonal
4.75	Diagonal	4.9	Paralelo	4.15	Paralelo
4.9	Diagonal				

Tabla 5.2: Geometrías en $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y quiralidad $c=0.6$

De acuerdo a lo que se formó en cada parametrización, se podría afirmar que cada una tiende a formar geometrías correspondientes al potencial de Gay-Berne usado, pero al parecer este no es el único motivo, pues si aumentamos la quiralidad, por ejemplo para $GB(4.4, 20, 1, 1)$ de $C=0.6$ a $C=1.2$ aparece de nuevo la geometría diagonal inclinada que de acuerdo a las simulaciones solo estaba presente en $GB(3,5,1,2)$ indicando que la quiralidad también influye en la geometría. La razón de porque aparecen solo estas 5 geometrías se debe a las condiciones a la frontera periódicas en la simulación y también por haber iniciado desde una caja cúbica de lados iguales permitiendo la formación de polígonos irregulares de no más de 4 lados.

5.3.3. Geometrías y fórmulas

Geometría paralela:

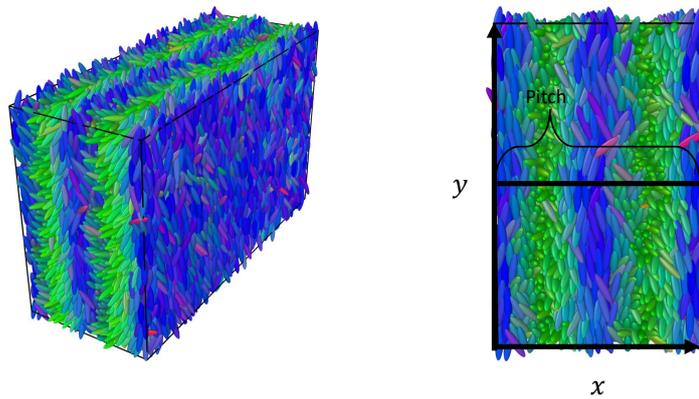


Figura 5.6: Geometría plana de $GB(3,5,1,2)$ para una presión $P=10$ y $T=2.05$

Este es el caso más fácil de apreciar y medir el pitch, los planos formados son paralelos a un lado de la caja y no es necesario usar ninguna fórmula, ya que por definición el pitch debe de ser periódico, es decir, el director de un plano debe de girar al menos 180 grados; giro que se asegura por las condiciones a la frontera periódicas en la caja de simulación, entonces queda claro que es suficiente medir el lado paralelo a la dirección de la hélice y por lo tanto, el pitch P es:

$$P = x \quad (5.1)$$

Geometría diagonal:

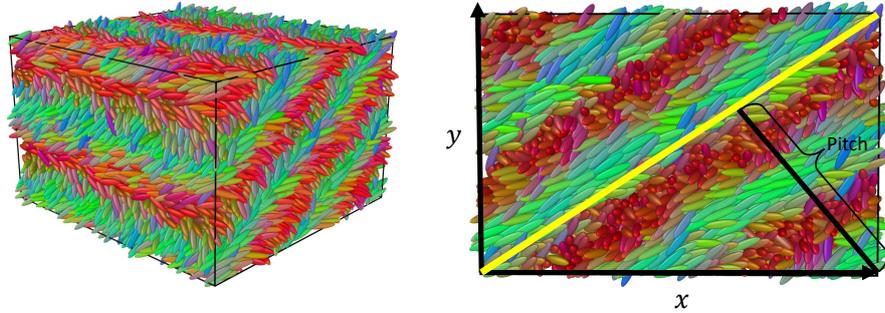


Figura 5.7: Geometría diagonal de $GB(3,5,1,2)$ para una presión $P=8$ y $T=1.78$

Para poder medir el pitch se puede simplificar el cálculo al analizar una sola cara, es decir se puede medir el pitch si solo consideramos la cara en la que se forma la diagonal y hacer el cálculo correspondiente, y esto es posible porque en la dirección z al hacer rebanadas perpendiculares se repite la misma diagonal, cosa que no se puede hacer en el caso del triángulo y que más adelante se explica la razón. Es por ello que en la siguiente ilustración se muestra que ángulos son congruentes para medir el pitch.

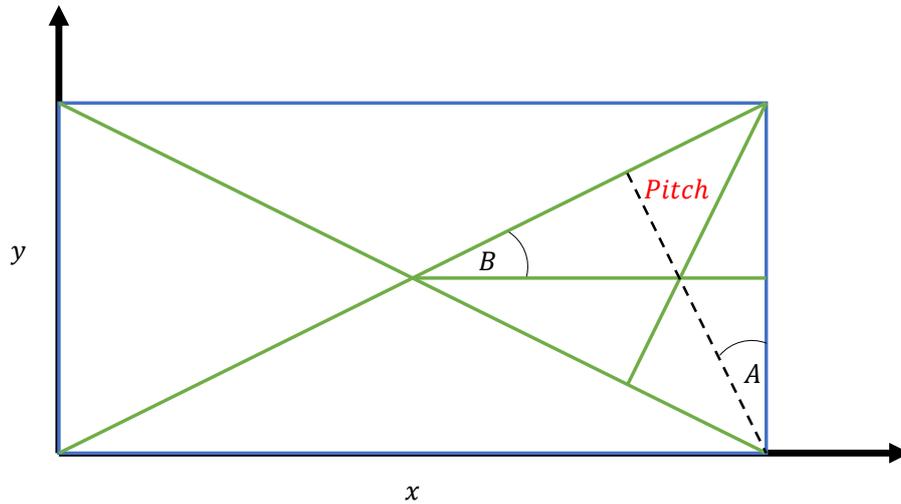


Figura 5.8: El pitch está representado por la línea punteada en el caso diagonal. Para obtener la medida del pitch los ángulos A y B deben de ser iguales.

Para este caso podemos encontrar fácilmente el pitch descrito por la línea punteada como lo muestra la figura 5.8 considerando la geometría formada en dos dimensiones, ya que el eje perpendicular a estos prácticamente el plano es el mismo, partiendo de esta idea, podemos encontrar una relación muy sencilla entre los ángulos formados y los lados de la caja, para ello se encuentra que los ángulos $\angle A$ y $\angle B$ son iguales al trazar las diagonales y las alturas de uno de los triángulos formados. Pero antes de encontrar la relación entre ángulos podemos escribir las razones trigonométricas necesarias para medir el pitch tomando en cuenta los lados y y x .

$$\text{Cos}(A) = \frac{P}{y} \quad (5.2)$$

$$\text{Cos}(B) = \frac{\frac{x}{2}}{\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2}} \quad (5.3)$$

A continuación se muestra porque los ángulos A y B son congruentes:

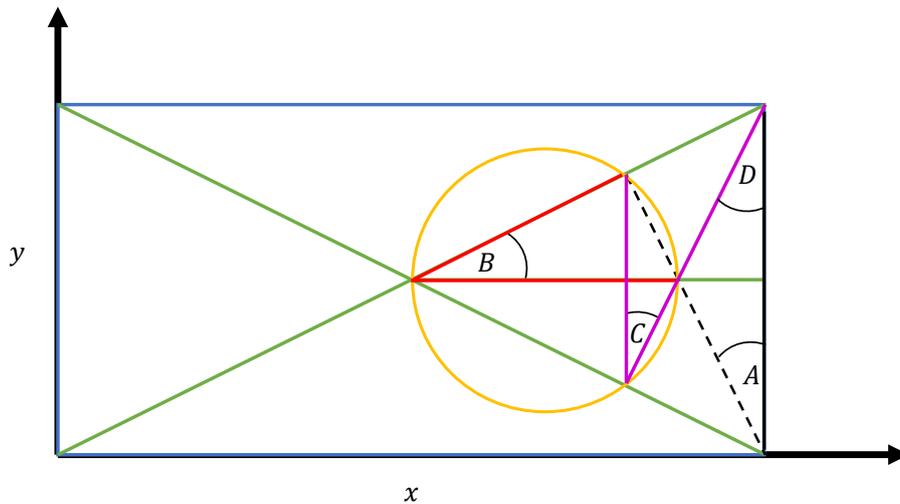


Figura 5.9: El trazo de la circunferencia permite encontrar la relación entre los ángulos $\angle B$ y $\angle C$.

Es fácil notar que los cuatro triángulos formados por las diagonales en el rectángulo son isósceles, por lo tanto, $\angle A = \angle D$. Por otra parte, los ángulos $\angle C$ y $\angle D$ son iguales al ser ángulos correspondientes formados por dos líneas paralelas, como lo muestra la figura 5.9. Finalmente, $\angle C = \angle B$ ya que si trazamos una circunferencia que pase por el ortocentro formado por las alturas y la intersección de las diagonales del rectángulo, podemos encontrar que el ángulo $\angle C$ y $\angle B$ comparten el mismo arco, entonces si $\angle D = \angle C$ y $\angle C = \angle B$ por lo tanto $\angle B = \angle A$ que nos permite escribir que $\text{Cos}(A) = \text{Cos}(B)$.

$$\frac{P}{y} = \frac{\frac{x}{2}}{\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2}} \quad (5.4)$$

Despejando obtenemos que el pitch es:

$$P = \frac{xy}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (5.5)$$

Hay unos puntos que se tienen que dejar claros de la obtención de esta fórmula, el primero es que el pitch por si solo consta de varios planos que van girando uno respecto del otro, el comienzo del giro se considera arbitrario, es decir en algunos casos la medida del pitch puede que se comience a medir desde el inicio del giro o en la parte intermedia de cada rebanada, en si la utilidad de esta fórmula recae en que el inicio del pitch no es relevante, lo que si es relevante es la periodicidad del pitch en la dirección de la medición, lo segundo es que en cuanto a la periodicidad el pitch se comporta de distinta manera en la dirección en que se mide, por ejemplo si medimos en la dirección contraria al giro de las moléculas es distinto, pero a pesar de que el giro no es igual, siempre una dirección será suficiente para poder calcular el pitch porque en general para la medición solo importa saber en donde inicia y donde termina el vector director, de esta forma la fórmula 5.5 en algunos casos se tendrá que multiplicar por un factor de 2 para poder medir correctamente el giro, ya que de otra manera solo se estaría midiendo medio pitch.

