



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA FÍSICA

---

**Efectos del confinamiento en cristales  
líquidos discóticos**

---

TESIS DE LICENCIATURA.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO FÍSICO**  
PRESENTA

CONSTANTINO ESTRADA CARRANZA

DIRECTOR DEL TRABAJO:

DR. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ.



Universidad Autónoma De Querétaro

Facultad de Ingeniería



# Efectos del confinamiento en cristales líquidos discóticos

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Ingeniero Físico

Presenta:

**Constantino Estrada Carranza**

Asesor:

**Dr. Saúl Iván Hernández Hernández**

Sinodales:

Dr. Saúl Iván Hernández Hernández  
Director

Firma

Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera  
Secretario

Firma

Dr. Alberto Hernández Almada  
Vocal

Firma

Dr. José Alonso López Miranda  
Suplente

Firma

Campus Aeropuerto  
Querétaro, Qro.  
2021

*A mis padres  
por todo su amor y apoyo.*

Dirección General de Bibliotecas UAQ

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mis supervisores, el Dr. Saúl Iván Hernández Hernández y el Dr. Enrique Díaz Herrera, por darme la oportunidad de estudiar el tema de cristales líquidos, por las valiosas ideas que me aportaron durante el proyecto y sobre todo por su apoyo en general.

Me gustaría también agradecer a la Universidad Autónoma de Querétaro por haberme abierto sus puertas y por el sinfín de oportunidades a las que me ha acercado. Agradezco la ayuda de todos mis maestros, mis copañeros y a la universidad en general por todo lo anterior en conjunto con todo el conocimiento que me ha brindado.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) UNAM-DGAPA-PAPIIT IN114721. Agradecemos a dicho proyecto por la beca recibida y al proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-276 por las horas-cpu. Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de Alejandro de León Cuevas, Jair Santiago García Sotelo y Luis Alberto Aguilar Bautista del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada.

# Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	IV
Índice general	V
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	IX
Lista de símbolos	X
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1. Resumen de la tesis. . . . .	1
1.2. Motivación. . . . .	1
1.3. Objetivos . . . . .	3
1.4. Importancia del estudio. . . . .	3
<b>2. Antecedentes.</b>	<b>4</b>
2.0.1. Breve Historia de los Cristales Líquidos . . . . .	4
2.0.2. Revisión de la Literatura . . . . .	10
<b>3. Metodología</b>	<b>14</b>
3.1. Dinámica Molecular . . . . .	15
3.1.1. Condiciones Iniciales . . . . .	16
3.1.2. Evaluación de las fuerzas . . . . .	17
3.1.3. Condiciones de frontera . . . . .	17
3.1.4. Algoritmo de Integración . . . . .	18
3.1.5. Dinámica Traslacional y Orientacional . . . . .	19
3.1.6. Ensamblés Termodinámicos . . . . .	22
3.1.7. Cálculo de propiedades . . . . .	23
3.2. Modelo . . . . .	24
3.2.1. Interacción partícula-partícula . . . . .	25
3.2.2. Interacción partícula-pared . . . . .	27

---

3.3. Detalles de la Simulación . . . . .	28
<b>4. Resultados</b>	<b>30</b>
4.1. $L_z = 50$ . . . . .	34
4.2. $L_z = 25$ . . . . .	48
4.3. $L_z = 12$ . . . . .	53
<b>5. Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Apéndices</b>	<b>60</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>62</b>

Dirección General de Bibliotecas UAQ

# Índice de figuras

1.1. La simulación computacional como herramienta. . . . .	2
2.1. Mesofases canónicas en un cristal líquido calamítico . . . . .	6
2.2. Representación esquemática del Trifenileno. . . . .	8
2.3. Mesofases canónicas en un cristal líquido discótico. . . . .	9
3.1. La conexión entre los experimentos, la teoría y la simulación computacional. . . . .	15
3.2. El algoritmo básico de la Dinámica Molecular. . . . .	16
3.3. Representación esquemática de las condiciones de frontera periódicas. . . . .	18
3.4. Potencial intermolecular para GB(0.5, 0.2, 1.0, 2.0) . . . . .	26
3.5. Orientación de los mesógenos en la interfase. . . . .	27
3.6. Potencial de interacción con la pared. . . . .	28
3.7. Vista esquemática del sistema a estudiar. . . . .	29
4.1. Simulación de propiedades durante la simulación . . . . .	31
4.2. Ejemplo de perfiles del parámetro de orden. . . . .	33
4.3. Gráfica de la función de distribución radial . . . . .	33
4.4. Fase Isótropa . . . . .	36
4.5. Fase Nemática . . . . .	37
4.6. Fase Columnar . . . . .	38
4.7. Coexistencia de Fases . . . . .	39
4.8. Resultados para un sistema a $L_z = 50.0$ . . . . .	40
4.9. Visualización del sistema por capas . . . . .	41
4.10. Verificación de la coexistencia de fases . . . . .	43
4.11. Diagrama de Fases para una distancia de confinamiento $L_z = 50.0$ . . . . .	44
4.12. Comparación de diagramas $L_z = 50.0$ . . . . .	46
4.13. Fases obtenidas para $L_z = 25$ . . . . .	49
4.14. Resultados para $L_z = 25.0$ . . . . .	50
4.15. Diagrama de fases para una distancia de confinamiento $L_z = 25.0$ . . . . .	51

---

4.16. Comparación de diagramas $L_z=25.0$ . . . . .	52
4.17. Fases obtenidas para $L_z = 12$ . . . . .	53
4.18. Resultados para $L_z = 12.0\sigma_0$ . . . . .	54
4.19. Fases con coexistencia para $L_z = 12.0$ . . . . .	55
4.20. Diagrama de Fases para una distancia de confinamiento $L_z = 12.0$ . . . . .	56
4.21. Comparación de diagramas $L_z=12.0$ . . . . .	57

Dirección General de Bibliotecas UAQ

# Índice de cuadros

2.1. Comparativa de las características de la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo. . . . .	7
4.1. Principales cantidades adimensionalizadas. . . . .	30
4.2. Conversión de cantidades de unidades reducidas a unidades reales. . . . .	30
1. Puntos simulados para $L_z = 50.0$ . . . . .	60
2. Puntos simulados para $L_z = 25.0$ . . . . .	61
3. Puntos simulados para $L_z = 12.0$ . . . . .	61

Dirección General de Bibliotecas UAQ

## Lista de símbolos

$\mathbf{f}$	—	fuerza sobre una partícula
$\mathbf{f}_{ij}$	—	fuerza sobre la partícula $i$ debido a $j$
$\hat{\mathbf{u}}_i$	—	vector unitario del eje molecular
$\rho$	—	densidad
$\rho^*$	—	densidad en unidades reducidas
$P$	—	presión
$P^*$	—	presión en unidades reducidas
$r$	—	separación molecular
$\mathbf{r}$	—	posición molecular
$\mathbf{r}_{ij}$	—	posición de la partícula $i$ relativa a $j$ ( $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ )

# Capítulo 1

## Introducción.

### 1.1. Resumen de la tesis.

Los Cristales Líquidos Discóticos (CLD) son considerados como sistemas fascinantes debido a las propiedades de auto-ensamblamiento que presentan. Recientemente se han propuesto nuevas aplicaciones. Mediante simulaciones de dinámica molecular se estudió un cristal líquido discótico de Gay-Berne bajo confinamiento en una dimensión, mediante la adición de dos paredes con un anclaje de tipo homeotrópico y para tres distancias diferentes. Se encontró que el comportamiento de las fases del sistema confinado difiere en distinto grado con referencia del sistema en bulto en función de la distancia de confinamiento. Los resultados muestran que la adición de las paredes inducen una interfase sólida-líquido cristalina entre las regiones cercanas a la pared y el centro del sistema. Para las tres distancias estudiadas se encontró un cambio en la ubicación y extensión de la fase nemática con referencia al sistema en bulto. Lo anterior implicando que la adición del confinamiento y el anclaje en el sistema desestabilizan la fase nemática y favorecen la formación de la fase columnar.

### 1.2. Motivación.

El reciente crecimiento en la demanda de aparatos con nuevas funcionalidades ha catapultado la búsqueda de materiales en los cuales basar dichos aparatos. Incluidos en dicha demanda se encuentran las diversas áreas de aplicación de los semiconductores, las cuales han visto un desarrollo gigantesco en épocas recientes. Durante varias décadas, los semiconductores orgánicos han sido objeto de muchos estudios, y, especialmente en los últimos años, el esfuerzo en su desarrollo ha sido aumentado, todo con la esperanza de que un día estos reemplacen, o por lo menos compitan, con los materiales semiconductores más tradicionales. Las esperanzas en los semiconductores orgánicos se basan en varias características que los hacen atractivos, entre ellas, la relativa facilidad con la que es posible confeccionar sus propiedades acompañada de la potencial reducción de costos una vez que dichos materiales comiencen a ser producidos en masa.

La movilidad de portadores de carga es considerada como uno de los parámetros de mayor importancia

---

en el desarrollo de las aplicaciones de semiconductores. Como muchas de las propiedades macroscópicas, la movilidad de portadores depende fuertemente de las características macroscópicas del arreglo molecular del material. Por dicha razón, uno de los principales campos en el desarrollo de los semiconductores orgánicos ha sido el desarrollo de estructuras moleculares que pudieran inducir la formación de fases con arreglos moleculares que favorezcan el transporte de cargas. En este contexto, los cristales líquidos termotrópicos, especialmente los que cuentan con moléculas de forma discótica, aparecen como un prospecto prometedor gracias a las fases características que estos muestran, en las cuales se puede encontrar un arreglo macromolecular que presenta altos niveles de orden y una buena movilidad de cargas.

Sin embargo, la integración de los cristales líquidos discóticos en dispositivos tanto ópticos como semiconductores comerciales se considera aún lejana. Lo anterior se debe a la falta de información sobre los efectos que tienen los compuestos de dicho tipo ante diferentes escenarios, tales como cambios de presión o de temperatura en el sistema, el confinamiento mediante diferentes geometrías, la adición de sustratos que interactúen con el compuesto, etc.

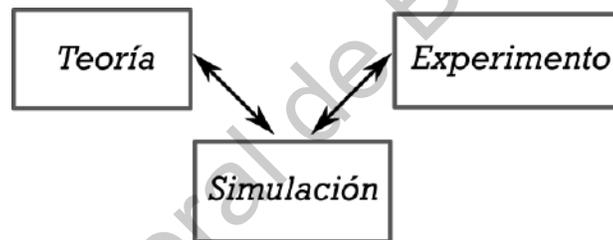


Figura 1.1 | **La simulación computacional como herramienta.** Mediante los resultados de las simulaciones computacionales es posible combinar la teoría y el experimento, permitiendo realizar pruebas de modelos y teorías.

Debido al elevado grado de complejidad que tiene planear y llevar a cabo trabajos experimentales enfocados en el confinamiento de cristales líquidos, la simulación computacional es una herramienta de uso común en su estudio. La simulación computacional provee una ruta directa para la obtención de propiedades macroscópicas de interés experimental (tales como la ecuación de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden estructural, etc.) las cuales son calculadas mediante los resultados microscópicos que genera una simulación. Es decir que mediante el uso de simulaciones computacionales es posible obtener resultados que son directamente comparables con aquellos obtenidos de manera experimental.

---

### 1.3. Objetivos

#### Objetivo general

Determinar cuantitativamente la influencia del confinamiento en sistemas compuestos por cristales líquidos discóticos mediante el uso de simulaciones computacionales de dinámica molecular.

#### Objetivos específicos

- Simular la dinámica del sistema de cristales líquidos discóticos bajo diferentes condiciones de presión, temperatura, volumen y grado de confinamiento mediante un código de dinámica molecular para obtener las configuraciones finales del sistema.
- Analizar las configuraciones finales del sistema mediante el cálculo de parámetros estructurales del sistema y el uso de software de visualización, con el fin de identificar la fase final de cada sistema de estudio.
- Construir el diagrama de fase de cada sistema en base a los resultados de cada.
- Comparar los diagramas de fase de los sistemas confinados con el sistema en bulto para identificar la influencia del grado de confinamiento en el comportamiento del sistema. La comparación se basará en las fases mostradas para cada región del diagrama de cada uno de los sistemas estudiados.

### 1.4. Importancia del estudio.

El estudio del autoensablaje de los cristales líquidos ha sido analizado extensamente en configuraciones con libertad en las tres dimensiones, sin embargo, las variables de dichos sistemas en las que se añaden componentes extras tales como geometrías y/o interacciones con substratos permanecen aún relativamente poco exploradas. Las configuraciones confinadas han probado ser de óptima funcionalidad para diferentes aplicaciones tales como materiales optoelectrónicos y fotónicos, sensores, tecnología de monitores, filtros ajustables y moduladores espaciales de luz. Por lo tanto, el estudio del efecto del confinamiento en sistemas de cristales líquidos discóticos pretende explorar el comportamiento de tales sistemas, enfocándose en caracterizar el tipo y la magnitud del orden estructural que una mesofase puede mantener en función de la magnitud del confinamiento.

## Capítulo 2

### Antecedentes.

La idea general cuando se habla de la materia es que esta se encuentra en tres estados diferentes: sólido, líquido y gaseoso, y que el cambio entre estados se debe al aumento o disminución de la temperatura a la que se encuentra el material. Sin embargo, existen estados de la materia que no encajan precisamente con las definiciones de los tres estados mencionados anteriormente, como por ejemplo los materiales que exhiben más de una sola transición al pasar de sólido a líquido, lo cual prueba la presencia de fases intermedias entre sólido y líquido. Dichas fases cuentan con propiedades mecánicas, ópticas y estructurales intermedias. Tales fases son conocidas como fases líquido cristalinas o mesofases.

#### 2.0.1. Breve Historia de los Cristales Líquidos

El descubrimiento de los cristales líquidos se atribuye al botánico alemán Friedrich Reinitzer, quien en 1888 se encontraba estudiando el colesterol que extraía de zanahorias con el fin de determinar la fórmula exacta y el peso molecular de este, datos que eran aún desconocidos en su época. Sin embargo, durante uno de sus experimentos pudo notar que la muestra que se encontraba analizando parecía contar con dos puntos de fusión; alrededor de los  $145.5^{\circ}C$  el sólido se derretía para convertirse en un líquido completamente turbio, el cual desaparecía una vez que se hacía ascender la temperatura hasta los  $178.5^{\circ}C$  para convertirse en un líquido completamente transparente. Tras un análisis más detenido, Reinitzer pudo observar que dicho proceso era reversible, además de que pudo notar que los cambios en la claridad del líquido se encontraban acompañados por llamativas transiciones de color cerca de los puntos de fusión (Dunmur y Sluckin, 2011)[15].

Reinitzer buscó ayuda para poder encontrar una posible explicación al impresionante descubrimiento que había realizado, para lo cual acudió al Dr. Otto Lehmann, un reconocido cristalógrafo alemán que además contaba con un nuevo y poderoso microscopio que le permitía realizar observaciones de microscopía de calefacción bajo luz polarizada, lo cual le proporcionaría más adelante una gran ventaja en el estudio de un problema de dicha naturaleza. Inmediatamente después de haber recibido la carta de Reinitzer, Lehmann comenzó un vigoroso programa enfocado en la investigación del no-

---

vedoso fenómeno. Durante sus investigaciones, Lehmann llegó a la conclusión de que aquel extraño líquido turbio contaba con una naturaleza proveniente de un tipo de orden único, cuyos atributos correspondían a aquellos de los cristales y de los líquidos. Bajo la idea de haber descubierto un tipo de cristales que "flotan", Lehmann se convenció de haber encontrado un nuevo estado de la materia, al que decidió llamar "cristal líquido". Como el nombre lo indicaba, el nuevo estado correspondía a algo entre los líquidos y los sólidos, y que compartía importantes propiedades de ambos estados de forma que presentaba tanto orden como movilidad.

Durante una serie de artículos publicados durante el periodo de 1890 a 1900, Lehmann realizó diferentes estudios del fenómeno, publicando los descubrimientos más importantes [27][28][29]. Sin embargo, la idea de un nuevo estado de la materia de Lehmann continuó siendo poco aceptada en la comunidad científica, con el argumento principal de que el nuevo estado probablemente se trataba de una simple mezcla de componentes sólidas y líquidas, dando como resultado una mezcla con características de ambos estados. No fue hasta años posteriores, en los que, con la aparición de nuevos experimentos y teorías que constataban la existencia de los cristales líquidos, que el área tomó un carácter más formal. Durante el periodo comprendido de 1904 a 1922 el estudio de los cristales líquidos se vio caracterizado por una gran cantidad de trabajos principalmente enfocados al análisis de sus propiedades ópticas [27][28][29] de sus propiedades de flujo, teorías sobre su composición [8][9] así como el descubrimiento de nuevos compuestos que presentaran comportamiento líquido cristalino. Es también en esta época, concretamente en 1911, cuando Charles Mauguin observa que mediante el uso de campos magnéticos es posible orientar los cristales líquidos [31], un antecedente fundamental en el desarrollo de las futuras aplicaciones de estos. Además, en 1917 aparece la primera propuesta de una teoría molecular para los cristales líquidos en el trabajo de Grandjean [20], en la cual incluye explícitamente la forma de barra de las moléculas. Sin embargo, dicha teoría no tuvo gran alcance y las ideas que esta contenía fueron olvidadas por un periodo de tiempo considerable, hasta que años después fueron redescubiertas y continuadas en trabajos posteriores.

En 1922, Friedel [17] asignó nombres a las diferentes fases de CL conocidas hasta entonces, las cuales habían sido reportadas en trabajos experimentales realizados por el mismo Friedel y su compañero Grandjean. En su artículo de revisión, Friedel se basó en las propiedades ópticas de cada fase para definir el nombre de estas, identificando las fases nemáticas y esmécticas, también propuso que la fase colestérica fuera considerada como un tipo especial de estructura nemática. Además de lo anterior, en dicho artículo Friedel expresó su descontento con el nombre que se le había designado (cristales líquidos) al nuevo grupo de fases encontradas. Explicaba que Lehmann había errado al asignar dicho nombre pues le parecía poco apto, ya que podía llevar a pensar a las personas que dichos materiales eran simples cristales. Sustentándose del argumento anterior, Reinitzer optó por utilizar el término de fases mesomorfas o mesofases.

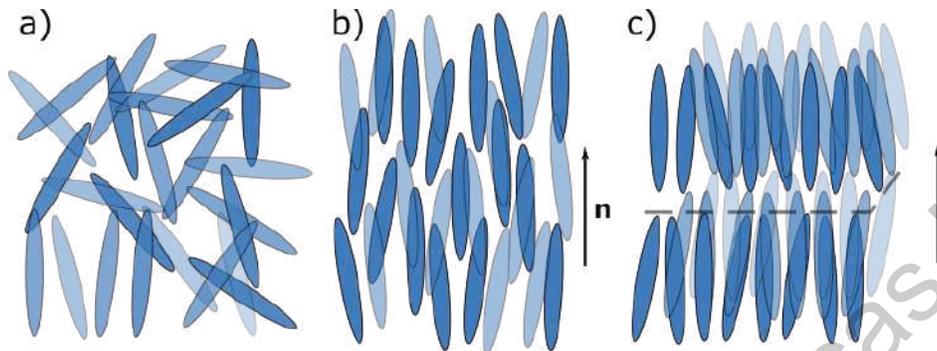


Figura 2.1 | **Mesofases canónicas en un cristal líquido calamítico.** a) *Fase Isótropa*. Los mesógenos se encuentran orientados aleatoriamente y uniformemente distribuidos, tal como en un líquido clásico. b) *Fase Nemática*. Los mesógenos se encuentran uniformemente distribuidos pero sus orientaciones son, en promedio, alineadas hacia un director común  $\mathbf{n}$ . c) *Fase Esméctica*. Los mesógenos están alineados y posicionados lado a lado formando capas.

Considerado como uno de los primeros grandes aportes a la teoría de Cristales Líquidos se encuentra el trabajo realizado por Onsager en 1949 [38]. Dicha teoría se considera como la primera en su área debido a que fue la primera capaz de demostrar que el orden orientacional puede derivarse de la anisotropía en la forma de las moléculas. Con su trabajo, Onsager logró pavimentar el camino en el estudio de los CL liotrópicos, ya que su teoría es, en principio, precisa para partículas infinitamente rígidas e infinitamente largas y permite demostrar que dichas partículas deben pasar por un cambio de fase de isotrópico a nemático en función de la densidad.

Unos cuantos años después del aporte de Onsager a la teoría de los CL, concretamente en 1958, Maier y Saupe [46] aportaron otra idea fundamental en el desarrollo del área, sin embargo esta vez para el campo de los CL termotrópicos. Basándose en la idea de fuerzas de dispersión anisotrópicas, Maier y Saupe desarrollaron el concepto de un campo medio molecular para demostrar la dependencia de la temperatura del orden nemático y la transición nemática-isotrópica. Con tal acercamiento, dicho grupo fue capaz de probar satisfactoriamente la naturaleza de primer orden de la transición nemática-isotrópica para CL termotrópicos.

Aproximadamente por la misma época que los trabajos anteriores, el poder de los equipos de cómputo comenzó a aumentar considerablemente, de tal forma que tales equipos comenzaron a ser capaces de realizar tareas de una complejidad gigantesca para el ser humano. Lo anterior vino acompañado de un sinnúmero de nuevas aplicaciones del nuevo poder computacional, entre ellas la aplicación de dichos equipos para el estudio de sistemas físicos. La primera simulación computacional de un líquido tuvo lugar en 1953 en el Laboratorio Nacional de Los Alamos, ubicado en Estados Unidos, por el equipo de Metropolis, Rosenbluth y Teller [34]. En dicho trabajo se reportaron los resultados de una simulación computacional de Monte Carlo, un método basado en la estadística que permite predecir propiedades

termodinámicas del sistema. La simulación consistió de varios cientos de partículas bidimensionales de forma de esferas rígidas. Con los resultados se llevó a cabo una comparación con la ecuación de estado y con una expansión del coeficiente virial, para lo cual se reportó que se obtenía un valor de presión con una concordancia de un par de grados de error. Dicho trabajo actuó como base para el desarrollo de la versión actual del método de simulación computacional, a la cual se le conoce como Metropolis Monte Carlo. Los trabajos de carácter computacional reportados en los años siguientes correspondieron a modelos ideales, tales como esferas y discos rígidos en dos dimensiones, y no fue sino hasta 1957 que Wood y Parker [47] reportaron la primera simulación con el potencial de interacción de Lennard-Jones. Con dicho trabajo fue posible llevar a cabo una comparación directa entre resultados termodinámicos obtenidos computacionalmente y resultados de carácter experimental para compuestos tales como el Argón líquido y otros.

Si bien el método de simulación computacional de MC permitía la predicción de propiedades termodinámicas de interés, con este no era posible obtener propiedades dinámicas. Un método diferente era necesario si se requería obtener dicho tipo de información del sistema, al cual se le llama Dinámica Molecular, y en el cual se utilizan las ecuaciones de movimiento clásicas para generar la trayectoria del sistema. Dicho método fue llevado a cabo exitosamente por primera vez en 1957 por Alder y Wainwright[1], y al igual que las primeras simulaciones de MC, fue utilizando el modelo de esfera dura. Mediante el método de DM se resuelve para la dinámica del sistema sin realizar ninguna aproximación, y los límites de precisión se encuentran impuestos por la máquina con la que se este trabajando. El primer trabajo reportado para el cual se lograron resolver las ecuaciones de movimiento de un sistema de partículas de Lennard-Jones tuvo lugar en 1964 por Rahman[39].

Los trabajos computacionales mencionados en los últimos dos párrafos sirvieron como fundamento para el estudio computacional de sistemas físicos, de forma tal que dicha área experimentó un gran desarrollo durante el resto de la década de 1960 y para 1970 ya había estudios de sistemas más complejos, tales como el trabajo de Barojas, Levesque y Quentrec (1972) quienes estudiaron sistemas de pequeñas moléculas rígidas[4], hidrocarburos flexibles por Ryckaert y Bellemans (1975)[40] e incluso el trabajo de McCammon, Gelin y Karplus en 1977 enfocado en proteínas[32].

Dinámica Molecular	Monte Carlo
Determinista	Estocástico
Microestados generados por integración en el tiempo	Microestados generados por muestreo
Proporciona propiedades dinámicas y de equilibrio	Proporciona propiedades de equilibrio
Brinda una conexión directa con experimentos	Consume grandes cantidades de recursos

Cuadro 2.1 Comparativa de las características de la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo.

Para los años 70's el campo de los CL se encontraba tan avanzado que comenzaron a aparecer los primeros estudios computacionales, comenzando en 1972 con el trabajo de Lebowitz y Lasher [26], a quienes se les atribuye el primer estudio de carácter fenomenológico de los CL. En dicho trabajo

---

utilizaron simulaciones de Monte Carlo para estudiar el modelo de un CL nemático propuesto por Maier y Saupe unos cuantos años atrás.

Aproximadamente en la misma época un descubrimiento de grande importancia en el area de los CL tuvo lugar. En 1977 Chandrasekhar et al [41] reportaron lo que sería la primera observación de mesomorfismo termotrópico en compuestos puros consistentes de moléculas con forma discótica. En dicho trabajo, el grupo de Chandrasekhar realizó estudios ópticos de rayos x, acompañados de análisis termodinámicos que los llevaron a determinar que los compuestos con forma discótica mostraban una mesofase con un gran orden laminar y, basándose en los datos de rayos x, propusieron una estructura en la cual las moléculas con forma de disco se agrupaban unas sobre otras en columnas que constituían un arreglo hexagonal. Sin embargo, encontraron que el espaciamiento entre los discos era irregular, por lo cual la estructura formada contaba solamente con periodicidad traslacional en dos dimensiones y desorden de tipo líquido cristalino en la tercera.

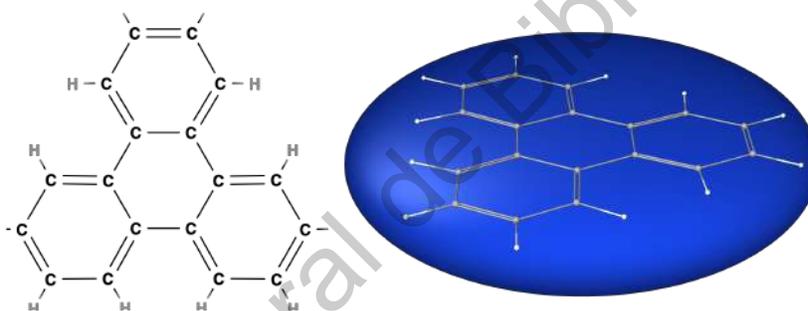


Figura 2.2 | **Representación esquemática del Trifenileno.** El trifenileno cuenta con una molécula de forma discótica con una estructura aplanada, por lo cual puede mostrar comportamiento líquido cristalino.

Si bien al trabajo de Chandrasekhar se le atribuye el descubrimiento del mesomorfismo en los cristales líquidos discóticos, existe evidencia histórica de que desde el trabajo teórico de Onsager en 1949[38] la idea de que objetos con forma de disco deberían ser capaces de formar arreglos líquido cristalinos ya existía. Aún más explícitamente, de Gennes confirmó de forma más clara el hecho anterior en su libro de "La física de los Cristales Líquidos" de 1974 [19]. Los dos trabajos mencionados anteriormente, junto con evidencia experimental reportada servían como pruebas de valor considerable para pronosticar el surgimiento del campo de los cristales líquidos discóticos. Por su parte, el trabajo de Chandrasekhar consiguió de una forma simple dar un punto de partida al campo de los discóticos, teniendo como principales aportaciones dos puntos en concreto: El primero consistía en que la forma más sencilla de conseguir mesofases generadas por moléculas con forma de disco era mediante el uso de compuestos aromáticos, caracterizados por un núcleo aromático rodeado por un aro compuesto de una gran cantidad de cadenas alquil. El segundo punto es la preferencia de dichos

---

compuestos de mostrar fases columnares en lugar de fases nemáticas (Bushby, 2014) [10].

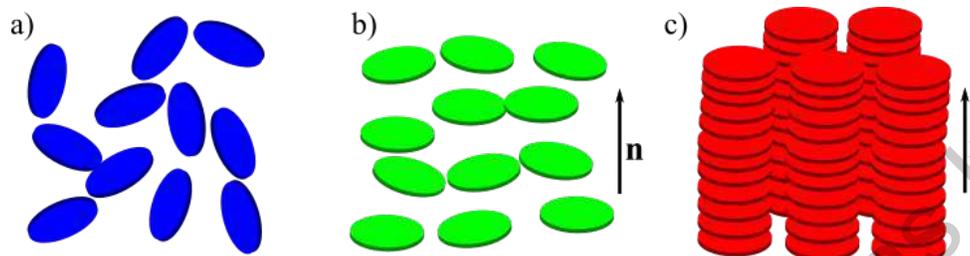


Figura 2.3 | Mesofases canónicas en un cristal líquido discótico.. a) *Fase Isótropa*. Al igual que en su contraparte calamítica, la fase isótropa discótica tiene una distribución uniforme y una orientación aleatoria. b) *Fase Nemática Discótica*. Los discóticos se encuentran uniformemente distribuidos pero con una orientación promedio alineada con el director  $\mathbf{n}$ . c) *Fase Columnar*. Los discóticos están alineados hacia una dirección en común y se agrupan en columnas, las cuales a su vez pueden formar diferentes tipos de arreglos geométricos.

Posteriormente al trabajo de Chandrasekhar, Sadashiva y Suresh, tuvo lugar una explosión en el estudio de la recientemente creada área de los CLD. Sin embargo, no fue sino hasta dos décadas más tarde cuando dicha área recibió la llegada de los primeros trabajos que tenían carácter computacional. Uno de los primeros trabajos consiste en el de Emerson, Luckhurst y Whatling en 1993[23]. En su trabajo el grupo de Emerson propuso que el potencial de Gay-Berne podía ser utilizado para moléculas discóticas, además de proponer la primera parametrización para ello. Mediante el uso de simulaciones de dinámica molecular a volumen constante estudiaron un sistema de cristales líquidos discóticos y reportaron que fueron capaces de obtener las fases isótropa, nemática discótica y columnar. Además reportaron que encontraron una dependencia crítica entre la densidad utilizada para las simulaciones y la estructura encontrada en la fase columnar.

Con el trabajo anterior comenzó lo que podría considerarse una fructuosa serie de artículos del estudio computacional de los CLD llevada a cabo principalmente por el grupo de Bates y Luckhurst. Dicho grupo reportó en 1996 [5] un trabajo que consistió de un estudio más a fondo de los sistemas de discóticos, en el cual reportaron el diagrama de fases para un sistema de 512 moléculas. Además de lo anterior también reportaron las funciones de distribución orientacional y traslacional para un sistema de 2000 moléculas. Dos años después del trabajo anterior, en 1998, el mismo grupo un trabajo [6] donde exploraron la inducción química de fases líquido cristalinas en sistemas discóticos mediante el uso del potencial Gay-Berne con la adición de un cuadrupolo.

Durante los años posteriores el aumento del poder computacional abrió las puertas a nuevos sistemas de estudio, permitiendo a los grupos de investigadores enfocarse en variaciones más complejas de varios sistemas. Dicho fenómeno también tuvo lugar para los CLD, con trabajos tales como el de Memmer en 1998[33] en el cual estudió la estructura de las fases de un sistema de cristales líquidos discóticos quirales, y en el cual reportó la existencia de dos fases nuevas; una fase colestérica discótica y una fase

---

azul discótica.

### 2.0.2. Revisión de la Literatura

Desde su descubrimiento los cristales líquidos discóticos atrajeron la atención de muchos grupos de investigación debido a las interesantes propiedades que muestran y las cuales, desde la perspectiva de posibles aplicaciones, resultan particularmente atractivas. Durante los últimos años, el incremento en el interés por las aplicaciones de los CLD ha sido notorio, dando como resultado un aumento en los trabajos que se centran en la importancia y el diseño de los CLD, explorando nuevos materiales líquido cristalinos con nuevas características mediante el ajuste de la periferia, la forma y la naturaleza de los componentes que rodean el núcleo. Desde el punto de vista utilitario, se ha reportado que la fase columnar es considerada la más útil, principalmente para aplicaciones en electrónica orgánica (Kaafarani, 2011)[24]. En el trabajo realizado por Kumar (2006) [25] se reportó la existencia de seis diferentes estructuras en la fase columnar: hexagonal columnar, rectangular columnar, columnar oblicua, columnar plástica, helical y columnar laminar. Los CLD pueden formar apilamiento debido a las interacciones  $\pi - \pi$  que se dan lugar entre moléculas, produciendo una gran capacidad de movilidad de carga, la magnitud de la cual es definida por la cantidad de superposición que exista entre los orbitales de las columnas. Debido a sus características líquidas, los CLD poseen además la capacidad de auto-regenerar defectos estructurales. En resumen, las propiedades que le brindan a los CLD ventaja en aplicaciones opto-electrónicas son su capacidad de auto-ordenamiento a largo alcance, el auto-regeneramiento, la facilidad de procesamiento, una alta solubilidad en solventes orgánicos y su alta movilidad de portadores de carga (Kaafarani, 2011)[24].

En el trabajo reportado por Nan, Renfan, Yongqiang, Dong, Noel, y Walba [22] en 2014 un nuevo material líquido cristalino basado en hexabenzocloreño (HBC) es introducido, para el cual fue reportado en trabajos anteriores una gran compatibilidad en aplicaciones de electrónica orgánica [48, 2]. Dicho material es capaz de autoensamblarse [37] en estados columnares líquido cristalinos y además muestra una fase columnar termodinámicamente estable en un rango de temperatura considerablemente grande. La propiedad de mayor interés es la habilidad del material de formar celdas con buen nivel de alineamiento que además son controlables mediante campos eléctricos (Nan et al, 2014)[22]. Un estudio computacional realizado en 2015 por Bag, Maingi, Maiti, Yelk, Glasser, Walba y Clark de dicho compuesto mostró concordancia con los resultados experimentales de difracción de rayos X que se había reportado sobre el arreglo columnar del material. Además, en dicho trabajo se reportó el cálculo de varias funciones de correlación posicional y orientacional, brindando información más concreta sobre el transporte de cargas en las columnas.

Sin embargo, la naturaleza de orden columnar sobre largas distancias siguió considerándose cuestionable sobre escalas grandes para dicho tipo de sistemas debido a que el autoensamblamiento de dichos sistemas de CLD columnares puede ser alterado por diferentes efectos de coexistencia debido al con-

---

finamiento del sistema.

Como se discutió en el párrafo anterior, los cristales líquidos exhiben un conjunto de características poco comunes y de gran importancia en muchas aplicaciones. Sin embargo, dicha diversidad de fenómenos puede ser afectada por los efectos de la adición de una superficie en el sistema, es decir, como efecto directo del confinamiento. Tal efecto ha sido extensivamente estudiado de forma experimental para calamíticos y, según lo reporta Blandine (1991) en su artículo de revisión existen dos tipos principales de efectos: el primero consiste en la perturbación de la estructura líquido cristalina cercana a la superficie, recuperando la estructura líquido cristalina una vez que la distancia a la interfase es suficientemente grande. El segundo consiste en el fenómeno de *wetting* que tiene lugar cuando se está en regiones cercanas al punto de transición, en el cual la adsorción toma valores críticos [7].

Simulaciones para sistemas de mesógenos de Gay-Berne en las cuales se hace énfasis en determinar la influencia del confinamiento en el sistema han sido reportadas tanto para moléculas discóticas como para calamíticas. Uno de los trabajos más antiguos es el trabajo realizado por Stelzer, Longa y Trebin en 1997 [44]. En él se reporta el análisis del ordenamiento de un cristal líquido calamítico en la presencia de una superficie suave, las simulaciones reportadas en dicho trabajo fueron realizadas a temperaturas y presiones correspondientes a la fase nemática y, por lo consiguiente, los resultados ahí reportados corresponden principalmente a la interfase nemática-sólida. En el trabajo se reporta que cuando se analizan posiciones cercanas a la pared se observa una estructura de capas, y lejos de esta las moléculas se comportan justo como en el bulto. En base a las observaciones dicho trabajo reporta que la adición de una superficie puede inducir comportamiento diferente al observado en el sistema en bulto. Además, se reporta que el comportamiento es dependiente de la temperatura; de tal forma que al reducir la temperatura del sistema la cantidad de capas formadas cerca de la interfase disminuye. En general, los resultados reportados se encuentran en conformidad por aquellos que habían sido obtenidos de forma experimental[7].

En uno de los trabajos más recientes sobre los efectos del confinamiento en CL calamíticos, el grupo de Calderón-Alcaraz, Munguía-Valadez, Hernández, Ramírez-Hernández, Sambrinski y Moreno-Razo (2021)[12] llevó a cabo un estudio mediante simulaciones de dinámica molecular, en el cual realizaron a cabo una comparación del diagrama de fases ortobárico para el sistema confinado contra el sistema en bulto. Se reportó una diferencia considerable, principalmente para las regiones nemáticas, para las cuales se reportó un rango de temperaturas y presiones más bajo. De igual forma se reportó que el punto crítico en el sistema confinado tuvo lugar a una temperatura más baja y una presión más alta. Uno de los aspectos de mayor interés consiste en que además de hacer variar el grado de confinamiento también se utilizaron diferentes geometrías para confinar el sistema, entre las cuales se encuentran geometrías circulares, cuadradas y triangulares. Por último, también se reportó la aparición de defectos topológicos característicos para cada tipo de geometría y/o tipo de anclaje con las paredes.

Al igual que con su descubrimiento, el desarrollo en el estudio de los cristales líquidos discóticos en

---

confinamiento tuvo lugar tiempo después de que dicha área de estudio tuvo origen para los calamíticos. Sin embargo, el primer estudio enfocado al estudio del efecto en el diagrama de fases de cierto fenómeno para los discóticos apareció en 2003. Caprion, Bellier-Castella y Ryckaert (2003)[13] reportaron un análisis de los efectos de la anisotropía en la forma y la energía del modelo de Gay-Berne en moléculas discóticas. Las observaciones reportadas en su trabajo mostraron que, a través de la variación de dichos parámetros, es posible modificar el grupo de fases a las que el sistema puede acceder. Se reportó que manteniendo valores altos del parámetro de anisotropía de energía y valores bajos de anisotropía en la forma de la molécula el sistema no era capaz de acceder a la fase columnar, mientras que al mantener el valor alto en el parámetro de energía y aumentar el valor de la forma de la molécula el sistema se volvía capaz de acceder a regiones de fases columnares que se extendían sobre un gran rango de presiones y temperaturas.

Posteriormente, el estudio de los efectos del confinamiento mediante métodos computacionales tuvieron comienzo. El trabajo realizado por el grupo de Stillings, Martin, Steinhart, Pettau, Paraknowitch, Geuss, Schmidt, Germano, Gösele y Wendorff [45] en el 2008 contiene los resultados de un extensivo análisis morfológico y termodinámico. Dicho análisis fue llevado a cabo de manera experimental y computacional, y consistió del confinamiento de un material discótico en nanoporos a los cuales se les redujo el diámetro y se les modificó la naturaleza química. La parte experimental consistió del uso de técnicas de difracción de rayos X de ángulo grande y calorimetría diferencial de barrido, mientras que la parte computacional consistió de simulaciones de dinámica molecular. Los resultados obtenidos del estudio mostraron que la modificación de la polaridad de las paredes del nanoporo, en conjunto con la modificación de su diámetro, permiten el confeccionamiento de la estructura supramolecular de nanotubos de cristales líquidos.

En 2009 Caprion publicó un trabajo parecido, que también estudiaba el efecto del confinamiento de moléculas discóticas en nanoporos, sin embargo, este trabajo era puramente computacional y fue realizado a través de simulaciones de Monte Carlo. El trabajo se enfocó en el estudio del efecto de los parámetros energéticos  $\kappa$  y  $\kappa'$  del modelo de Gay-Berne. Se analizaron dos tamaños diferentes de radio, para los cuales se encontró una diferencia en la transición de fases del sistema; para el sistema de radio menor se presentó una transición continua desde la fase isotrópica hasta la nemática y luego a la columnar, mientras que para el sistema con radio mayor se encontró una situación más compleja.

En el trabajo se reporta que el sistema exhibía regiones con diferentes dominios orientacionales [14], haciendo alusión a una posible modificación del orden orientacional en función del radio del nanoporo.

En 2004 el equipo de Busselez, Cerclier, Ndao, Ghoufi, Lefort y Morineau[11] reportó una continuación al trabajo desarrollado por Caprion (2008)[14], retomando el confinamiento en nanoporos para los parámetros energéticos  $\kappa = 0.2$  y  $\kappa' = 0.1$ . Se reportó que el comportamiento de fases del sistema confinado difería en gran parte a comparación con su contraparte en bulto, principalmente por el hecho de que la transición de isotrópica a columnar que se observaba en el sistema en bulto era

---

reemplazada por un ordenamiento contínuo desde una fase paranemática hasta la fase columnar. El fenómeno anterior se le atribuyó a la posible competencia que tiene lugar entre los efectos debidos a la interacción con la superficie del poro y la tendencia natural del ordenamiento de las columnas.