Si el pitch se forma a la mitad en la dirección de la medición, entonces la fórmula es:

$$P = \frac{2xy}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (5.6)$$

Caso: Diagonal Inclinada

A diferencia del caso anterior aquí el pitch tiene una cierta inclinación al formarse, pero la fórmula sigue siendo muy parecida al caso anterior porque a pesar de que el pitch no está en la diagonal, justo el plano cruza a la mitad de un lado de la caja, de esta manera se puede dividir la caja en dos partes iguales, quedando en una de ellas el pitch diagonal que se vio en el caso anterior, y la aplicación de la fórmula solo dependerá de que lado corte la diagonal entonces los mismos argumentos geométricos se aplican aquí. Por ejemplo, en el siguiente caso el plano corta en el lado y de la caja:

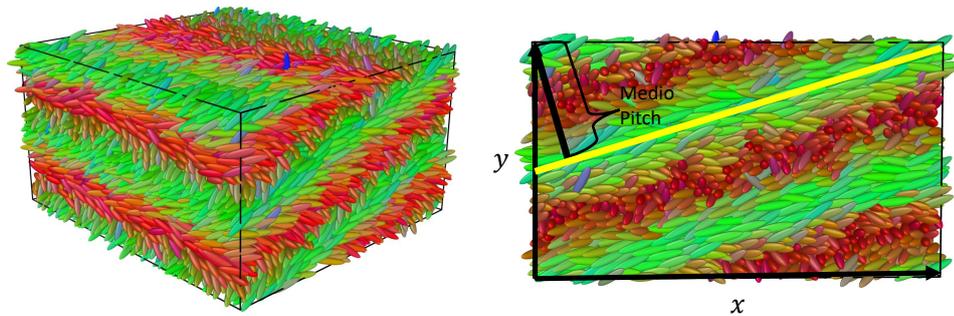


Figura 5.10: Geometría diagonal inclinada de $GB(3, 5, 1, 2)$ para una presión de $P=20$ y temperatura $T=2.45$

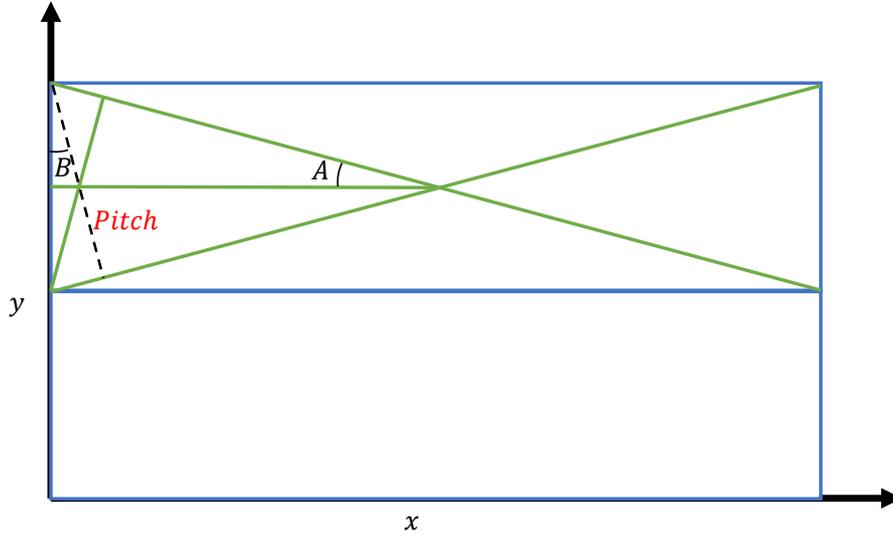


Figura 5.11: El pitch está representado por la línea punteada, pero ahora la diagonal corta a la mitad de la caja

De la figura 5.11 solo basta con dividir el lado y entre dos y lo demás se queda igual porque el ortocentro se encuentra de la misma forma y por ende los ángulos $\angle A, \angle B$ son iguales:

$$\text{Cos}(A) = \frac{P}{(y/2)} \quad (5.7)$$

$$\text{Cos}(B) = \frac{\frac{x}{2}}{\sqrt{(x^2/4) + (y^2/16)}} \quad (5.8)$$

Pero como $\angle A = \angle B$

$$\frac{P}{(y/2)} = \frac{\frac{x}{2}}{\sqrt{(x^2/4) + (y^2/16)}} \quad (5.9)$$

Despejando obtenemos que el pitch es:

$$P = \frac{\left(\frac{y}{2}\right) x}{\sqrt{x^2 + \left(\frac{y}{2}\right)^2}} \quad (5.10)$$

De igual manera hay un factor de 2 que se debe de incluir dependiendo de la periodicidad del pitch.

Caso: Triángulo inclinado.

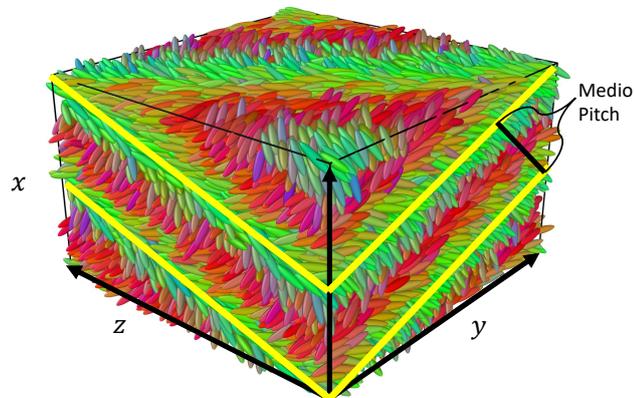


Figura 5.12: Geometría Triángulo inclinado de $GB(3, 5, 1, 2)$ para una presión de $P=20$ y temperatura $T=2.30$

En esta geometría no es trivial hacer una relación entre ángulos en dos

dimensiones como se consideró en los casos anteriores y lo más adecuado es hacer uso de la ecuación del plano a partir de donde se mide el pitch dados 3 puntos y luego calcular la ecuación del plano contiguo con el mismo vector director e identificando que uno de los vértices del triángulo corta a la mitad del eje x para después calcular la distancia entre estos dos planos; sin embargo, hay que mencionar que este mismo método se puede aplicar a los dos casos anteriores:

Ubicando los tres puntos de cada plano: $P_1 = (0, 0, 0)$, $P_2 = (x/2, y, 0)$, $P_3 = (x/2, 0, z)$ y para el segundo plano $P_1 = (x/2, 0, 0)$, $P_2 = (x, y, 0)$, $P_3 = (x, 0, z)$ se puede encontrar la ecuación correspondiente a cada plano de la forma:

$$AX + BY + CZ + D = 0 \quad (5.11)$$

$$AX + BY + CZ + D' = 0 \quad (5.12)$$

Las ecuaciones correspondientes a cada plano son:

$$Xyz - Y\frac{xz}{2} - Z\frac{xy}{2} = 0 \quad (5.13)$$

$$Xyz - \frac{xyz}{2} - Y\frac{xz}{2} - Z\frac{xy}{2} = 0 \quad (5.14)$$

La distancia entre dos planos está dado por:

$$d = \frac{|D - D'|}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (5.15)$$

Al sustituir los coeficientes de cada ecuación se encuentra fácilmente que:

$$d = \frac{xyz}{\sqrt{(yz)^2 + ((x/2)z)^2 + ((x/2)y)^2}} \quad (5.16)$$

Aquí d representa el pitch, sin embargo, como se mencionó antes, la relación de medio pitch o pitch completo será evaluada al observar la geometría y la periodicidad del vector director. La razón de que aparezca medio pitch o un pitch completo se debe a que el pitch debe de ser conmensurable con la longitud de la caja y la periodicidad es asegurada por las condiciones a la frontera periódicas de la simulación.

En las siguientes tablas se muestra la fórmula correspondiente a cada geometría.

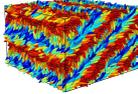
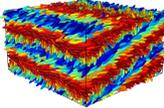
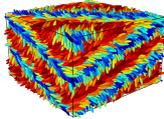
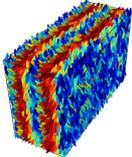
Diagonal		$P = \frac{xy}{\sqrt{x^2 + y^2}}$
Diagonal inclinada		$P = 2 \frac{\left(\frac{y}{2}\right) x}{\sqrt{x^2 + \left(\frac{y}{2}\right)^2}}$
Triángulo inclinado		$P = 2 \frac{\left(\frac{x}{2}\right) yz}{\sqrt{(yz)^2 + ((x/2)z)^2 + ((x/2)y)^2}}$
Paralelo		$P = x$

Tabla 5.3: Fórmulas correspondientes a cada geometría encontrada en la parametrización de $GB(3, 5, 1, 2)$

Como se puede observar se debe de tomar en cuenta el factor de dos para cada fórmula dependiendo de la estructura del pitch formado.

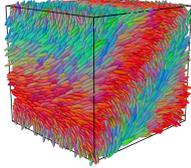
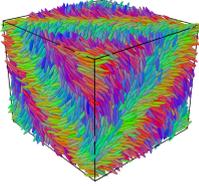
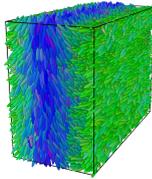
Diagonal		$P = \frac{2xy}{\sqrt{x^2 + y^2}}$
Triángulo		$P = 2 \frac{xyz}{\sqrt{(yz)^2 + (xz)^2 + (xy)^2}}$
Paralelo		$P = 2x$

Tabla 5.4: Fórmulas correspondientes a cada geometría encontrada en la parametrización de GB(4.4, 20, 1, 1)

Es importante mencionar que la dirección en la que se forma no siempre es la misma, en algunos casos la geometría paralela se forma en la dirección x y en otros casos en y y lo mismo ocurre para las demás geometrías.

5.3.4. Fase Colestérica

Primeramente, es necesario precisar que para ambas parametrizaciones estudiadas solo se consideró la fase nemática quiral y el intervalo de tempe-

ratura estudiado se muestra en la siguiente gráfica 5.13, en la que se puede observar claramente que para ambos casos se encuentran en distintas regiones de temperatura y densidad. Es importante aclarar que para $GB(3, 5, 1, 2)$ la fase colestérica está bien definida, por debajo de la temperatura mínima se encuentra la fase esméctica y por arriba de la temperatura más alta se encuentra el isótropo, por otra parte, en $GB(4.4, 20, 1, 1)$ solo se puede afirmar que por debajo de la temperatura mínima se encuentra la fase esméctica.

Fase colestérica

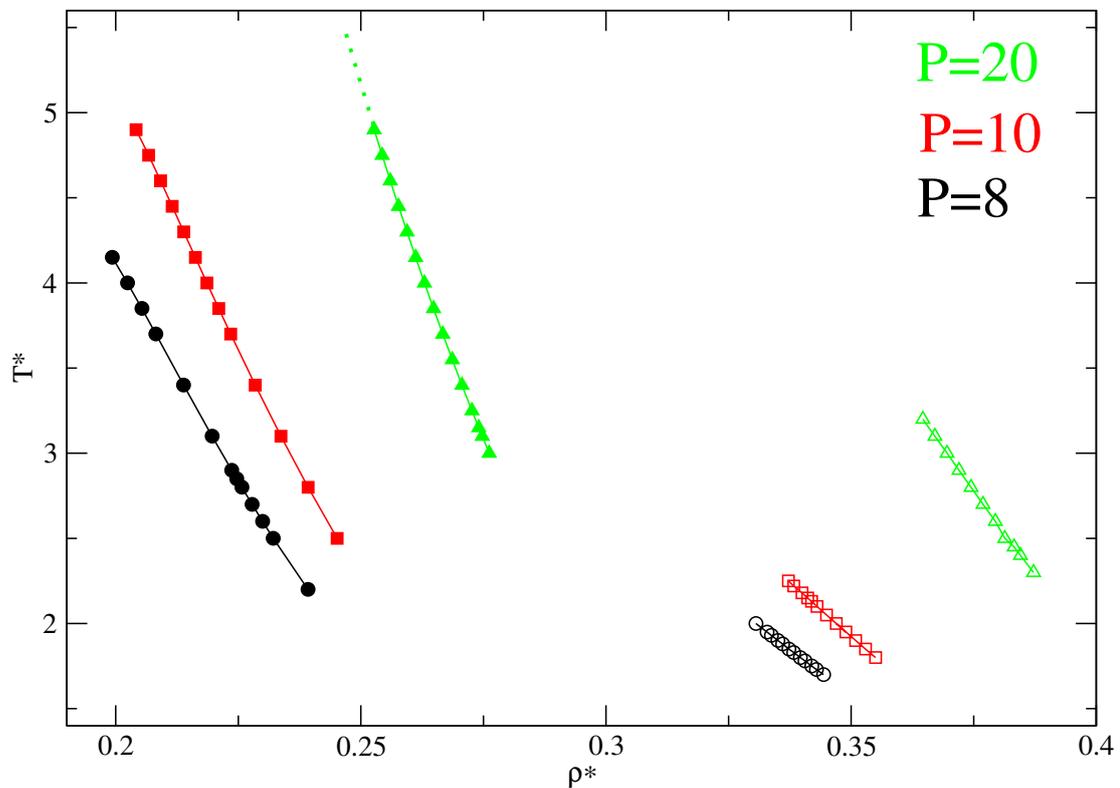


Figura 5.13: Fase nemática quiral, los puntos llenos corresponden a la parametrización $GB(4.4, 20, 1, 1)$ mientras que los vacíos a $GB(3, 5, 1, 2)$, respecto a los colores $P=8$ -negro, $P=10$ -rojo y $P=20$ -verde.

5.4. Parametrización GB(3,5,1,2)

En esta parametrización se han hecho estudios sin quiralidad, pero solo hay un estudio realizado que muestra el pitch usando este potencial [34], pero ahí el valor de la quiralidad es $c = 0.8$ y para la presión $p = 3$. Sin embargo, la tendencia no es muy clara, ya que son muy pocas simulaciones, pero el valor es muy cercano al mostrado en este estudio como lo muestra la gráfica 5.15, ahora bien, respecto a los resultados, como lo muestra la figura 5.14 con una parametrización de GB(3,5,1,2) podemos observar que la parametrización usada muestra al pitch con una tendencia a disminuir para distintas presiones, que está de acuerdo a lo mostrado en varias partes de la literatura, pues el pitch disminuye con la temperatura [16], respecto a las geometrías encontradas aparecieron 4 (paralela, diagonal, diagonal inclinada, triángulo inclinado) aquí el tamaño del pitch no varía tanto con la temperatura, pues ronda en la mayoría de las temperaturas el intervalo entre 23.5-25 y el comportamiento indica ser lineal como se observa en resultados experimentales.

GB(3,5,1,2)

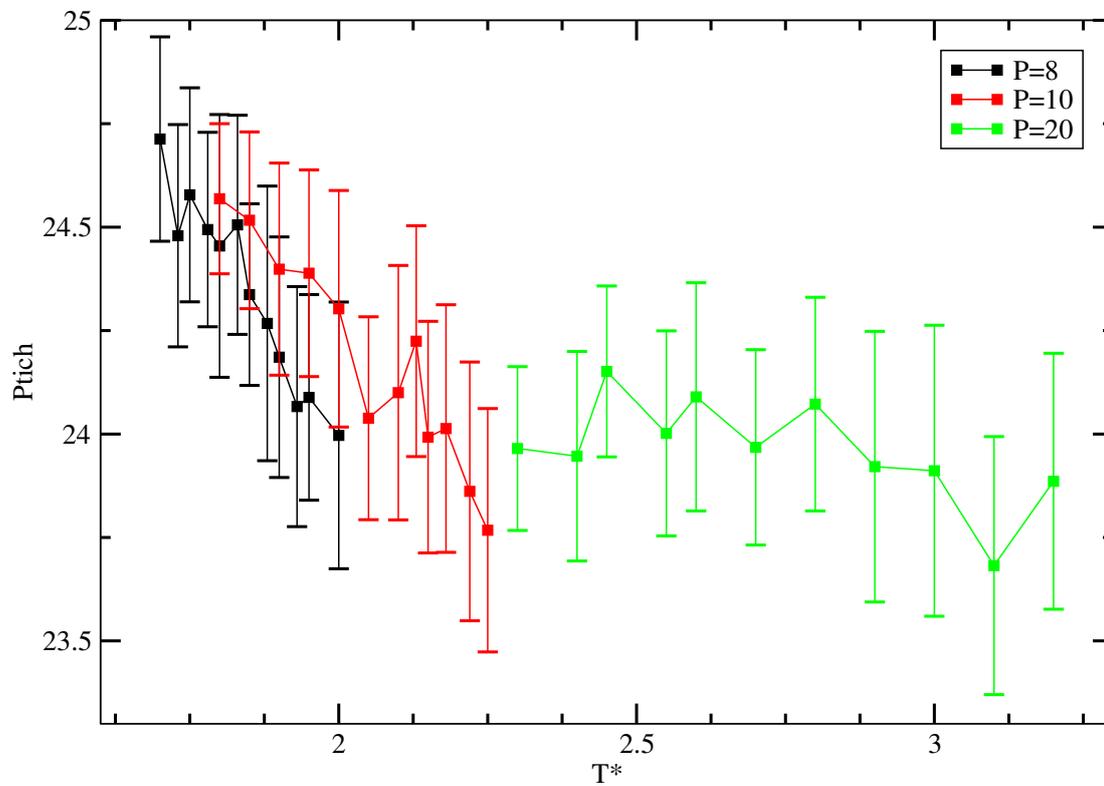


Figura 5.14: Parametrización GB(3,5,1,2), el pitch disminuye conforme aumenta la temperatura, para distintas presiones con quiralidad $c=0.6$.

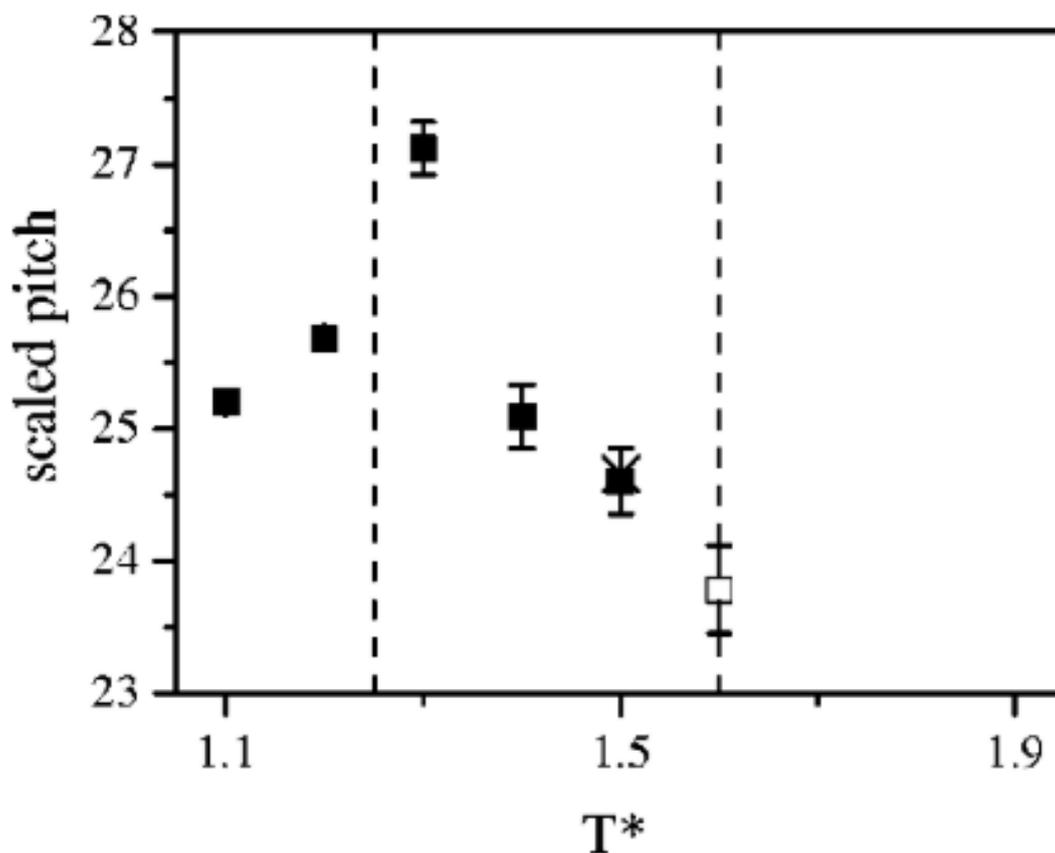


Figura 5.15: Gráfica del pitch en función de la temperatura de R. Memmer [34] para un ensamble NPT, con quiralidad de $c=0.8$ y parametrización de $GB(3,0.2,1,2)$. Memmer divide en tres bloques esta gráfica (líneas punteadas) y menciona que para el bloque derecho el pitch será tan pequeño que se formaran las fases azules, al centro se encuentra la fase colestérica en la que afirma una disminución del pitch conforme aumenta la temperatura. Para el izquierdo señala un aumento del pitch debido a la formación de bloques esmécticos como una fase menos fluida en la que ya existe un orden posicional.

En muchos estudios experimentales el pitch disminuye conforme aumenta la temperatura, pero la razón por la cual disminuye no es muy clara, pues solo se menciona que depende de las características químicas o moleculares, de igual forma se menciona que los cambios bruscos en el pitch se presentan en los cambios de transición de fase, pero estos cambios no están presentes en este estudio, incluso hay quienes mezclan dos dopantes quirales con dependencias opuestas a la temperatura, mostrando una invariabilidad en la temperatura, con el objetivo de aplicarlo en pantallas reflectantes con invariancia del color con respecto a la temperatura inyectando cristales líquidos colestéricos en píxeles individuales.

GB(3,5,1,2)

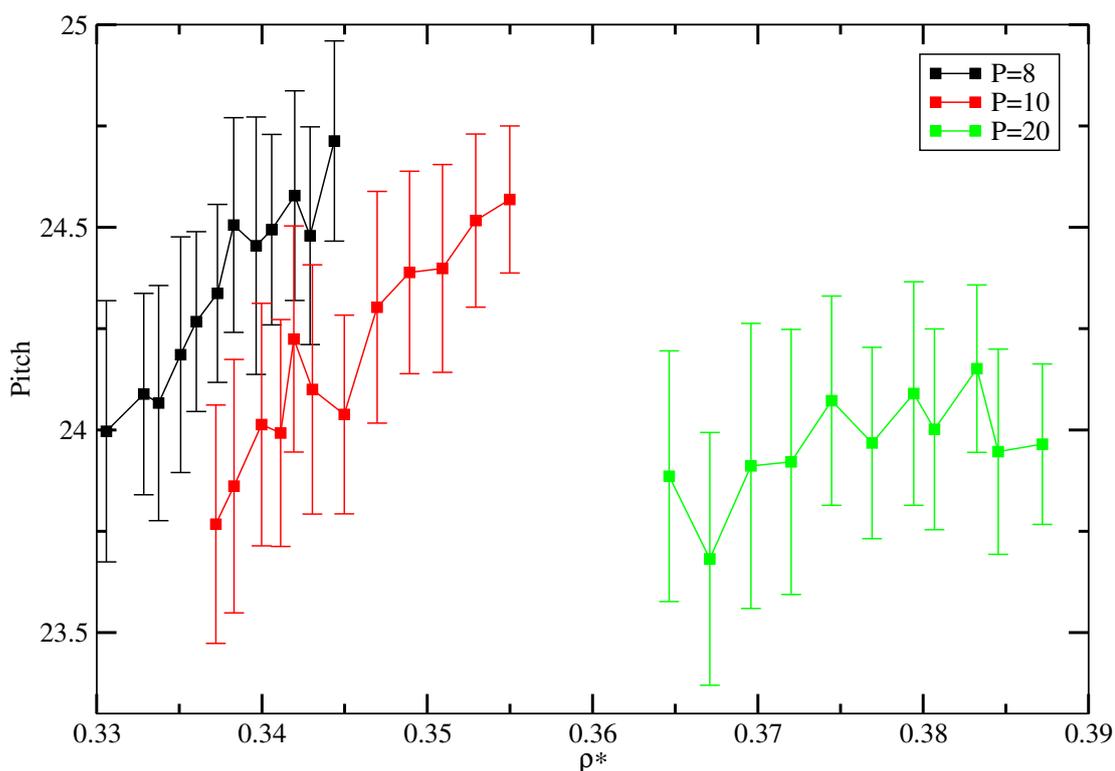


Figura 5.16: Gráfica del pitch en función de la densidad para GB(3,5,1,2) y quiralidad $c=0.6$

Existen muy pocos estudios que reporten el comportamiento del pitch contra la densidad. La gráfica 5.16 tiene un comportamiento totalmente opuesto a 5.14 y que posiblemente se deba a que entre más denso esté el sistema, es decir, más frío las partículas rotaran menos y el pitch será más grande conforme aumente la densidad.