Sin embargo, si bien los trabajos anteriormente mencionados trataban el confinamiento de los CLD, la mayor parte de ellos se enfocaban geometrías de confinamiento consistentes de nanoporos, esto debido a que dicha configuración es vista como la más prometedora para aplicaciones tales como cables moleculares, entrega de medicamentos, etc[30]. Configuraciones diferentes han sido estudiadas en trabajos recientes, tales como el realizado por Salgado-Blanco, Mendoza, Chávez-Rojo, Moreno-Razo y Díaz-Herrera en 2018[42], en el cual se analiza una geometría a la que denominan de tipo *slab* en la que el sistema se confina solamente en una dimensión, permitiendo que este se comporte como bulto en dos direcciones mientras que la tercera se encuentra delimitada por dos paredes que cuentan con un tipo de anclaje. Mediante la variación del tipo de anclaje preferente y la distancia entre las paredes el grupo reportó que para sistemas mayormente confinados la transición isotrópica nemática se vio fuertemente influenciada, tal que cambió su comportamiento de primer orden a contínuo. También se reportó que para todos los sistemas, el confinamiento indujo un cambio en la temperatura de transición nemática columnar, la cual pasó a valores más altos. El mismo tipo de sistema fue estudiado de nuevo por Salgado-Blanco, Díaz-Herrera y Mendoza en un trabajo publicado en el 2019 [43], en el cual se enfocaron a estudiar el efecto de la fuerza de anclaje de las paredes. En esta ocasión, mediante la misma configuración del sistema (dos paredes en una sola dirección, con el sistema en medio de ellas) se realizaron simulaciones para cuatro diferentes fuerzas de anclaje de las paredes. Los resultados del estudio mostraron que el aumento o disminución en la fuerza de anclaje tiene un efecto directo sobre la componente normal del tensor de esfuerzo, lo cual a su vez provoca un cambio en la densidad del sistema. También se reportó que un aumento en la fuerza de anclaje lleva a una disminución en la región nemática, así como en la región de coexistencia nemática columnar.

Por último, el trabajo más reciente sobre el confinamiento en CLD corresponde al estudio realizado por Anquetil-Deck, Cleaver y Teixeira en 2020[3] en el cual se explora el comportamiento de partículas discóticas en un sistema que cuenta con paredes penetrables. A través de simulaciones de Monte Carlo en conjunto con tratamientos de Teoría del Funcional de Densidad (DFT), se reporta el estudio de un sistema confinado por dos paredes, para cada una de las cuales era posible modificar las propiedades de anclaje en función de la penetrabilidad de las paredes. Dependiendo de dicha propiedad, se reporta la posibilidad formar sistemas con diferente tipo de orden orientacional mediante diferentes configuraciones de penetrabilidad de las paredes; se reporta que cuando las dos paredes cuentan con una penetrabilidad similar se obtiene un estado de alineamiento uniforme entre las paredes, mientras que cuando los valores de cada pared difieren se encuentra con una variación lineal entre las dos paredes.

## Capítulo 3

# Metodología

Las simulaciones moleculares juegan un papel de suma importancia en el análisis, la comprensión y la predicción de las propiedades, la estructura y la función de los sistemas moleculares. La idea básica detrás de los métodos de simulación molecular consiste en construir una descripción molecular del sistema a estudiar y, mediante reglas determinísticas o probabilísticas, generar la trayectoria del sistema. Durante el curso de la simulación se recaba información, en base a la cual es posible calcular propiedades importantes de este. Dependiendo de la manera en la que el sistema es propagado, es posible distinguir entre dos tipos de simulaciones moleculares: de Dinámica Molecular (DM) y de Monte Carlo. Para este trabajo se hizo uso del primer tipo de simulación.

Los resultados obtenidos a través de las simulaciones computacionales pueden ser comparados con aquellos obtenidos experimentalmente, de forma tal que permiten probar el modelo que se utilizó para la simulación y, en dado caso que el modelo proporcione buenos resultados, puede servir como una herramienta para los científicos experimentales, la cual les permitiría obtener perspectivas nuevas de los efectos así como asistirlos en la interpretación de nuevos resultados.



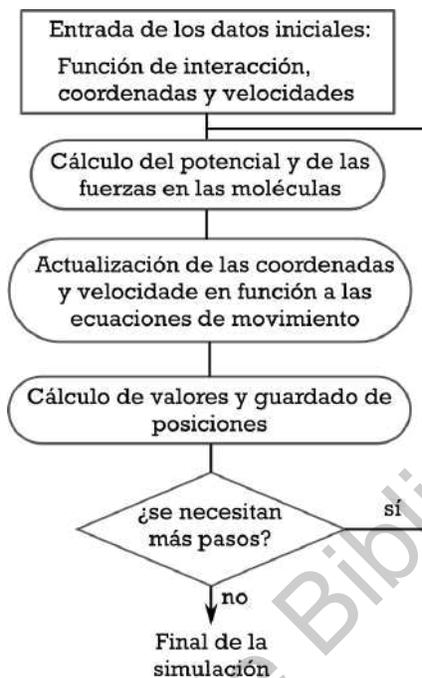


Figura 3.2 | El algoritmo básico de la Dinámica Molecular..

Para llevar a cabo simulaciones de DM es necesario contar con un conjunto de condiciones iniciales (velocidades y posiciones) para las componentes del sistema, un modelo que represente las fuerzas mediante las que interactúan las partículas y, por último, definir las condiciones de frontera del sistema. El método consiste en resolver las ecuaciones de movimiento clásicas:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.1)$$

donde  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  representa la energía potencial que depende de las coordenadas de las  $N$  partículas del sistema. Debido a que el sistema consiste de  $N$  ecuaciones diferenciales no lineales acopladas de segundo orden no existe una solución analítica, por lo tanto, las ecuaciones 3.1 deben ser resueltas mediante una aproximación discreta, es decir, debe ser resuelta numéricamente paso a paso mediante el uso de un algoritmo de integración.

### 3.1.1. Condiciones Iniciales

Las condiciones iniciales del sistema pueden ser generadas de diferentes formas y todo depende principalmente del estado del que se desee comenzar la simulación. En nuestro caso se comenzó desde la fase isotrópica para todas las simulaciones. Las condiciones iniciales fueron generadas aleatoriamente y las velocidades de las partículas fueron asignadas aleatoriamente de una distribución de Maxwell

centrada en la temperatura deseada. Una vez generadas las condiciones iniciales se les minimizó, es decir, se dejó relajar el sistema con el propósito de encontrar un mínimo local de energía de tal forma que al comenzar la simulación esta no "explotara", es decir, que las fuerza en cualquiera de las partículas sea tan grande que esta se mueva una distancia extremadamente grande en un solo paso de tiempo.

### 3.1.2. Evaluación de las fuerzas

El siguiente paso en el proceso de simulación consiste en el cálculo de la fuerza sobre cada una de las partículas. Considerando que en nuestro sistema de estudio existen dos tipos de interacción (partícula-partícula y partícula-pared) por cada partícula habrá  $N - 1$  términos de fuerza debida a la interacción con otras partículas y, dependiendo de la distancia de la partícula a la pared podrá existir un término correspondiente a la interacción partícula-pared. Por ejemplo, para el potencial por pares Gay-Berne la fuerza ejercida por la molécula  $j$  en la molécula  $i$  es:

$$\mathbf{f}_{pp,ij} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \left\{ 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})[\rho^{12}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) - \rho^6(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})] \right\} \quad (3.2)$$

y

$$\mathbf{f}_{pp,i} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} \quad (3.3)$$

con

$$\mathbf{f}_{ji} = -\mathbf{f}_{ij}. \quad (3.4)$$

Mientras que para la fuerza ejercida por la pared en la partícula  $i$  tenemos

$$\mathbf{f}_{pw,i} = -\frac{\partial}{\partial z} \left\{ \epsilon_w \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{ff}}{z - z_{shift}(\theta)} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{ff}}{z - z_{shift}(\theta)} \right)^3 \right] \times \{1 + AP_2(\cos(\theta))\} \right\} \quad (3.5)$$

de tal forma que la fuerza total sobre la partícula  $i$  corresponde a

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_{pp,i} + \mathbf{f}_{pw,i}. \quad (3.6)$$

### 3.1.3. Condiciones de frontera

Las condiciones periódicas de frontera (CPF) se imponen en los sistemas cuando se quiere estudiar el comportamiento en bulto de una sustancia. Dichas condiciones se aplican al rodear la caja de simulación por un número infinito de réplicas de si misma. De dicha forma, solamente las  $N$  partículas que se encuentran en la celda principal son consideradas explícitamente, sin embargo, mediante las réplicas es posible compensar las partículas que salen de la caja principal haciendo que una de las cajas externas entre.

Debido a que en este trabajo nos encontramos interesados en conocer los efectos del confinamiento sobre un sistema de CLD con una geometría específica, las condiciones aplicadas al sistema no corresponden completamente a las CPF que normalmente se utilizan. Considerando que nuestro sistema

de estudio se encuentra confinado por dos paredes colocadas sobre el eje  $z$ , la caja de simulación será rodeada únicamente por cuatro celdas réplica, de tal forma que los direcciones en donde no existe pared cuenten con CPF.

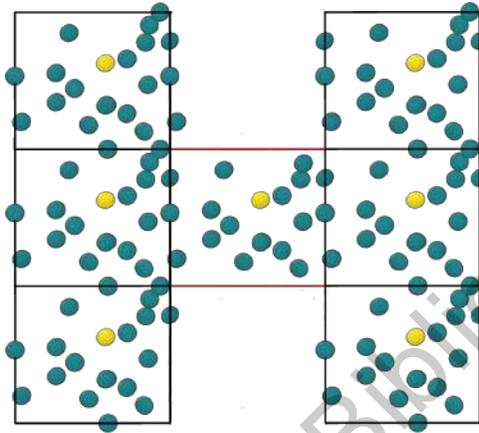


Figura 3.3 | **Representación esquemática de las condiciones de frontera periódicas..** En la representación, las líneas rojas corresponden a las paredes que se encuentran en el eje  $z$ . La partícula de color amarillo en la caja central corresponde a la caja de simulación principal, mientras que las demás son las réplicas.

En conjunto con las CPF se utilizó la convención de la mínima imagen, mediante la cual solamente las interacciones con la imagen más cercana fueron consideradas, además de que se truncó el potencial de tal forma que solamente se consideran las interacciones entre partículas que se encuentran separadas por una distancia menor a  $R_c$ , al cual se le conoce como radio de corte. Sin embargo, la inclusión del radio de corte trae consigo problemas relacionados con la energía total del sistema debido a la discontinuidad del potencial en  $R_c$ . Con el fin de evitar lo anterior, además de truncar el potencial este se desplaza, de tal forma que el potencial final utilizado es :

$$U_{trunc}(r) = \begin{cases} U(r) - U(R_c), & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases} \quad (3.7)$$

El radio de corte utilizado en las simulaciones fue de  $1.6\sigma$

### 3.1.4. Algoritmo de Integración

Como se mencionó anteriormente, el sistema de ecuaciones no cuenta con solución analítica, por lo tanto es necesario tratar al sistema de una forma discreta. Para partículas no esféricas existen dos ecuaciones de movimiento: la del movimiento traslacional y la del movimiento rotacional. Mediante la discretización de la trayectoria y el uso de un integrador es posible avanzar en la solución de las

ecuaciones por pequeños pasos de tiempo. Para la parte traslacional tenemos:

$$\mathbf{r}_i(t_0) \rightarrow \mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) \rightarrow \mathbf{r}_i(t_0 + 2\Delta t) \rightarrow \dots \mathbf{r}_i(t_0 + n\Delta t) \quad (3.8)$$

El algoritmo integrador que se implementó para este estudio fue el algoritmo conocido como Velocity Verlet. Al igual que el resto de los algoritmos, Velocity Verlet asume que las posiciones, velocidades y aceleraciones pueden ser aproximadas por una expansión en series de Taylor:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \frac{d\mathbf{r}_i(t_0)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t_0)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{d\mathbf{v}_i(t_0)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{v}_i(t_0)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (3.10)$$

$$\mathbf{a}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{a}_i(t_0) + \frac{d\mathbf{a}_i(t_0)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{a}_i(t_0)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^3), \quad (3.11)$$

de tal forma que el algoritmo de Velocity-Verlet es:

$$\mathbf{r}_i(t_0) = \mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t_0)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t_0)\Delta t^2 \quad (3.12)$$

$$\mathbf{v}_i(t_0) = \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_i(t_0) + \mathbf{a}_i(t_0 + \Delta t)]\Delta t. \quad (3.13)$$

Otro parámetro de gran importancia consiste en el tamaño de paso utilizado en el integrador, ya que en base a este se determina la precisión que tendrán los resultados, para un  $\Delta t$  pequeño se necesitarán calcular más pasos para obtener una simulación de determinada duración. Con el fin de minimizar el costo computacional sin sacrificar el nivel de precisión en los resultados, el tamaño de paso utilizado fue de 0.0015 unidades reducidas.

### 3.1.5. Dinámica Traslacional y Orientacional

Para las moléculas de forma no-esférica existen dos ecuaciones por las cuales se rige su movimiento: el movimiento traslacional del centro de masa y el movimiento rotacional alrededor del centro de masa. Debido a que los cristales líquidos discóticos no cuentan con forma esférica, es necesario que se tomen en cuenta los grados de libertad orientacional en el sistema, además de aquellos correspondientes a la libertad traslacional. Como se describió en la subsección anterior, se hará uso del algoritmo de *velocity-Verlet*.

Si denotamos a  $\hat{\mathbf{u}}_i$  como el vector unitario a lo largo del eje molecular **hacer figura del eje molecular de un disco y añadir** entonces definiremos la siguiente cantidad, a la que nos referiremos como *gorca*, como:

$$\boldsymbol{\tau}_i = \hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{g}_i \quad (3.14)$$

donde a la cantidad  $\mathbf{g}_i = \nabla_{\mathbf{u}_i} U_{ij}$  nos referiremos como *guerza*, que se obtiene del potencial de interacción. El vector  $\mathbf{g}_i$  se puede reemplazar por su componente perpendicular al eje molecular, tal

que:

$$\mathbf{g}_i^\perp = \mathbf{g}_i - (\mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) \hat{\mathbf{u}}_i \quad (3.15)$$

Entonces:

$$\boldsymbol{\tau}_i = \hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{g}_i^\perp \quad (3.16)$$

Sin embargo, para poder aplicar el algoritmo de *velocity-Verlet* es necesario que las ecuaciones de movimiento sean expresadas como dos ecuaciones de primer orden. Para el movimiento general de un cuerpo rígido tenemos:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} \quad (3.17)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (3.18)$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\mathbf{u}} \quad (3.19)$$

donde  $\mathbf{J}$  es el momento angular,  $\boldsymbol{\omega}$  es la velocidad angular,  $\mathbf{I}$  es el tensor de momento de inercia y  $\hat{\mathbf{u}}$  es el vector unitario fijo sobre el cuerpo. El conjunto de las tres ecuaciones anteriores se puede reducir a:

$$\frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{\mathbf{I}} \quad (3.20)$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\mathbf{u}} \quad (3.21)$$

Además, existe la posibilidad de usar como alternativa al momento angular  $\boldsymbol{\omega}$  el vector de velocidad  $\mathbf{v}_u$ , tal que:

$$\mathbf{v}_u = \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \quad (3.22)$$

Diferenciando se puede llegar a:

$$\frac{d\mathbf{v}_u}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} \times \hat{\mathbf{u}} + \boldsymbol{\omega} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \quad (3.23)$$

$$= \frac{1}{I} (\hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{g}^\perp) \times \hat{\mathbf{u}} + \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \hat{\mathbf{u}}) \quad (3.24)$$

donde, usando las reglas del producto escalar y las restricciones de  $\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{u}} = 1$ ,  $\mathbf{g}^\perp \cdot \hat{\mathbf{u}} = 0$ ,  $\boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{u}} = 0$  y  $\mathbf{v}_u^2 = \boldsymbol{\omega}^2$ , se obtiene:

$$\frac{d\mathbf{v}_u}{dt} = \frac{\mathbf{g}^\perp}{I} - v_u^2 \hat{\mathbf{u}} \quad (3.25)$$

El algoritmo rotacional puede ser expresado en una forma alternativa a la de las ecuaciones 3.203.21 y 3.25, en la cual se reemplaza la magnitud del término de aceleración centrípeta ( $v^2$ ) por un multiplicador indeterminado  $\lambda$ :

$$\frac{d\mathbf{v}_u}{dt} = \frac{d\mathbf{g}^\perp}{dI} + \lambda \hat{\mathbf{u}} \quad (3.26)$$

$$\mathbf{v}_u = \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \quad (3.27)$$

Con las ecuaciones anteriores (3.26 y 3.27) junto con las ecuaciones de Newton para el momento traslacional:

$$\mathbf{f}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3.28)$$

podemos describir completamente la dinámica de las moléculas.

Es posible resolver para las ecuaciones anteriores utilizando el algoritmo de *velocity-Verlet* de las ecuaciones 3.12 y 3.13. Con dicho algoritmo solamente es necesario almacenar las posiciones, la velocidad y la aceleración. Las nuevas posiciones se calculan utilizando 3.12 y las velocidades a  $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  se calculan mediante:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (3.29)$$

Las fuerzas y aceleraciones al tiempo  $(t + \Delta t)$  se calculan utilizando  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  y, finalmente, la velocidad se completa con

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (3.30)$$

En ese instante es posible evaluar la energía cinética. Entonces:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (3.31)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (3.32)$$

$$\text{Se calcula } \rightarrow \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (3.33)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t. \quad (3.34)$$

Por otro lado, para resolver las ecuaciones correspondientes al movimiento rotacional 3.26 y 3.27 se sigue un proceso semejante al que se llevó a cabo para las ecuaciones de traslación, tal que:

$$\mathbf{v}_u(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_u(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left[ \frac{\mathbf{g}^\perp(t)}{I} + \lambda(t)\mathbf{u}(t) \right] \quad (3.35)$$

donde el multiplicador de Lagrange  $\lambda$  cumple la restricción de  $(\lambda(t + \Delta t))^2 = 1$ .

Para las orientaciones

$$\mathbf{u}(t + \Delta t) = \mathbf{u}(t) + \mathbf{v}_u(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (3.36)$$

en dicho punto son evaluadas las *gorcas* y se completa el paso para la velocidad angular:

$$\mathbf{v}_u(t + \Delta t) = \mathbf{v}_u(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \left[ \frac{\mathbf{g}^\perp(t + \Delta t)}{I} + \lambda(t + \Delta t)\mathbf{u}(t + \Delta t) \right] \quad (3.37)$$

Donde  $\lambda$  cumple con la restricción  $\mathbf{v}_u(t + \Delta t) \cdot \mathbf{u}(t + \Delta t) = 0$ .

Para completar el paso temporal es necesario derivar las fuerzas y las guerzas del potencial de interacción molecular  $U_{ij}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$ . Por lo tanto, la fuerza que ejerce la molécula  $j$  sobre la molécula  $i$  es:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla U_{ij} \quad (3.38)$$

Usando la regla de la cadena se obtiene:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)\nabla r_{ij} - \sum_{\alpha=i,j} \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha})}\right)\nabla(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha}). \quad (3.39)$$

Tomando en consideración que:

$$\nabla(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha}) = -(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha})\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\hat{\mathbf{u}}_{\alpha}}{r_{ij}} \quad (3.40)$$

donde  $\alpha = i, j$ , por lo tanto, se obtiene:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)\hat{\mathbf{r}}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} - \sum_{\alpha=i,j} \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha})}\right)\left(\frac{\hat{\mathbf{u}}_{\alpha}}{r_{ij}} - \mathbf{r}_{ij}\frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\alpha})}{r_{ij}^2}\right). \quad (3.41)$$

La gorca que ejerce la molécula  $j$  sobre la molécula  $i$  es:

$$\tau_{ij} = -\hat{\mathbf{u}}_i \times \left[ \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i)} \right) + \hat{\mathbf{u}}_j \left( \frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right) \right] \quad (3.42)$$

donde se puede observar que  $\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}_{ji}$  pero  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ .

### 3.1.6. Ensambls Termodinámicos

Durante la integración de la ecuación 3.1 el número  $N$  de partículas, el volumen de la celda de simulación  $V$  y la energía total del sistema  $E$  se mantienen constantes. Lo anterior implica que la simulación generada comprenderá de una trayectoria del sistema en el ensamble microcanónico ( $NVE$ ). Mediante el uso de barostatos y termostatos es posible realizar simulaciones bajo temperatura y/o presión constante. En específico, en este trabajo se utilizó un ensamble isotérmico con presión tangencial constante, para el cual se utilizaron el termostato y barostato de Nosé-Hoover.