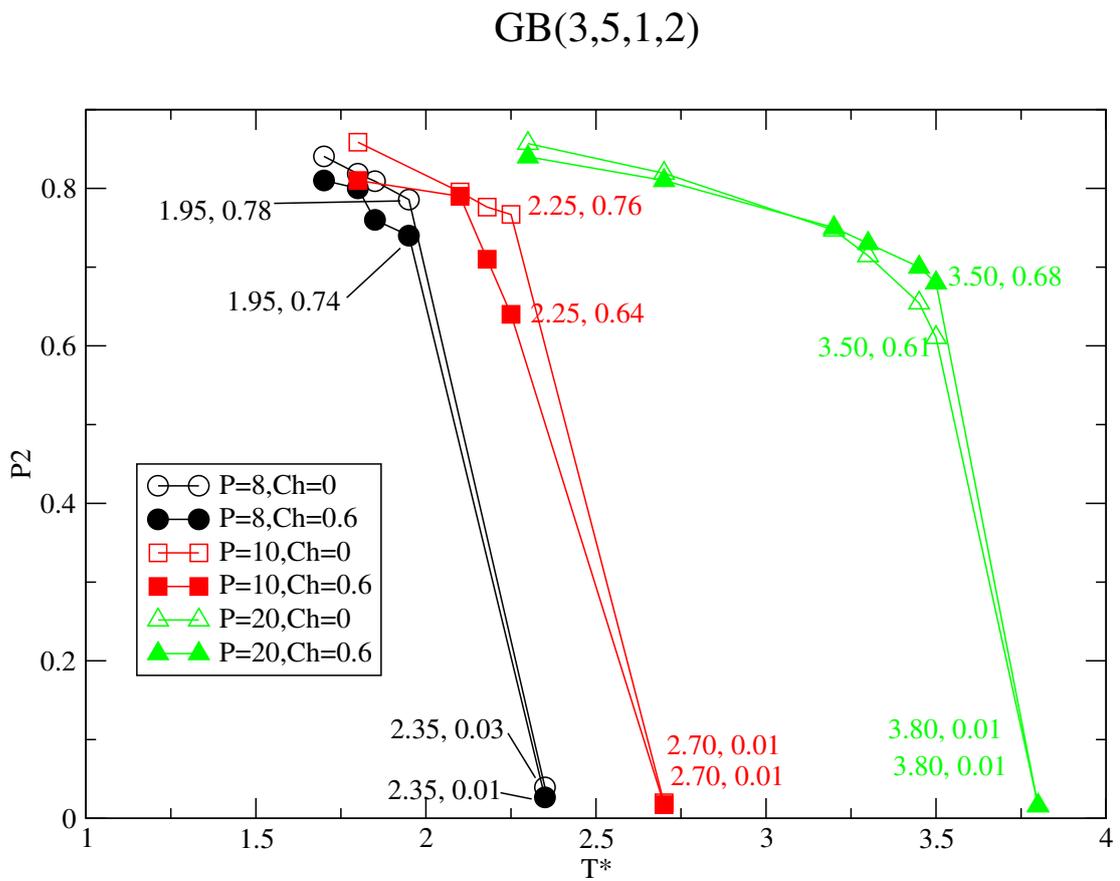


Figura 5.17: *Parámetro de orden, en parametrización GB(3,5,1,2)*

En el parámetro de orden se observa un comportamiento esperado, ya que como función de la temperatura, la fase nemática quiral y nemática no quiral deben corresponder.

5.5. Parametrización GB(4.4,20,1,1)

Para esta parametrización ocurre algo diferente en cuanto a la tendencia del pitch, ya que se encuentra que el pitch aumenta conforme aumenta la temperatura, pero el cambio es más pronunciado respecto a la parametrización anterior, e incluso el valor del pitch en el intervalo de la fase nemática es más grande, en cuanto a simulaciones no hay un resultado similar que muestre esta tendencia, pero si hay uno en donde se grafica el pitch vs densidad [10] y en ese caso el pitch tiende a bajar como lo muestra la gráfica 5.20. En relación con los experimentos, hay casos en los que el pitch aumenta de acuerdo al dopante que se utiliza, ahí el dopante indicará si el pitch aumenta o disminuye y la explicación a este comportamiento es que el dopante utilizado tiene una cierta potencia de giro [15]. En simulaciones existe un estudio donde usan el mismo potencial quiral, pero con esferocilindros duros, en el que se muestra un comportamiento similar como se ve en la gráfica 5.19. Los autores mencionan que el comportamiento es consecuencia de la aproximación a la fase esméctica para temperaturas bajas.

GB(4.4,20,1,1)

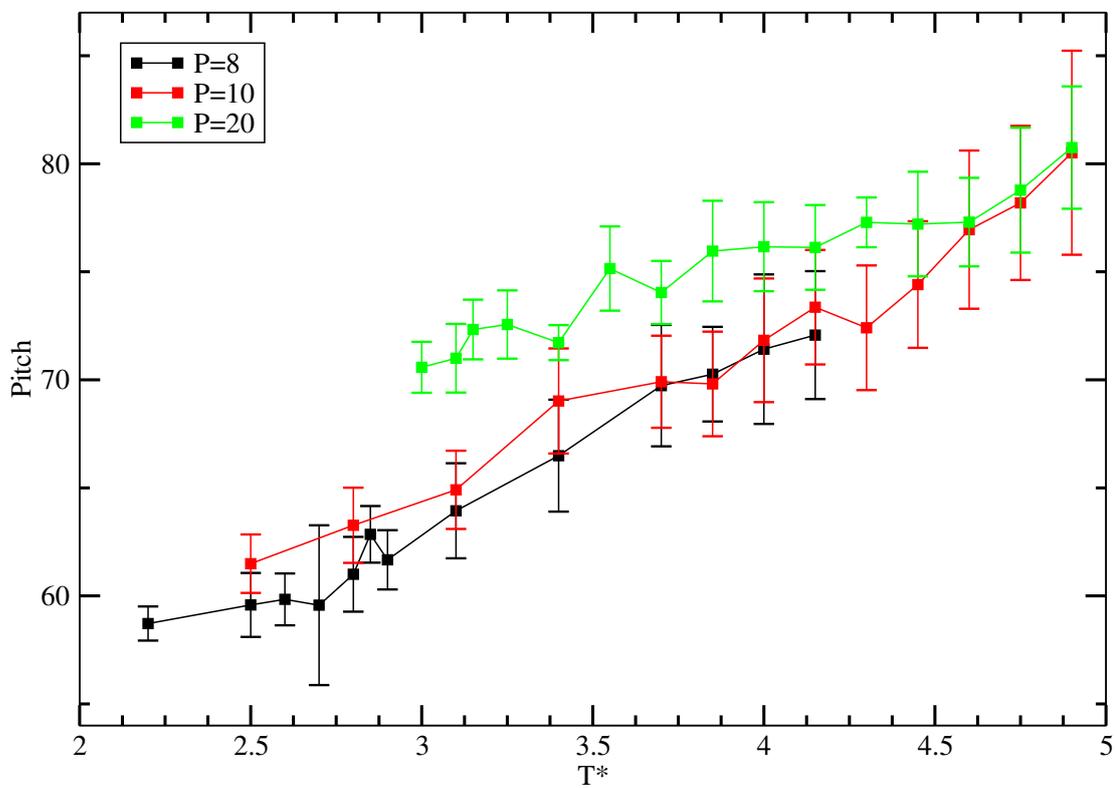


Figura 5.18: Parametrización GB(4.4,20,1,1) para distintas presiones con quiralidad $c=0.6$

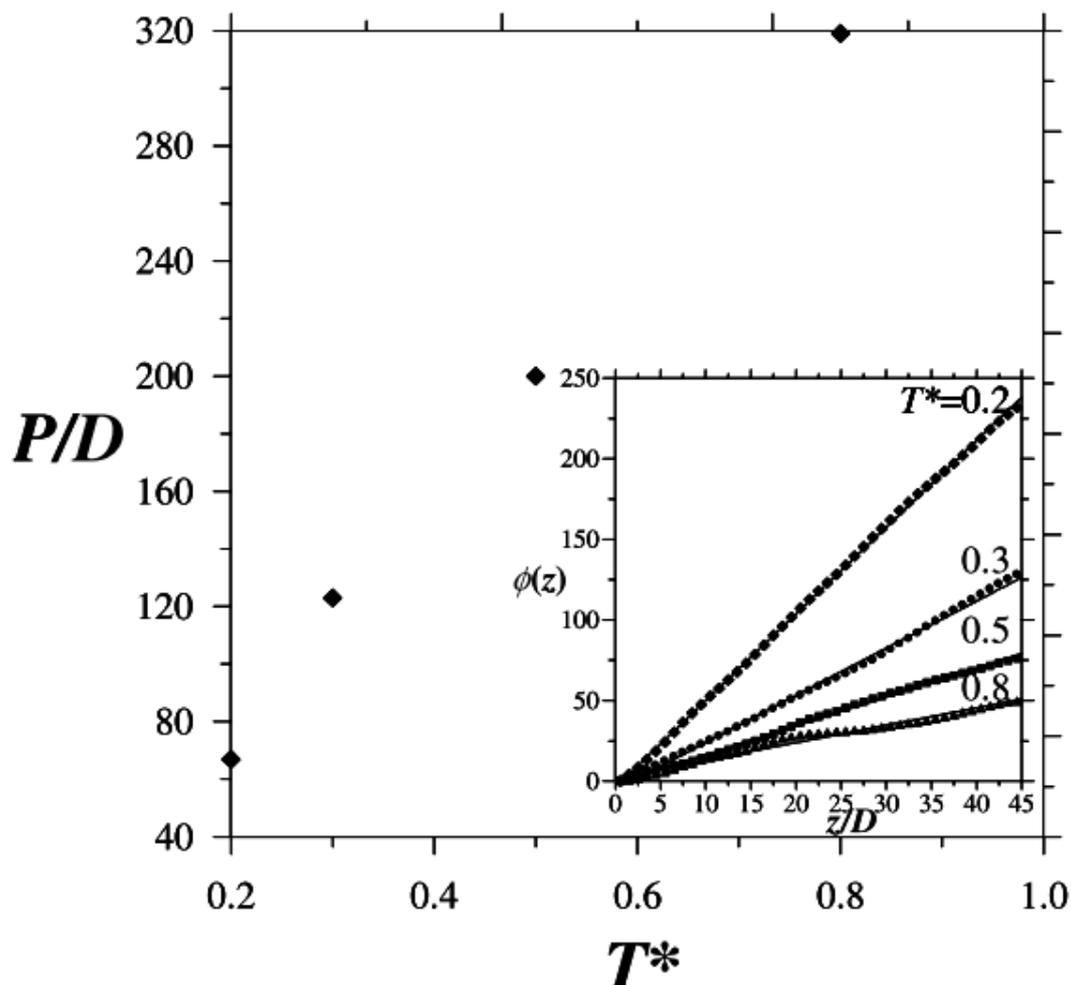


Figura 5.19: Comportamiento del pitch (diamantes) y el ángulo de torsión entre el director de las moléculas (recuadro) reportado por Szabolcs Varga y George Jackson usando Monte Carlo [58]. Varga y Jackson emplean el mismo potencial quirál usado en este estudio para formar la fase colestérica, pero con esferocilindros duros.