#### El método del sistema extendido

Nosé desarrolló un método [35, 36] con el cual es posible mantener la temperatura o la presión del sistema constante mediante la adición de un grado extra de libertad correspondiente a un baño "térmico". En la formulación inicial, Nosé se basó en el Hamiltoniano, introduciendo dos tipos de variables; las variables reales correspondientes al movimiento realista de las partículas y variables "virtuales". La relación entre los dos tipos de variables son derivadas de una suposición del escalamiento del tiempo tal que

$$dt' = dt/s \quad (3.43)$$

donde  $t'$  es el tiempo real,  $t$  corresponde al tiempo virtual y el factor de escalamiento  $s$  corresponde a una variable del baño térmico.

Tras una serie de simplificaciones propuestas por Hoover[21], es posible llegar a las siguientes ecuacio-

nes de movimiento

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (3.44)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{U}{\mathbf{r}_i} - \zeta\mathbf{p}_i. \quad (3.45)$$

Donde el coeficiente de fricción  $\zeta$  es introducido para satisfacer la restricción en la energía cinética y es una variable correspondiente al método del sistema extendido. Una ecuación para  $\zeta$  es:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - gkT \right) / Q, \quad (3.46)$$

donde  $g$  es el número de grados de libertad,  $T$  es la temperatura y  $Q$  es el parámetro que determina la velocidad de control de la temperatura o presión. Las tres ecuaciones 3.44,3.45,3.46 en conjunto conforman el termostato/barostato de Nosé-Hoover[16].

### 3.1.7. Cálculo de propiedades

Una vez concluida la simulación los resultados deben ser analizados con el fin de extraer y/o calcular las propiedades de interés. Con la simulación se generaron las posiciones de cada componente del sistema, las velocidades y las fuerzas como una función del tiempo, por lo tanto, es posible calcular cualquier propiedad de forma estadística. En base a los resultados obtenidos de las simulaciones se calcularon dos tipos diferentes de propiedades; termodinámicas y estructurales:

#### Propiedades Termodinámicas

La temperatura y la presión están directamente relacionadas a la energía cinética mediante:

$$T = \frac{2E_k}{3(N - N_c)k_B} = \frac{\sum_i^N m_i v_i^2}{3(N - N_c)k_B} \quad (3.47)$$

donde  $N_c$  es el número de grados de libertad restringidos.

$$P = \frac{1}{V} \left[ Nk_B T - \frac{1}{3k_B T} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right]. \quad (3.48)$$

Durante la ejecución de la simulación ambas cantidades son calculadas para cada uno de los pasos de simulación y los resultados son utilizados para controlar el siguiente paso de la simulación mediante el uso de los barostatos y termostatos, tal como se discutió anteriormente.

#### Propiedades Estructurales

Con el fin de caracterizar el orden orientacional del sistema se calculó el parámetro de orden orientacional  $S$  definido como el eigenvalor más grande del tensor orientacional:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{I}) \quad (3.49)$$

---

donde  $\otimes$  corresponde al producto tensorial,  $\mathbf{I}$  corresponde a la matriz identidad,  $N$  es el número total de partículas contenidas en el sistema. El eigenvector correspondiente a  $\lambda_{\max}$  es el director del sistema  $\mathbf{n}$  mientras que  $S = \lambda_{\max}$  es el parámetro de orden orientacional. Si el parámetro de orden tiene un valor igual a cero o cercano, es decir,  $S = 0$  el cristal líquido se encuentra en un estado isotrópico. Con el fin de obtener información adicional sobre la estructura de las fases se calculó la función de distribución radial. Dicha función mide la probabilidad promedio por molécula, relativa a aquella de un gas ideal, de encontrar otra molécula a una separación de  $r$ , su definición es:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho_i} \int \frac{\sigma(r - r_{ij})}{\frac{3}{4}\pi(r + \Delta r)^3 - r^3}$$

donde  $\Delta r$  es el ancho de bin y la función  $\delta$  es igual a 1 si  $r_{ij}$  cae dentro del bin centrado en  $r$  o 0 para cualquier otro caso.

### 3.2. Modelo

Las interacciones que tienen lugar entre los mesógenos que constituyen un cristal líquido son de gran complejidad y, por lo tanto, su forma exacta es desconocida. Es por lo anterior que las teorías moleculares buscan describir de manera general solamente algunas de las propiedades de los cristales líquidos, principalmente aquellas que dependen poco de los detalles de la interacción entre moléculas. Por lo tanto, los potenciales de dichas teorías se enfocan en representar cualitativamente y de la forma más simple posible la energía de interacción del sistema. Comúnmente en dichos potenciales solamente son incluidos los primeros términos de interacción entre moléculas, aquellos correspondientes a la interacción entre dos y tres cuerpos. Existe un tipo de potencial que describe interacciones entre moléculas que combinan la atracción a grandes distancias y la repulsión a cortas distancias. En dicha categoría figura el que se podría considerar el potencial de interacción intermolecular más utilizado en simulaciones de sistemas de varios cuerpos, el potencial Lennard-Jones. Inicialmente desarrollado por Jones [ref a <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/43/5/301>] entre 1924 y 1931 para describir el comportamiento de gases nobles, el potencial de Lennard-Jones se hizo de una gran popularidad debido a la semejanza de sus resultados con datos experimentales, y en la actualidad es utilizado para modelar átomos, moléculas, modelos de grano grueso de proteínas e incluso partículas de gran tamaño como nano coloides. En el trabajo presente se utilizó una generalización de dicho modelo conocida como modelo Gay-Berne realizada por Gay y Berne en 1981 [18] para definir la interacción entre moléculas anisotrópicas.

### 3.2.1. Interacción partícula-partícula

El potencial Gay-Berne está dado por la expresión:

$$U_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})[\rho^{12}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) - \rho^6(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})], \quad (3.51)$$

donde  $\rho$  está definido como

$$\rho(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \frac{\sigma_{ff}}{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_{ff}}, \quad (3.52)$$

donde  $\hat{\mathbf{u}}_i$  y  $\hat{\mathbf{u}}_j$  representan los vectores unitarios definiendo la orientación de los discos,  $r_{ij}(= r_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij})$  es el vector intramolecular y  $\sigma_{ff}$  es el grosor del disco.

El parámetro de forma  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$  está dado por

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right) \right]^{-1/2} \quad (3.53)$$

mientras que el pozo de potencial *epsilon* se define como

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon_1^\nu(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \epsilon_2^{mu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \quad (3.54)$$

con

$$\epsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi^2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)^2]^{-1/2} \quad (3.55)$$

y

$$\epsilon_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right) \quad (3.56)$$

donde  $\epsilon_0$  y  $\sigma_0$  son unidades naturales de energía y de longitud.  $\chi$  y  $\chi'$  están relacionados a  $\kappa = \sigma_{ff}/\sigma_{ee}$  y  $\kappa' = \epsilon_{ee}/\epsilon_{ff}$  de la siguiente forma

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (3.57)$$

y

$$\chi' = \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1} \quad (3.58)$$

Si bien la forma matemática del potencial de Gay-Berne es una parte esencial para los estudios de simulación computacional, también resulta de gran utilidad contar con una representación gráfica del potencial con el fin de ilustrar y ayudar en la interpretación de los resultados de las simulaciones. Es importante enfatizar que, tal como se muestra en la figura 3.4 con las representaciones de los mesógenos, el potencial de interacción tiene una dependencia directa con la orientación relativa entre los mesógenos. La parametrización GB(0.5, 0.2, 1.0, 2.0) fue escogida específicamente debido a que la región nemática que esta muestra en su diagrama de fases cubre una región de temperatura considerable en comparación con otras parametrizaciones, especialmente con aquellas correspondientes a discos delgados.

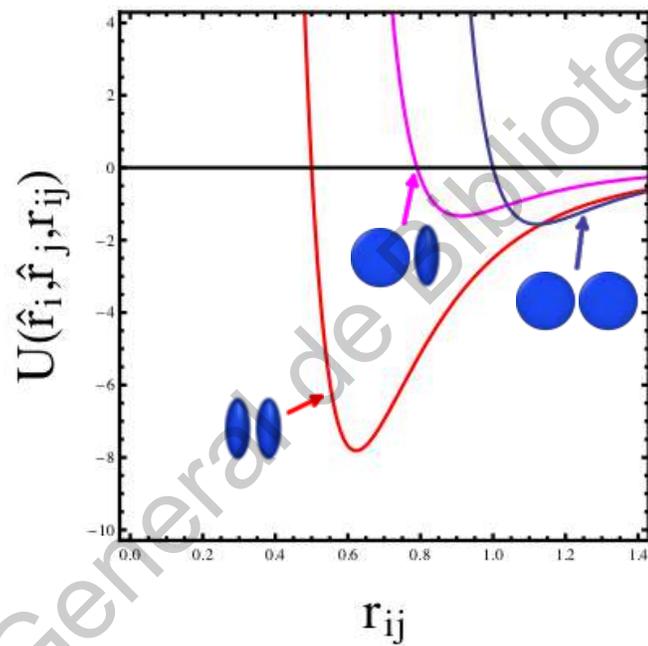


Figura 3.4 | **Potencial intermolecular para GB(0.5, 0.2, 1.0, 2.0)**. El potencial depende de la distancia entre las moléculas así como de la orientación relativa entre ellas. En la gráfica se presentan las tres configuraciones principales en las que dos moléculas pueden acercarse.

### 3.2.2. Interacción partícula-pared

El alineamiento de los mesógenos puede ser perturbado significativamente por la presencia de una interfase, ya sea sólida (como una placa de vidrio) o líquida (un líquido inmiscible). Mediante el ajuste de las propiedades de la interfase es posible controlar la orientación de los mesógenos. A dicho efecto se le conoce como *anclaje* (o *anchoring* en inglés). La orientación de los mesógenos cerca de la interfase se describe mediante el ángulo  $\theta$ , que corresponde al ángulo entre la normal del disco y la normal de la superficie, tal como se muestra en la figura 3.5.

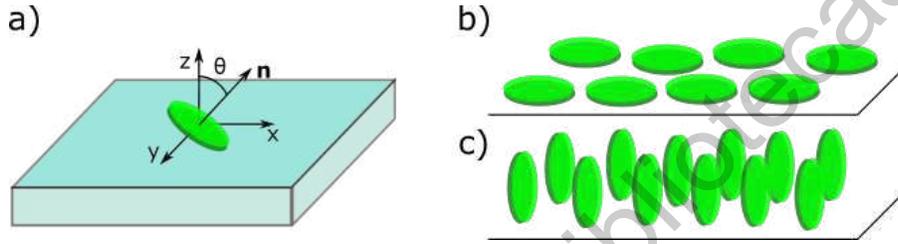


Figura 3.5 | **Orientación de los mesógenos en la interfase.** a) La orientación del mesógeno discótico se define mediante el ángulo que forma la normal del disco con la normal de la pared. b) El caso del anclaje homeotrópico o *face-on*. c) Caso de anclaje plano o *edge-on*.

La interacción partícula-pared se modelará utilizando la expresión

$$V(z, \theta) = \epsilon_w \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{ff}}{z - z_{shift}(\theta)} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{ff}}{z - z_{shift}(\theta)} \right)^3 \right] \times \{1 + AP_2(\cos(\theta))\}, \quad (3.59)$$

donde  $P_2(x) = \frac{1}{3}(3x^2 - 1)$  es el polinomio de Legendre de segundo orden y  $\epsilon_w$  es un prefactor energético que determina la fuerza del anclaje de los mesógenos (discóticos, en nuestro caso) con respecto a la interacción partícula-partícula. La función  $z_{shift}(\theta)$  determina la distancia de contacto entre el mesógeno y la pared, y se encuentra definida como

$$z_{shift}(\theta) = 0.5 \left[ \sigma_0 \left( 1 - \frac{2\chi}{1+\chi} \cos^2(\theta) \right)^{-1/2} - \sigma_{ff} \right]. \quad (3.60)$$

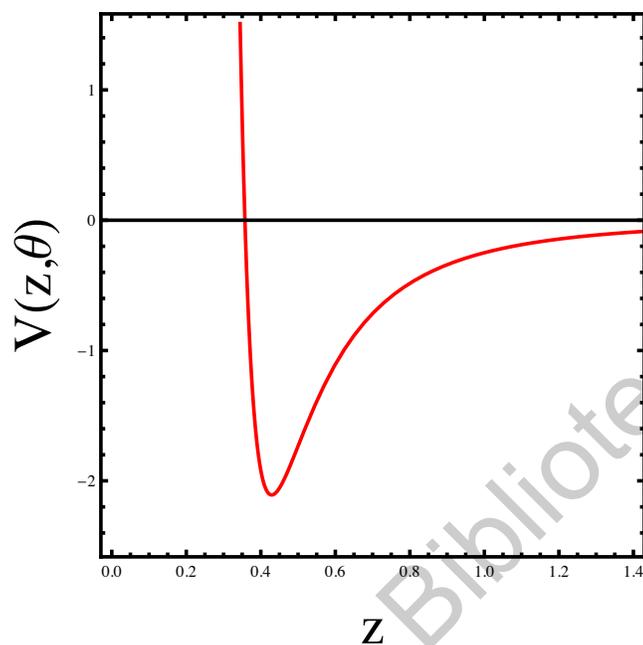


Figura 3.6 | **Potencial de interacción con la pared.** El potencial de interacción con el parámetro  $A = 1.0$ , de tal forma que se promueve  $\theta = 0$ .

El tipo de anclaje preferencial es determinado por el valor del parámetro  $A$ . Para promover un anclaje plano (también llamado *edge-on*) se hace el valor de  $A = -0.5$ , mientras que  $A = 1.0$  promueve la atracción homeotrópica (*face-on*). El trabajo presentado tratará con paredes de anclaje tipo homeotrópico. Una representación gráfica del potencial se puede encontrar en la figura 3.6.

### 3.3. Detalles de la Simulación

En la actualidad existe una gran cantidad de paquetes de simulación computacional, entre los cuales existen alternativas tanto de Dinámica Molecular como de Monte Carlo tales como GROMACS, LAMMPS, ADF, etc. El trabajo presentado fue realizado utilizando un código desarrollado por el grupo de trabajo, el cual se encuentra escrito en Fortran90 y paralelizado para CPU's. Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron en un sistema de 20000 partículas dentro de una caja paralelepípeda de volumen  $V$ . La caja de simulación presenta condiciones de frontera periódicas en el eje  $x$  y  $y$  y se encuentra encerrada por dos paredes sobre el eje  $z$  que promueven el anclaje de tipo homeotrópico, tal como se describió anteriormente. En las simulaciones se utilizó un termostato y barostato de Nosé-Hoover para mantener la presión del sistema y las componentes tangenciales del tensor de esfuerzo  $P_{xx}^*$  y  $P_{yy}^*$  constantes, de tal forma que  $P_{xx}^* = P_{yy}^*$  mediante la posibilidad de que el área en el plano

---

$x - y$  de la caja fluctuara. Con el fin de construir el diagrama de fases se estudiaron siete isóbaras correspondientes a los valores de presión tangencial  $P_{xx}^* = P_{yy}^* = 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 15.0, 19.0, 25.0$  para cada una de las tres distancias de separación.

En la figura 3.7 se puede observar una vista esquemática del sistema simulado.

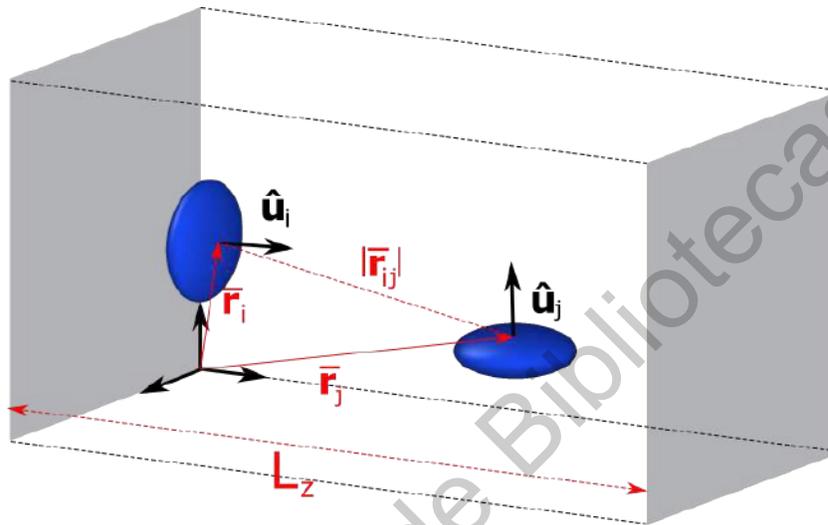


Figura 3.7 | Vista esquemática del sistema a estudiar..

## Capítulo 4

# Resultados

### Unidades reducidas

En las simulaciones computacionales, con la finalidad de expresar las cantidades tales como temperatura, densidad, presión, etc., se sigue la convención de utilizar unidades reducidas. Esto significa que haciendo uso de una unidad conveniente de energía, longitud y masa, todas las demás cantidades utilizadas deben expresarse en términos de estas.

Observable	Cantidad Reducida
Temperatura	$T^* = k_B T / \epsilon_0$
Presión	$P^* = P \sigma_0^3 / \epsilon_0$
Densidad	$\rho^* = \rho \sigma_0^3$

Cuadro 4.1 Principales cantidades adimensionalizadas.

Observable	Unidad reducida	Unidad real
Temperatura	$T^* = 1.0$	$T = 119.8 K$
Densidad	$\rho^* = 1.0$	$\rho = 1680 kg/m^3$
Presión	$P^* = 1.0$	$P = 41.9 MPa$
Tiempo	$t^* = 0.005$	$t = 1.09 \times 10^{-14} s$

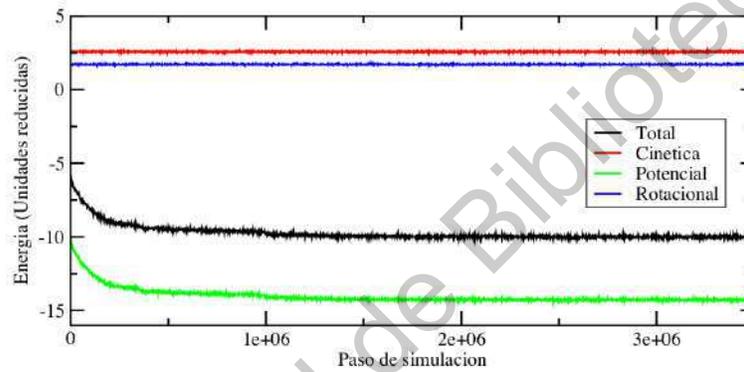
Cuadro 4.2 Conversión de cantidades de unidades reducidas a unidades reales.

### Verificación de Equilibrio

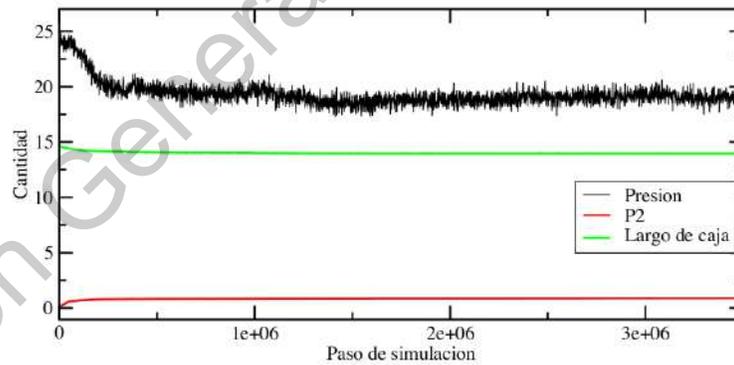
Para obtener información útil del sistema estudiado es necesario comprobar si este se encuentra en estado de equilibrio o no. Con el fin de comprobar lo anterior, es posible realizar un análisis de varias propiedades físicas del sistema a través del tiempo de simulación y así poder identificar si durante dicho periodo el sistema fue capaz de alcanzar el equilibrio o no. Entre las propiedades del sistema que se pueden analizar es común utilizar valores de la energía cinética, energía potencial, presión, etc, sin embargo, debido a la naturaleza de los sistemas estudiados se contaba además con propiedades y/o cantidades de importancia adicionales, tales como la energía rotacional, parámetro de orden y area de las paredes. El análisis de dichas cantidades, además de auxiliar en la identificación del equilibrio en

el sistema, permite identificar otras características de la fase final del sistema, tal como se discutirá en el siguiente apartado.

Para todas las simulaciones realizadas el tamaño de paso de simulación fue del orden de femtosegundo y en total se simularon varios bloques correspondientes a millones pasos para cada simulación, la cantidad de estos fue decidida en función de la tendencia del sistema. El tiempo de simulación general de todas las simulaciones correspondió a nanosegundos. También es importante mencionar que previo a la realización de las simulaciones mostradas en este trabajo se realizaron simulaciones de prueba con tamaños de sistema diferentes, con el fin de descartar la existencia de los efectos del tamaño finito del sistema.