Esta parametrización muestra ciertas diferencias en las geometrías encontradas en la simulación, en GB(3,5,1,2) se presentaron geometrías en el pitch como diagonal, diagonal inclinada, triángulo inclinado y paralelo a un lado,

mientras que en GB(4.4,20,1,2) nunca apareció el caso de diagonal inclinada o triángulo inclinado, pero si casos diagonales y paralelos, y lo más interesante fue la aparición de un triángulo con vértices concordantes a los vértices de la caja, pero lo más destacable es el tamaño del pitch que puede llegar a ser tres veces más grande que en GB(3,5,1,2).

GB(4.4,20,1,1)

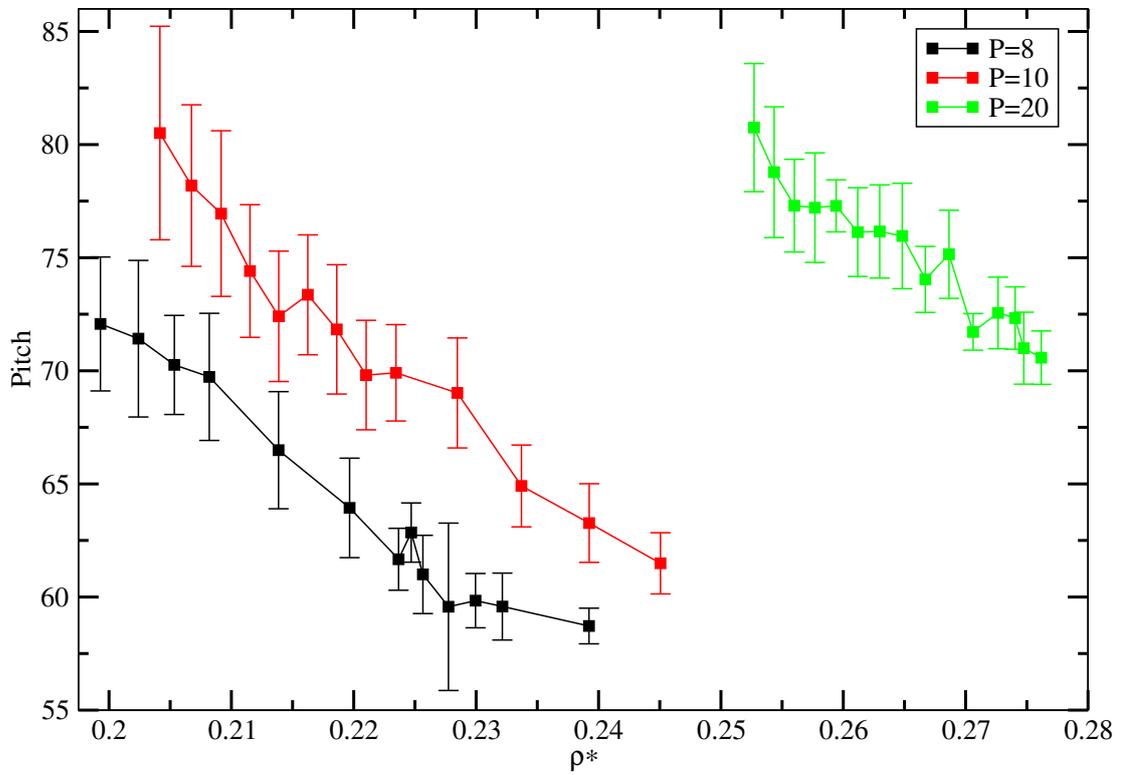


Figura 5.20: Pitch en función de la densidad.

El comportamiento de la densidad en GB(4.4,20,1,1) es totalmente opuesto al de GB(3,5,1,2) como lo muestra la figura 5.20, pero es similar al reportado por [10] aunque no se da la explicación del comportamiento. Aquí el comportamiento posiblemente se deba a la región de densidad que es menor comparada a GB(3,5,1,2) y a la temperatura que es mas alta para GB(3,5,1,2),

ya que al estar más separadas tienen más libertad de moverse e incluso la temperatura es lo suficientemente alta para hacer girar las moléculas aun en densidades bajas, cosa que no ocurre con GB(3,5,1,2) que están más cerca y a temperaturas más bajas.

GB(4.4,20,1,1)

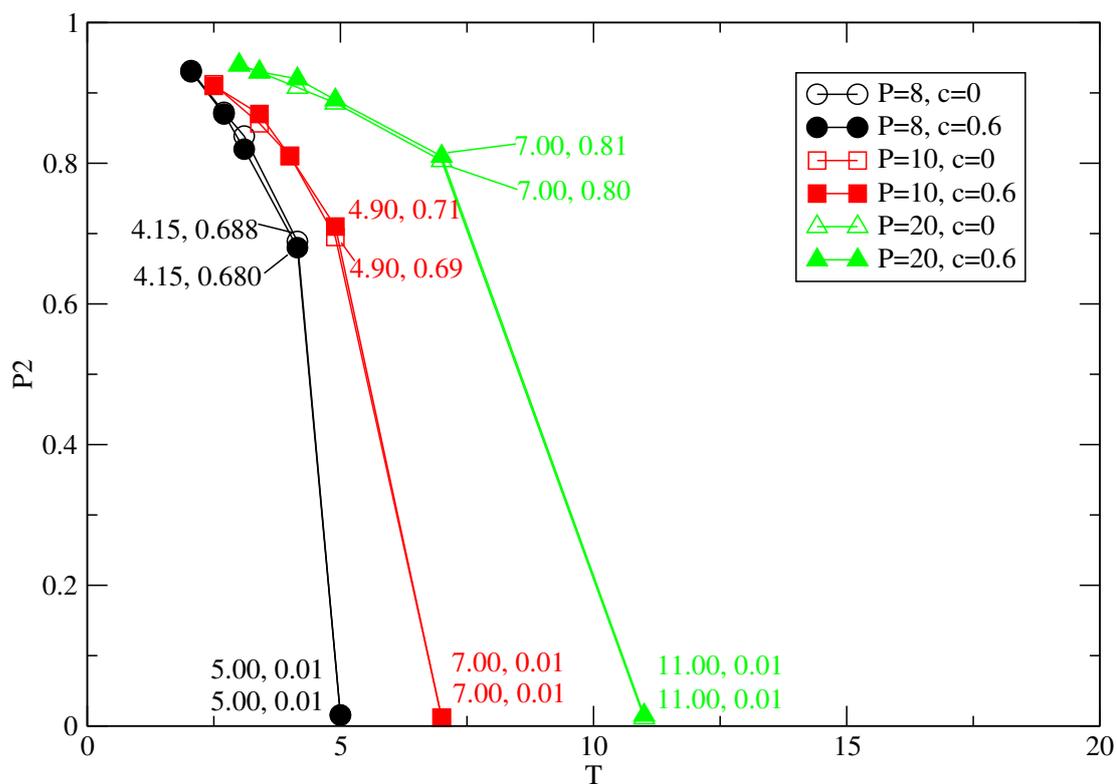


Figura 5.21

En la gráfica el parámetro de orden nemático, nuevamente muestra una clara correspondencia de la fase nemática y colestérica en la misma región de temperatura.

5.6. Variación de parámetros

El potencial de Gay-Berne representa bastante bien la fase colestérica; sin embargo, el potencial involucrado en la simulación claramente depende de 4 parámetros; por lo tanto, en este apartado se trata de encontrar una relación respecto al valor del pitch al modificar estos parámetros. En principio, el potencial de interacción por pares nos podría dar una idea de cuan afectado se verá el comportamiento del pitch como función de la temperatura. Por supuesto, modificar los parámetros de la interacción por pares claramente afecta el resultado del pitch como se muestra en las siguientes gráficas en la figura 5.22:

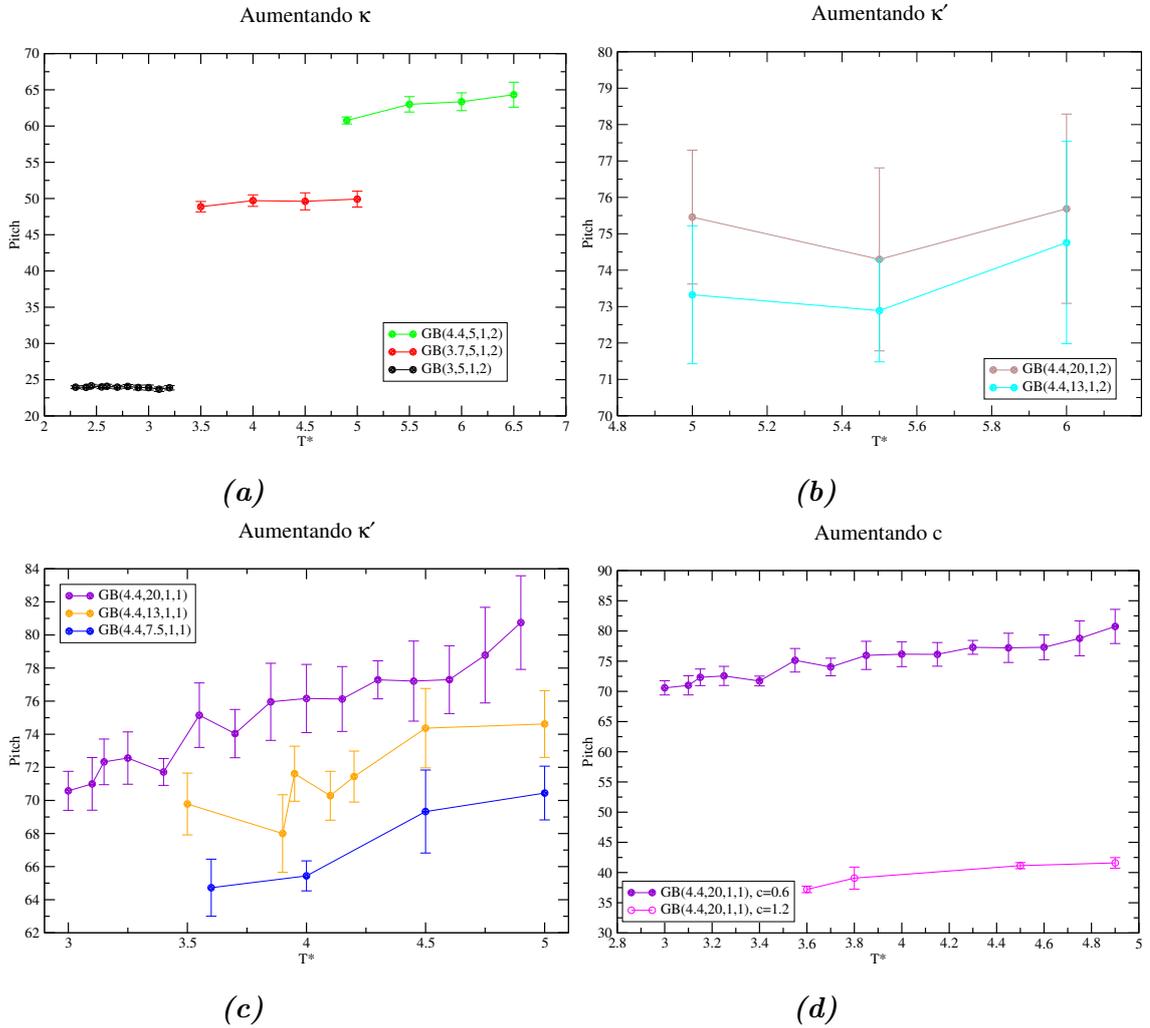


Figura 5.22: Gráficas elaboradas a una presión de $P=20$ y quiralidad de $c=0.6$ en a), b) y c). Para d) misma presión $P=20$ pero con quiralidad $c=1.2$