(a)



(b)

Figura 4.1 | **Simulación de propiedades durante la simulación.** Un ejemplo de la fluctuación de diferentes cantidades del sistema durante la simulación, en ambos casos se puede apreciar que los valores muestran cambios grandes al principio de la simulación, para continuar fluctuando ligeramente una vez que fue alcanzado el equilibrio. Los resultados corresponden a un sistema de separación entre paredes de  $L_z = 50$ ,  $P^* = 25.0$  y  $T^* = 1.72$ . En (a) las diferentes energías obtenibles para el sistema a estudiar, en (b) otras cantidades de interés del sistema.

---

### Caracterización de la estructura de la fase

La característica definitiva de un cristal líquido consiste en el orden orientacional con el que cuentan las moléculas, de tal forma que, ya sean mesógenos calamíticos o discóticos, su eje de simetría tiende a orientarse en la dirección paralela al director. Como se mencionó en la parte de la Metodología, el valor de dicho parámetro sirve como una herramienta para determinar el orden orientacional en el sistema y el cual tiene valores de cero en la fase isotrópa y se vuelve uno para sistemas perfectamente orientados.

Mediante los valores de la densidad y del parámetro de orden es posible identificar la fase del sistema. Sin embargo, un método complementario y meramente cualitativo para asignar una fase a los resultados de las simulaciones consiste en observar directamente la organización molecular mediante la construcción de una representación visual de la configuración final. Dicha imagen se puede construir mediante el uso de las coordenadas y orientaciones que se produjeron durante la simulación, de forma que, una vez generada la imagen esta pueda ser vista de diferentes ángulos y perspectivas, permitiendo identificar claramente las estructuras de largo alcance y a su vez, aportando una manera complementaria de identificar la fase del sistema.

La presencia de condiciones de frontera y de anclaje generarán distorsiones en el sistema que pueden resultar en la formación de defectos topológicos en las diferentes secciones de este. Ya que los sistemas estudiados presentan la formación de capas debido a la adición de las paredes, el orden orientacional y posicional de las componentes del sistema será dependiente de la posición relativa con respecto a las paredes. Con el fin de identificar con mayor precisión los cambios en el nivel de orden orientacional de cada parte del sistema se calculó el parámetro de orden local para pequeñas rebanadas de un ancho de  $0.05\sigma$  a lo largo del eje  $z$ . De igual forma, con el fin de obtener más información que pudiera ayudar en la caracterización estructural, se construyó el perfil de densidad para cada una de las simulaciones. Dicho perfil se calculó a lo largo del eje  $z$  utilizando

$$\rho^*(z) = \frac{N_z}{A_{xy}dz} \quad (4.1)$$

donde  $N_z$  es el número de partículas contenidas en un bloque paralelo a las paredes,  $A_{xy}$  es el área de la caja en el plano  $x - y$  y  $dz$  es el ancho del bloque, para el cual se utilizó un valor de  $0.05\sigma_0$ .

Con el objetivo de ilustrar el proceso de caracterización de fases, en la figura 4.2 se muestran dos ejemplos de perfiles del parámetro de orden. En el perfil a) podemos observar un sistema para el cual el parámetro de orden sobre el eje  $z$  tiene un valor constante a lo largo de la mayor parte de la gráfica y de magnitud cercana a 1. Por las características anteriormente señaladas, podemos caracterizar la fase del sistema como columnar a lo largo de toda la caja de simulación. Por otra parte, en el perfil b) encontramos un sistema cuyo perfil del parámetro de orden es similar al anterior, al menos hasta la mitad. En la segunda mitad del perfil tenemos un cambio del valor del parámetro de orden, tomando

---

valores cercanos a 0. Basándonos en los dos hechos anteriores podemos determinar que en el sistema existen dos fases, en la primera mitad de la caja de simulación el sistema muestra una fase columnar, mientras que en la segunda mitad el sistema se vuelve isotrópico.

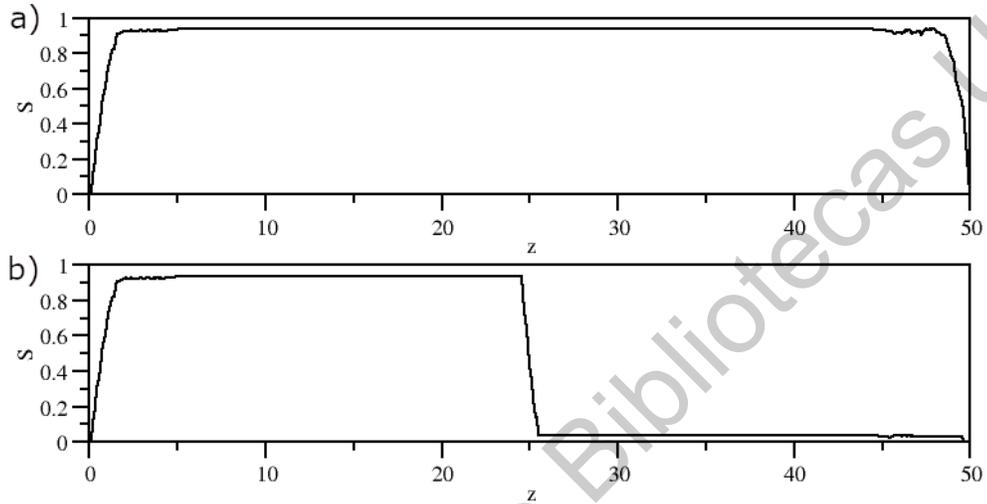


Figura 4.2 | **Ejemplo de perfiles del parámetro de orden.** a) Un sistema que solamente cuenta con fase columnar. b) Un sistema con coexistencia de fase columnar y fase isotrópica.

Como una herramienta auxiliar en la identificación de la fase final de sistema se utilizaron las gráficas de la función de distribución radial, esto con el fin de identificar

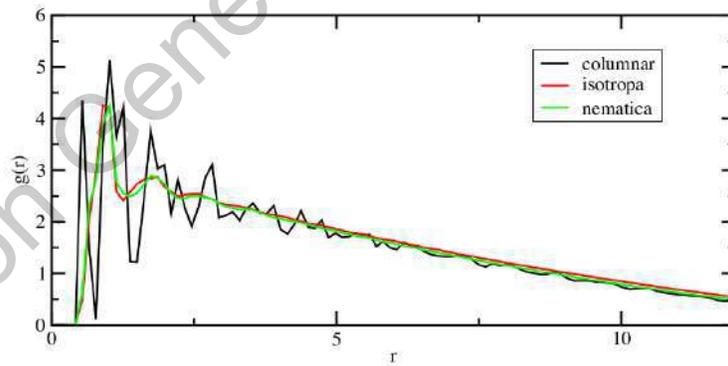


Figura 4.3 | **Gráfica de la función de distribución radial.** Las tres fases mostradas corresponden a aquellas encontradas en el sistema simulado. La cantidad  $r$  es expresada en unidades reducidas, es decir, múltiplos de  $\sigma_0$ .

Como se mencionó anteriormente, cuando no sea posible caracterizar al sistema solamente en base al perfil del parámetro de orden o del perfil de densidad se utilizarán como elementos auxiliares la

---

visualización gráfica del sistema o la gráfica de la función de distribución radial para determinar la fase del sistema.

#### 4.1. $L_z = 50$

A continuación se presentan los resultados de simulación para un sistema confinado con separación entre paredes de  $L_z^* = 50$ . y un anclaje preferente de tipo *face-on* en el ensamble de presión tangencial constante descrito en el capítulo de Metodología. Se consideraron sistemas de 20000 partículas con fase inicial isotropa y se simularon diferentes rangos de temperaturas para siete isóbaras correspondientes a las presiones 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 15.0, 19.0, 25.0. Con el fin de observar la influencia que el confinamiento tuvo sobre el sistema se construyó el diagrama de fases ortobárico ( $\rho^* - T^*$ ) mediante la caracterización de la fase final de cada uno de los puntos estudiados del sistema.

#### Fases Identificadas

Con el propósito de mostrar las posibles configuraciones de fases que se obtuvieron en el sistema, a continuación se presentan y describen las cinco categorías bajo las cuales se clasificaron los resultados obtenidos.

En las figuras que se muestran en esta subsección de resultados se seguirá la convención de incluir tres elementos que facilitarán el análisis y la caracterización de los resultados: una captura de la configuración molecular final, el perfil de densidad y el perfil del parámetro de orden del sistema.

Es importante recalcar un fenómeno que aparecerá recurrentemente en los resultados; la aparición de fluctuaciones con grandes picos en los perfiles de densidad y del parámetro de orden como resultado de la orientación inducida por el anclaje de las paredes. Dichas regiones de fluctuaciones y picos tendrán lugar en las partes del sistema que se encuentran en contacto con las paredes y se extenderán por diferentes distancias en función de diferentes parámetros y condiciones adicionales de cada sistema.

Como primer ejemplo, en la figura 4.4 se encuentran los resultados de un sistema simulado a una temperatura  $T^* = 1.90$  y una presión  $P^* = 25.0$ . La primera imagen de la figura contiene la visualización de la configuración final del sistema. La representación gráfica del sistema cuenta con un código de color en función de la orientación de los mesógenos. El código de color es el siguiente: en azul aparecen las partículas cuyo vector de orientación se encuentra paralelo a la normal de las paredes, en color rojo aparecen las partículas cuyo vector de orientación es perpendicular a la normal de las paredes y el resto de colores representan valores intermedios entre dichas configuraciones. Podemos apreciar que en la imagen las partículas discóticas del centro exhiben todas una orientación diferente, es decir, el cúmulo de partículas del centro no presenta una orientación promedio particular, tal como lo muestra la gran gama de coloración de los mesógenos en dicha región. En contraste, las partículas que se encuentran en contacto con las paredes muestran una fuerte tendencia por orientarse con su eje molecular paralelo

---

a la pared, tal como lo muestra el color azul. Estos últimos dos hechos son fácilmente identificables en los perfiles del sistema. El perfil de  $\rho^*$  muestra la existencia de grandes picos para el valor de densidad cerca de la pared, y conforme nos alejamos de esta el valor la densidad disminuye las oscilaciones hasta llegar a un valor estable, el cual se extiende por el sistema hasta que nos acercamos a la segunda pared, para la cual se observa un fenómeno idéntico al encontrado en el extremo contrario. Los picos en el valor de la densidad que se pueden observar cerca de las paredes son una consecuencia directa del método mediante el cual fueron calculados y de la tendencia de los discos a apilarse en capas. Debido a que en las capas formadas cerca de las paredes todos los discos cuentan con una posición de centro de masa en una coordenada en  $z$  específica, cuando se realicen las rebanadas y posteriormente se aplique la ecuación 4.1 sucede el caso en el que en una rebanada no se encuentre ninguna capa y en la siguiente sí, cuyo hecho se relaciona con el tamaño de rebanada y el tamaño de capa, dando como resultado las oscilaciones y los picos en el perfil de densidad.

Por su parte, el perfil de  $S$  nos brinda información sobre el orden orientacional presente en las diferentes regiones del sistema. En concordancia con la información que muestra el perfil de densidad, cerca de la paredes podemos observar que el valor del parámetro de orden tiene picos que llegan hasta valores muy cercanos a uno, indicando que las partículas se encuentran orientadas hacia una dirección en particular, lo cual a su vez les permite ordenarse de una forma más compacta y haciendo que la densidad en dichas regiones aumente. Aproximadamente en el mismo punto del eje  $z$  tanto el perfil de densidad como el del parámetro de orden exhiben una disminución en la magnitud de las oscilaciones, sin embargo, a diferencia del perfil de densidad, el valor de  $S$  decrece constantemente hasta que se hace cero. La razón por la cual el parámetro de orden disminuye gradualmente y no inmediatamente tiene que ver con el orden que induce la pared debido al anclaje, de forma tal que entre más alejadas se encuentren las moléculas de la pared menos podrán "sentir" los efectos de esta, y, por lo tanto, la fuerza que los hará orientarse será cada vez más débil hasta que los mesógenos sean capaces de orientarse libremente y las únicas fuerzas que existan sobre ellos sean debidas solamente a las demás partículas que se encuentran a su alrededor.

En base a las características del sistema que se mencionaron anteriormente, se identificó la fase del sistema como isotrópica.

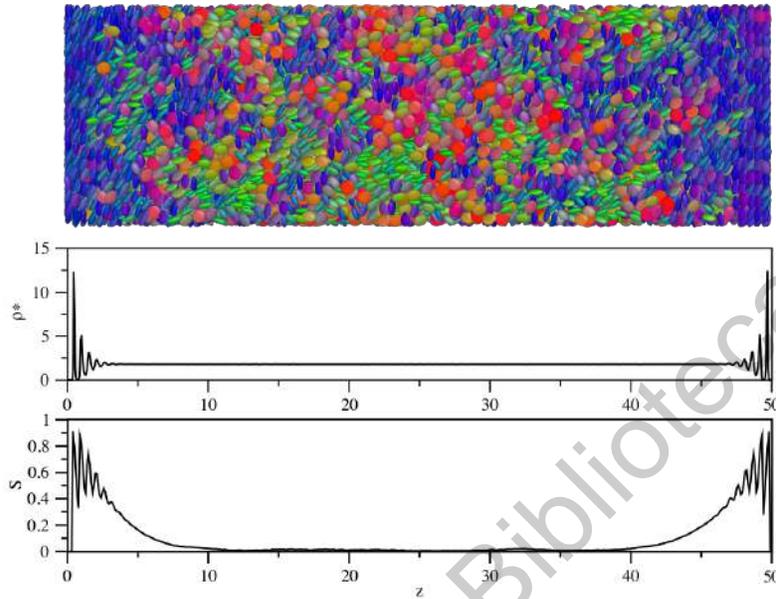


Figura 4.4 | **Fase Isótropa.** De arriba a abajo: visualización de la configuración final del sistema a lo largo del eje  $z$ , perfil de densidad  $\rho^*$  y perfil del parámetro de orden  $S$ .

En la figura siguiente 4.5 se encuentran ahora los resultados correspondientes a un sistema a una temperatura de  $T^* = 1.70$  y presión de  $P^* = 19.0$ . Como se puede notar, los resultados que se muestran cuentan con aspectos tanto similares como diferentes a los discutidos para el caso anterior. Tal como se observó anteriormente, la figura exhibe el mismo comportamiento cerca de las paredes, mostrando la formación de capas en ambos extremos de la caja. Sin embargo, en esta ocasión, los valores que muestra el perfil de  $S$  son más grandes que en el caso isótropo, aproximadamente de 0.5. Lo anterior nos indica que las moléculas que se encuentran en la región central de la caja, si bien no se encuentran completamente ordenadas, cuentan con cierto grado de orden respecto a una dirección en particular, sin embargo, no muestran un ordenamiento de largo alcance debido a que no logran formar capas bien definidas. Es posible corroborar lo anterior si al observar la región central hacemos énfasis en la cantidad de mesógenos que están coloreados de azul y que corresponden a una buena parte del número total de partículas. En base al valor del parámetro de orden la fase del sistema es identificada como fase nemática.

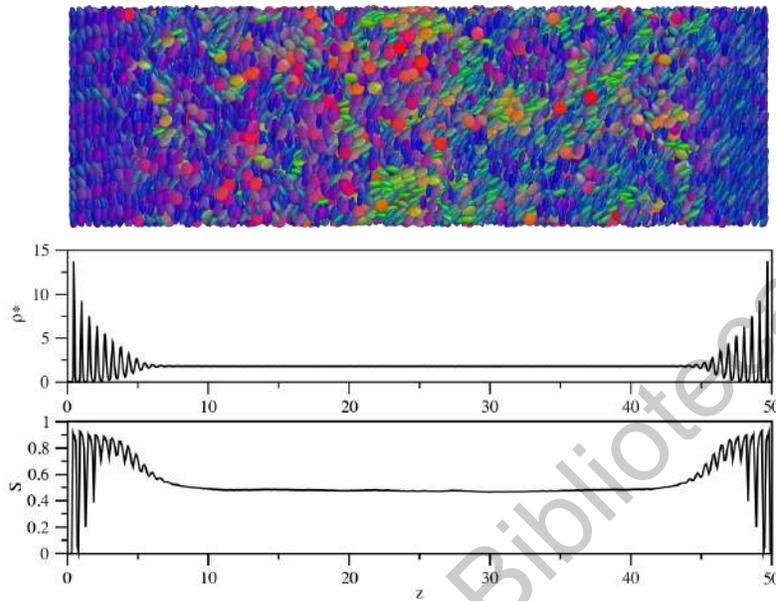


Figura 4.5 | Fase Nemática.

La siguiente figura 4.6 muestra un sistema con un comportamiento más constante. Es posible notar que en la visualización del sistema el color prevaeciente es el azul, con pocas apariciones aletorias de otros colores, indicando que las moléculas se encontraban en su mayoría orientadas con su eje molecular paralelo a las paredes. Por su parte, el perfil de densidad nos proporciona información similar a la anterior. Si bien existen oscilaciones a través de toda la extensión del sistema, el promedio de ellas proporciona un valor que permanece aproximadamente constante. Como se explicó anteriormente, las oscilaciones en el perfil tienen su origen en la forma en la que se calculan los valores para la construcción de los perfiles. En base a los resultados se identificó la fase del sistema como fase columnar.

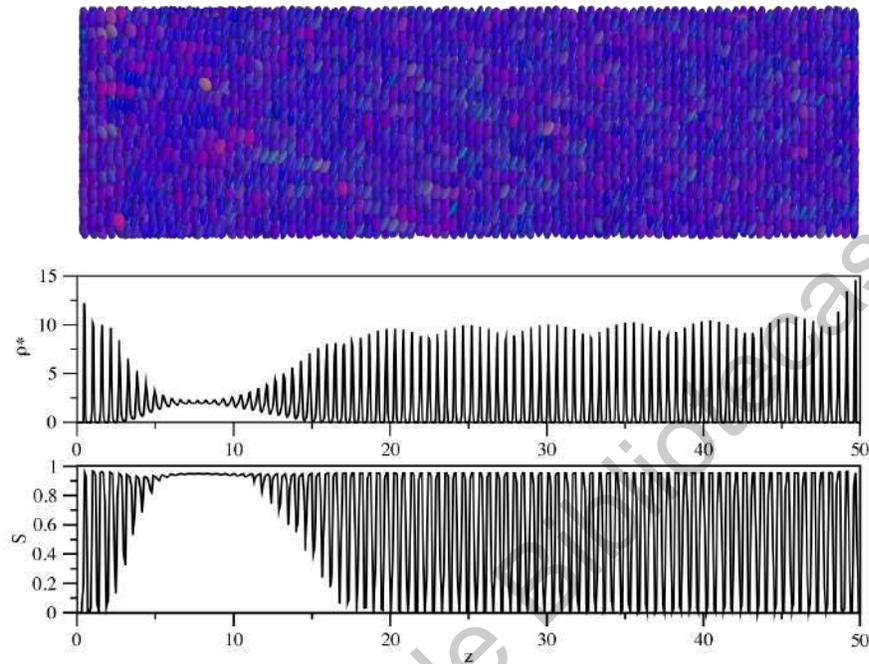


Figura 4.6 | Fase Columnar.

Los dos casos que se muestran a continuación corresponden a sistemas en los cuales se encontraron regiones de dos tipos de fase diferentes. En dichos resultados se encontró, al igual que en aquellos presentados anteriormente, que la región más cercana a las paredes mostraba el orden laminar habitual, el cual se debe al anclaje de la pared. Sin embargo, para el caso presente se pudo observar que dicha región llegaba a regiones más lejanas de la pared que para otros casos. Inmediatamente después de la primera región del sistema se observó que el orden de los mesógenos cambiaba rápidamente hasta formar una fase diferente. En la gráfica (a) de la figura 4.7 es posible observar el fenómeno anteriormente descrito; en los extremos del sistema existe una región correspondiente a la fase columnar, las cuales se extienden por una parte considerable del sistema. Ambas regiones muestran un rápido cambio de orden al acercarse a la región central del sistema, donde el orden de los mesógenos cambia de forma apreciable a un valor considerablemente más bajo. De acuerdo a los resultados discutidos anteriormente, se identificó que el sistema fue dividido en dos partes de extensión parecida, con un 60 % de fase columnar y un 40 % de fase nemática.

Por otra lado, en la parte (b) de la figura 4.7 se aprecia la coexistencia de la fase columnar y la fase isotrópica, como bien lo indican las gráficas del perfil de densidad y de parámetro de orden. Con el fin de eliminar la incertidumbre de los resultados, se realizó un análisis de los valores de ciertas propiedades

---

durante el tiempo de simulación, tal como se explicó en la introducción de esta sección, además de correr la simulación por bloques extra para corroborar que no existiera un cambio considerable en ellas.

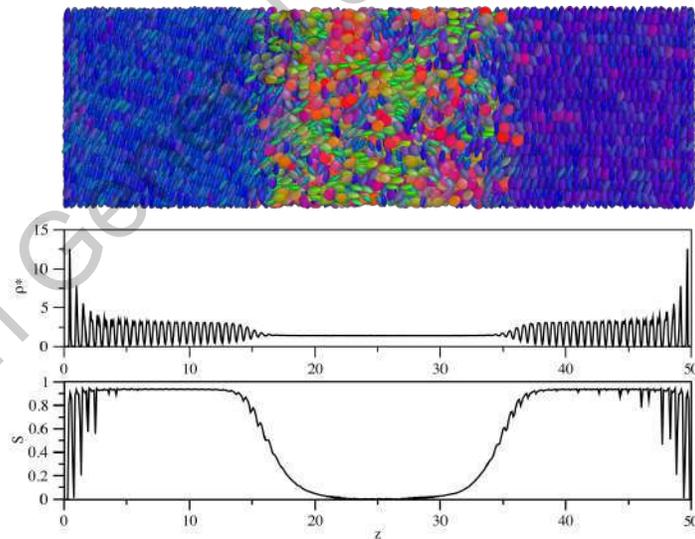
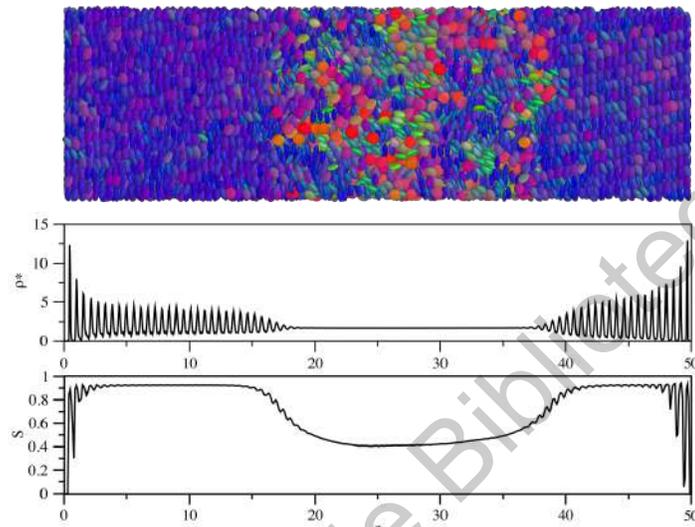


Figura 4.7 | **Coexistencia de Fases.** En las dos gráficas se puede apreciar la existencia de dos fases bien delimitadas dentro del sistema. En (a) se observa la coexistencia columnar-nématica, mientras que en (b) se encuentra la coexistencia columnar-isótropa.

Con base a las cinco diferentes fases que fueron mostradas anteriormente se realizó la clasificación de los resultados para cada una de los puntos de simulación correspondientes a las siete isóbaras en las que el sistema fue simulado. La influencia del anclaje fue claramente observable mediante el análisis del perfil de densidad, tal como aparece en la figura 4.8 (a) con la presencia de picos bien marcados a diferentes distancias de la pared. En base a los resultados se encontró que la distancia de espaciado entre los picos era independiente de la temperatura, sin embargo, el número de picos que aparecían en el perfil no, tal que mientras más baja sea la temperatura el sistema exhibirá un mayor número de picos y, adicionalmente, estos tomarán una forma más definida e incrementarán su tamaño.

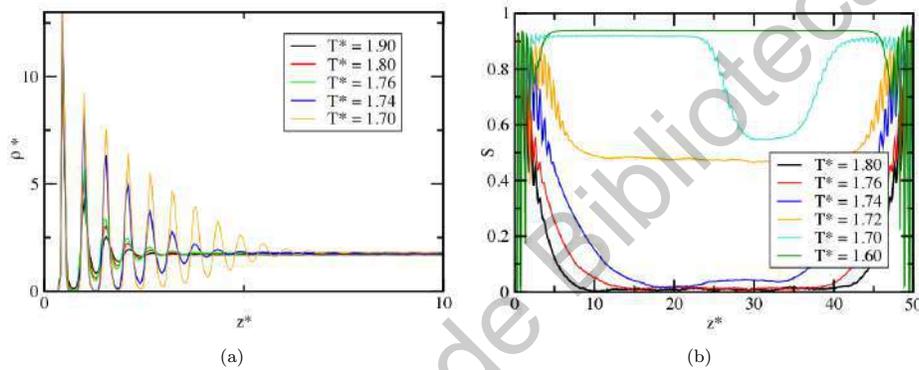


Figura 4.8 | **Resultados para un sistema a  $L_z = 50.0$ .** (a) Perfil de densidad de la parte en contacto con la pared izquierda del sistema y (b) de parámetro de orden de todo el sistema para algunas temperaturas de la isóbara  $P^* = 19.0$ .

Como ejemplo observemos el caso mostrado en la figura 4.8, en la cual que para el perfil de densidad de la temperatura más alta,  $T^* = 1.90$ , el último pico observable aparece a una distancia de  $3.0\sigma_0$  de la pared, mientras que para la temperatura más baja de  $T^* = 1.70$  el último pico aparece a aproximadamente  $7.5\sigma_0$  de la pared, indicando que temperaturas bajas permiten al orden provocado por el anclaje de las paredes extenderse por regiones más largas. Una vez que los picos en el perfil de densidad desaparecen, todas las temperaturas parecen coincidir en un valor en común.

Por otro lado, en la parte (b) de la misma figura, es posible apreciar que las tres temperaturas más altas ( $T^* = 1.74, 1.76, 1.80$ ) parecen nivelarse al llegar al centro de la caja en con un valor aproximado de  $S = 0$ . Sin embargo, es importante notar que cada una de las temperaturas se nivela a una distancia de las paredes diferente, comenzando con  $T^* = 1.74$  a aproximadamente  $20\sigma_0$ , siguiendo con  $T^* = 1.76$  a  $15\sigma_0$  y, por último,  $T^* = 1.80$  a  $10\sigma_0$ . En los valores anteriores se puede identificar una tendencia de mayor distancia de nivelado para temperaturas más bajas. El valor que toman dichas curvas nos indica que en el centro de la caja el sistema se encuentra en fase isotrópica. La curva de la siguiente temperatura más baja, correspondiente a  $T^* = 1.72$ , se nivela a una distancia aproximada

---

de  $10.0\sigma$  con un valor de  $S = 0.45$  que corresponde a la fase nemática. Es importante recalcar la diferencia que existe entre la distancia de nivelado del parámetro de orden  $S$  para las temperaturas  $T^* = 1.72$  y  $T = 1.74$ . Como se mencionó con anterioridad, la tendencia que las tres primeras temperaturas muestran en la que su parámetro de orden se nivela a distancias más alejadas de la pared conforme la temperatura es más baja, en conjunto con el hecho de que para  $T^* = 1.72$   $S$  se nivela en un punto más cercano a la pared que  $T = 1.74$  nos lleva a pensar que antes de llegar a un punto en el que existe un cambio de fase el sistema exhibe un comportamiento tal como este, que muestra que el orden del sistema comienza a ascender, hasta que por fin es accesible para este una configuración de mayor orden.

La siguiente curva de la gráfica (b) en la figura 4.8 corresponde al caso de la coexistencia entre fases a la temperatura  $T^* = 1.70$ , en este caso correspondientes a la fase nemática y la fase columnar. Debido a que la región nemática se encuentra rodeada por regiones de fase columnar, la distancia a la que el valor del parámetro de orden se nivela es considerablemente menor que para las curvas analizadas en los casos anteriores. Un comportamiento similar se puede notar en la curva correspondiente a la temperatura  $T^* = 1.60$ , en la cual el sistema muestra un comportamiento columnar en su totalidad, sin embargo, las oscilaciones en de  $S$  cerca de las paredes aún son observables.

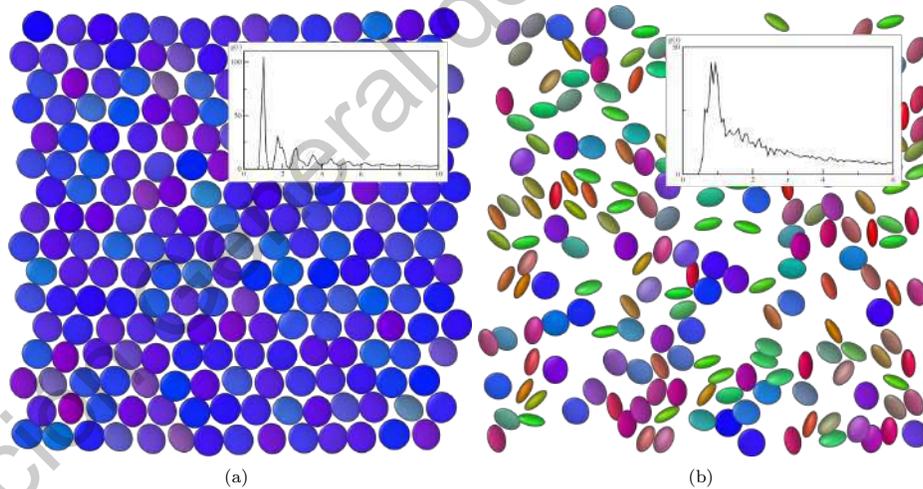


Figura 4.9 | **Visualización del sistema por capas.** Visualización de una capa de  $0.50\sigma_0$  de ancho y gráficas de la RDF, en (a)  $T^* = 1.60$  en la región inmediata a la pared, y en (b) para  $T^* = 1.90$  a una distancia de  $30\sigma_0$  de la pared.

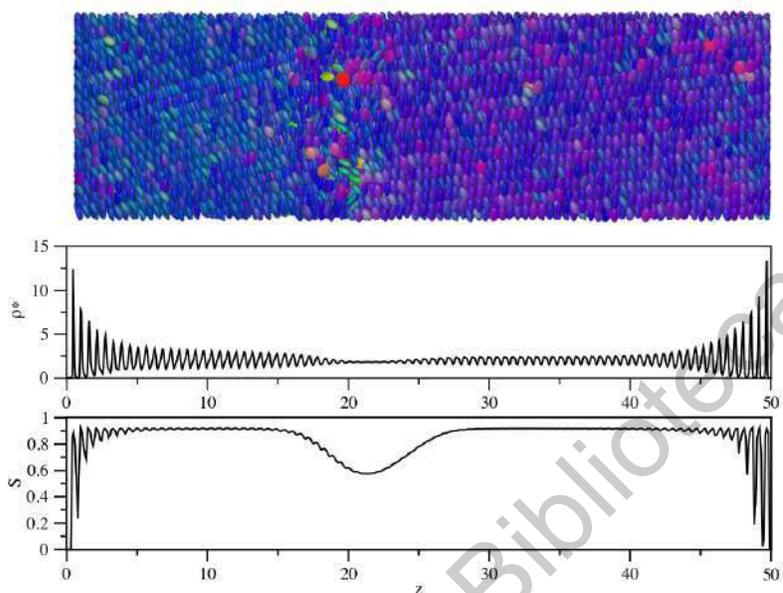
Con el fin de analizar con mayor claridad el fenómeno descrito en el párrafo anterior, se calculó la función de distribución radial para dos temperaturas del grupo analizado con anterioridad, las cuales se muestran en la figura 4.9. En la parte (a) de la figura se observa la representación gráfica

---

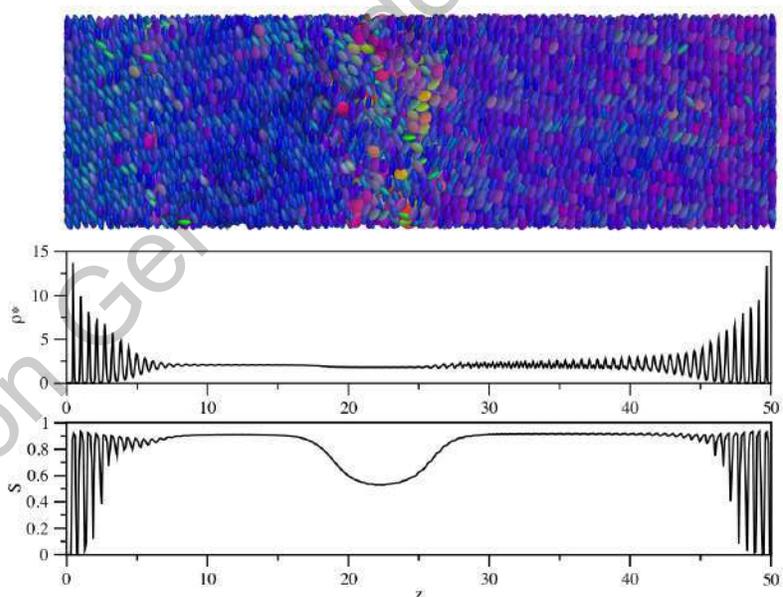
de la primera capa formada por los mesógenos sobre la pared, así como una gráfica de la función de distribución radial (RDF) para la temperatura  $T^* = 1.60$ , la cual había sido identificada como columnar. Es posible observar que el arreglo formado por los mesógenos es uniforme sobre toda la superficie de la capa, de forma que cada uno de las partículas que se encuentran sobre esta se encuentra a una distancia bien definida de las demás. En la gráfica de la función de distribución radial es posible observar lo anterior a través de los picos bien formados que existen para cada una de las distancias de separación, reafirmando la estructura que muestra la representación gráfica del sistema.

De la misma manera, en la parte (b) de la figura se encuentra una representación gráfica de una capa de ancho  $0.5\sigma_0$  del sistema a una temperatura de  $T^* = 1.90$ , la cual había sido identificada anteriormente como isotrópica. Debido a la falta de estructura que caracteriza dicha fase, los mesógenos se encuentran orientados de forma aleatoria y no cuentan con la capacidad de llegar a formar capas bien definidas, tal como lo vimos en la parte (a), por lo tanto, la capa que se muestra no se encuentra "poblada" completamente. Es fácil observar la falta de estructura en dicho sistema al observar la gráfica de la función de distribución radial, en la cual no aparece una estructura de picos como sucedió en el caso de (a).

Por último, con el propósito de corroborar los resultados que mostraban coexistencia entre fases (ya sea la coexistencia nemática-columnar o la coexistencia isotrópica-columnar) se realizaron diferentes iteraciones de las mismas simulaciones, utilizando las mismas condiciones para cada una de ellas y siendo la única diferencia la configuración inicial utilizada. Los resultados obtenidos mostraron que la posición en la que aparece la segunda región (sea nemática o isotrópica) depende únicamente de la configuración inmediatamente anterior del sistema previamente a la transición. Sin embargo, todas la iteraciones realizadas mostraron concordancia en los resultados obtenidos. En la figura 4.10 se puede apreciar un ejemplo de los resultados de dos sistemas con las mismas condiciones.



(a)



(b)

Figura 4.10 | **Verificación de la coexistencia de fases.** Las representaciones gráficas y los perfiles para dos sistemas simulados a  $T^* 1.72$  y  $\rho^* = 25.0$  para dos configuraciones diferentes. Como se puede observar los resultados muestran concordancia entre ellos, con la única diferencia de la ubicación de las regiones nemáticas.

---

## Diagrama de Fases

Siguiendo el mismo análisis anteriormente mostrado, se estudiaron y caracterizaron todos los puntos simulados de acuerdo a las temperaturas y presiones señaladas en la tabla 1. En base a los resultados obtenidos se construyó el diagrama de fases  $T^*$  vs.  $\rho^*$  que se muestra en la figura 4.11.

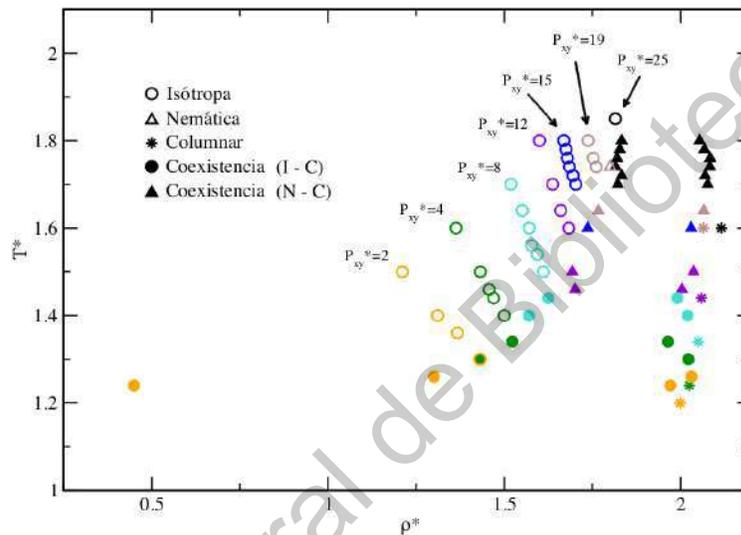


Figura 4.11 | **Diagrama de Fases para una distancia de confinamiento  $L_z = 50.0$ .** Diagrama de fases para el sistema confinado a una distancia de  $L_z = 50.0$ . Los puntos de cada una de las isóbaras se encuentran identificados por un mismo color. La simbología utilizada fue: círculos vacíos para fase isotrópica, triángulos vacíos para la fase nemática, asteriscos para la fase columnar, círculos llenos para la coexistencia isotrópica-columnar y triángulos llenos para nemática-columnar. En las fases de coexistencia los dos símbolos sirven para identificar la densidad de cada una de las componentes de la coexistencia: el lado izquierdo corresponde a la densidad nemática (triángulos llenos) o a la densidad isotrópica (círculos llenos), mientras que el lado derecho corresponde a la densidad de la parte columnar.

En el diagrama de fases se pueden observar dos regiones bien definidas: la región isotrópica, situada aproximadamente en la parte central del diagrama, y la región columnar, situada en el extremo derecho del mismo. En el espacio que existe entre las dos partes anteriormente mencionadas se encuentra la región que presenta coexistencia de fases, tanto nemática-columnar como isotrópica columnar. Con el fin de mostrar de una manera clara la ubicación de dicha región, en el diagrama de fases se utilizaron la densidad de cada una de las fases presentes en los puntos de coexistencia, tal como lo indica la simbología que aparece en este.

---

En la región de coexistencias se puede identificar la existencia de dos subregiones, correspondientes a los dos tipos de coexistencia que se encontraron: nemática-columnar e isotropa-columnar. La región correspondiente a la coexistencia nemática-columnar se encontró únicamente en las cuatro isóbaras de mayor presión ( $P_{xx}^* = P_{yy}^* = 25.0, 19.0, 15.0, 12.0$ ), cuyas densidades se encontraban en el rango de  $1.72 - 2.0$  donde cada una de las cotas correspondía a la densidad de las fases en la coexistencia.

Por otra parte, la subregión correspondiente a la coexistencia isotropa-columnar se encontró solamente para las tres presiones más bajas ( $P_{xx}^* = P_{yy}^* = 8.0, 4.0, 2.0$ ), sin embargo, en esta ocasión la ventana de densidades para las cuales se encontró coexistencia es mucho más grande en comparación a la correspondiente para la coexistencia nemática-columnar.

Cabe mencionar que la tendencia de aparición de ciertas fases se ve elevada por ciertos factores comunes. En las curvas correspondientes a una mayor presión para temperaturas bajas, el sistema parte de configuraciones con alto grado de orden, sin embargo, una vez que la temperatura ha aumentado lo suficiente, la región con mayor libertad del sistema (el centro de la caja) adquiere la capacidad de acceder a una configuración de menor orden, sin embargo, la influencia del anclaje en las paredes es, en ciertos casos, aún capaz de manifestarse dando como resultado la coexistencia nemática-columnar. De igual forma, para las isóbaras de menor presión, el sistema es capaz de relajarse en mayor medida, permitiendo que en esta ocasión la configuración accesible de menor orden posible sea la isotropa, coexistiendo a su vez con la parte columnar.

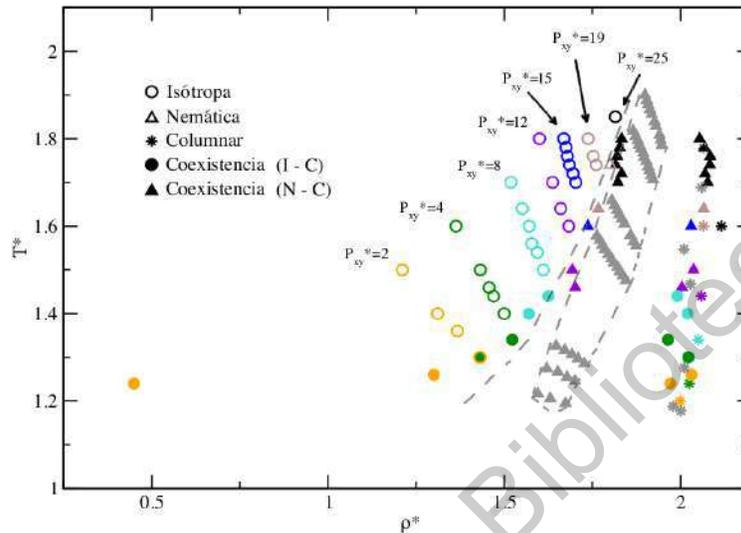


Figura 4.12 | **Comparación de diagramas**  $L_z = 50.0$ . Comparación del digrama de fases para el sistema en bulto y confinado a una distancia de  $L_z = 50.0$ . Los símbolos grises corresponden al sistema en bulto, la simbología del diagrama 4.11 fue conservada para el resto de puntos.