Es fácil notar como el valor del pitch cambia como función de la temperatura al variar todos los parámetros y un cambio significativo con relación a los parámetros de GB(4.4,20,1,1) y GB(3,5,1,2). Al variar κ' se observa un cambio en el tamaño del pitch es decir el parámetro de anisotropía energética está relacionado con el aumento en tamaño del pitch como lo muestran las gráficas 5.22c y 5.22b, sin embargo, el potencial de interacción no representa

un gran cambio al variar este parámetro y que no es de sorprenderse debido a que la parte quiral solo es relevante cuando dos partículas giran en un mismo plano como se mencionó en el capítulo 4, puesto que κ' solo es un término relevante en GB sin quiralidad que involucra la razón entre la profundidad de los pozos para las configuraciones borde-borde y lado-lado, es decir, el mínimo prácticamente es el mismo en función del ángulo variando κ' , como lo muestra la gráfica 5.23. Cuando variamos κ existe un cambio significativo en el mínimo del potencial, aunque el ángulo es el mismo, pero en la gráfica 5.22a vemos que el parámetro de anisotropía de forma además de aumentar en tamaño el pitch también parece que está relacionado con el comportamiento del pitch en función de la temperatura, ya que para $GB(4.4, 5, 1, 2)$ aumenta conforme crece la temperatura. Si ahora nos centramos en el aumento del parámetro quiral vemos que aumentar al doble este valor hace que el pitch se reduzca a la mitad en tamaño que coincide con lo que uno puede esperar, ya que la rotación entre partículas será mayor, dando como resultado un pitch más pequeño como se muestra en 5.22d. El cambio en ν es más fácil de apreciar en la gráfica 5.24 en la que podemos observar que el pitch se mantiene en tamaño, afectando solamente la región en la que se encuentra la fase colestérica.

Modificar todos estos parámetros no supone un gran cambio en el potencial por pares, en especial el ángulo, pero los resultados de simulación muestran todo lo contrario, ya que cada uno de ellos es responsable de modificar el pitch, lo cual indica que es necesario hacer otro tipo de análisis al potencial por pares para una mejor comprensión. Por otra parte, es necesario tomar en cuenta que la gráfica 5.23 está elaborada de la suma del potencial de Gay-Berne más quiral, que debe de cumplir ciertas condiciones como que las partículas deben girar en el mismo plano y para ángulos distintos de 90,

180, 270 y 360 grados. Fuera de estas condiciones, el potencial Gay-Berne sin quiralidad estará rigiendo las interacciones.

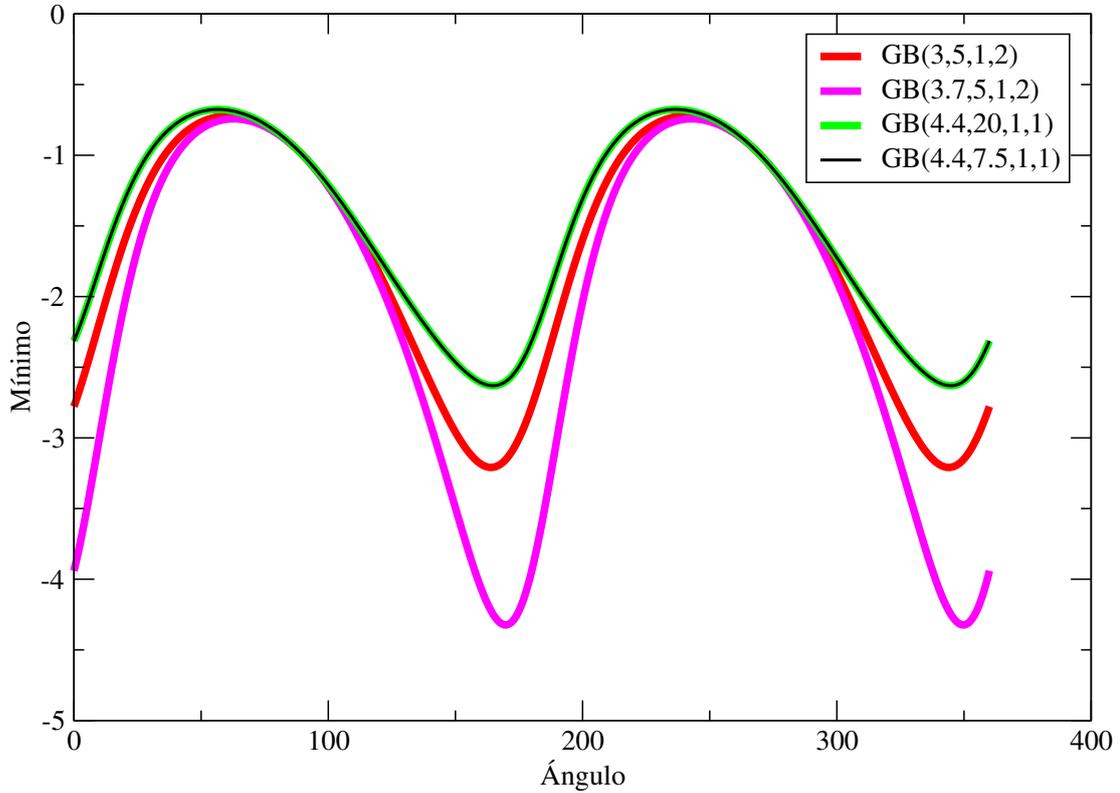


Figura 5.23: *Ángulo en interacción por pares con quiralidad $c=0.6$, muestra que al modificar κt el mínimo es el mismo para $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y $GB(4.4, 7.5, 1, 1)$.*

La relevancia de variar los parámetros es, sin embargo, que nos permite manipular el comportamiento del pitch. La gráfica 5.24 nos sirve de guía para lograr un comportamiento deseado, por ejemplo, tomando como referencia la parametrización para la cual el pitch tiene una pendiente cercana a cero.

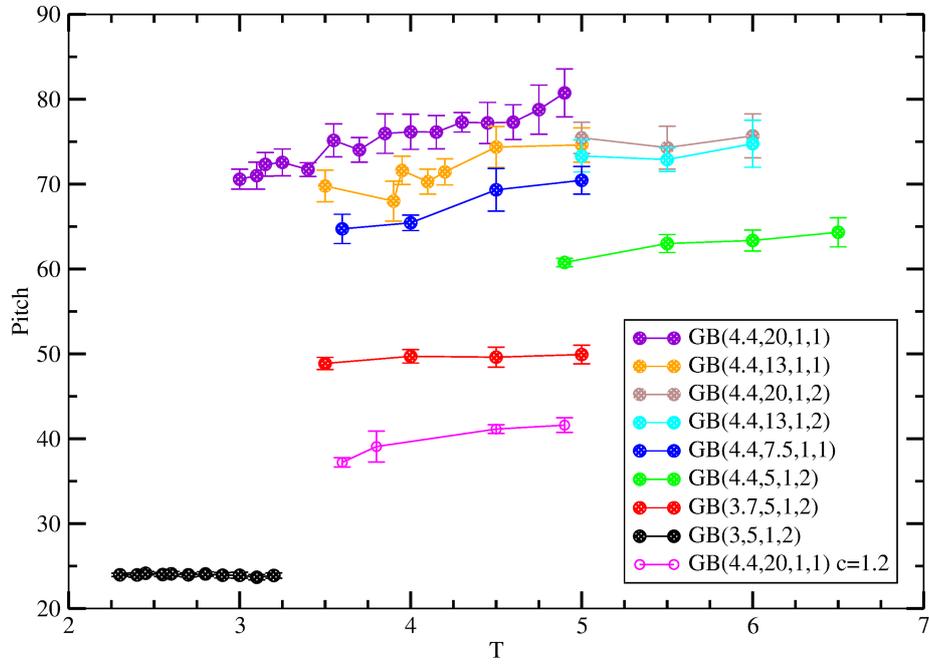


Figura 5.24: Todas las simulaciones se hicieron a presión $P=20$ con quiralidad $c=0.6$, solo una de ellas se simuló con quiralidad de $c=1.2$ indicada con círculos vacíos.

Y con parámetros adecuados podemos modificar el comportamiento para otras presiones, además fue posible determinar lo susceptible que es al variar parámetros en incrementos muy pequeños, ahora bien, modificar los valores de κ , κ' , μ , ν no es una tarea fácil, ya que implica encontrar el inicio de la fase nemática quiral así como el reconocimiento de cada una de las geometrías y por ende medir el respectivo pitch, por eso en las siguientes dos tablas se engloba a grandes rasgos qué implicación tiene modificar los parámetros del potencial de Gay-Berne.

Comportamiento del pitch variando presión, temperatura y densidad.	
Si la presión aumenta	
GB(3,5,1,2)	Pendiente negativa disminuye
GB(4.4,20,1,1)	Pendiente positiva disminuye
Si la temperatura aumenta	
GB(3,5,1,2)	Pitch disminuye
GB(4.4,20,1,1)	Pitch aumenta
Si la densidad aumenta	
GB(3,5,1,2)	Pitch aumenta
GB(4.4,20,1,1)	Pitch disminuye

Tabla 5.5: Indica que comportamiento tiene el pitch en función de la presión, temperatura y densidad.

Comportamiento del pitch variando parámetros.	
Si κ aumenta	
$GB(\kappa, \kappa', \mu_f, \nu_f)$	Inicio de fase colestérica se recorre a temperaturas altas y el pitch aumenta en tamaño
Si κ' aumenta	
$GB(\kappa_f, \kappa', \mu_f, \nu_f)$	Aumenta el pitch en tamaño
Si ν aumenta	
$GB(\kappa_f, \kappa', \mu_f, \nu)$	El pitch se mantiene
De $GB(3, 5, 1, 2)$ a $GB(4.4, 20, 1, 1)$	
Pendiente pasa de ser negativa a positiva y el pitch aumenta de tamaño recorriendo el inicio de la fase colestérica de derecha a izquierda hasta llegar a $GB(4.4, 20, 1, 1)$	

Tabla 5.6: Esta tabla indica el comportamiento del pitch al variar los parámetros de GB.