Con el fin identificar directamente la influencia del confinamiento en el sistema, se realizó la comparación del diagrama de fases de la figura 4.11 junto con el diagrama de fases de un fluido con la misma parametrización que el sistema confinado (GB(0.5, 0.2, 1.0, 2.0)) considerado en una región sin restricciones, es decir, no confinada. Dicho diagrama de fases fue construido de una manera similar a la presentada en el trabajo actual, mediante el estudio y caracterización de los resultados de simulaciones en el ensamble  $NPT$  de dinámica molecular de un sistema de 20000 partículas. El diagrama de fases de dicho sistema fue colocado sobre el diagrama anterior, cuyo resultado se encuentra en la figura 4.12, de forma que una comparación "directa" fuera posible. Si bien la simulación de isóbaras correspondientes a las mismas presiones tanto para el sistema en bulto como para el sistema confinado permitieron realizar la comparación que se presenta en los párrafos siguientes, esta es más cualitativa que cuantitativa, ya que en el sistema de bulto el sistema se encuentra a una presión fija durante toda la simulación, mientras que en el sistema confinado la presión del sistema fluctuaba y solamente la componente tangencial del tensor  $P_{xy}^*$  estuvo fija en el sistema confinado.

Con el fin de evitar obstaculizar la visualización de los resultados y de ayudar a su fácil identificación, en el diagrama se siguió la convención de utilizar los colores grises para el diagrama del bulto mientras

---

que el diagrama confinado hace uso de los demás colores, además de solamente colocar delimitaciones para las regiones isotrópica y nemática. Como es posible apreciar, la tendencia general de los dos diagramas muestra concordancia, encontrando en ambos límites parecidos para las tres regiones del sistema. Sin embargo, la diferencia más notable es quizá el hecho de que la parte central del diagrama de bulto, correspondiente a la fase nemática, se encuentra completamente reemplazada por la región de coexistencia nemática columnar en el diagrama para el sistema confinado. Es decir, el sistema infinito presenta una mayor región de fase nemática, mientras que en el sistema confinado la formación de dicha fase se frustra por el orden inducido de las paredes, dando como resultado la aparición de las regiones de coexistencia.

---

## 4.2. $L_z = 25$

El segundo sistema confinado estudiado correspondió a una distancia de separación de  $25.0\sigma_0$  entre las paredes. Se presentarán los resultados a continuación, siguiendo la misma metodología que para el caso anteriormente estudiado.

### Fases Identificadas

Para la segunda distancia de confinamiento se identificaron la misma cantidad de fases que en el caso anterior, siendo estas las fases columnar, nemática e isotrópica en adición de la coexistencia nemática-columnar e isotrópica-columnar. Las representaciones gráficas, perfiles de densidad y de parámetro de orden de un grupo de configuraciones demostrativas aparecen en la figura 4.13.

Los resultados obtenidos para este caso, si bien contaron con una similitud considerable a los correspondientes al caso anterior de  $L_z = 50.0$ , también mostraron ciertas características de grande importancia para el análisis planteado en este trabajo. Comenzando con la parte (a) de la figura 4.13, se puede observar de manera clara la fase columnar para la presión  $P_{xy}^* = 19.0$  y temperatura  $T^* = 1.62$ , caracterizada por el orden orientacional fuerte que se encuentra por toda la extensión del sistema. Una característica remarcable para este caso es que el sistema parece dividirse en tres regiones diferentes que, si bien conservan la misma orientación promedio, se encuentran identificadas por colores ligeramente diferentes en la representación visual de la configuración, indicando una pequeña diferencia en los ángulos a los que se encuentran los mesógenos de cada una de las tres regiones. Como más adelante se analizará, este hecho tiene relación directa con la reducción del espacio entre las paredes.

La parte (b) de la figura, correspondiente a la presión  $P_{xy}^* = 15.0$  y temperatura  $T^* = 1.90$ , representa la fase isotrópica. En dichos resultados es posible observar que el centro del sistema se encuentra sin ningún tipo de orden orientacional, además de que también se incluyen las regiones columnares a las orillas del sistema. La parte (c) corresponde a la presión  $P_{xy}^* = 25$  y temperatura  $T^* = 1.84$  y sus resultados corresponden a la coexistencia nemática-columnar.

Debido a la reducción del espacio disponible para el sistema, la dinámica del ordenamiento de cada fase cambió considerablemente con referencia al caso estudiado anteriormente. Uno de los puntos de mayor interés consistió en el cambio de fase gradual que mostraron ciertas configuraciones, caracterizándose por pasar de una fase a otra de manera lenta y continua con el decremento de la temperatura. De la misma manera que para el caso anterior, los perfiles mostraron variaciones considerables para las regiones cercanas a la pared. Debido a la corta distancia entre las paredes, la extensión de dichas regiones de forma continua representó un obstáculo en la identificación y caracterización de cada una de las fases.

Como ejemplo del comportamiento anterior, la figura 2.1 contiene los perfiles del parámetro de orden

y de densidad para una región que presentó dicho cambio de fase paulatino.

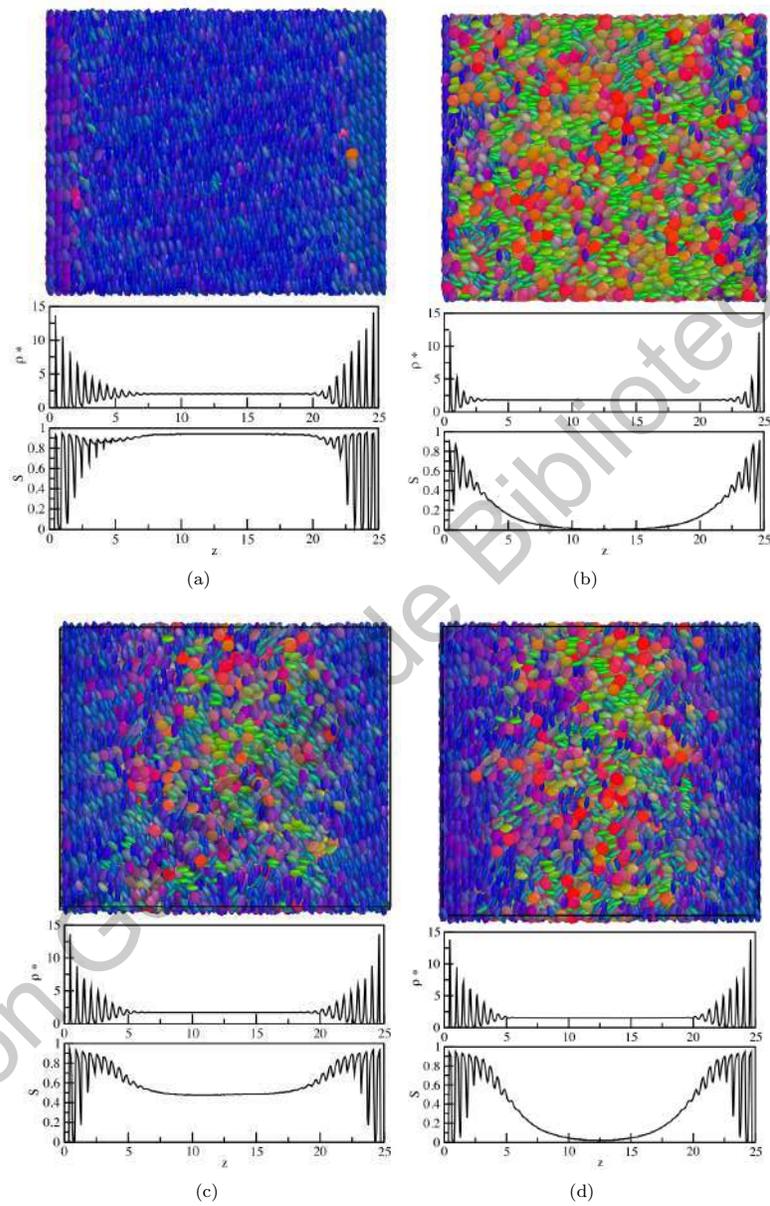


Figura 4.13 | **Fases obtenidas para  $L_z = 25$ .** Imágenes demostrativas de cuatro de las fases encontradas para el sistema. En (a) la fase columnar, en (b) la fase isotrópica, en (c) la nemática y en (d) la coexistencia isotrópica-columnar.

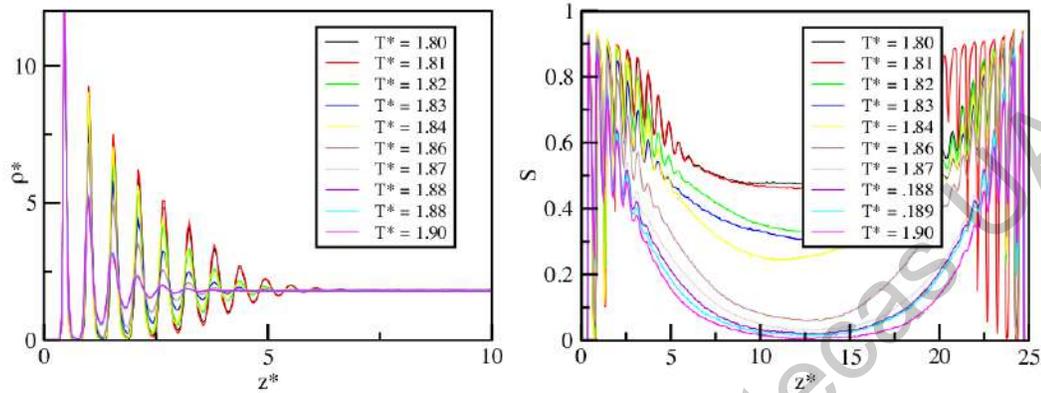


Figura 4.14 | **Resultados para  $L_z = 25.0$ .** (a)Perfiles de densidad  $\rho^*$  para la región inmediata a la pared izquierda y (b) perfil del parámetro de orden. Ambas gráficas corresponden a la isóbara de  $P^* = 25.0$

La figura 4.14 representa los resultados para ciertas temperaturas de la isóbara correspondiente a la presión  $P^* = 25.0$ . El rango de temperaturas que aparecen graficadas corresponden a aquellas en las que se identificó un cambio de fase en el sistema de nemático a isotrópico. En la parte (a) de la figura se puede apreciar el perfil de densidad de la región cercana a la pared izquierda del sistema. De manera similar al caso menos confinado que se estudió anteriormente, la gráfica muestra que las oscilaciones que presenta dicha cantidad y la distancia por la cual se extienden se encuentran fuertemente relacionadas a la temperatura del sistema, siendo para la temperatura más baja ( $T^* = 1.80$ ) que las oscilaciones alcanzan una distancia de  $7.0\sigma_0$  antes de que la densidad. Por otra parte, para la temperatura más alta ( $T^* = 1.90$ ) la distancia máxima a la que aparecen es de  $2.5\sigma_0$ . La parte (b) comprende la gráfica del parámetro de orden para todo el sistema. En dichos resultados se puede apreciar el cambio paulatino del sistema, comenzando con una región central nemática para la temperatura más baja. Dicha región se extiende al mismo tiempo que el orden dentro de ella se hace cada vez más bajo, haciéndola pasar por diferentes valores de  $S$  hasta que para la temperatura de  $T^* = 1.86$  la configuración del sistema logra cambiar y la parte central presenta un valor de  $S$  correspondiente a la fase isotrópica, marcando un cambio de fase.

### Diagrama de Fases

A continuación se presenta el diagrama de fases construido para el sistema de distancia entre paredes de  $L_z = 25.0\sigma_0$ . Todas las temperaturas simuladas se encuentran listadas en la tabla 2 de la sección de Apéndices.

En este segundo caso de confinamiento, el diagrama de fases del sistema mostró un comportamiento

muy similar al observado en el primer caso. En el diagrama podemos identificar tres regiones principales, de izquierda a derecha: la región isotrópica, la región de coexistencia y la región columnar. Al igual que antes, la región de coexistencia se encuentra dividida en dos subregiones correspondientes a la coexistencia nemática-columnar y la de coexistencia isotrópica-columnar.

En la parte central de la figura 4.15 se puede observar una disminución de la cantidad de puntos que presentan comportamiento de coexistencia de fases con respecto al caso menos confinado que fue estudiado anteriormente, especialmente para las isóbaras de presiones más altas. Para las presiones bajas se observó un cambio considerable en los intervalos de temperatura que mostraban fase isotrópica.

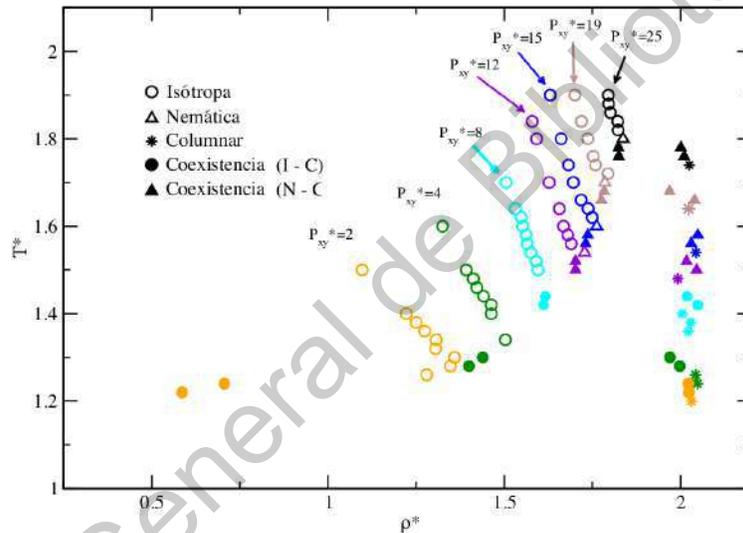


Figura 4.15 | **Diagrama de fases para una distancia de confinamiento  $L_z = 25.0$ .** La simbología utilizada fue la misma que en la figura 4.11

Siguiendo la misma metodología que anteriormente, la figura 4.16 contiene la comparación del sistema confinado a  $L_z = 25.0$  con los resultados del sistema simulado en bulbo. Como se mencionó anteriormente, los rangos de temperatura correspondientes a la fase isotrópica mostraron bastante concordancia para la mayor parte de las isóbaras, presentando una diferencia considerable únicamente en las dos isóbaras correspondientes a las menores presiones. Por otra parte, la región de coexistencias muestra una menor presencia de coexistencia nemática-columnar, dando un indicio de que el grado de confinamiento en el sistema tiene un efecto directo en la extensión de la región por la que la fase nemática es estable. Por último, la región columnar del diagrama muestra conformidad para ambos

casos, mostrando ambos resultados la misma tendencia de densidad columnar.

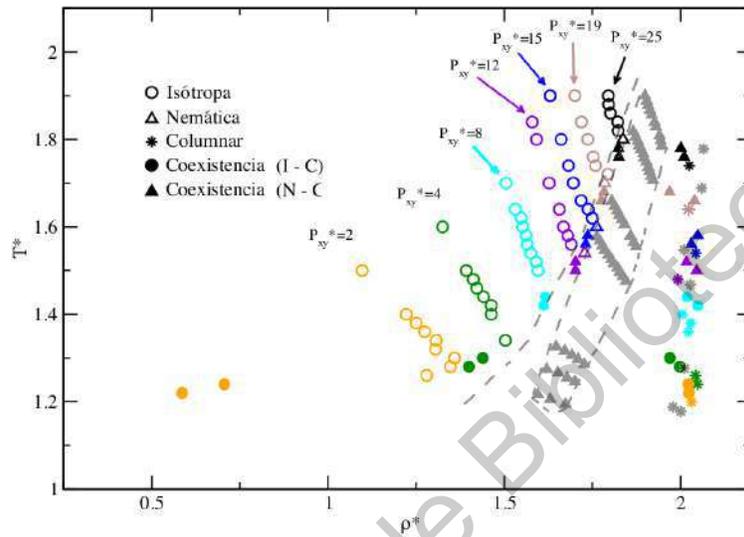


Figura 4.16 | Comparación de diagramas  $L_z 25.0$ . Comparación del diagrama de fases para el sistema en bulto y confinado a una distancia de  $L_z = 25.0$

### 4.3. $L_z = 12$

El tercer caso estudiado correspondió a la distancia entre paredes de  $L_z = 12.0$ . A continuación se muestran los resultados obtenidos, siguiendo el mismo orden que en las secciones anteriores.

#### Fases Identificadas

El sistema presentó cuatro fases diferentes: la fase columnar, la fase nemática, la fase isotrópica y una fase de coexistencia. A diferencia de los resultados anteriormente estudiados, para este sistema solamente se identificó la coexistencia isotrópica-columnar. En la figura 4.17 es posible observar visualizaciones de las cuatro fases mencionadas anteriormente.

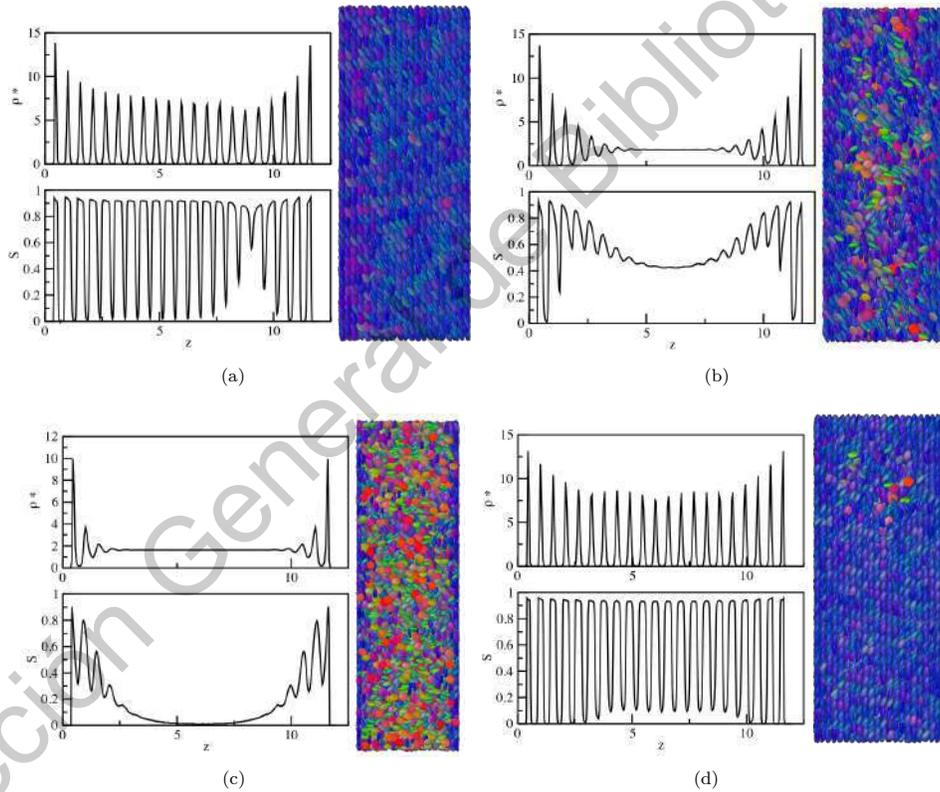


Figura 4.17 | **Fases obtenidas para  $L_z = 12$ .** Imágenes demostrativas de las diferentes fases encontradas para el sistema. En (a) La fase columnar, en (b) la fase nemática, en (c) la fase isotrópica y en (d) un caso de coexistencia.

La identificación de las fases obtenidas para el caso presente contó con varias características que la hicieron fundamentalmente diferente a aquellas fases encontradas en casos anteriores. La principal

de ellas consistió de la corta distancia de confinamiento con la que contaba el sistema, lo cual causó efectos notables en las configuraciones finales, entre ellos uno de los más visibles fue la desaparición de la mayoría de fases de coexistencia, de las cuales las restantes exhiben una configuración de particular interés. La corta distancia existente entre las paredes del sistema permitió al orden inducido por estas extenderse por prácticamente toda la extensión del sistema, quitándole a los mesógenos la capacidad de acceder a las diferentes configuraciones que había sido observadas anteriormente, en las cuales el sistema pasaba de una fase nemática a isotrópica de forma continua mediante la aparición de regiones isotrópicas que se extendían con el aumento de la temperatura. En este caso el sistema exhibió el efecto de la temperatura de forma continua mediante la disminución del parámetro de orden para la región central, con la aparición de discontinuidades correspondientes a cambios de fase, tal como se puede observar en la figura 4.18. Sin embargo, la región que comprendía el centro del sistema no mostró cambios de extensión notables durante las simulaciones, por ende, se concluyó que dicha región correspondía a una sola fase. Adicional a lo anterior, las densidades de los resultados mostraron una tendencia general de un valor de densidad común para todas las temperaturas, acompañado de las regiones de fuertes oscilaciones impuestas por las paredes.

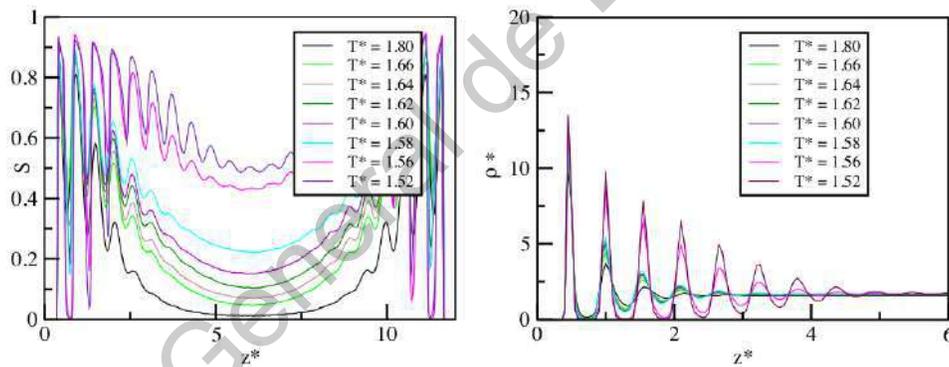


Figura 4.18 | **Resultados para  $L_z = 12.0\sigma_0$ .** (a) Perfiles del parámetro de orden  $S$  para toda la extensión de la caja y (b) perfil de densidad  $\rho^*$  para la región inmediata a la pared izquierda.

En adición a lo anterior, las fases de coexistencia encontradas mostraron una geometría que difería con el concepto de coexistencia anteriormente utilizado. Las coexistencias obtenidas correspondieron a sistemas comprendidos en su mayoría por fases continuas a través de toda la extensión del sistema, sin embargo, contaban con pequeñas porciones de geometrías bien definidas que mostraban orden isotrópico. Ejemplos de lo anterior se pueden encontrar en las imágenes de la figura 4.19

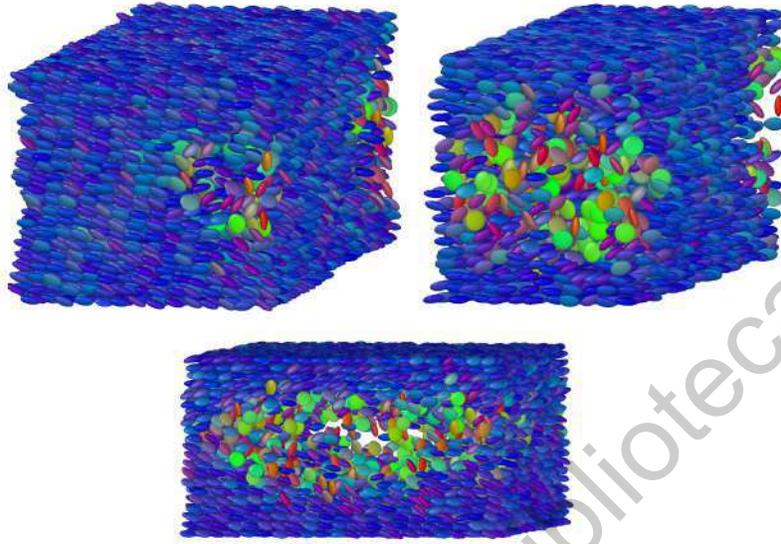


Figura 4.19 | **Fases con coexistencia para  $L_z = 12.0$ .** Representaciones gráficas de tres configuraciones finales para el sistema con distancia entre paredes de  $L_z = 12.0$ . La configuración de la izquierda superior corresponde a un sistema a presión  $P^* = 8.0$  y temperatura  $T^* = 1.38$ , a la izquierda la configuración para  $P^* = 4.0$  y temperatura  $T^* = 1.26$  y, por último, la configuración inferior corresponde a una presión de  $P^* = 2.0$  y  $T^* = 1.22$ .

### Diagrama de Fases

En base a los resultados anteriores se construyó el diagrama de fases que se presenta en la figura 4.20. En el diagrama es posible notar que, a diferencia de los casos anteriores, existen isóbaras que no cuentan con presencia de la fase nemática. Es decir, para las presiones más bajas ( $P^* = 4.0, 2.0$ ) la presencia de la fase nemática fue inexistente. Dicho cambio en el comportamiento de las isóbaras tiene lugar por primera vez para la presión correspondiente a  $P^* = 4.0$ , para la cual la región nemática se ve reemplazada por la adición de más puntos isotrópicos hasta que el sistema salta a la región columnar y exhibe dos puntos correspondientes a la coexistencia de las fases isotrópica-columnar. La isóbara correspondiente a la presión más baja de  $P^* = 2.0$  mostró un comportamiento bastante más diferente al exhibido por las demás curvas. La densidad en dicha isóbara toma valores bastante más bajos que anteriormente, cambiando así la posición de todas las regiones para dicha curva al compararla con las demás del diagrama. Por último es importante mencionar la diferencia en la simbología utilizada para el diagrama. En las tres últimas isóbaras fueron utilizados los mismo símbolos que en los diagramas anteriores para representar cada una de las fases, sin embargo, se adicionó el uso de un símbolo cuadrado, el cual representaba la coexistencia de fases en el sistema. Debido a la compleja geometría que mostraron dichas fases de coexistencia (figura 4.19) no fue posible calcular la densidad

correspondiente a cada una de las fases, tal como se había hecho anteriormente. En cambio, para este caso se tomó la densidad promedio de todo el sistema para marcar los puntos del diagrama de fases. Sin embargo, existió una configuración en particular, la cual correspondió a los símbolos rojos en la figura 4.20, en la cual la región de fase isotrópica mostró una geometría que pudo aproximarse en buenos términos a una esfera. Utilizando el hecho anterior y mediante la ayuda de las herramientas de visualización fue posible calcular la densidad tanto para la región columnar como para la isotrópica, permitiendo obtener los valores necesarios para delimitar ambas regiones.

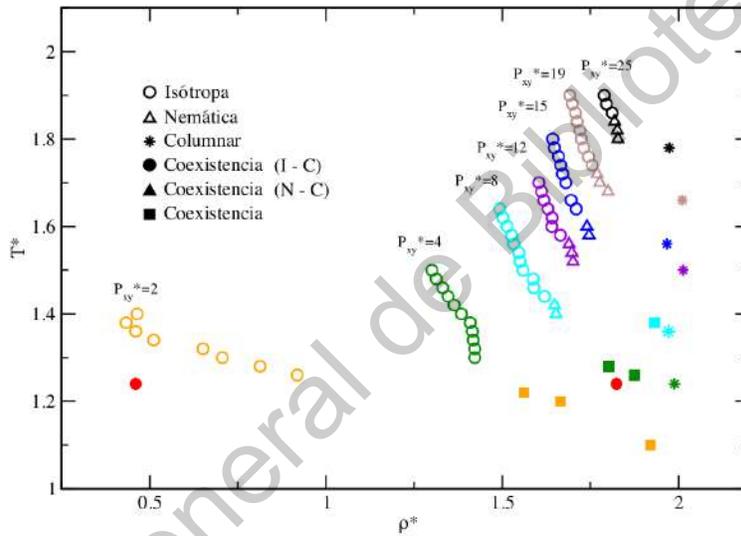


Figura 4.20 | **Diagrama de Fases para una distancia de confinamiento  $L_z = 12.0$ .** La simbología utilizada corresponde a: círculos vacíos para puntos que presentaron comportamiento isotrópico, triángulos vacíos para fase nemática, asteriscos para fase columnar y cuadros llenos para coexistencia.

Con el fin de cuantificar de manera más exacta los cambios en el sistema se realizó la comparación del diagrama de fases anterior con su contraparte en bulto, dicha comparación se encuentra en la figura 4.21. Al comparar con los resultados en bulto es posible notar que el grado de confinamiento incrementó la intensidad los efectos observados en los casos anteriores: los intervalos de temperatura entre los cuales se extendían las fases nemáticas y/o con coexistencia nemáticas fueron reducidas o desaparecieron por completo, en especial para las regiones de presiones bajas, en las cuales la fase nemática no se presentó. En base a lo anterior es posible concluir que mediante el aumento del grado de confinamiento del sistema es posible desestabilizar la región nemática hasta el punto de su

desaparición.

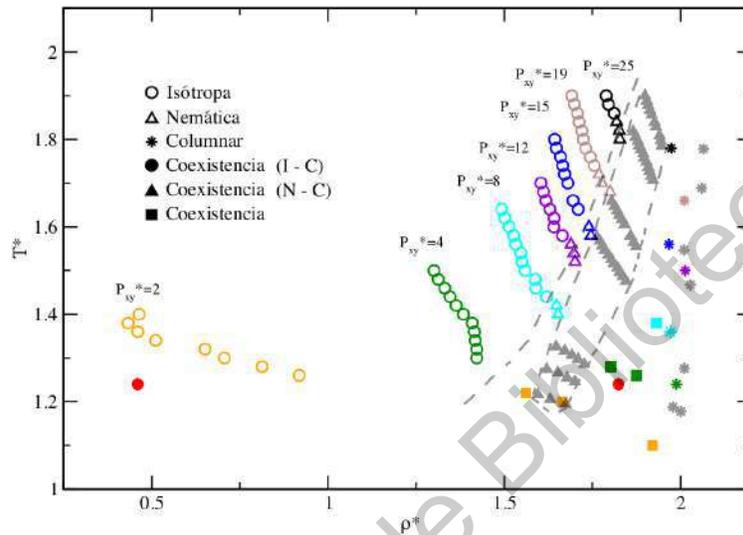


Figura 4.21 | Comparación de diagramas  $L_z 12.0$ . Comparación del diagrama de fases para el sistema en bulto y confinado a una distancia de  $L_z = 12.0$

## Capítulo 5

# Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio computacional de un sistema de cristales líquidos discóticos confinados. El confinamiento se impuso mediante la adición de dos paredes a un sistema compuesto de 20000 partículas discóticas y se analizaron tres distancias de confinamiento diferentes. El anclaje con el que contaban las paredes promovía la orientación de tipo *face-on* en los mesógenos. La dinámica del sistema fue generada mediante métodos de simulación computacional en conjunto con el uso de un ensamble que mantuviera constante la distancia entre las paredes así como la componente tangencial del tensor de esfuerzo. En base a los resultados obtenidos se analizó el efecto que tiene el confinamiento sobre las mesofases del sistema líquido cristalino y, con el fin de cuantificar el cambio en el sistema, se compararon los resultados con aquellos correspondientes a un sistema sin confinar.

La adición de paredes en el sistema tuvo como efecto inmediato la formación de regiones con un orden orientacional muy marcado en las cercanías de las paredes. En dichas regiones las partículas adoptaban configuraciones conformadas por capas de mesógenos, cuya aparición se vio reflejada en los perfiles de densidad y del parámetro de orden a través de grandes oscilaciones en el valor de ambos parámetros. Se observó que la extensión e intensidad del orden promovido por las paredes se veía afectada por las condiciones de temperatura y presión a las que se encontraba el sistema. Para el caso analizado, todos los puntos estudiados mostraron la formación de dichas regiones. Como resultado del hecho anterior, se observó la formación de sub-regiones con diferentes grados de orden, las cuales se encontraban posicionadas en la región central del sistema. Para los casos en los que dichas regiones de inhomogeneidades se encontraron presentes se observó que la transición isotropa-nemática se veía afectada por el grado de confinamiento en el sistema. Para el caso menos confinado el sistema mostró una transición continua, con valores del parámetro de orden que aumentaban de forma constante. Por otra parte, los sistemas más confinados presentaron un cambio de fase isotropo-nemático sin mostrar valores intermedios del parámetro de orden.

Además de la presencia de la fase central inhomogénea, los resultados de las simulaciones mostraron defectos resultantes de los diferentes tipos de fase que se encontraban presentes en el sistema. Para las fases columnares se observó la incompatibilidad de las regiones del sistema, en las cuales cada

---

una contaba con una dirección diferente para su vector director. Dichas configuraciones de orden orientacional frustrado se consideran resultado directo de la incompatibilidad del orden promovido por cada una de las paredes del sistema. En adición a lo anterior, los sistemas más confinados presentaron configuración que contaban con defectos de formas muy bien definidas, que fueron identificadas como burbujas isotropas dentro de la estructura columnar del sistema.

En base al análisis de las configuraciones finales del sistema se construyó el diagrama de fases para los tres casos y se comparó con aquel correspondiente a un sistema en bulto. Al realizar la comparación los resultados mostraron que el anclaje y el confinamiento del sistema cuentan con un fuerte impacto en la estructura del diagrama de fases, principalmente modificando la región correspondiente a la fase nemática. Para todas los tres grados de confinamiento se encontró que el rango de temperaturas entre las cuales se encontraban fases nemáticas se vio reducido. Es decir, el confinamiento en el sistema y el orden orientacional provocado por el anclaje de las paredes desestabilizan la fase nemática, favoreciendo la formación de la fase columnar.

# Apéndices

## Detalles de las simulaciones

A continuación se muestran todos los puntos estudiados para cada una de las tres distancias de confinamiento.

Presión ( $\rho^*$ )	2.0	4.0	8.0	12.0	15.0	19.0	25.0
Temp. ( $T^*$ )	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.60	1.60
	1.20	1.24	1.34	1.44	1.70	1.64	1.70
	1.24	1.30	1.40	1.46	1.72	1.70	1.72
	1.26	1.34	1.44	1.50	1.74	1.74	1.74
	1.30	1.40	1.50	1.54	1.76	1.76	1.76
	1.36	1.44	1.54	1.60	1.78	1.80	1.78
	1.40	1.46	1.56	1.64	1.80	1.90	1.80
	1.50	1.50	1.60	1.70	1.90		1.85
		1.60	1.64	1.80			1.90
			1.70	1.90			

Cuadro 1 Puntos simulados para  $L_z = 50.0$

Presión ( $\rho^*$ )	2.0	4.0	8.0	12.0	15.0	19.0	25.0
Temp. ( $T^*$ )	1.10	1.12	1.24	1.34	1.42	1.52	1.60
	1.20	1.16	1.26	1.36	1.44	1.54	1.70
	1.22	1.18	1.28	1.38	1.46	1.56	1.72
	1.24	1.20	1.30	1.40	1.48	1.58	1.74
	1.26	1.22	1.32	1.44	1.50	1.60	1.76
	1.28	1.24	1.34	1.48	1.52	1.64	1.78
	1.30	1.26	1.36	1.50	1.54	1.66	1.80
	1.32	1.28	1.38	1.52	1.56	1.68	1.81
	1.34	1.30	1.40	1.54	1.58	1.70	1.82
	1.36	1.34	1.42	1.56	1.60	1.72	1.83
	1.38	1.40	1.44	1.58	1.62	1.74	1.84
	1.40	1.42	1.50	1.60	1.64	1.76	1.86
	1.50	1.44	1.52	1.64	1.66	1.80	1.87
		1.46	1.54	1.70	1.70	1.84	1.88
		1.48	1.56	1.80	1.74	1.90	1.89
		1.50	1.58	1.84	1.80		1.90
		1.60	1.60		1.90		
			1.62				
			1.64				
			1.70				

Cuadro 2 Puntos simulados para  $L_z = 25.0$

Presión ( $\rho^*$ )	2.0	4.0	8.0	12.0	15.0	19.0	25.0
Temp. ( $T^*$ )	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.60
	1.20	1.22	1.32	1.48	1.52	1.62	1.70
	1.22	1.24	1.34	1.50	1.54	1.64	1.72
	1.24	1.26	1.36	1.52	1.56	1.66	1.74
	1.26	1.28	1.38	1.54	1.58	1.68	1.76
	1.28	1.30	1.40	1.56	1.60	1.70	1.78
	1.30	1.32	1.42	1.58	1.64	1.72	1.80
	1.32	1.34	1.44	1.60	1.66	1.74	1.82
	1.34	1.36	1.46	1.62	1.70	1.76	1.84
	1.36	1.38	1.48	1.64	1.72	1.78	1.86
	1.38	1.40	1.50	1.66	1.74	1.80	1.88
	1.40	1.42	1.52	1.68	1.76	1.82	1.90
	1.50	1.44	1.54	1.70	1.78	1.84	
		1.46	1.56	1.80	1.80	1.86	
		1.48	1.58	1.84	1.90	1.88	
		1.50	1.60			1.90	
		1.60	1.62				
			1.64				
			1.70				

Cuadro 3 Puntos simulados para  $L_z = 12.0$

# Bibliografía

- [1] T. E. Alder B. J. Wainwright. “Phase Transition for a Hard Sphere System”. En: *The Journal of Chemical Physics* 27 (1957), págs. 1208-1209. DOI: [10.1063/1.1743957](https://doi.org/10.1063/1.1743957).
- [2] Forster M. Souhance B. Thiem H. Scherf U. Allard S. “Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors”. En: *Angew Chem Int Ed Engl.* 47 (22 2008), págs. 4070-98. DOI: [10.1002/anie.200701920](https://doi.org/10.1002/anie.200701920).
- [3] Cleaver D. J. C. Teixeira P. I. Anquetil-Deck C. “Ordering of Oblate Hard Particles between Hybrid Penetrable Walls”. En: *The journal of Physical Chemistry* 124 (35 2020), págs. 7709-7716. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c05027](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05027).
- [4] Levesque D. Quentrec B. Barojas J. “Simulation of Diatomic Homonuclear Liquids”. En: *Phys. Rev. A* 7 (3 1973), págs. 1092-1105. DOI: [10.1103/PhysRevA.7.1092](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.7.1092).
- [5] G. R. Bates A. M. Luckhurst. “Computer simulation studies of anisotropic systems XXIII. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure.” En: *The Journal of Chemical Physics* 104 (17 1996), págs. 6697-6709. DOI: [10.1063/1.471387](https://doi.org/10.1063/1.471387).
- [6] G. R. Bates A. M. Luckhurst. “Computer simulation studies of anisotropic systems XXIII. Quadrupolar Gay-Berne disc and chemically induced liquid crystal phases”. En: *Liquid Crystals* 24 (2 1998), págs. 229-241. DOI: [10.1080/026782998207406](https://doi.org/10.1080/026782998207406).
- [7] J. Blandine. “Surface effects and anchoring in liquid crystals”. En: *Reports on Progress in Physics* 54 (3 1991), págs. 391-451. DOI: [10.1088/0034-4885/54/3/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/54/3/002).
- [8] E. Bose. En: *Physik. Z.* 8 (1907), pág. 347.
- [9] E. Bose. En: *Physik. Z.* 10 (1909), pág. 230.
- [10] J. R. Bushby. “The pre-history of discotic liquid crystals”. En: *Liquid Crystals Today* 23.1 (2014), págs. 14-17. DOI: [10.1080/1358314X.2014.887508](https://doi.org/10.1080/1358314X.2014.887508). URL: <https://doi.org/10.1080/1358314X.2014.887508>.
- [11] Cerciler C. V. Ndao M. Ghoufi A. Lefort Ro. Morineau D. Busselez Remi. “Discotic columnar liquid crystal studied in the bulk and nanoconfined states by molecular dynamics simulation”. En: *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014), pág. 134902. DOI: [10.1063/1.4896052](https://doi.org/10.1063/1.4896052).
- [12] Munguía-Valadez J. Hernández S. I. Ramírez-Hernández A. Sambriski E. J. Moreno-Razo J. A. Calderón-Alcaraz A. “A Bidimensional Gay-Berne Calamitic Fluid: Structure and Phase Behavior in Bulk and Strongly Confined Systems”. En: *Frontiers in Physics* 8 (2021), pág. 668. DOI: [10.3389/fphy.2020.622872](https://doi.org/10.3389/fphy.2020.622872).
- [13] Bellier-Castella-L. Rickaert J-P. Caprion D. “Influence of shape and energy anisotropies on the phase diagram of discotic molecules.” En: *Physical Review E* 67 (4 2003), pág. 041703. DOI: [10.1103/PhysRevE.67.041703](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.041703).
- [14] D. Caprion. “Discotic molecules in cylindrical nanopores: A Monte Carlo study”. En: *The European Physical Journal E* 28 (2009), págs. 305-313. DOI: [10.1140/epje/i2008-10412-6](https://doi.org/10.1140/epje/i2008-10412-6).
- [15] T. Dummur D. Sluckin. *Soap, Science Flat-screen TV's: A history of liquid crystals*. Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP.: Oxford University Press, 2011.