5.7. Fases azules

Para las fases azules se realizaron simulaciones a presiones bajas en la parametrización GB(3,5,1,2), ya que el intervalo en temperatura de la fase nemática quiral es muy pequeño permitiendo ubicar sencillamente la fase azul en este intervalo de temperatura, ya que en GB(4.4,20,1,1) el rango de aparición de las fases es más amplio y eso implicaría hacer bastantes simulaciones además del tiempo de simulación que aumenta significativamente por ser varillas más grandes el radio de corte tiene que ser más grande, estas simulaciones se corrieron 2 millones y medio de pasos. Se intentó aumentar la quiralidad con el fin de observar un cambio en la estructura, sin embargo, es

difícil saber qué fase azul se forma, debido a que el número de tubos aumenta considerablemente con la quiralidad, como lo muestra la figura 5.25.

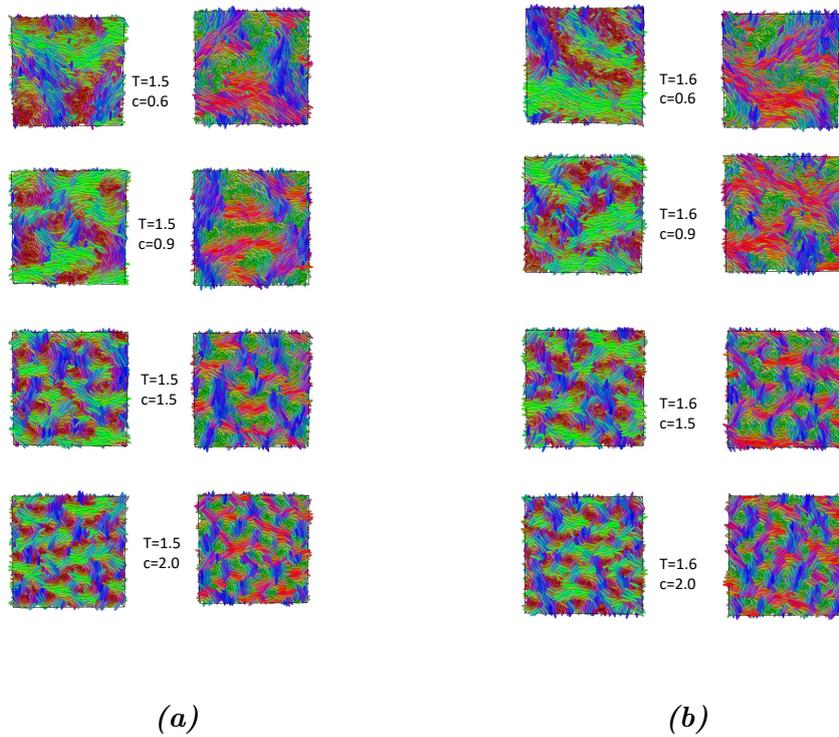


Figura 5.25: Fases azules para $GB(3, 5, 1, 2)$, el número de tubos aumenta considerablemente al incrementar la quiralidad para $T=1.5$ a) y $T=1.6$ B).

A valores de quiralidad pequeños, la fase nemática es más estable que la colestérica [33], tomando en cuenta esto la forma más directa de beneficiar la formación de las fases azules es incrementar el parámetro quiral, ya que esto propicia la doble torsión característica de las fases azules.

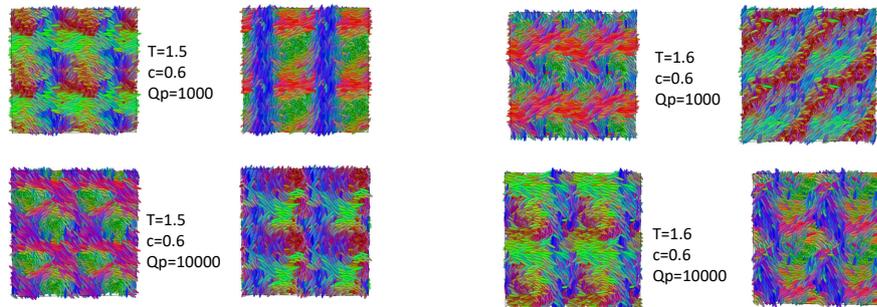


Figura 5.26: Cambiando la intensidad del barostato, para $T=1.6$ y $T=1.5$

Ahora bien, Memmer intenta definir rangos para los cuales la fase nemática y colestérica predominan, obviamente para $c=0$ nunca se verá la fase colestérica; sin embargo, menciona que el aumento de quiralidad a $c=1.1$ prácticamente asegura la aparición de la fase azul 1 y para valores de $c=2.2$ la aparición de una posible fase azul 3 descartando algún otro parámetro relacionado con la formación de dichas fases, es por eso que en este estudio se intentó modificar la intensidad del barostato para dos temperaturas como se observa en la figura 5.26 y saber si modifica la estructura de las fases azules que como se observa los tubos de doble torsión están mejor definidos.

Una forma de ubicar las fases azules es mediante el diagrama de fase que se muestra a continuación:

GB(3,5,1,2) $c=0.6$

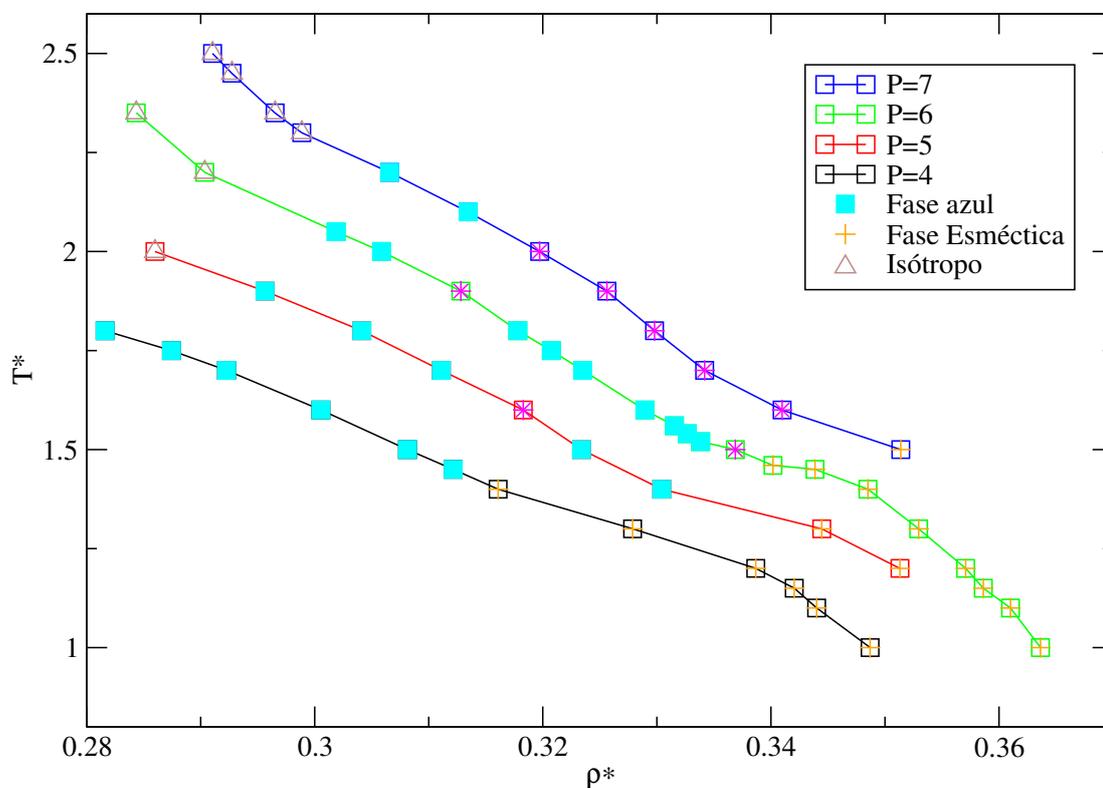


Figura 5.27: Diagrama de fase de las fases azules para una quiralidad $c=0.6$, los cuadros con estrella forman la fase colestérica y los cuadros azules llenos indican la presencia de la fase azul.

Aquí en el diagrama de fase, los puntos azules indican la presencia de fases azules, mientras que los puntos con estrella indican la aparición de la fase colestérica; hay unos detalles a mencionar, ya que en la literatura las fases azules solo están presentes en un pequeño intervalo de temperatura entre el isótropo y la colestérica, pero en el diagrama de fase aparecen 2 puntos con la fase colestérica que posiblemente no llegaron al equilibrio, pero si es claro que conforme bajamos en presión los puntos que antes aparecieron a presiones más altas prácticamente desaparecieron, ya que a presión de

$P=4$ prácticamente a temperaturas más bajas la fase colestérica ya no está presente y lo que se encuentra es la fase esméctica azul [33].

Capítulo 6

Conclusiones

En este estudio se realizaron distintos experimentos de simulación en la fase nemática colestérica que permitieron establecer el método adecuado para poder medir el pitch. La mayor dificultad que se encontró, fue la aparición de distintos arreglos en los que el pitch debe desarrollarse para alcanzar el equilibrio. Y para llevar al equilibrio al sistema, se encontró que fue necesario simular desde una caja cúbica para después dejar que los lados de la caja fluctuaran independientemente, este proceso promovió que el sistema relajara al equilibrio. Al relajar al sistema al equilibrio, los planos de parámetro de orden nemático constante se organizaron en distintas geometrías aleatoriamente y así minimizar la energía libre. Con ayuda de argumentos geométricos y simetría fue posible entonces medir el pitch para todos los casos presentes. Además, en lo anterior descrito no se le impuso ningún otro tipo de restricción al sistema como en otros estudios donde fue necesario colocar paredes para forzar la formación de la hélice en una sola dirección. Respecto al comportamiento del pitch para ambas parametrizaciones estudiadas, se da una posible explicación que esta relaciona a la ubicación en densidad y temperatura de la fase colestérica, ya que para GB(3,5,1,2) las partículas están más cerca por es-

tar en una región de densidad muy alta y a temperaturas muy bajas, mientras que en GB(4.4,20,1,1) la región de densidades es muy baja y con temperaturas muy altas. En cuanto al tamaño del pitch, para GB(3,5,1,2) al ser un sistema más denso se puede esperar un pitch pequeño y para GB(4.4,20,1,1) un pitch más grande al estar más separadas las partículas. Por otro lado, la variación de parámetros ayudó a comprender, porque el pitch es de mayor tamaño para otras parametrizaciones al variar κ , κ' , ν , sin embargo se trató de encontrar una relación entre el potencial por pares y el tamaño del pitch para distintas parametrizaciones al graficar el mínimo en función del ángulo, pero no se encontró una correspondencia. Esto significa que es necesario hacer un análisis adicional al potencial, ya que de una forma u otra los cambios de parámetros en la simulación muestran que el potencial es el responsable del comportamiento del pitch. Respecto al parámetro de orden, quedó claro que la parte quiral juega un papel importante en las interacciones de corto alcance, confirmando lo que se encuentra en la literatura al decir que la fase nemática y colestérica, se localizan en la misma región de temperatura y densidad. Experimentalmente, la fase colestérica tiene propiedades que la diferencian mucho de la nemática sobre todo sus características de ópticas. Finalmente, las fases azules resultaron ser difíciles de encontrar para distintas presiones, debido a las características que las identifican fueron difíciles de apreciar. Por último, como trabajo a futuro falta mucho por estudiar; detalles como definir correctamente el intervalo de la fase nemática quiral para GB(4.4,20,1,1) y dejar más claro porque el pitch cambia su comportamiento como función de la temperatura utilizando el modelo de Gay-Berne. Otro tema a estudiar es el caso confinado y para las fases azules el trabajo es mucho más amplio, ya que es necesario medir más propiedades termodinámicas de este y también propiedades relacionadas con la estructura.

Bibliografía

- [1] Michael P. Allen. Molecular simulation of liquid crystals. *Molecular Physics*, 117(18):2391–2417, 2019.
- [2] Denis Andrienko. Introduction to liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 267:520–541, 2018.
- [3] Laurence D. Barron. Chirality and life. *Space Science Reviews*, 135(1-4):187–201, 2007.
- [4] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems. xxx. the phase behavior and structure of a gay–berne mesogen. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14):7087–7108, 1999.
- [5] Roberto Berardi, Hans-Georg Kuball, Reiner Memmer, and Claudio Zannoni. Chiral induction in nematics a computer simulation study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(9):1229–1234, 1998.
- [6] Bruce J. Berne and Philip Pechukas. Gaussian model potentials for molecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 56(8):4213–4216, 1972.
- [7] Lev M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Science & Business Media, 2011.

- [8] M. C. Bott, F. Winterhalter, M. Marechal, A. Sharma, J. M. Brader, and R. Wittmann. Isotropic-nematic transition of self-propelled rods in three dimensions. *Phys. Rev. E*, 98:012601, Jul 2018.
- [9] Julian T Brown, Michael P Allen, Elvira Martín del Río, and Enrique de Miguel. Effects of elongation on the phase behavior of the gay-berne fluid. *Physical Review E*, 57(6):6685, 1998.
- [10] M. Chiappini, S. Dussi, B. Frka-Petesic, S. Vignolini, and M. Dijkstra. Modeling the cholesteric pitch of apolar cellulose nanocrystal suspensions using a chiral hard-bundle model. *J Chem Phys*, 156(1):014904, 2022.
- [11] David Coates. Development and applications of cholesteric liquid crystals. *Liquid Crystals*, pages 1–13, 2015.
- [12] P. P. Crooker. The cholesteric blue phase: A progress report. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 98(1):31–45, 2011.
- [13] Tim Sluckin David Dunmur. *Soap, Science, and Flat Screen TVs A History of Liquid Crystals*. Oxford university press, 2010.
- [14] Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [15] Dr. Ingo Dierking. *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [16] Mingos D.M.P. *Liquid Crystals*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [17] Michael R. Fisch. *Liquid Crystals, Laptops And Life*. World Scientific, 2004.

- [18] Zvonimir Dogic* Fraden and Seth. Cholesteric phase in virus suspensions. 2000.
- [19] James J. DeLuca Gregory A. DiLisi. *An Introduction to Liquid Crystals*. IOP, 2019.
- [20] Thomas Gruhn and Martin Schoen. Microscopic structure of molecularly thin confined liquid-crystal films. *Phys. Rev. E*, 1996.
- [21] Jie-Fei Cheng Guo-Qiang Lin, Qi-Dong You. *Chiral Drugs Chemistry and Biological Action*. Wiley, 2011.
- [22] Christian Bahr Heinz-Siegfried Kitzerow. *Chirality in Liquid Crystals*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [23] O. Henrich, K. Stratford, M. E. Cates, and D. Marenduzzo. Structure of blue phase iii of cholesteric liquid crystals. *Phys Rev Lett*, 106(10):107801, 2011.
- [24] Eusebio Juaristi. Izquierda y derecha en química: la quiralidad.
- [25] P. N. Keating. A theory of the cholesteric mesophase. *Molecular Crystals*, 8(1):315–326, 2007.
- [26] Hirotsugu Kikuchi. *Liquid Crystalline Blue Phases*, book section Chapter 75, pages 99–117. Structure and Bonding. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [27] Bo Liu Kun Zhou. *Molecular Dynamics Simulation Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2022.
- [28] Lidiya Kutulya, Valery Vashchenko, Galina Semenkova, and Natal'ya Shkolnikova. Effect of chiral dopants molecular structure on temperature

- dependencies of induced cholesteric helical pitch. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 331(1):583–591, 2006.
- [29] Andrew R Leach. *Molecular modelling principles and applications*. Prentice Hall (Pearson Education), 2001.
- [30] Juho S. Lintuvuori, Gary Yu, Martin Walker, and Mark R. Wilson. Emergent chirality in achiral liquid crystals: insights from molecular simulation models of the behaviour of bent-core mesogens. *Liquid Crystals*, 45(13-15):1996–2009, 2018.
- [31] G. R. Luckhurst and P. S. J. Simmonds. Computer simulation studies of anisotropic systems. *Molecular Physics*, 80(2):233–252, 1993.
- [32] Sadao Masubuchi, Tadashi Akahane, Kazuhira Nakao, and Toshiharu Tako. Investigation of the temperature dependence of the pitch of a cholesteric liquid crystal. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 35(1-2):135–142, 2007.
- [33] R. Memmer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases viii. blue phases of the chiral gay-berne fluid. *Liquid Crystals*, 27(4):533–546, 2000.
- [34] R. Memmer. Determination of equilibrium pitch of cholesteric phases by isobaric–isothermal monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18):8210–8222, 2001.
- [35] R. Memmer. Determination of equilibrium pitch of cholesteric phases by isobaric–isothermal monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18):8210–8222, 2001.

- [36] R. Memmer and F. Janssen. Computer simulation of chiral liquid crystal phases part 5 temperature dependence of the pitch of a cholesteric phase studied under self-determined boundary conditions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(2):267–276, 1998. Yv092 Times Cited:23 Cited References Count:39.
- [37] R. Memmer, H. G. Kuball, and A. Schönhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases ii. the use of twisted boundary conditions. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97(10):1193–1198, 1993.
- [38] R. Memmer, H. G. Kuball, and A. Schönhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases. i. the polymorphism of the chiral gay-berne fluid. *Liquid Crystals*, 15(3):345–360, 2006.
- [39] R. Memmer and A. Schonhoffer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases iii. a cholesteric phase formed by chiral gay-berne atropisomers. *Molecular Physics*, 89(6):1633–1649, 1996.
- [40] Dominic J. Tildesley Michael P. Allen. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford university press., 2017.
- [41] M. F. Moreira, I. C. S. Carvalho, W. Cao, C. Bailey, B. Taheri, and P. Palffy-Muhoray. Cholesteric liquid-crystal laser as an optic fiber-based temperature sensor. *Applied Physics Letters*, 85(14):2691–2693, 2004.
- [42] Tanay Paul and Jayashree Saha. Computer simulation study of novel chiral liquid crystal phases. *Physical Review Research*, 1(3):032012, 2019. PRRESEARCH.

- [43] Michael Hird Peter J. Collings. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 2009.
- [44] Patrick Oswald Pawel Pieranski. *Nematic and cholesteric liquid crystals concepts and physical properties illustrated by experiments*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [45] M. D. Rahman, S. Mohd Said, and S. Balamurugan. Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development. *Sci Technol Adv Mater*, 16(3):033501, 2015.
- [46] Andrew P. J. Emersont Roberto Berardi and Claudio Zannoni. Monte carlo investigations of a gay-berne liquid crystal. 1993.
- [47] D. Podolsky Rudquist, O. Banji, and P. Simple method for accurate measurements of the cholesteric pitch using a “stripe–wedge” grand-jean–cano cell. 2008.
- [48] M. Sadati, J. A. Martinez-Gonzalez, Y. Zhou, N. T. Qazvini, K. Kurtenbach, X. Li, E. Bukusoglu, R. Zhang, N. L. Abbott, J. P. Hernandez-Ortiz, and J. J. de Pablo. Prolate and oblate chiral liquid crystal spheroids. *Sci Adv*, 6(28), 2020.
- [49] Alfred Saupe. On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals. *Molecular Crystals*, 7(1):59–74, 1969.
- [50] Jonathan V. Selinger. *Introduction to the Theory of Soft Matter From Ideal Gases to Liquid Crystals*. Springer Science & Business Media, 2016.
- [51] K. S. Shim, J. U. Heo, S. I. Jo, Y. J. Lee, H. R. Kim, J. H. Kim, and C. J. Yu. Temperature-independent pitch invariance in cholesteric liquid crystal. *Opt Express*, 22(13):15467–72, 2014.

- [52] David A. Dunmur Shri Singh. *Liquid Crystals Fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [53] Shri SINGH. Phase transitions in liquid crystals. Report, Banaras Hindu University, 1999.
- [54] Robert A. Skutnik, Jan-Christoph Eichler, Marco G. Mazza, and Martin Schoen. The temperature dependence of the helical pitch in a cholesteric liquid crystal. *Molecular Physics*, 119(15-16), 2021.
- [55] Daan Frenkel Berend Smit. *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [56] Suresh Soni, Dimple Dharniya Bishnoi, Subhash Soni, and Ramswoop. Liquid crystals and applications of chlosteric liquid crystal in laser. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22:736–740, 2013.
- [57] B. W. van der Meer, G. Vertogen, A. J. Dekker, and J. G. J. Ypma. A molecular-statistical theory of the temperature-dependent pitch in cholesteric liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 65(10):3935–3943, 1976.
- [58] Szabolcs Varga and George Jackson. Simulation of the macroscopic pitch of a chiral nematic phase of a model chiral mesogen. *Chemical Physics Letters*, 377(1-2):6–12, 2003.
- [59] Akarsh Verma, Sanjay M R, Shigenobu Ogata, and Suchart Siengchin. *Forcefields for Atomistic Scale Simulations Materials and Applications*. Springer, 2022.
- [60] Volkmar Vill. *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 1998.

- [61] Volkmar Vill. *Handbook of Liquid Crystals, Volume 2A Low Molecular Weight Liquid Crystals I*. Wiley-VCH, 1998.
- [62] X. Wang, S. Murad, D. W. House, P. A. Oroskar, A. Oroskar, A. Oroskar, and C. J. Jameson. Molecular dynamics simulations of the chiral recognition mechanism for a polysaccharide chiral stationary phase in enantiomeric chromatographic separations. *Molecular Physics*, 2019.
- [63] Deng-Ke Yang Wu and Shin-Tson. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. WILEY, 2014.
- [64] F. Zhang and D. K. Yang. Temperature dependence of pitch and twist elastic constant in a cholesteric to smectic a phase transition. *Liquid Crystals*, 29(12):1497–1501, 2002.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00121

Matrícula: 2202800255

Estudio de las propiedades estructurales y termodinámicas de cristales líquidos quirales.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 7 del mes de diciembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ
DR. JOSE ADRIAN MARTINEZ GONZALEZ
DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

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 (FISICA)

DE: JOSE PABLO GREGORIO SANCHEZ MARTINEZ

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

Aprobar

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



JOSE PABLO GREGORIO SANCHEZ MARTINEZ
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Orlando Guzmán López
DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ

VOCAL

Jose Adrián Martínez González
DR. JOSE ADRIAN MARTINEZ GONZALEZ

SECRETARIO

Jesús Enrique Díaz Herrera
DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA