

FACULTAD DE FÍSICA



# Introducción a los Cristales Líquidos

Daniel Coronado Núñez

Tutores: José Manuel Romero Enrique

y Luis Felipe Rull Fernández

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

Trabajo de fin de grado

Doble Grado en Física e Ingeniería de Materiales

Sevilla, 2018



## ÍNDICE

Resumen/Abstract .....	v
Objetivos y metodología .....	vii
1. Introducción .....	1
2. Estructuras y simetrías de fases de cristal líquido .....	2
3. Cristal líquido nemático: descripción teórica .....	6
3.1 Introducción a la fenomenología de la fase nemática .....	6
3.2 Descripción microscópica de la fase nemática .....	8
3.2.1 Parámetro de orden .....	9
3.2.1.1 Sistema en 3 dimensiones .....	9
3.2.1.2 Sistema en 2 dimensiones .....	11
3.2.2 Función de distribución orientacional de una molécula .....	12
3.2.2.1 Parámetro de orden microscópico en 3 dimensiones .....	13
3.2.2.2 Parámetro de orden microscópico en 2 dimensiones .....	15
3.2.3 Funciones de correlación .....	16
3.2.3.1 Sistema en 3 dimensiones .....	16
3.2.3.2 Sistema en 2 dimensiones .....	19
4. Teoría de Landau–de Gennes para la transición de fase isotrópica– nemática.....	19
4.1 Teoría de Landau .....	21
4.2 Teoría de Landau–de Gennes .....	23
4.2.1 Teoría LDG en un sistema nemático de 3 dimensiones .....	23
4.2.2 Teoría LDG en un sistema nemático de 2 dimensiones .....	27
4.3 Otras teorías relevantes .....	28
5. Simulación por Monte Carlo de la transición isotrópica–nemática .....	28
5.1 Método de Monte Carlo .....	29
5.2 Modelo de simulación .....	32
5.3 Cálculo de propiedades .....	34
5.3.1 Energía potencial .....	34
5.3.2 Parámetro de orden .....	36
5.3.3 Funciones de correlación .....	37
6. Resultados y discusión .....	37
6.1 Sistema en 3 dimensiones .....	38
6.2 Sistema en 2 dimensiones .....	42
7. Conclusiones .....	47
Bibliografía .....	49



## Resumen

En este trabajo se estudia la descripción teórica de una fase nemática, la transición de fase isotrópica–nemática utilizando la teoría de Landau–de Gennes (LDG) y una simulación molecular de Monte Carlo. La forma más relevante de caracterizar ambas fases es mediante el parámetro de orden orientacional, que es una magnitud física fácil de medir experimentalmente, y la función de correlación de pares. Ambos se relacionan con la función de distribución del sistema, que en principio se desconoce. La transición de fase isotrópica–nemática guarda una estrecha relación con la orientación: la ruptura espontánea de la simetría rotacional de la fase isotrópica da lugar a la fase nemática. En este trabajo se ha realizado un estudio mediante simulación de Monte Carlo de la transición para un sistema nemático en 3 y 2 dimensiones. Los resultados más destacables para el sistema en 3 dimensiones confirman la fenomenología predicha por la teoría LDG: se distingue una discontinuidad en el parámetro de orden y se encuentra que la transición isotrópica–nemática es débilmente en primer orden. No así en el sistema en 2 dimensiones, en el que se encuentra que la fase nemática desaparece a medida que el sistema se hace más grande, de forma que presenta una transición Kosterlitz–Thouless, y no se predice mediante la teoría LDG.

## Abstract

This paper discusses the theoretical description of a nematic phase, the transition from isotropic-nematic by applying the Landau-de Gennes, along with a Monte Carlo molecular simulation. The most relevant way to describe both phases is through orientational order parameter, a physical magnitude that is easy to measure experimentally, and the pair correlation function. Both related to the distribution function of the system, which is unknown. The transition from isotropic-nematic connects with orientation; the spontaneous break of the rotational symmetry in the isotropic phase gives rise to the nematic phase. One of the contributions of this paper consists of the transition for a nematic system in three and two dimensions applying a Monte Carlo simulation. The main findings for a system in three dimensions confirm the prediction of the LDG theory: it can be observed a discontinuity in the order parameter, and the transition isotropic-nematic is weak in its first order. However, in the two dimensions system, the nematic phase gets vanished when the system grows, in such a way that it resembles a Kosterlitz–Thouless transition, and it is not predicted by the LDG theory.

## Objetivos y metodología

El objetivo general de este trabajo consiste en el estudio teórico y por simulación de un sistema de cristal líquido nemático, así como la transición de fase isotrópica–nemática. Se divide en tres objetivos específicos: 1. demostrar por qué el parámetro de orden y la función de correlación de pares son fundamentales a la hora de describir la fase en la que se encuentra el sistema, 2. explorar la teoría fenomenológica de la transición de fase de Landau–de Gennes, y 3. el estudio por simulación de un cristal líquido nemático mediante el método de Monte Carlo. Todos estos aspectos se estudian para un sistema en 2 y 3 dimensiones.

Para cumplir el primer objetivo, se analizan las principales fases de cristales líquidos considerando sus diferentes simetrías en el capítulo 2, y luego se concreta para cristales líquidos nemáticos en el capítulo 3, con base en su fenomenología y en un estudio teórico mediante herramientas de Física Estadística. El segundo objetivo se cubre en el capítulo 4, dedicado exclusivamente a la teoría de Landau–de Gennes para la transición de fase isotrópica–nemática. En cuanto al tercer objetivo, los aspectos fundamentales del método de simulación se exponen en el capítulo 5, dedicado al método de Monte Carlo y al cálculo de propiedades. Los resultados y discusión de la simulación se presentan en el capítulo 6. Por último, en el capítulo 7 se exponen las principales conclusiones.

# 1. Introducción

Las fases de la materia cuyas propiedades son intermedias entre las del sólido cristalino y las del líquido isotrópico se conocen como cristales líquidos [1,2,4]. Son una consecuencia de la estructura molecular que presentan solo algunas sustancias, llamadas *mesogénicas*. Se caracterizan por una marcada anisotropía, de forma que tienen uno o varios ejes de simetría. Describir las fases de cristales líquidos en función de sus simetrías internas facilita su estudio descriptivo así como las transiciones de fase.

La simetría es el aspecto fundamental a la hora de caracterizar una fase de cristal líquido. Al tratarse de una mesofase o fase mesomórfica (es decir, fase intermedia), no presentan ni la simetría total de un líquido isotrópico ni el orden total de un sólido. Esto hace que los cristales líquidos exhiban propiedades físicas muy interesantes, como birrefringencia o dicroísmo, que convierten a las sustancias mesogénicas en potenciales materiales con aplicaciones tecnológicas. Un claro ejemplo son las LCD's, pantallas de dispositivos electrónicos basadas en cristales líquidos (*Liquid Crystal Displays*).

Una transición de fase involucra un cambio en las propiedades de un sistema físico. Pueden describirse mediante un cambio en la simetría del sistema, lo que implica un cambio en sus propiedades. La transición de fase puede llevarse a cabo por múltiples mecanismos. En los cristales líquidos termotrópicos se deben a los efectos ambientales de temperatura y presión. En los cristales líquidos liotrópicos la presencia de sustancias extrañas o impurezas en el sistema inducen la transición de fase. Además, la transición puede tener lugar mediante un campo electromagnético.

La fase nemática uniaxial es el sistema de cristal líquido más simple, y es la que fundamentalmente se aborda en este trabajo. Es un líquido en el que las moléculas, modeladas con simetría cilíndrica, tienden a alinear su eje de simetría en la misma dirección, por lo que en promedio existe una dirección de orientación preferente. Es lo que distingue una fase nemática de una fase de líquido isotrópico, en la que las orientaciones moleculares son aleatorias. En la transición de fase isotrópica-nemática tiene lugar una ruptura espontánea de simetría, en la que el desorden orientacional de la fase isotrópica se transforma en un orden de largo alcance orientacional en la fase



nemática. La secuencia que seguimos parte de la demostración de la relevancia del parámetro de orden y la función de correlación de pares para describir la fase en la que se encuentra el sistema. Seguidamente se indaga en la teoría fenomenológica de la transición de fase de Landau–de Gennes, para concluir con el estudio por simulación de un cristal líquido nemático mediante el método de Monte Carlo. Todo en el marco de un sistema de 3 y 2 dimensiones.

El interés del análisis de la transición en un sistema en 3 y 2 dimensiones de un cristal líquido nemático radica en sus aplicaciones. El sistema en 3 dimensiones permite estudiar las propiedades volumétricas del cristal líquido nemático, es decir, las propiedades de *bulk*. El sistema en 2 dimensiones, por otro lado, se utiliza para estudiar las propiedades interfaciales del cristal líquido con una superficie. De este modo, al restringirse los movimientos orientacionales a un plano, se denomina también como transición de *nematización superficial*.

El presente trabajo utiliza como soporte teórico y metodológico básico, investigaciones previas que hacen uso de la Física Estadística y de la simulación por ordenador, llevadas a cabo por Schoen et al. [8], cuyo análisis teórico previo a la simulación es similar; Rull, Romero-Enrique y Müller [9], que estudiaron una fase nemática en 2 y 3 dimensiones; y Lebwohl y Lasher [10], que llevaron a cabo la misma simulación de Monte Carlo.

## 2. Estructuras y simetrías de fases de cristal líquido

En el presente capítulo se expone un resumen de cómo la simetría que se observa en las fases mesomórficas es capaz de describir su estructura. Las fases de cristales líquidos son muchas, pero no todas las sustancias presentan todas las fases, depende en gran medida de su geometría molecular. Atendiendo a consideraciones de simetría y geometría molecular, se describen a continuación las fases de cristal líquido más significativas. Una descripción exhaustiva puede encontrarse en las Refs. [1,2].

Las moléculas mesogénicas se dividen en dos grandes grupos en función de su geometría. Pueden ser “calamíticas” o “prolatas”, si se modelan como cilindros, y

“discóticas” u “oblatas”, si se modelan como discos. En consecuencia, para describir un sistema de moléculas mesogénicas a nivel microscópico, es necesario definir tanto la posición del centro de masas como la orientación de la molécula: en el caso de moléculas calamíticas es el eje de simetría de la molécula, y para moléculas discóticas es el eje normal al disco. La quiralidad es otra propiedad molecular que también condiciona las características de las mesofases generadas.

Las fases mesomórficas se clasifican en función de sus simetrías. Esto implica que la forma de distinguir las es atendiendo a sus grados de libertad, posicionales y orientacionales, y si presentan orden de largo alcance en alguna dirección. Una simetría implica la ausencia de orden de largo alcance. Se distinguen, para caracterizar a los cristales líquidos, las simetrías traslacional y rotacional. La simetría de traslación significa que cualquier operación de traslación que se realice sobre el sistema lo deja invariante, es decir, indistinguible del sistema antes de la operación. La simetría de traslación implica la ausencia de orden posicional de largo alcance. Análogamente para la simetría rotacional, cualquier rotación deja invariante al sistema e implica una ausencia de orden orientacional de largo alcance.

En los casos extremos, el sólido cristalino presenta orden de largo alcance posicional en las 3 dimensiones del espacio, por lo que no tiene simetría completa de traslación: no vale cualquier traslación para dejar invariante al sistema, sólo las traslaciones asociadas al grupo espacial del sólido. El líquido isotrópico no presenta orden de largo alcance en ninguna dirección, por lo que la fase presenta simetría de traslación, de ahí que sea isotrópico y cualquier traslación deja invariante al sistema. Además, el carácter sólido o líquido puede caracterizarse en función de los grados de libertad posicionales: en un sólido las moléculas tienen restringidos sus grados de libertad posicionales, porque al presentar orden de largo alcance oscilan alrededor de posiciones fijas en un retículo, mientras que en un líquido pueden moverse libremente en las 3 direcciones del espacio. En cuanto a las orientaciones moleculares, en un líquido isotrópico las moléculas están orientadas aleatoriamente y no presentan orden orientacional. Cuando las moléculas se orientan en una dirección, se dice que presentan orden de largo alcance orientacional. El líquido isotrópico se representa en la Figura

1(a). Esto no ocurre en un sólido porque existe orden de largo alcance orientacional, y sus grados de libertad orientacionales están restringidos.

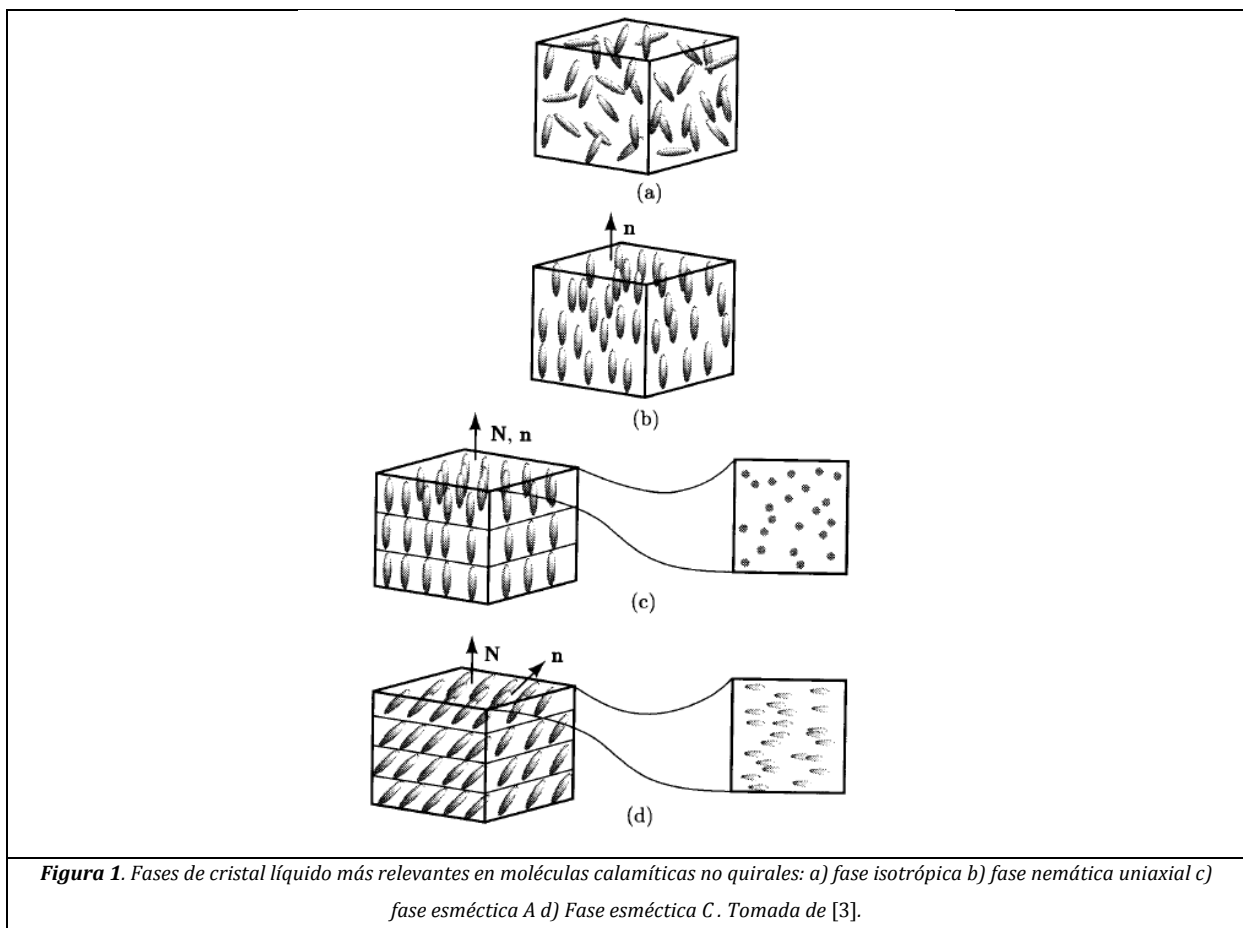
Teniendo en cuenta estas consideraciones, se explica a continuación la estructura de las fases mesomórficas a las que dan lugar las moléculas calamíticas. Si las moléculas no son quirales, las fases principales son la nemática y la esméctica. Si son quirales, son la colestérica y la esméctica ferroeléctrica. Nos centramos en las no quirales.

Las fases nemáticas de moléculas calamíticas son el cristal líquido más simple. Consisten en un sistema sin orden posicional, lo que es propio de un líquido isotrópico, pero sus moléculas se orientan preferentemente a lo largo de una dirección específica en el espacio, por lo que tienen orden orientacional de largo alcance, lo que las distingue del líquido isotrópico. En función de los ejes de simetría que tengan las moléculas, se distinguen en dos tipos. La fase nemática uniaxial ( $N_u$ ) aparece en moléculas con simetría cilíndrica, que solo tienen un eje de simetría (véase la Figura 1(b)). Por tanto, las moléculas tienden a alinear su eje de simetría en promedio en una dirección preferente de orientación, dada por el vector unitario  $\mathbf{n}$ . De este modo, en la fase nemática uniaxial existe simetría rotacional solo entorno a  $\mathbf{n}$ . Por otro lado, en la fase nemática biaxial ( $N_b$ ) se rompe la simetría rotacional entorno a  $\mathbf{n}$ , debido a que las moléculas presentan otro eje de simetría, perpendicular al primero. Por tanto, existe otra dirección de orientación preferente, que es la dirección de su segundo eje de simetría. Las moléculas en fase nemática siguen manteniendo sus grados de libertad orientacionales, a pesar de que tengan una dirección de orientación preferente.

Las fases esmécticas se caracterizan por tener orden orientacional de largo alcance solo en una dirección del espacio. De este modo, las moléculas se estructuran por capas en las que no existe orden posicional, como líquidos bidimensionales. Estas capas son reconocibles por difracción de rayos X, ya que implican correlaciones entre las posiciones de las moléculas. Esto las distingue de las fases nemática y de líquido isotrópico. El vector normal a las capas es el vector unitario  $\mathbf{N}$ . La fase esméctica más simple es la fase esméctica A ( $S_A$ ), en las que  $\mathbf{N}$  y  $\mathbf{n}$  son paralelos, de modo que existe simetría rotacional entorno a ambos (véase la Figura 1(c)). Esta simetría se rompe en la fase esméctica C ( $S_C$ ), de forma que  $\mathbf{N}$  y  $\mathbf{n}$  forman un cierto ángulo (véase la Figura 1(d)). Fases esmécticas más complejas se caracterizan por simetría rotacional en la posición de

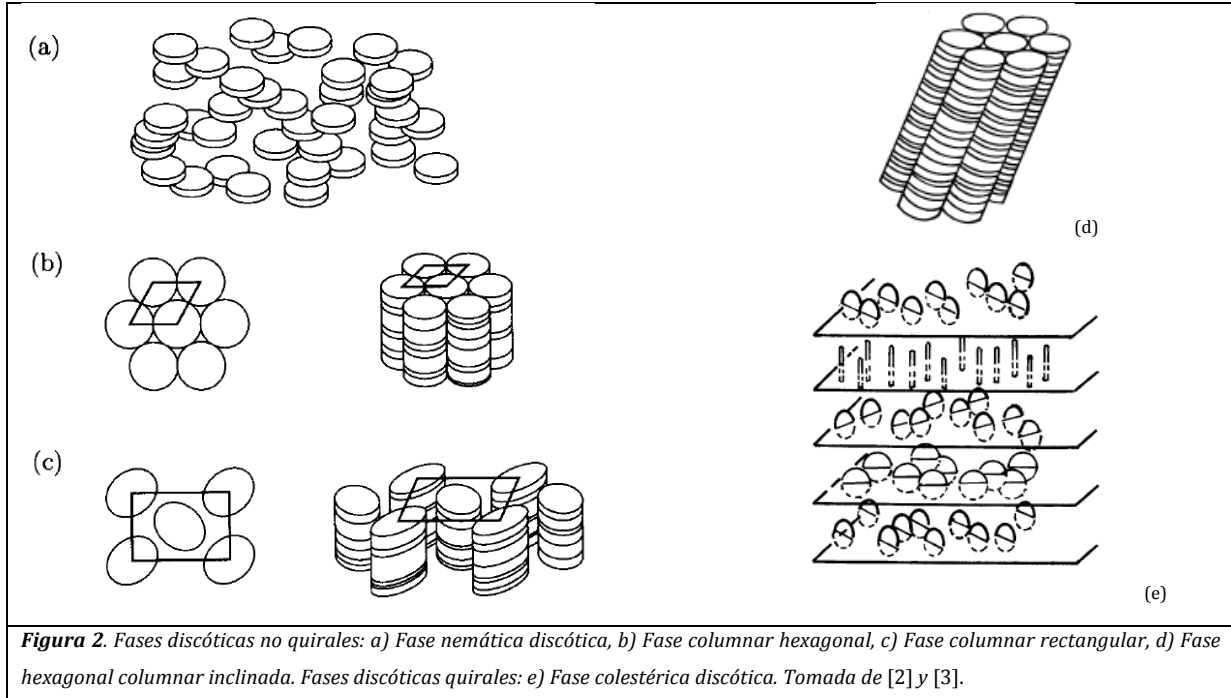
las moléculas dentro de las capas, entorno a sus ejes principales, que se disponen de modo hexagonal ( $S_B$ ) o pseudo-hexagonal, si coexiste con  $S_C$  ( $S_F, S_G, S_I, S_J$ ). Se conocen como fases hexáticas.

Las fases quirales se diferencian de las no quirales en la rotación del vector  $\mathbf{n}$ . De este modo, la fase colestérica ( $N^*$ ) es una fase nemática en la que  $\mathbf{n}$  rota entorno a la dirección de orientación preferente, de modo que las moléculas se disponen de manera helicoidal. En las fases esmécticas quirales ( $S^*$ ), debido a la disposición en capas de la fase esméctica, la rotación del vector  $\mathbf{n}$  puede dar lugar a la aparición de propiedades ferroeléctricas.



Cabe mencionar por último que en las moléculas mesogénicas con forma de disco (Figura 2), se distinguen las fases discóticas nemática o coléstérica, cuando  $\mathbf{n}$  está bien definido y las moléculas no tienen orden posicional. Cuando las moléculas se disponen en columnas, con orientación preferente  $\mathbf{n}$ , se denomina fase discótica columnar. Sus fases esmécticas correspondientes, se dan cuando las columnas se disponen de modo

hexagonal, tetragonal o incluso se inclinan. De igual forma a las fases calamíticas, la quiralidad en las fases discóticas se refleja en la rotación del vector  $\mathbf{n}$  entorno a la dirección de orientación preferente.



### 3. Cristal líquido nemático: descripción teórica

Se expone en este capítulo una descripción teórica de un cristal líquido nemático, que es un cristal líquido capaz de dar lugar, al menos, a una fase isotrópica y a una nemática. Se parte de su fenomenología, para tratar de explicarla y describirla utilizando consideraciones microscópicas y herramientas de la Mecánica Estadística.

#### 3.1 Introducción a la fenomenología de la fase nemática

Se realiza a continuación un estudio fenomenológico de las fase nemática uniaxial [2,4]. La fase nemática uniaxial de moléculas calamíticas consiste en un conjunto de moléculas con forma cilíndrica, cuyos ejes de simetría tienden a alinearse en promedio en una dirección de orientación preferente. Esta dirección privilegiada viene dada por el vector director unitario  $\mathbf{n}$ . En una fase nemática ideal, todas las moléculas están orientadas en la dirección  $\mathbf{n}$ , de manera que en el sistema existe simetría rotacional sólo

entorno a  $\mathbf{n}$ , al contrario que un líquido isotrópico, en el que la simetría rotacional se da para cualquier dirección del espacio.

En la fase nemática uniaxial se da una ruptura espontánea de la simetría rotacional del líquido isotrópico. En la fase isotrópica existe simetría traslacional -desorden posicional-, de forma que los centros de masas de las moléculas se mueven libremente, y simetría rotacional -desorden orientacional-, por lo que la orientación de las moléculas es aleatoria con una distribución uniforme. Esta simetría total le confiere a la fase isotrópica, como su nombre indica, propiedades físicas isotrópicas. Sin embargo, en la fase nemática la simetría rotacional se rompe y las moléculas se orientan preferentemente en la dirección  $\mathbf{n}$ . Por tanto, existe orden de largo alcance orientacional mientras se mantiene la simetría traslacional de los centros de masas de las moléculas. Esto implica una anisotropía en las propiedades físicas de la fase nemática.

Las propiedades físicas de una fase nemática son invariantes frente al cambio de signo del director:  $\mathbf{n} \leftrightarrow -\mathbf{n}$ . Por tanto, existe simetría de inversión de la fase, como consecuencia de la no polaridad de las moléculas, debido a que son simétricas respecto a su eje central. De esta manera, las propiedades físicas deben ser invariantes frente a una operación de inversión, lo que implica que para describirlas se requiere un tensor simétrico de segundo orden de traza nula. De otro modo, las magnitudes escalares no dan información sobre las orientaciones, y las vectoriales no tienen simetría de inversión frente al cambio de signo, porque están constituidas por dirección y sentido.

Las diferencias entre los distintos materiales y estados de la materia a nivel macroscópico se deben a diferencias entre sus magnitudes físicas. En concreto, a las propiedades tensoriales que relacionan sus funciones respuesta frente a perturbaciones externas, tales como la susceptibilidad magnética, el índice de refracción, la permitividad dieléctrica, o los módulos elásticos. Todos son tensores simétricos de segundo orden. Se elige generalmente la susceptibilidad magnética, más fácil de medir experimentalmente, tal que para una fase isotrópica el tensor se representa como:

$$\chi = \chi_0 I \quad (3.1)$$

donde  $I$  es la matriz identidad. Para una fase nemática uniaxial, en un sistema de referencia donde  $\mathbf{n} = \hat{e}_z$ , tendrá la siguiente representación diagonal:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

donde dos autovalores son iguales y distintos al tercero, lo que refleja la simetría cilíndrica de las moléculas. En consecuencia, la anisotropía de las moléculas, se refleja en la anisotropía de las propiedades físicas.

De esta manera, la anisotropía en las propiedades físicas, al estar estrechamente relacionada con las orientaciones de las moléculas, es una medida del orden orientacional en un cristal líquido nemático. De este modo, se define una magnitud física conocida como *parámetro de orden*, que es sencilla de medir experimentalmente y capaz de predecir la fase en la que se encuentra el sistema. De Gennes [5] propuso como parámetro de orden la parte anisotrópica de las propiedades físicas, en este caso, de la susceptibilidad magnética. Se trata de la diferencia entre la susceptibilidad de la fases:

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\chi_0/3 \quad (3.3)$$

donde  $\alpha, \beta = (x, y, z)$  y  $\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kronecker. De este modo, si  $\Delta\chi_{\alpha\beta}$  es una medida de la anisotropía de la fase, es nulo cuando la fase sea isotrópica (más simétrica) y será distinta de cero cuando la fase sea nemática (menos simétrica), cumpliendo así las condiciones primordiales para un parámetro de orden. Como debe ser adimensional:

$$Q = \Delta\chi_{\alpha\beta}/\Delta\chi_{max} \quad (3.4)$$

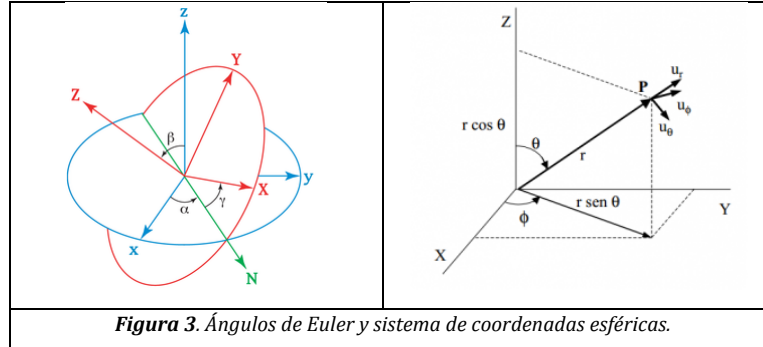
siendo  $\Delta\chi_{max}$  el valor máximo que pueda medirse de la susceptibilidad, y  $Q$  es el parámetro de orden.

## 3.2 Descripción microscópica de la fase nemática

La fenomenología de la fase nemática indica que un parámetro de orden es una magnitud adecuada para describir la fases de un cristal líquido nemático. Se aborda a continuación una descripción teórica, basándonos en consideraciones microscópicas y, por tanto, haciendo uso de herramientas de la Mecánica Estadística.

Una molécula prolata puede modelarse como un rotor rígido cilíndrico, por lo que presenta 6 grados de libertad, en los que 3 son posicionales y los otros 3 son orientacionales. Sus coordenadas en un sistema de referencia común a todas las

moléculas vienen dadas por:  $\mathbf{X}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\Omega}_i)$ , siendo  $\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$  la posición en cartesianas del centro de masas de la molécula (suponemos que es su centro) y  $\boldsymbol{\Omega}_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$  su orientación en los ángulos de Euler, donde se identifican  $\alpha_i, \beta_i \equiv \phi_i, \theta_i$  en coordenadas esféricas (Figura 3).



### 3.2.1 Parámetro de orden

El parámetro de orden,  $Q$ , facilita la comparación de las dos fases que tienen lugar en una transición, de manera que se asigna  $Q = 0$  para la fase menos ordenada (por tanto más simétrica) y  $Q \neq 0$  para la fase más ordenada (por tanto menos simétrica). Se elige real y positivo, y que cumpla estas dos condiciones. Nuestra elección se basa en un parámetro de orden que engloba a los sistemas en 2 y 3 dimensiones:

$$Q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{d(\mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i) - I}{d - 1} \right\rangle \quad (3.5)$$

donde  $\mathbf{u}_i$  es el vector orientación de la molécula  $i$  referido a un sistema de referencia en el que  $\mathbf{n} = \hat{e}_z$ ,  $\otimes$  representa el producto tensorial,  $I$  es la matriz identidad,  $N$  el número de moléculas del sistema, y  $d$  es un parámetro que refleja la dimensión del sistema ( $d = 2, 3$ ). A continuación, se particulariza para 3 y 2 dimensiones.

#### 3.2.1.1 Sistema en 3 dimensiones

Con  $d = 3$ , el parámetro de orden puede representarse en un sistema de referencia arbitrario en coordenadas esféricas (Figura 3) y común a todas las moléculas. El vector orientación de una molécula  $i$  en esféricas es:

$$\mathbf{u}_i = (u_{xi}, u_{yi}, u_{zi}) = (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i) \quad (3.6a)$$



$$\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i = 1 \quad (3.6b)$$

El parámetro de orden (3.5), teniendo en cuenta que se trata del valor medio sobre todas las moléculas, podemos simplificar la expresión sobre el sumatorio en  $i$ :

$$Q = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle 3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1 \rangle & \langle 3 \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \rangle & \langle 3 \sin \theta \cos \theta \cos \phi \rangle \\ \langle 3 \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \rangle & \langle 3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1 \rangle & \langle 3 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \rangle \\ \langle 3 \sin \theta \cos \theta \cos \phi \rangle & \langle 3 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \rangle & \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Por lo que vemos, los elementos de matriz son combinaciones lineales de armónicos esféricos. Si lo representamos en el sistema en el que es diagonal, sus autovalores son:

$$Q = \begin{pmatrix} B - S/2 & 0 & 0 \\ 0 & -B - S/2 & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Idealmente, los parámetros  $B$  y  $S$  representan:

- Si  $S = 0, B = 0$ , es una fase isotrópica: los tres autovalores son cero.
- Si  $S \neq 0, B = 0$ , es una fase nemática uniaxial: dos autovalores iguales pero diferentes del tercero.
- Si  $S \neq 0, B \neq 0$ , es una fase nemática biaxial: tres autovalores diferentes.

Si se comparan (3.7) y (3.8), por una parte,

$$S = \frac{\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (3.9)$$

que es el *parámetro de orden escalar* o *grado de orden orientacional*, [6-11]. Se trata del polinomio de orden 2 de Legendre, y fue definido así por primera vez en 1942 por Zwetkoff [11]. Aquí  $\theta$  es el ángulo entre la orientación de la molécula y  $\mathbf{n}$ . Por otra parte, se obtiene el *parámetro de orden biaxial*,  $B$ . En nuestro caso, su utilidad radica en que si es nulo, se tiene otra prueba que confirma que el sistema está en fase nemática uniaxial. Simplificando mediante relaciones trigonométricas, resulta:

$$B = \langle \frac{3}{4} \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle \quad (3.10)$$

El resto de elementos de matriz de  $Q$ , los que están fuera de la diagonal, en el sistema de referencia en el que  $Q$  es diagonal, deben ser nulos:

$$\langle 3 \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \rangle = 0 \quad (3.11a)$$

$$\langle 3 \sin \theta \cos \theta \cos \phi \rangle = 0 \quad (3.11b)$$

$$\langle 3 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \rangle = 0 \quad (3.11c)$$

Se comprueba de esta manera que:

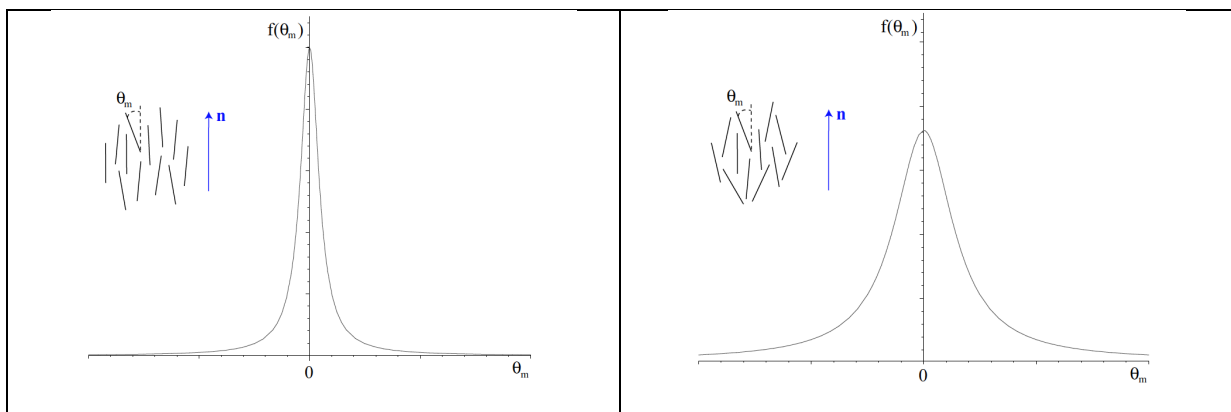
1º. La traza de  $Q$  es nula.

2º. Los parámetros de orden están normalizados a 1. Si todas las moléculas se orientan en la dirección de  $\mathbf{n}$  (en condiciones ideales),  $S = 1$  y  $B = 0$ .

3º. Si las moléculas se orientan de manera aleatoria,  $S$  y  $B$  son nulos, lo que indica una fase isotrópica. La distribución de la fase isotrópica es  $f(\theta, \phi) = 1/4\pi$ , por lo que:

$$S = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_2(\cos \theta) = 0 \quad (3.12)$$

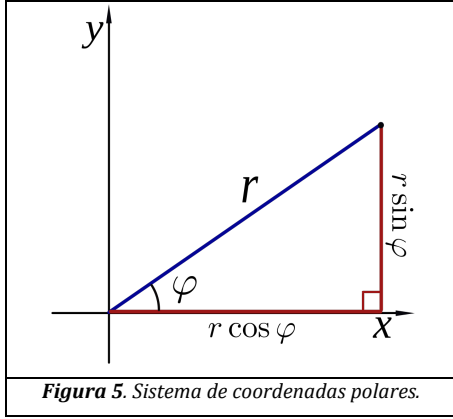
En principio no conocemos la función de distribución de la fase nemática, pero mediante el parámetro de orden somos capaces de deducir que el sistema se encuentra en fase nemática si  $S$  toma valores significativos respecto a  $B$  (debido a fluctuaciones entorno a  $\mathbf{n}$ ,  $B$  puede tomar valores distintos de cero, pero despreciables frente a  $S$ ). Podemos hacer una representación cualitativa de la función de distribución nemática, en la que  $\theta = 0$  corresponda con la dirección  $\mathbf{n}$ .  $S$  es una medida de la desviación cuadrática media, cuanto más pequeño sea, más ancho es el pico, y viceversa (Figura 4). En el límite  $S = 1$  la función de distribución sería una delta de Dirac. En una fase nemática biaxial la distribución sería bimodal [12].



**Figura 4.** Representación cualitativa de funciones de distribución orientacionales, modeladas por gaussianas. Izquierda, de alto  $S$ . Derecha, de menor  $S$ . Tomada de [12].

### 3.2.1.2 Sistema en 2 dimensiones

El vector unitario de orientación para una molécula en un sistema bidimensional en coordenadas polares (Figura 5) es el siguiente:



$$\mathbf{u}_i = (\cos \phi_i, \sin \phi_i) \quad (3.13a)$$

$$\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i = 1 \quad (3.13b)$$

Con  $d = 2$ , el parámetro de orden (3.5), simplificado por relaciones trigonométricas:

$$Q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N 2(\mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i) - I \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} \langle \cos 2\phi_i \rangle & \langle \sin 2\phi_i \rangle \\ \langle \sin 2\phi_i \rangle & -\langle \cos 2\phi_i \rangle \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Se comprueba que es de traza nula. Una vez realizado el valor medio sobre  $N$ , se expresa en un sistema de referencia arbitrario como:

$$Q = \begin{pmatrix} \langle \cos 2\phi \rangle & \langle \sin 2\phi \rangle \\ \langle \sin 2\phi \rangle & -\langle \cos 2\phi \rangle \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

En el sistema de referencia en el que  $Q$  es diagonal:

$$Q = S \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Comparando (3.15) y (3.16), obtenemos el valor de  $S$ :

$$S = \langle \cos 2\phi \rangle \quad (3.17)$$

que es el grado de orden orientacional del sistema bidimensional. Si suponemos una fase isotrópica, la función de distribución es  $f^{(1)}(\phi) = 1/2\pi$ , por lo que si se integra:

$$S = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \cos 2\phi = 0 \quad (3.18)$$

como le corresponde a la fase isotrópica, y será distinto de cero si  $f(\phi)$  tiene otra expresión, que es lo que ocurre en una fase nemática. Este parámetro de orden está normalizado a 1 si la orientación preferente en este caso coincide con el eje  $x$ , tal que  $\mathbf{n} = \hat{e}_x$  y  $\phi = 0$ . Asimismo,  $S$  se relaciona con la desviación cuadrática de la distribución.

### 3.2.2 Función de distribución orientacional de una molécula

La función de distribución marginal para una molécula, de coordenadas  $\mathbf{X}_1$ , es la distribución marginal de la función de distribución del sistema:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{X}_1) = \frac{N!}{(N-1)!Z} \int d\mathbf{X}_2 \dots d\mathbf{X}_N e^{-\beta U(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N)} \quad (3.19)$$

dónde  $U(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N)$  es la energía potencial del sistema,  $\beta = 1/KT$  es el inverso de la temperatura por la constante de Boltzmann, y  $Z$  la función de partición canónica:

$$Z = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_N e^{-\beta U(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N)} \quad (3.20)$$

El sistema nemático considerado está en fase líquida, por lo que tiene simetría traslacional (isotropía). La distribución de una molécula no dependerá de su posición:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{X}_i) = \rho_0 f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}_i) \quad (3.21)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad media del fluido y  $f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}_i)$  es la función de distribución orientacional para una molécula, que está normalizada:

$$\int d\boldsymbol{\Omega}_i f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}_i) = 1 \quad (3.22)$$

A continuación vamos a analizar el comportamiento de la función de distribución orientacional para los casos tridimensional y bidimensional.

### 3.2.2.1 Parámetro de orden microscópico en 3 dimensiones

Para relacionar la función de distribución con el parámetro de orden (3.5) en el caso tridimensional, puede desarrollarse en función de las matrices de Wigner,  $D_{mn}^l(\boldsymbol{\Omega})$  [2,13]. Éstas son representación irreducible del grupo de rotaciones ortogonales  $SO(3)$  y  $SU(2)$ , por lo que constituyen una base del espacio (son un conjunto completo con relaciones de cierre y ortonormalidad). Además, con  $n = 0$  se reducen a los armónicos esféricos, porque no dependerían del tercer ángulo de Euler. De este modo:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) = \rho_0 f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}_1) = \rho_0 \sum_{l_1 m_1 n_1} Q_{l_1 m_1 n_1}(\mathbf{r}_1) D_{m_1 n_1}^{l_1}(\boldsymbol{\Omega}_1) \quad (3.23)$$

donde los coeficientes  $Q_{l_1 m_1 n_1}(\mathbf{r}_1)$ , son las funciones generadoras de momentos [14]:

$$Q_{l_1 m_1 n_1}(\mathbf{r}_1) = \frac{(2l_1 + 1)}{4\pi N} \int d\mathbf{r}_1 d\boldsymbol{\Omega}_1 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) D_{m_1 n_1}^{l_1*}(\boldsymbol{\Omega}_1) = (2l_1 + 1) \langle D_{mn}^{l*} \rangle \quad (3.24)$$

Éstas representan todos los parámetros de orden del sistema, tanto posicionales, orientacionales, como mixtos. En el caso de un fluido, los parámetros de orden posicionales son triviales, ya que presenta simetría traslacional, lo que se refleja además en la distribución (3.23). Por tanto, los parámetros de orden no dependen de la posición. Además, como la simetría que se rompe en la transición de fase isotrópica-nemática es

la orientacional, conviene utilizar un parámetro de orden orientacional para describirla. Esta aproximación al parámetro de orden guarda una profunda relación la energía potencial del sistema, porque es el factor fundamental de la distribución expresada por la Ec. (3.19).

Como las moléculas calamíticas se modelan como rotores rígidos, podemos hacer una serie de consideraciones de simetría, que simplifican enormemente las expresiones que se obtienen para el parámetro de orden y las funciones de correlación [2]. En un sistema en 3 dimensiones, si se escoge la dirección de orientación preferente como el eje  $z$ ,  $\mathbf{n} = \hat{e}_z$ , tenemos que: **A1**) La función de distribución debe ser invariante bajo cualquier rotación entorno a  $\mathbf{n}$  en la fase nemática, por lo que  $m = 0$ . **A2**) Las moléculas calamíticas tienen simetría de inversión, por lo que sólo las matrices de Wigner de  $l$  par son distintas de cero [15,16]. **A3**) Las moléculas uniaxiales presentan simetría cilíndrica, por lo que una rotación entorno a su eje de simetría (cuando su orientación respecto a  $\mathbf{n}$  está fijada) deja la molécula invariante. De este modo, el tercer ángulo de Euler,  $\gamma$ , no influye en la orientación, lo que implica que  $n = 0$ , y se cumple **A1**,  $f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}) = f^{(1)}(\theta)$ . Además, por la simetría de inversión,  $f^{(1)}(\theta) = f^{(1)}(-\theta)$ . **A4**) Las moléculas biaxiales tienen dos ejes de simetría, por lo que no cumplen **A3**. Entonces  $n \neq 0$ . Si se cumple **A1**,  $f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}) = f^{(1)}(\theta, \phi)$ . Si se cumple **A2**,  $n$  es par.

Utilizando las consideraciones **A1**, **A2** y **A3**, el único elemento no nulo de las matrices de Wigner es  $D_{00}^l$ , por lo que el parámetro de orden queda definido como el valor medio del polinomio de Legendre de orden  $l$  en una molécula:

$$\langle D_{00}^{l*} \rangle \equiv \langle P_l \rangle = \int d\boldsymbol{\Omega}_1 f^{(1)}(\boldsymbol{\Omega}_1) P_l(\cos \theta_1) \quad (3.25)$$

De este modo, los momentos no nulos de la distribución son los de  $l$  par:

- Momento 0:  $\langle D_{00}^0(\boldsymbol{\Omega}_1) \rangle_1 = 1$
- Momento 2:  $\langle D_{00}^2(\boldsymbol{\Omega}_1) \rangle_1 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = S$

De forma que el segundo momento de la distribución coincide con el parámetro de orden escalar (3.9) [16]. También conviene definir otro segundo momento de la distribución usando la consideración **A4** en lugar de **A3**. En este caso, la fase nemática consta de dos vectores directore. Entonces, los elementos  $D_{02}^2$  y  $D_{0-2}^2$  dejan de ser nulos, por lo que:

- Momento 2:  $\langle \frac{D_{02}^2(\Omega_1) + D_{0-2}^2(\Omega_1)}{2} \rangle_1 = \langle \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle$

es proporcional al parámetro de orden biaxial  $B$  de (3.10).

Se comprueba que a partir del parámetro de orden (3.5) puede conocerse información de la función de distribución del sistema. La relación obtenida en este apartado, se debe a que los elementos de matriz de (3.5) en 3 dimensiones, son combinaciones lineales de las matrices de Wigner con  $n = 0$ , es decir, de los armónicos esféricos. Por tanto, los coeficientes (3.24) son otra forma de representar los elementos de matriz de (3.5), con base en el segundo momento de la función de distribución.

### 3.2.2.2 Parámetro de orden microscópico en 2 dimensiones

Para relacionar la función de distribución con el parámetro de orden (3.5) en el caso bidimensional, puede desarrollarse ésta en serie de Fourier. La función de distribución solo va a depender de la orientación de la molécula en el plano, por lo que  $f^{(1)}(\mathbf{\Omega}) = f^{(1)}(\phi)$ , sin importar que ésta sea uniaxial o biaxial (ya que todos sus ejes de simetría van a estar en el plano que se encuentra el sistema). Por tanto no es necesario hacer más consideraciones de simetría de las moléculas. Con  $\mathbf{n} = \hat{e}_x$ :

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{\Omega}_1) = \rho_0 f^{(1)}(\phi_1) = \rho_0 \sum_{m=-\infty}^{\infty} Q_m e^{im\phi_1} \quad (3.26)$$

donde:

$$Q_m(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2\pi N} \int d\mathbf{r}_1 d\phi_1 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \phi_1) e^{-im\phi_1} = \langle e^{-im\phi_1} \rangle \quad (3.27)$$

Las funciones  $e^{im\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ , que conforman una base completa del espacio funcional, están relacionadas con las matrices de rotación, que son representación irreducible del grupo SO(2):

$$R(m\phi) = \begin{pmatrix} \cos m\phi & \sin m\phi \\ -\sin m\phi & \cos m\phi \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Los elementos (3.28) están relacionados con los del parámetro de orden (3.15). Por la simetría de inversión de las moléculas  $Q_m = 0$  si  $m$  es impar. Por otro lado,  $S = \langle \cos 2\phi \rangle = (Q_2 + Q_{-2})/2$ . Por tanto, el grado de orden orientacional en 2 dimensiones (3.5), también se relaciona con el segundo momento de la función de distribución.

### 3.2.3 Funciones de correlación

Las funciones de correlación de pares pueden obtenerse a partir de la función de distribución marginal para un par de moléculas:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = \frac{N!}{(N-2)!Z} \int d\mathbf{X}_3 \dots d\mathbf{X}_N e^{-\beta U(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N)} \quad (3.29)$$

Puede factorizarse, por definición, en la contribución de las dos moléculas y la correlación entre ambas [8]:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{X}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{X}_2)g(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) \quad (3.30)$$

donde  $\rho^{(1)}(\mathbf{X}_i)$  es la distribución marginal para una molécula, y  $g(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$  la función de correlación del par de moléculas. La simetría traslacional implica:

$$g(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = g(\mathbf{r}_{12}, \boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) = g_0(r_{12})f^{(2)}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2, \boldsymbol{\Omega}_r) \quad (3.31)$$

Donde  $\boldsymbol{\Omega}_r$  es la dirección del vector  $\mathbf{r}_{12}$ ,  $f^{(2)}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2, \boldsymbol{\Omega}_r)$  la función de correlación orientacional, y  $g_0(r_{12})$  es la función de distribución radial (RDF). Están normalizadas:

$$\int dr_{12} r_{12}^2 g_0(r_{12}) = 1 \quad (3.32)$$

$$\int d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2 d\boldsymbol{\Omega}_r f^{(2)}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2, \boldsymbol{\Omega}_r) = 1 \quad (3.33)$$

Tal y como se hizo para la función de distribución orientacional, analizaremos la función de correlación orientacional para el caso tridimensional y bidimensional.

#### 3.2.3.1 Sistema en 3 dimensiones

La función de correlación se desarrolla en las matrices de Wigner [8,13]:

$$g(\mathbf{r}_{12}, \boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) = \sum_l \sum_{m_1 m_2} \sum_{n_1 n_2} g_{m_1 n_1 m_2 n_2}^{l_1 l_2 l}(\mathbf{r}_{12}) D_{m_1 n_1}^{l_1}(\boldsymbol{\Omega}_1) D_{m_2 n_2}^{l_2}(\boldsymbol{\Omega}_2) D_{m_0}^{l*}(\boldsymbol{\Omega}_r) \quad (3.34)$$

Para simplificar la expresión, consideramos el sistema en el que  $\mathbf{n} = \hat{e}_z$ , tenemos en cuenta las consideraciones **A2** y **A3**, por lo que  $n_i = 0$  y  $l$  es par. Los coeficientes de la expansión pueden expresarse en función de los coeficientes de Clebsch–Gordan,  $C(l_1 m_1 l_2 m_2 | l m)$ , y sólo dependen de  $l$ . Por tanto:

$$g_{l_1 l_2 l}(\mathbf{r}_{12}) = \sum_{m_1 m_2} C(l_1 m_1 l_2 m_2 | l m) g_{m_1 0 m_2 0 m}^{l_1 l_2 l}(\mathbf{r}_{12}) \quad (3.35)$$

A continuación pasamos al sistema *intermolecular* [8], en el que el eje  $z$  coincide con la dirección  $\mathbf{r}_{12}$ , por lo que  $\theta = 0$  (Figura 6).

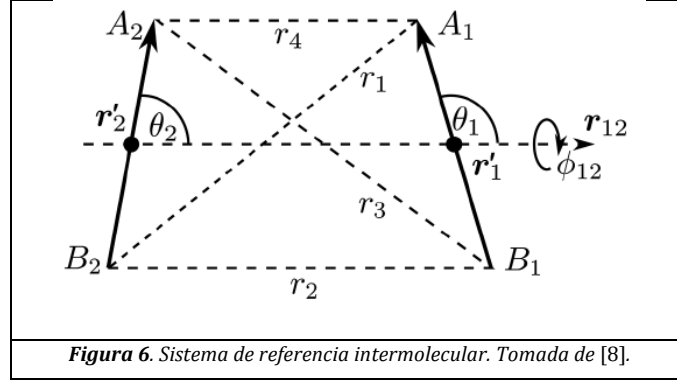


Figura 6. Sistema de referencia intermolecular. Tomada de [8].

En este sistema de referencia,  $\mathbf{\Omega}_r = (1,0,0)$  y  $D_{m_0}^{l*} = \delta_{m_0}$ , que vale 1 si  $m = 0$ . Para una misma distancia intermolecular  $r_{12}$ , el sistema es isotrópico por la simetría de translación del líquido. Entonces,  $m_1 = -m_2 = \underline{m}_1$ . La expresión (3.34), utilizando (3.35), resulta en este sistema de referencia:

$$g(r_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = \sum_{l_1 l_2} g_{l_1 l_2 l}(r_{12}) \sum_{m_1} C(l_1 m_1 l_2 \underline{m}_1 | l 0) D_{m_1 0}^{l_1}(\mathbf{\Omega}_1) D_{\underline{m}_1 0}^{l_2}(\mathbf{\Omega}_2) \quad (3.36)$$

donde los coeficientes  $g_{l_1 l_2 l}(r_{12})$  son los momentos de la distribución. En una base acoplada  $(l, m)$  pueden desarrollarse, para simplificar, como:

$$g(r_{12}, l_1 m_1 l_2) = \sum_l C(l_1 m_1 l_2 \underline{m}_1 | l 0) g_{l_1 l_2 l}(r_{12}) \quad (3.37)$$

y entonces:

$$g(r_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = \sum_{l_1 l_2 m_1} g(r_{12}, l_1 m_1 l_2) D_{m_1 0}^{l_1}(\mathbf{\Omega}_1) D_{\underline{m}_1 0}^{l_2}(\mathbf{\Omega}_2) \quad (3.38)$$

donde los momentos de la distribución [14], utilizando (3.31):

$$g(r_{12}, l_1 m_1 l_2) = g_0(r_{12}) \frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2 f^{(2)}(\mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) D_{m_1 0}^{l_1*}(\mathbf{\Omega}_1) D_{\underline{m}_1 0}^{l_2*}(\mathbf{\Omega}_2) \quad (3.39)$$

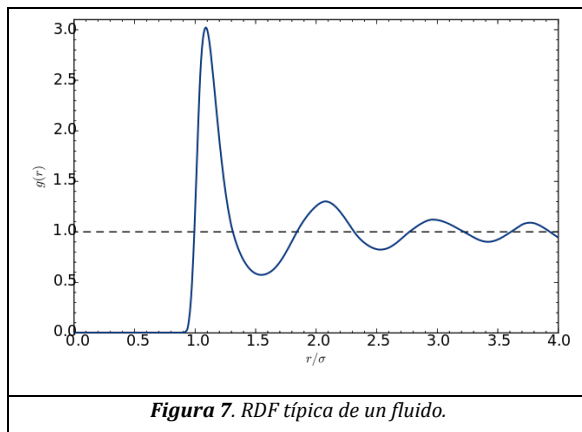
y en la base desacoplada, de nuevo:

$$g_{l_1 l_2 l}(r_{12}) = g_0(r_{12}) (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \sum_{m_1} C(l_1 m_1 l_2 \underline{m}_1 | l 0) \langle D_{m_1 0}^{l_1*}(\mathbf{\Omega}_1) D_{\underline{m}_1 0}^{l_2*}(\mathbf{\Omega}_2) \rangle \quad (3.40)$$



Las funciones de correlación pueden obtenerse a partir de los momentos  $g_{l_1 l_2 l}(r_{12})$ . La función de distribución radial es el momento cero,  $g_{000}(r_{12})$ , la cuál aparece siempre, y la función de correlación orientacional es el segundo momento,  $g_{220}(r_{12})$ .

La función de distribución radial (RDF) se trata del momento cero de la distribución. Si consideramos las moléculas como esferas, tendremos un fluido convencional [17]. En este caso,  $l_1 = l_2 = 0$ , con lo cuál:  $D_{m_i 0}^{l_i}(\Omega_i) = 1$ . Esto implica que  $g_{000}(r_{12}) = g_0(r_{12})$  es la función de distribución radial, que tiene en cuenta la isotropía y la simetría traslacional del fluido. Como las densidades de las fases isotrópica y nemática son similares en la transición y ambas fases son fluidas deben presentar una  $g_0(r_{12})$  similar, tanto en 2 como en 3 dimensiones. En la Figura 7 se tiene una RDF típica de un fluido, en la que se comprueba que tiende a 1 para grandes distancias entre moléculas, lo que indica que no están correlacionadas (en un gas ideal,  $g_0(r_{12}) = 1$ ).



$$\lim_{r_{12} \gg 1} g_0(r_{12}) = 1 \quad (3.41)$$

La función de correlación orientacional es el segundo momento de la distribución, por lo que  $l_1 = l_2 = 2$ . El valor medio en (3.39) puede llevarse a cabo desde cualquier sistema de referencia, ya que se integra sobre todas las posibles orientaciones. En este caso, podemos hacer la integral en un sistema de referencia cuyo eje z descansa sobre el eje de simetría de la molécula 1. Entonces, por el teorema de adición:

$$\sum_{m_1=-2}^2 \langle D_{m_1 0}^{2*}(\Omega_1) D_{\underline{m}_1 0}^{2*}(\Omega_2) \rangle = \langle P_2(\cos \theta_{12}) \rangle \quad (3.42)$$

con lo cuál, puede definirse la función de correlación radial y orientacional [9]:

$$g_{220}(r_{12}) = g_0(r_{12}) \langle P_2(\cos \theta_{12}) \rangle = \langle P_2(\cos \theta_{12}) \rangle (r_{12}) \quad (3.43)$$

donde  $\theta_{12}$  es el ángulo entre las dos moléculas que se consideran.

Como  $g_{220}(r_{12})$  depende de  $g_0(r_{12})$ , y en el límite (3.41) las moléculas tampoco estarán correlacionadas en  $g_{220}(r_{12})$  para  $r_{12}$  grande:

$$\langle D_{00}^2(\mathbf{\Omega}_1) D_{00}^2(\mathbf{\Omega}_2) \rangle = \langle D_{00}^2(\mathbf{\Omega}_1) \rangle \langle D_{00}^2(\mathbf{\Omega}_2) \rangle = \langle P_2(\cos \theta_1) \rangle \langle P_2(\cos \theta_2) \rangle = S^2 \quad (3.44)$$

$$\lim_{r_{12} \gg 1} g_{220}(r_{12}) = S^2 \quad (3.45)$$

De este modo, en la fase isotrópica, debe tender a cero [17] ya que las orientaciones no guardan ninguna correlación.

### 3.2.3.2 Sistema en 2 dimensiones

En el caso bidimensional se puede hacer un desarrollo análogo de la función de correlación en términos de las funciones trigonométricas:

$$g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m}} g_{m_1 m_2 m}(r_{12}) e^{im_1 \phi_1} e^{im_2 \phi_2} e^{-im\phi} \quad (3.46)$$

donde

$$g_{m_1 m_2 m}(r_{12}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\phi_1 d\phi_2 d\phi g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) e^{-im_1 \phi_1} e^{-im_2 \phi_2} e^{im\phi} \quad (3.47)$$

$$\equiv g_{000}(r_{12}) \langle e^{-im_1 \phi_1} e^{-im_2 \phi_2} e^{im\phi} \rangle (r_{12})$$

Análogamente al sistema en 3D,  $g_{000}(r_{12})$  es la RDF y  $(g_{220} + g_{\underline{2}20})/2 = g_{000} \langle \cos 2\phi_{12} \rangle$ , que en el límite (3.41) también le ocurre lo mismo que al caso tridimensional Ec. (3.45), debido a que:

$$\langle \cos 2\phi_{12} \rangle \approx \langle \cos 2\phi_1 \rangle \langle \cos 2\phi_2 \rangle = S^2 \quad (3.48)$$

## 4. Teoría de Landau–de Gennes de la transición de fase isotrópica–nemática

En este capítulo se analiza con mayor detalle la transición de fase de líquido isotrópico a cristal líquido nemático en moléculas calamíticas no quirales. El objetivo principal es realizar un estudio riguroso de las transiciones de fase con base en la teoría de Landau–de Gennes (teoría LDG). Esta aproximación a la teoría de la transición es muy utilizada en la literatura, para el estudio de los resultados en simulación [18,19,21], debido a su sencillez respecto a las demás. La teoría LDG explica la transición desde la

ruptura de la simetría rotacional del líquido isotrópico, de forma que las moléculas se orientan en una dirección preferente, conformando la fase nemática.

Como se detalla en la Ref. [2], comenzamos el desarrollo teórico de la transición desde el punto de vista termodinámico. Se dice que las transiciones de fase son de orden  $n$ -ésimo si la derivada  $n$ -ésima de la energía libre de Gibbs,  $G(T, p)$ , (o de manera alternativa, el potencial químico,  $\mu(T, p)$ ) respecto a la temperatura y la presión es discontinua en el punto de transición. De este modo, una transición entre dos fases,  $a$  y  $b$ , en equilibrio, puede clasificarse en:

- Transición de primer orden. Continuidad en  $G(T, p)$  y discontinuidad en su primera derivada, lo que implica que se observen cambios en el volumen  $\Delta V$  del sistema y en su entalpía  $\Delta H$  o en la entropía  $\Delta S$ .  $L$  se conoce como calor latente de transición, y es la energía que debe aportarse al sistema para que ocurra la transformación. Se conocen como transiciones de fase discontinuas.

$$G_a - G_b = 0 \quad (4.1a)$$

$$-\left[\frac{\partial G_a}{\partial T}\right]_p + \left[\frac{\partial G_b}{\partial T}\right]_p = S_b - S_a = \Delta S = \frac{L}{T} \quad (4.1b)$$

$$-\left[\frac{\partial G_a}{\partial p}\right]_T + \left[\frac{\partial G_b}{\partial p}\right]_T = V_b - V_a = \Delta V \quad (4.1c)$$

- Transición de segundo orden: En ellas no se observan cambios en  $\Delta S$  ni en  $\Delta V$ , pero sí que se observan cambios en la capacidad calorífica  $C_p$ , el coeficiente de compresión  $K$  y el coeficiente de dilatación  $\alpha$ . Se las conoce como transiciones de fase continuas o críticas.

$$G_a - G_b = 0 \quad (4.2a)$$

$$-\left[\frac{\partial G_a}{\partial T}\right]_p + \left[\frac{\partial G_b}{\partial T}\right]_p = 0 \quad (4.2b)$$

$$-\left[\frac{\partial G_a}{\partial p}\right]_T + \left[\frac{\partial G_b}{\partial p}\right]_T = 0 \quad (4.2c)$$

$$-\left[\frac{\partial^2 G_a}{\partial T^2}\right]_p + \left[\frac{\partial^2 G_b}{\partial T^2}\right]_p = \frac{1}{T}(C_{pb} - C_{pa}) = \frac{\Delta C}{T} \quad (4.2d)$$

$$-\left[\frac{\partial^2 G_a}{\partial p^2}\right]_T + \left[\frac{\partial^2 G_b}{\partial p^2}\right]_T = V(K_b - K_a) = V\Delta K \quad (4.2e)$$

$$-\left[\frac{\partial^2 G_a}{\partial T \partial p}\right] + \left[\frac{\partial^2 G_b}{\partial T \partial p}\right] = V(\alpha_b - \alpha_a) = V\Delta\alpha \quad (4.2f)$$

Desde el punto de vista termodinámico, en los cristales líquidos las transiciones de fase son débilmente en primer orden, debido a que los cambios en el volumen, en la entalpía y en la entropía,  $\Delta V$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , son pequeños. Esto hace que se puedan considerar como transiciones de segundo orden en ciertas situaciones.

Para abordar la teoría LDG, se comienza exponiendo las ideas principales de la teoría original de Landau para la transición de fase. Luego la particularizamos para un sistema de cristal líquido, primero en 3 dimensiones, y luego en 2 dimensiones. Por último, se hace una revisión de otras teorías relevantes que describen la transición.

## 4.1 Teoría de Landau

La teoría de Landau es ampliamente conocida y puede encontrarse una extensa explicación proporcionada por el propio autor que da nombre a la teoría [20]. Aquí expondremos sus resultados principales. La idea esencial de la teoría es que una transición de fase involucra un cambio en las simetrías del sistema. Normalmente, la fase más simétrica es la de mayor temperatura, y la de menor temperatura la menos simétrica. La diferencia entre una fase y otra puede describirse mediante un cambio en el parámetro de orden, en función de la temperatura. En principio, su teoría original se restringe a transiciones de fase de segundo orden. Matemáticamente, Landau propuso que los potenciales termodinámicos pueden desarrollarse en serie de potencias del parámetro de orden,  $q$ :

$$G(p, T, q) = G_0(p, T, 0) + h_1 q + \frac{1}{2} a q^2 + \frac{1}{3} b q^3 + \frac{1}{4} c q^4 + \dots \quad (4.3)$$

donde  $h_1, a, b, c, \dots$  son los coeficientes del desarrollo, y  $G_0(p, T, q = 0)$  es la energía libre de la fase más simétrica. De las condiciones de estabilidad termodinámica:

$$\left.\frac{dG}{dq}\right|_{T=T_0} = 0 \rightarrow \left.\frac{dG}{dq}\right|_{q=0} = h_1 = 0 \quad (4.4a)$$

$$\left.\frac{d^2 G}{dq^2}\right|_{T=T_0} > 0 \rightarrow \left.\frac{d^2 G}{dq^2}\right|_{q=0} = A = 0 \quad (4.4b)$$

por lo que se define:

$$a = a(T) = a_0(T - T_0) \quad (4.5)$$

$$a_0 = \left. \frac{dA}{dT} \right|_{T=T_0} > 0 \quad (4.6)$$

Los coeficientes  $b$  y  $c$  son débilmente dependientes de la temperatura, por lo que se asumen independientes de ésta.  $T_0$  es la temperatura de transición.

El comportamiento de  $q$  en función de la temperatura puede deducirse de la condición de equilibrio, por lo que la energía libre debe ser mínima:

$$\frac{dG}{dq} = 0 \rightarrow a_0(T - T_0)q + bq^2 + cq^3 + \dots = 0 \quad (4.7)$$

De esta expresión se deducen dos soluciones:

$$\text{i)} \quad q = 0$$

$$\text{ii)} \quad q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a_0c(T - T_0)}}{2c}$$

donde i) se trata de la fase de mayor temperatura, y ii) la de menor temperatura. Para transiciones de 2º orden, el parámetro de orden debe ser continuo en la transición, por lo que  $b = 0$ . Por tanto, la expresión del parámetro de orden para  $T < T_0$  se reduce a:

$$q = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_0 - T)}{c}} \quad (4.8)$$

donde  $c > 0$  por razones de estabilidad (si fuera negativo, el parámetro de orden sería imaginario, lo que no tiene sentido físico). En el desarrollo de la energía libre solo quedan términos de potencias pares de  $q$ , lo que refleja la invariancia de la energía libre frente a la inversión del signo del parámetro de orden.

En nuestro trabajo nos centramos en la transición de fase isotrópica a nemática, que es débilmente de primer orden. Para poder aplicar la teoría de Landau, ésta debe generalizarse. Para ello, basta eliminar la condición de que  $b = 0$ , de manera que el término cúbico en  $q$  no sea nulo.

## 4.2 Teoría de Landau–de Gennes

La teoría de Landau–de Gennes es una generalización de la teoría de Landau para un sistema de moléculas calamíticas uniaxiales, que describe fenomenológicamente la transición de fase isotrópica–nemática [1,2,4]. Como se ha expuesto en el capítulo 3, el parámetro de orden es un tensor de 2º orden y traza nula. Para poder hacer su desarrollo polinómico, de Gennes [1] utiliza el mismo razonamiento que Landau: el funcional de energía libre debe ser invariante bajo inversión de signo y bajo cualquier rotación del sistema de referencia. La propiedad de un tensor de segundo orden que permanece invariante bajo rotaciones es su traza. El desarrollo en serie de la energía libre (4.3), por tanto, se hace en potencias de la traza de  $Q$ . Para poder contener términos cúbicos, debe ser llegar a sexto orden, para que su solución sea estable [2].

$$G(p, T, Q) = G_0(p, T, 0) + a \text{Tr}(Q^2) + b \text{Tr}(Q^3) + c [\text{Tr}(Q^2)]^2 + d \text{Tr}(Q^2)\text{Tr}(Q^3) \quad (4.9) \\ + E[\text{Tr}(Q^2)]^3 + E'[\text{Tr}(Q^3)]^2 + \dots$$

donde  $G(p, T, q)$  es la energía libre de la fase nemática,  $G_0(p, T, 0)$  la de la fase isotrópica, y  $E'$  es un coeficiente que da cuenta de si existe o no fase biaxial. Para que la solución sea estable debe cumplirse que  $E > 0$ . El parámetro  $h_1$  de (4.3) es nulo por (4.4a). Estudiamos la transición a fase nemática uniaxial, de modo que hacemos nulo el parámetro de orden biaxial ( $B = 0$ ), lo que implica que  $E' = 0$ . Suponemos también el caso más sencillo, en el que los términos de orden 5 y 6 son nulos, es decir,  $d = E = 0$ .

### 4.2.1 Teoría LDG en un sistema de 3 dimensiones

Para particularizar el desarrollo (4.9) a un sistema en 3 dimensiones, es preciso calcular primero las expresiones de la traza del parámetro de orden (3.5) con  $d = 3$ . Para una fase nemática uniaxial ( $B = 0$ ) se resumen las expresiones de la traza de las potencias de  $Q$ ,  $\text{Tr}(Q^n)$ , en la Tabla 1.

Tabla 1. Sucesión para la traza del parámetro de orden uniaxial en 3 dimensiones.

Expresiones de la traza en fase uniaxial	Forma general de la sucesión	
$\text{Tr}(Q) = 0$	$\text{Tr}(Q^n) = \left[ 1 + \frac{(-1)^n}{2^{n-1}} \right] S^n$	(4.10)
$\text{Tr}(Q^2) = 3 S^2/2$		
$\text{Tr}(Q^3) = 3 S^3/4$		

De este modo, sustituyendo (4.10) en el desarrollo (4.9) [18,19,21] :

$$G(p, T, S) = G_0(p, T, 0) + \frac{3}{2}a S^2 + \frac{3}{4}b S^3 + \frac{9}{4}c S^4 \quad (4.11)$$

En consecuencia:

- i) No existe término lineal en  $\text{Tr}(Q)$ , al ser la traza del parámetro de orden nula. Esto permite la existencia de la fase isotrópica con  $S = 0$ .
- ii) La transición de fase es de primer orden, de modo que aparece un término cúbico en el desarrollo. El coeficiente  $b$  debe ser negativo para moléculas calamíticas [2], sin embargo, si se cambia el signo del término cúbico puede redefinirse la expresión para  $b > 0$ :

$$G(p, T, S) = G_0(p, T, 0) + \frac{3}{2}aS^2 - \frac{3}{4}bS^3 + \frac{9}{4}cS^4 \quad (4.12)$$

Análogamente a (4.5), por las condiciones de estabilidad de la transición de fase continua (4.2), y por (4.4b), se define:

$$a = a(T) = a_0(T - T_{NI}^*) \quad (4.13)$$

donde  $T_{NI}^*$  es una temperatura cercana por debajo de la transición,  $T_{NI}$ , conocida como *límite de metaestabilidad* de la fase isotrópica [3], por debajo de la cuál no puede existir fase isotrópica.

En equilibrio, la energía libre (4.12) debe ser mínima:

$$\frac{dG}{dS} = 3a(T)S - \frac{9}{4}bS^2 + 9cS^3 = 0 \quad (4.14)$$

Reordenando la expresión:

$$S \left( 3a(T) - \frac{9}{4}bS + 9cS^2 \right) = 0 \quad (4.15)$$

se deducen dos (tres, en realidad, por el signo  $\pm$  de la segunda, que es una ecuación de segundo grado) posibles soluciones para el parámetro de orden escalar,  $S$ . La primera:

1)  $S = 0$ , que corresponde con la fase isotrópica.

2) Resolviendo la ecuación de segundo grado en el interior del paréntesis,

$$S_{\pm} = \frac{9b/4 \pm \sqrt{81b^2/16 - 12 \cdot 9a(T)c}}{2 \cdot 9c} = \frac{b}{8c} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{192ac}{9b^2}} \right\}$$

$$S_{\pm} = \frac{b}{8c} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{64 a_0 c (T - T_{NI}^*)}{3 b^2}} \right\} \quad (4.16)$$

La solución positiva  $S_+$  corresponde a la fase nemática.

Ahora bien, sabemos que cuando la temperatura es la de transición,  $T = T_{NI}$ ,  $a(T_{NI}) = a_0(T_{NI} - T_{NI}^*)$ , y que el parámetro de orden toma el valor  $S = S_{NI}$ . Por las condiciones de la transición de 2º orden (4.2):

$$\Delta G|_{S=S_{NI}} = 0 \rightarrow \frac{3}{2} a_0 (T_{NI} - T_{NI}^*) S_{NI}^2 - \frac{3}{4} b S_{NI}^3 + \frac{9}{4} c S_{NI}^4 = 0 \quad (4.17)$$

$$\left. \frac{dG}{dS} \right|_{S=S_{NI}} = 0 \rightarrow 3 a_0 (T_{NI} - T_{NI}^*) S_{NI} - \frac{9}{4} b S_{NI}^2 + 9 c S_{NI}^3 = 0 \quad (4.18)$$

si multiplicamos la segunda condición por  $S_{NI}/2$  y la restamos a la primera, nos queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{8}\right) b S_{NI}^3 + \left(-\frac{9}{4}\right) c S_{NI}^4 &= 0 \\ b S_{NI}^3 &= 6 c S_{NI}^4 \end{aligned} \quad (4.19)$$

De esta ecuación, se deducen dos soluciones para el parámetro de orden en la transición de fase:

$$1. \quad S_{NI} = 0 \quad (4.20)$$

$$2. \quad S_{NI} = b/6c \quad (4.21)$$

de modo que la solución (4.20) corresponde a la fase isotrópica y la (4.21) a  $S_+$ . Se deduce entonces una discontinuidad en el parámetro de orden, que es propio de una transición de fase de primer orden, lo que es consistente con un cristal líquido nemático. Dicha discontinuidad hace que la solución  $S_+$  sea termodinámicamente estable frente a  $S_-$  (que es inestable por corresponder a un máximo de la energía libre), con lo que la solución (4.21) es el valor del grado de orden orientacional cuando ocurre la transición.

Se puede hallar también la temperatura de transición [2] utilizando la expresión (4.17), sustituyendo (4.19) y luego el valor de  $S_{NI}$ , (4.21):

$$\begin{aligned} 3 a_0 (T_{NI} - T_{NI}^*) S_{NI} - \frac{9}{4} b S_{NI}^2 + \frac{9}{24} b S_{NI}^2 &= 0 \\ T_{NI} &= T_{NI}^* + \frac{b^2}{24 a_0 c} \end{aligned} \quad (4.22)$$

que es una expresión para la temperatura de transición  $T_{NI}$ , ajustada a partir de la temperatura  $T_{NI}^*$  que anula al coeficiente  $a(T)$  del desarrollo de Landau-de Gennes.



Análogamente al límite de metaestabilidad de la fase isotrópica, puede hallarse una temperatura ligeramente superior a la de transición,  $T_{NI}^+$ , a partir de la cuál  $S_{\pm}$  se torna de dominio complejo y las soluciones no son válidas. Es el límite de metaestabilidad de la fase nemática, por encima del cuál no puede existir fase nemática.

$$S_{\pm} \in \mathbb{C} \rightarrow 1 - \frac{192a_0(T_{NI}^+ - T_{NI}^*)c}{9b^2} = 0$$

$$T_{NI}^+ = T_{NI}^* + \frac{3b^2}{64c} \quad (4.23)$$

De este modo, tenemos una transición discontinua (primer orden), entre dos fases, que puede describirse en 4 'regiones' de temperatura. Si comenzamos por la fase de mayor temperatura, se analiza a qué valor de  $S$  corresponde el mínimo en la energía libre (Figura 8):

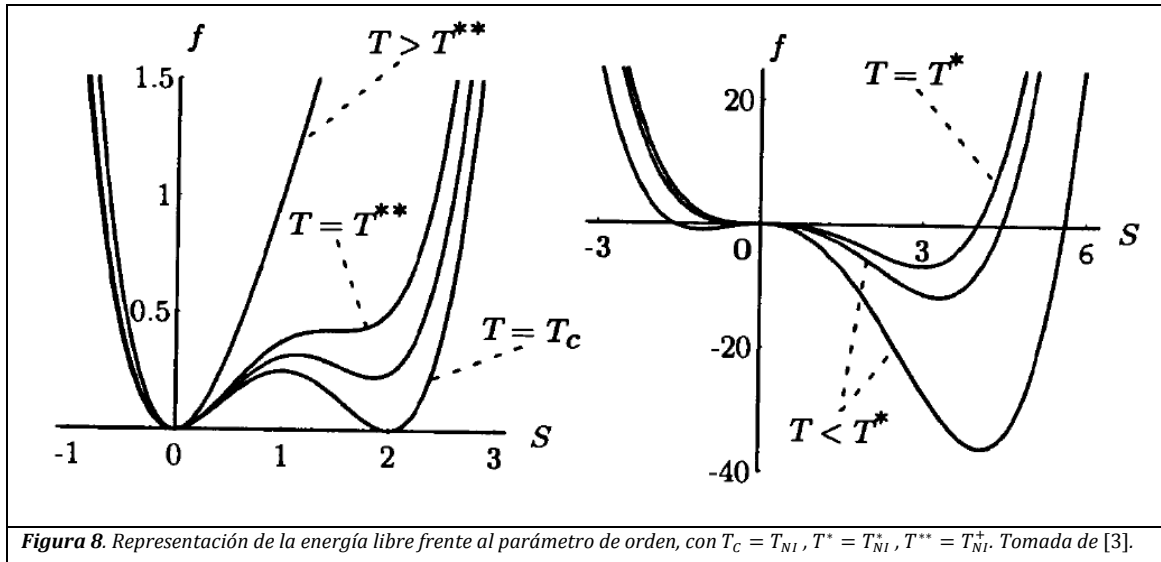


Figura 8. Representación de la energía libre frente al parámetro de orden, con  $T_c = T_{NI}$ ,  $T^* = T_{NI}^*$ ,  $T^{**} = T_{NI}^+$ . Tomada de [3].

- $T > T_{NI}^+$ . El mínimo de energía libre es único y corresponde con  $S = 0$ , por lo que se trata de la fase isotrópica. Al estar por encima del límite de metaestabilidad de fase nemática, ésta no se da. Puesto que no hay otro mínimo, no se da otra fase de equilibrio en el sistema.
- $T_{NI}^+ > T > T_{NI}$ . El mínimo global de energía libre sigue correspondiendo a una fase isotrópica,  $S = 0$ , lo que está de acuerdo con que no se ha alcanzado aun la temperatura de transición. Sin embargo, existe también un mínimo local, por lo que hay una segunda fase de equilibrio en el sistema, correspondiente con una fase nemática metaestable.

- c)  $T = T_{NI}$ . A la temperatura de transición, las fases isotrópica y nemática coexisten en el sistema. Existe tanto un mínimo en  $S = 0$  como en otro valor de  $S$  distinto de 0, y la energía libre es nula en esos puntos, por lo que se cumplen las condiciones de estabilidad de la transición de 1<sup>er</sup> orden, (4.1).
- d)  $T_{NI} > T > T_{NI}^*$ . Se ha producido la transición de fase, el mínimo de la energía libre corresponde ahora con una fase nemática. Sin embargo, la fase isotrópica continúa siendo metaestable, por presentar un segundo mínimo en  $S = 0$ .
- e)  $T_{NI}^* > T$ . El mínimo de la energía libre corresponde con una fase nemática homogénea en todo el sistema. Al estar por debajo del límite de metaestabilidad de la fase isotrópica, ésta no se da.

#### 4.2.2 Teoría LDG en un sistema de 2 dimensiones

Para particularizar el desarrollo (4.9) a un sistema en 2 dimensiones, es preciso calcular primero las expresiones de la traza del parámetro de orden (3.5) con  $d = 2$ . Las expresiones para las trazas de órdenes superiores de  $Q$  en la Tabla 2.

Tabla 2. Sucesión para la traza del parámetro de orden macroscópico en 2 dimensiones.

Expresiones de la traza en fase uniaxial	Forma general de la sucesión	
$\text{Tr}(Q) = 0$	$n \text{ par} \rightarrow \text{Tr}(Q^n) = 1$	(4.24)
$\text{Tr}(Q^2) = S^2$	$n \text{ impar} \rightarrow \text{Tr}(Q^n) = 0$	
$\text{Tr}(Q^4) = S^4$		

El desarrollo en serie de la energía libre (4.9), sustituyendo (4.24):

$$G(p, T, S) = G_0(p, T, 0) + aS^2 + cS^4 \quad (4.25)$$

Si suponemos que  $c > 0$  y  $a = a(T)$  según (4.13), este desarrollo coincide con el más simple que propuso Landau originalmente, la diferencia es solo conceptual y es que el término cúbico desaparece como consecuencia del parámetro de orden utilizado. Por tanto, en un sistema de 2 dimensiones de cristal líquido nemático debería aparecer una transición de fase de segundo orden rigurosa. Aplicando las condiciones de estabilidad se obtiene que el parámetro de orden escalar debe ser  $S = 0$  en la fase isotrópica y

$$S = \sqrt{\frac{a_0(T_{NI}^* - T)}{2c}} \quad (4.26)$$

en la fase nemática, como cabría esperar para una transición de segundo orden. De este modo, no aparecen ni regiones de metaestabilidad de fases, ni discontinuidad en el parámetro de orden, en los potenciales termodinámicos o incluso en la energía potencial media del sistema.

### 4.3 Otras teorías relevantes

Se ha deducido que la teoría LDG atribuye la transición a una ruptura en la simetría del sistema, de manera fenomenológica. Hay otras 4 teorías relevantes, basadas en las interacciones moleculares, para describir la transición isotrópica – nemática. Se resumen sus hipótesis a continuación [2]:

- Teoría de Onsager [22]. Atribuye el orden orientacional propio de la fase nemática directamente a la anisotropía de las moléculas, que interaccionan por repulsión estérica, que es de corto alcance.
- Teoría de Maier – Saupe [23]. De igual modo, el orden orientacional que aparece se debe a la anisotropía de la atracción entre las moléculas, que es de largo alcance.
- Teorías tipo Van der Waals. Se incluyen repulsión estérica de corto alcance y atracción molecular en función del ángulo de orientación de largo alcance.
- Teorías basadas en el funcional de la densidad. Consiste en un método variacional que se aplica a sistemas físicos no uniformes.

## 5. Simulación por Monte Carlo de la transición isotrópica-nemática

En este capítulo se describe el método de simulación NPTMC, que se ha implementado en un programa FORTRAN. Es una simulación de Monte Carlo para un sistema de cristal líquido nemático. En función de la temperatura es capaz de simular una fase isotrópica (de mayor T) o una fase nemática (de menor T). En este capítulo se trata en primer lugar el método de Monte Carlo aplicado a la simulación, resumiendo

cómo se ha llevado a cabo. Seguidamente se expone el modelo de cristal líquido nemático que se ha utilizado, que se basa en el potencial de interacción entre las moléculas del sistema. Por último, se detalla cómo se calculan las propiedades de interés en la simulación, que son la energía potencial, el parámetro de orden y las funciones de correlación.

## 5.1 Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MC) es uno de los métodos numéricos más conocidos, junto al de Dinámica Molecular, para la obtención del comportamiento termodinámico de una sustancia a partir de sus constituyentes microscópicos, y cuya obtención analítica es compleja o imposible. Demostraciones rigurosas de cómo funciona pueden encontrarse en las Refs. [24,25].

Hay diferentes tipos de métodos de MC en función del colectivo estadístico que describe al sistema. Se denotan por 3 iniciales, que indican los parámetros que se mantienen constantes en el transcurso de la simulación. Por una parte, el NVE (número de moléculas  $N$ , volumen  $V$  y energía total  $E$ ) emplea el colectivo microcanónico, y es poco usado en simulación molecular debido a los pocos sistemas reales a los que se puede aplicar esta distribución. Por otro lado, el NVT (temperatura  $T$ ) se basa en el colectivo canónico y es ampliamente utilizado. Sin embargo, en transiciones de primer orden presenta un problema, y es que al ser la densidad constante, el sistema simulado tiene dificultades para separarse en dos fases. Para resolverlo, la simulación se hace NPT (presión  $P$ ) que se basa en el colectivo isobárico – isotérmico (que pertenece al colectivo canónico). Es el más utilizado, ya que  $P$  y  $T$  son las variables que se suelen controlar en los experimentos. Es el que se ha utilizado en esta simulación: es el mejor para describir fluidos homogéneos y transiciones de fase de primer orden, ya que la densidad no es una ligadura. Además, en NPT el sistema cambia su volumen. Por último, el  $\mu$ VT (potencial químico  $\mu$ ) se basa en el colectivo gran canónico y, a diferencia de los demás, el número de partículas no es constante.

A grandes rasgos, el método de NPT-MC permite la evolución del sistema de la siguiente manera. Supongamos un sistema macroscópico de  $N$  moléculas, dispuestas en

una configuración definida por sus posiciones y orientaciones que definen un *microestado*. La configuración del sistema entonces se cambia de manera estocástica a otro microestado no muy alejada de la que tenía inicialmente y se encuentra en un nuevo microestado. Se calculan las energías de los microestados inicial y modificado. El cambio del microestado anterior (denotado por *old*) al nuevo (denotado por *new*), se acepta o no, en función de si se satisface cierto criterio definido por una probabilidad de pasar de un estado a otro. El criterio de aceptación se elige para que las propiedades macroscópicas del sistema sean sus promedios en el colectivo estadístico en consideración. Para ello, supongamos que se han dado un número de pasos de Monte Carlo suficientemente grande para que el sistema haya alcanzado el equilibrio. El número de veces que se visita el estado *old* es  $m(o)$ , y es proporcional a  $\rho(o) = \exp[-\beta U(o) + \beta pV(o)] / Q$ , donde  $Q$  es la función de partición isoterma-isobara. El número de veces que se visita el estado *new*, análogamente, es  $m(n)$  y es proporcional a  $\rho(n) = \exp[-\beta U(n) + \beta pV(n)] / Q$ . Se impone entonces una condición: el número medio de movimientos aceptados, desde *old* a *new*, es el mismo que de *new* a *old*. Por tanto, si el sistema se encuentra en equilibrio,  $m(o) = m(n)$ . Esta condición se conoce como *balance detallado*, y en consecuencia, restringe al sistema que alcanza el equilibrio, para que éste nunca acepte nuevos estados generados que no sean de equilibrio. Bajo esta condición subyace la *hipótesis ergódica*, fundamental en Mecánica Estadística: cuando un sistema se encuentra en equilibrio, el sistema es capaz de acceder a todos sus estados de equilibrio, y puede hacerlo en un número finito de pasos, ya que el sistema no saldrá del equilibrio. De los criterios de aceptación que cumplen el balance detallado, el más usado es el criterio de Metrópolis [10,24], que se detallará más adelante.

De este modo, cada vez que se aplica el método, se dan dos etapas:

1º. El sistema se encuentra en una configuración *old*, y se genera aleatoriamente una nueva configuración *new*.

2º. Se decide si aceptar o no el cambio de una configuración a otra, si se cumple el criterio de Metrópolis. Si el movimiento se acepta, se sustituye la configuración *old* por la *new*, y se considera que el sistema ha evolucionado. Si no se acepta, el sistema permanece en la configuración *old*.

Estas dos etapas constituyen un paso del método de Monte Carlo. A su vez, los pasos de Monte Carlo se agrupan en ciclos, que en nuestro caso consistirán en  $N$  intentos de

movimiento de partícula y un cambio de volumen. Generalmente, un conjunto de ciclos, constituye un bloque de muestreo, en el que se calculan propiedades relevantes del sistema, una vez se estima que éste ha alcanzado el equilibrio.

Para un movimiento de partícula, su estado viene dado por la posición del centro de masas de las moléculas,  $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ , y su orientación, compuesto por un vector unitario en un sistema de referencia con origen en el centro de masas,  $\vec{u} \equiv (u_x, u_y, u_z)$ . Los movimientos de Monte Carlo que se proponen para una nueva configuración consisten en un cambio de posición y de orientación de una partícula elegida al azar con probabilidad uniforme. Los vectores de cambio de posición y orientación, se generan mediante números aleatorios de la distribución uniforme en un cubo de lado unidad y centrado en el origen y sobre una esfera de radio unidad, respectivamente. Una vez generados deben sumarse a los de la configuración *old*, para conformar la configuración *new*. Para el cambio de posición que se propone parte de generar el vector  $\vec{s} \equiv (s_x, s_y, s_z)$ , por lo que que la nueva posición del centro de masas es:

$$\vec{r}_n = \vec{r}_o + \Delta \cdot \vec{s} \quad (5.1)$$

donde los índices *o* y *n* denotan *old* y *new*, respectivamente, y  $\Delta$  es un parámetro de ajuste para ponderar  $\vec{s}$  respecto de  $\vec{r}$ . Por otro lado, el cambio del vector orientación propuesto es generando el vector unitario  $\vec{v} \equiv (v_x, v_y, v_z)$ , y la nueva orientación es:

$$\vec{u}_n = \frac{1}{\|\vec{u}_o + \gamma \cdot \vec{v}\|} (\vec{u}_o + \gamma \cdot \vec{v}) \quad (5.2)$$

donde  $\gamma$  es un parámetro de ajuste análogo a  $\Delta$ . El criterio de Metropolis para este movimiento es el siguiente:

- Si la energía del nuevo microestado es menor, la nueva configuración se acepta y la posición y orientación propuestas para la molécula escogida se aceptan.
- Si la energía es mayor, el movimiento y la reorientación se aceptarán con una probabilidad relativa de transición  $W_{no}$  definida com:

$$W_{no} = \begin{cases} \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}, & \text{si } U(n) > U(o) \\ 1, & \text{si } U(n) \leq U(o) \end{cases} \quad (5.3)$$

Los parámetros de ajuste en los movimientos propuestos  $\Delta$  y  $\gamma$  deben ser lo suficientemente pequeños para hacer que la nueva configuración no sea muy diferente a la antigua (de lo contrario la mayoría de movimientos no se aceptarían). Si es demasiado

pequeño, todos los movimientos se aceptarían y la evolución del sistema sería muy lenta. El valor escogido es adecuado cuando se aceptan entre el 30% y el 50% de los movimientos de Monte Carlo propuestos en todo el transcurso de la simulación.

En NPTMC el volumen del sistema no es fijo. Por tanto, hay que considerar movimientos en los que las dimensiones del sistema no sean constantes, es decir, que éste sea capaz de expandirse o contraerse. Esto se debe a que en las configuraciones de equilibrio el sistema puede tener unas dimensiones diferentes a las que se le fijaron inicialmente. Proponer un cambio de volumen implica, por tanto, proponer un alejamiento o un acercamiento de todas las moléculas entre sí. Es un proceso computacionalmente lento, porque implica mover todas las moléculas. En este caso, el criterio de Metropolis es el siguiente:

$$W_{no} = \exp \left\{ -\beta [(U(n) - U(o)) + P(V_n - V_o)] + (N + 1) \log \left( \frac{V_n}{V_o} \right) \right\} \quad (5.4)$$

Debido al carácter estocástico del método de Monte Carlo, debemos usar un método de generar números (pseudo)aleatorios. El generador computacional de números aleatorios de la distribución uniforme desempeña un papel fundamental en las dos etapas del método de Monte Carlo. En nuestra simulación se ha empleado la función *rand2* ([26], pág. 272).

## 5.2 Modelo de simulación

El sistema que se pretende simular es un cristal líquido nemático uniaxial. Para ello es necesario formular una expresión de la energía potencial que describa tanto a una fase isotrópica como a una fase nemática. Partimos del potencial típico de un fluido, el potencial de Lennard-Jonnes [24], en el que las moléculas son esféricas:

$$U_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.5)$$

Solo depende de la distancia relativa  $r_{ij}$  entre las partículas  $i$  y  $j$ , en el que  $\epsilon$  y  $\sigma$  son valores característicos de energía y distancia del sistema, respectivamente.

Computacionalmente conviene hacer unidimensionales las expresiones de las magnitudes físicas, realizando el cambio a las convenientes unidades reducidas. Esto se debe a que en unidades características la simulación solo es válida para un sistema en concreto, y en unidades reducidas se generaliza, de forma que dados unos valores de las magnitudes reducidas hay muchas posibilidades de unidades características, lo que hace que la simulación puede ser utilizada en más de un sistema. Las unidades reducidas son:

- Longitud,  $\sigma$ , de la caja de simulación.
- Masa,  $m$ , la masa de las moléculas mesogénicas.
- Energía,  $\epsilon$ , la cuál no tiene un valor definido en nuestra simulación.

Las magnitudes reducidas (señalizadas con \*) se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3. Magnitudes físicas relevantes en sus correspondientes unidades reducidas.

Distancia ( $r$ )	Temperatura ( $T$ )	Presión ( $P$ )	Densidad ( $\rho$ )	Energía potencial ( $u$ )
$r^* \equiv r/\sigma$	$T^* \equiv T \epsilon k_B^{-1}$	$P^* \equiv P \sigma^3 \epsilon^{-1}$	$\rho^* \equiv \rho \sigma^3$	$u^* \equiv u \epsilon^{-1}$

El potencial Lennard-Jonnes en unidades reducidas se expresa como:

$$U_{ij}^{*LJ}(r_{ij}^*) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (5.6)$$

El potencial Lennard-Jonnes no puede describir cristales líquidos, ya que es necesario incluir una dependencia con la orientación, que no sea esférica, que modele la anisotropía de las moléculas que dan lugar a fase nemática. Basados en (5.6), en este trabajo se ha empleado para simular un cristal líquido nemático la siguiente expresión del potencial [8,9,10]:

$$U_{ij}^{LC}(r_{ij}, \theta_{ij}) = A \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - B \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^6 P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (5.7)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia relativa entre las moléculas  $i$  y  $j$ ,  $\theta_{ij}$  es el ángulo relativo que forman sus ejes de simetría  $P_2(\cos \theta_{ij})$  es el polinomio  $l = 2$  de Legendre. Cabe destacar que, cuanto más parecida sea la orientación entre las moléculas, mayor será el segundo término de (5.7), ya que  $\theta_{ij}$  será más pequeño. El potencial consta de una contribución isotrópica (primer sumando), más otra no isotrópica dependiente de la orientación (segundo sumando), pero que tampoco depende de la dirección de los vectores  $\mathbf{r}_{ij}$ . En 2D, el término  $P_2(\cos \theta_{ij})$  se reemplaza por  $\cos 2\phi_{ij}$ .



$A$ ,  $B$  son dos parámetros de ajuste libre, tal que el potencial (5.7) sea capaz de simular adecuadamente las fases isotrópica y nemática, en función de las coordenadas  $(r_{ij}, \theta_{ij})$  y la temperatura. Las constantes  $A$  y  $B$  escogidas son las siguientes:

- $A = 4$ . De base, el término de repulsión intermolecular, isotrópico, no cambia respecto al del potencial de Lennard-Jonnes.
- $B$  se ha manipulado de manera que se simule la fase nemática con  $A = 4$ . Se ha encontrado  $B = 4$  adecuado para el sistema en 3D, y  $B = 8$  para el sistema 2D.

Esta modificación del potencial de Lennard-Jonnes, que tiene en cuenta la orientación de las moléculas respecto del eje de simetría, fue propuesto por primera vez en 1960 por Maier y Saupe [23], para dar lugar de manera simple a un cristal líquido nemático en simulación. De este modo [8]:

- a) Para  $\theta_i$  y  $\theta_j$  fijos, el potencial solo depende de la distancia entre las moléculas  $r_{ij}$ , por lo que es isotrópico dadas unas orientaciones.
- b) Como la parte anisotrópica depende de  $P_2(\cos \theta_{ij})$ , se favorecen las configuraciones paralelas o antiparalelas de las moléculas, lo cuál es lo mismo debido a la simetría de inversión de las mismas. Por tanto, el potencial refleja que las propiedades físicas del sistema son invariantes frente a una inversión de signo, como corresponde.

## 5.3 Cálculo de propiedades

Se describe a continuación cómo se han calculado las diversas propiedades relevantes para el sistema. Son la energía potencial, el parámetro de orden y las funciones de correlación de pares. El principal objetivo de conocerlas es sacar conclusiones de los resultados que arroja la simulación, y sobre todo, dilucidar la fase en la que se encuentra el sistema a una temperatura dada.

### 5.3.1 Energía potencial

A la hora de aceptar o no una nueva configuración, el código le pide al ordenador calcular la energía potencial del sistema. Si se pretende calcular de manera *exacta*, la operación que éste debe llevar a cabo es:

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} U_{ij}^{LC}(r_{ij}, \theta_{ij}) \quad (5.8)$$

Desde el punto de vista computacional, (5.8) es muy costosa: el número de operaciones a realizar crece según  $\mathcal{O}(N^2)$ , o más concretamente,  $\mathcal{O}(N(N-1)/2)$  [25], lo que hace las simulaciones muy largas (se asume aquí el principio de Frenkel [24], que “...el tiempo es dinero, y las simulaciones poco eficientes son muy costosas...”).

Por este motivo, hemos utilizado un método de computación que calcula de manera *aproximada* la energía potencial del sistema, realizando muchas menos operaciones. Recibe el nombre de *linked-cell list*, lista de celdas vecinas encadenadas. Una amplia descripción del método puede encontrarse en las Refs. [25,27–29]. De este modo, solo se calculan las interacciones entre moléculas que estén dentro de una esfera (en 3D) o círculo (en 2D), de radio  $r_c$ , denominado *cut-off*. Se definen así  $M$  celdas y solo interaccionan las vecinas, por lo que las operaciones a realizar son del orden  $\mathcal{O}(N^2/M^2)$ .

Al emplear el método de *linked-cell list*, se hace una buena aproximación del potencial del sistema. Sin embargo, el potencial entonces calculado no es como (5.8); será de menor valor absoluto por restringir la interacción sólo a moléculas cercanas entre sí. Por tanto, es preciso realizar correcciones de largo alcance para evitar errores sistemáticos en la simulación, y que la aproximación a (5.8) sea lo mejor posible. En primer lugar, se debe corregir la energía potencial, mediante su promedio a partir de  $r_c$ , de manera que a la energía total se le añada un campo medio [24]:

$$U_i^{tail}(\mathbf{X}_i) = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} d\mathbf{X}_i \rho^{(1)}(\mathbf{X}_i) u(\mathbf{X}_i) \quad (5.9)$$

por simplicidad, se utiliza el potencial de Lennard-Jonnes (5.6) en este cálculo porque es una buena aproximación y así  $\rho^{(1)}(\mathbf{X}_i) = \rho_0$ . Además, como no conocemos la función de distribución de la fase nemática, no podemos resolver la integral para el potencial (5.7). Sin embargo, sí que consideraremos los parámetros  $A$  y  $B$  de (5.6). Para el sistema 3D:

$$U_i^{tail}(r > r_c) = 2\pi\rho_0 \left( \frac{A}{9r_c^9} - \frac{B}{3r_c^3} \right) \quad (5.10)$$

y para el de 2 dimensiones:

$$U_i^{tail}(r > r_c) = \pi\rho_0 \left( \frac{A}{10r_c^{10}} - \frac{B}{4r_c^4} \right) \quad (5.11)$$

De este modo, la expresión aproximada para la energía potencial de una molécula, siendo  $j$  sus moléculas vecinas, viene definida por:

$$U_i(r_i, \theta_i) = \sum_j U_{ij}^{LC}(r_{ij}, \theta_{ij}) + U_i^{tail} \quad (5.12)$$

También es necesaria hacer una corrección a la presión, de manera análoga, utilizando un término del virial:

$$\Delta P^{tail} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{X} \mathbf{r} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

donde  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\nabla u(r)$ . Si utilizamos el potencial Lennard-Jonnes (5.6), para el sistema en 3D, resulta:

$$\Delta P^{tail} = 4\pi\rho_0 \left( \frac{2A}{3r_c^9} - \frac{B}{r_c^3} \right) \quad (5.14)$$

y para el sistema en 2D:

$$\Delta P^{tail} = 3\pi\rho_0 \left( \frac{2A}{5r_c^{10}} - \frac{B}{2r_c^4} \right) \quad (5.15)$$

### 5.3.2 Parámetro de orden

El cálculo del parámetro de orden (3.5) se ha hecho una vez se ha propuesto un movimiento de Monte Carlo a todas las  $N$  moléculas del sistema, independientemente de si se han aceptado o no. El proceso consiste en calcular los elementos de matriz  $Q$  dados por (3.5). En los dos casos, 2 y 3 dimensiones, el parámetro de orden escalar  $S$  es el valor medio del mayor autovalor de  $Q$ . El parámetro de biaxialidad  $B$  es el valor medio del valor absoluto de la diferencia de los dos autovalores restantes, en 3 dimensiones.

Hay dos formas de evaluarlos, bien diagonalizar la matriz  $Q$  una vez se ha calculado, hallar  $S$  y  $B$ , y luego hallar el valor medio sobre todas las medidas que se hayan realizado; o bien hallar el valor medio de la matriz  $Q$  sobre todas las medidas realizadas, para luego diagonalizarla para hallar  $S$  y  $B$ . En principio debería dar el mismo resultado, pero se observan diferencias debido a que la dirección de orientación preferente,  $\mathbf{n}$ , no es constante en el transcurso de la simulación [9], lo cuál indica que no se está simulando un orden de largo alcance verdadero, sino un cuasi-orden de largo alcance decreciente. Realmente, esto es lo que ocurre en una fase nemática en equilibrio:

la función de correlación orientacional tiende a  $S^2$  según se estudió en el capítulo 3 en (3.45) y (3.48), lo que indica una orientación preferente en el sistema.

En este caso, se han calculado  $S$  y  $B$  de la segunda forma expuesta, diagonalizando el valor medio de  $Q$  sobre una serie de medidas. Para diagonalizar una matriz hemos seguido el procedimiento que se recomienda en *Numerical Recipes in FORTRAN*, que consiste en primer lugar en hacerla tridiagonal mediante la rutina *tred2* ([26] pág. 467), para luego hallar sus autovalores con la rutina *tqli* ([26] pág. 473).

A la hora de identificar la fase en simulación, para el potencial que se ha utilizado, se considera  $S < 0,3$  fase isotrópica [9]. Para valores mayores, la fase se considera nemática uniaxial. En estas condiciones, el parámetro  $B$  puede tomar valores no nulos, pero muy pequeños respecto a  $S$ , por lo que son despreciables y se puede seguir considerando que la fase es nemática uniaxial. La fase será nemática biaxial cuando  $B$  tenga un valor distinto de cero y significativo respecto a  $S$ , pero no se da para el potencial utilizado en nuestro caso.

### 5.3.3 Funciones de correlación

El cálculo de la RDF como de la función de correlación orientacional se ha desarrollado según la rutina propuesta en Frenkel ([24] pág. 86), y se ha utilizado cada vez que se ha realizado un bloque de medidas. Esta rutina está explícitamente escrita para calcular solo la RDF. Además, cada vez que la rutina detecta una correlación entre dos moléculas a cierta distancia y la guarda en la RDF, calcula los valores de (3.43) en 3D y (3.47) en 2D. De este modo se garantiza que la correlación en las orientaciones también depende de las distancias intermoleculares.

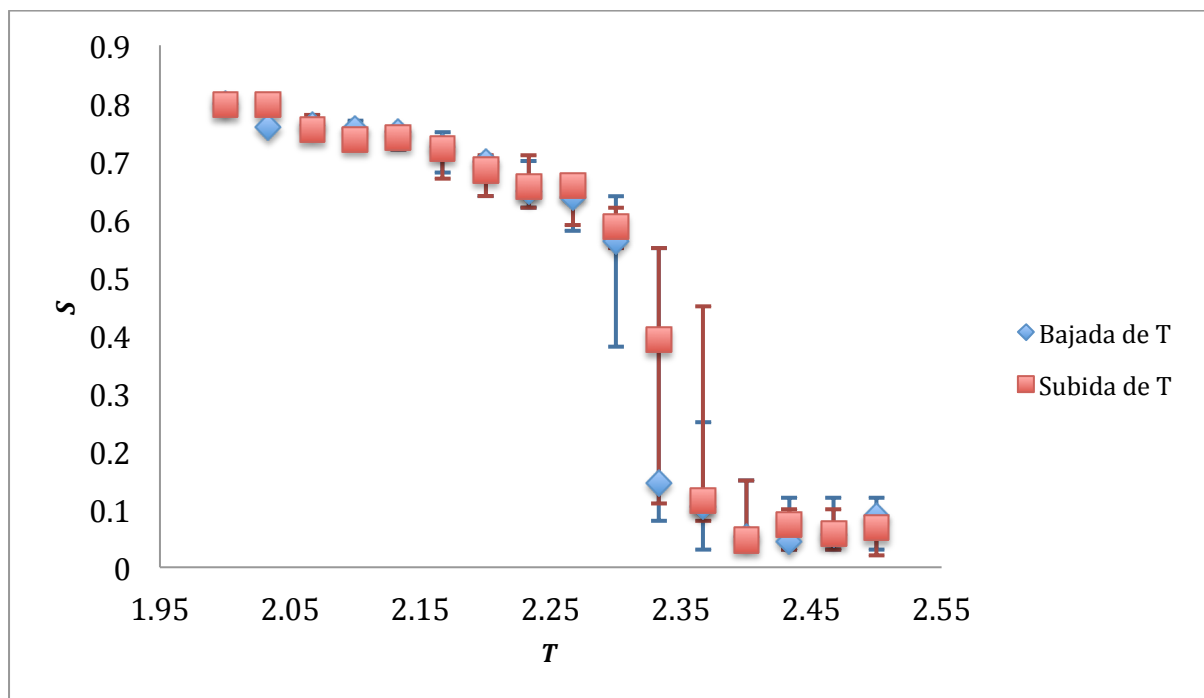
## 6. Resultados y discusión

Se exponen a continuación los resultados de la simulación para un sistema nemático en 3 y 2 dimensiones. El código está diseñado para trabajar a temperatura, presión y número de partículas constante (simulación NPT). Todas las simulaciones se

han corrido dentro de un rango de temperaturas adecuado, de forma que se aprecia la transición isotrópica – nemática, a presión constante de  $P = 5$  (en unidades reducidas). Los resultados más relevantes son el parámetro de orden y las funciones de correlación. Se exponen para las simulaciones en 3 y 2 dimensiones.

## 6.1 Sistema en 3 dimensiones

Se ha realizado una simulación con  $N = 500$ . La temperatura se ha disminuido desde  $T = 2,50$  hasta  $T = 2,00$  (en unidades reducidas), y luego se ha subido de nuevo hasta 2,50. El resultado del parámetro de orden escalar  $S$  frente a la temperatura  $T$  se representa en la Figura 9 (en azul la bajada de temperatura, y en rojo cuando se sube la temperatura). Los errores experimentales se han tomado a partir de las oscilaciones de  $S$  a la temperatura correspondiente. Pequeñas oscilaciones (poco error) significan que la fase estable, y por tanto el sistema se encuentra en equilibrio.

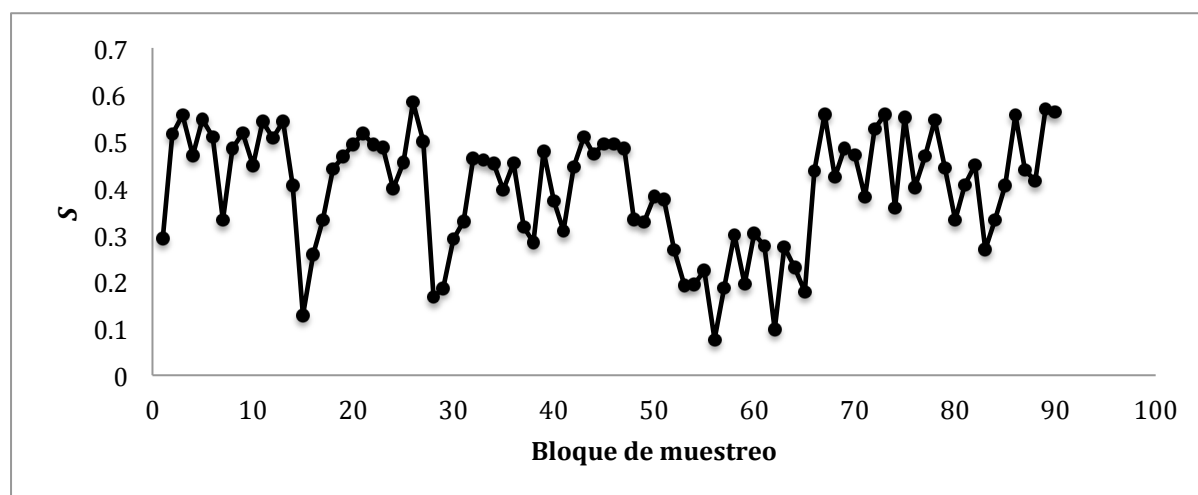


**Figura 9.** Representación del grado de orden orientacional  $S$  frente a la temperatura  $T$ , en un rango de  $T$  entre 2,50 y 2,00.

Puede apreciarse en la Figura 9 una discontinuidad en el parámetro de orden en función de la temperatura, como predice la teoría LDG. Esto es un claro indicio de que se dan dos fases diferentes:

- Una fase de alta temperatura y bajo grado de orden orientacional, entre  $T = 2,50$  y  $T = 2,40$ . Al ser  $S < 0,3$  esta región se identifica como la fase isotrópica [9].
- Una fase de baja temperatura y alto grado de orden orientacional, entre  $T = 2,27$  y  $T = 2,00$ . Como el parámetro de orden es significativamente mayor, es la región de fase nemática.

De este modo, la transición de fase sucede a una temperatura dentro del intervalo entre 2,27 y 2,40. Para saber qué es lo que está ocurriendo en esta región de temperaturas es preciso atender a las barras de error de estos puntos en la Figura 9. El punto central  $T = 2,33$  tiene un error muy grande, que abarca tanto fase isotrópica como nemática. Es un indicativo de que está muy cerca de la temperatura de transición porque el valor del parámetro de orden tiene una gran variación. En la Figura 10 se representa cómo varía  $S$  en el tiempo a dicha temperatura.



**Figura 10.** Evolución de  $S$  en el transcurso de la simulación a temperatura  $T = 2,33$  constante, dentro del intervalo de temperaturas en el que ocurre la transición.

Se aprecia un carácter intermitente del parámetro de orden, lo que indica que el sistema está alternándose entre la fase isotrópica, que son los puntos de  $S < 0,3$ , y la fase nemática con  $S > 0,5$  aproximadamente, de forma que en los puntos intermedios se da una coexistencia de fases homogénea en todo el sistema. Éste carácter intermitente de  $S$  indica que se trata de una transición de primer orden.

Los dos puntos muestreados a  $T = 2,33$  tienen un gran error, que abarca un intervalo de  $S$  parecido. Un gran error en  $S$  significa coexistencia de fases, por lo que la temperatura se encuentra cerca de la transición. Se aprecia una gran intermitencia en  $S$  a temperatura menor cuando se disminuye la misma, y de igual modo a temperatura

mayor, cuando se sube la misma. Por tanto, si el sistema está en fase isotrópica y se baja la temperatura, la temperatura de transición es ligeramente inferior a  $T = 2,33$ , y cuando el sistema está en fase nemática y se sube la temperatura, la temperatura de transición es ligeramente superior a  $T = 2,33$ . Esto implica una pequeña histéresis, debido a que el sistema no vuelve a fase isotrópica por el mismo camino, lo cuál es otra prueba de que la transición de fase es de primer orden. La histéresis significa que el sistema almacena energía en la fase en la que se encuentra. Se puede analizar según la expresión termodinámica de la energía libre [30]:

$$F = U - TS \quad (6.1)$$

El primer término, la energía interna  $U$ , que hemos expresado por la ecuación (5.6), hace que las moléculas tiendan a alinearse de forma paralela o antiparalela. El segundo término es la energía entrópica, que es la entropía orientacional  $S$  del sistema por su temperatura  $T$ , que hace que las moléculas tiendan a alinearse de manera aleatoria de forma que en promedio no haya orientación preferente. Por tanto, a bajas temperaturas domina el término de energía interna, y si el sistema se encuentra en fase nemática, el sistema requiere más energía entrópica para llevar a cabo la transición a fase isotrópica, lo que se traduce en una mayor temperatura de transición. Por otra parte, a altas temperaturas domina la energía entrópica, en fase isotrópica, por lo que se requiere más energía interna (mayor energía potencial) para llevar a cabo la transición a fase nemática, lo que implica una menor temperatura de transición.

La función de distribución radial se presenta en la Figura 11 para las dos fases. Puede apreciarse que son prácticamente iguales y tienen la forma de una RDF típica de un líquido. De este modo, nos garantizamos que estamos simulando en todo momento dos fases líquidas. La función de correlación orientacional se presenta en la Figura 12 para una fase isotrópica y para dos fases nemáticas. Puede verse que decae a cero muy rápidamente con la distancia intermolecular en la fase isotrópica. Por tanto, es otro indicio de que la fase que se simula es isotrópica, ya que las orientaciones de las moléculas que no estén en el mismo entorno no guardan relación. En las fases nemáticas, como se estudió en el apartado 3.2.2, la correlación orientacional decae con la distancia intermolecular, de modo que a grandes distancias la correlación tiende al parámetro de orden de la fase al cuadrado,  $S^2$ . En la Figura 12 se representa esta tendencia, lo que confirma que se cumple en la simulación.

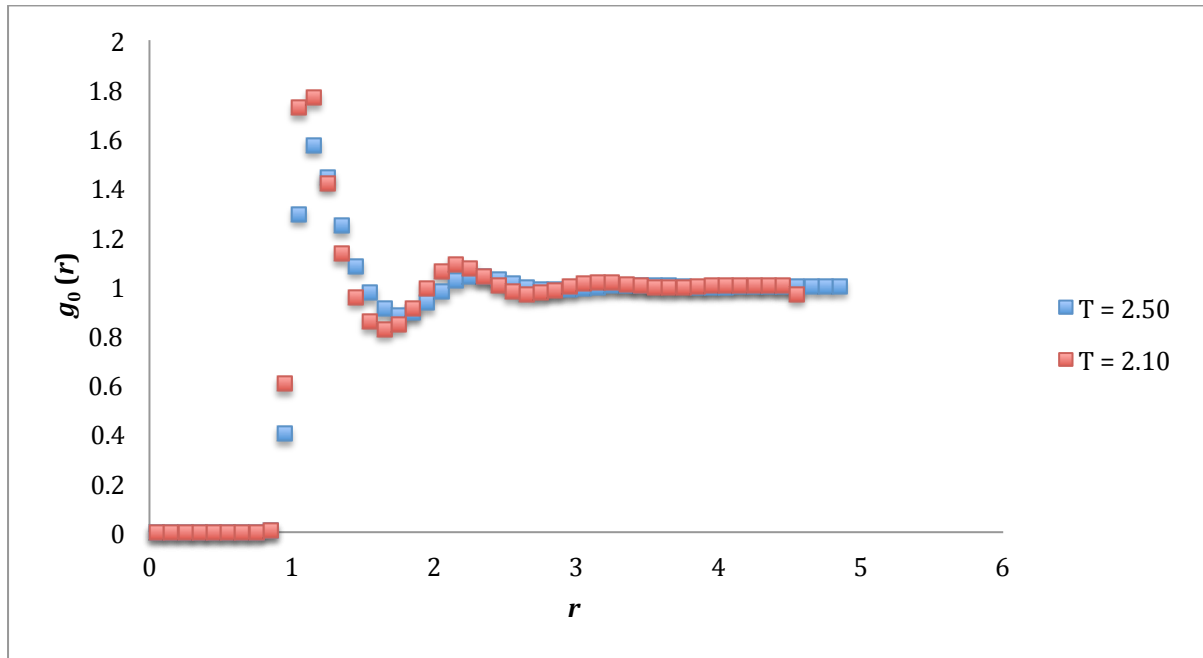


Figura 11. RDF en función de la distancia intermolecular  $r$  para una fase isotrópica a  $T = 2.50$  y una fase nemática a  $T = 2.10$ .

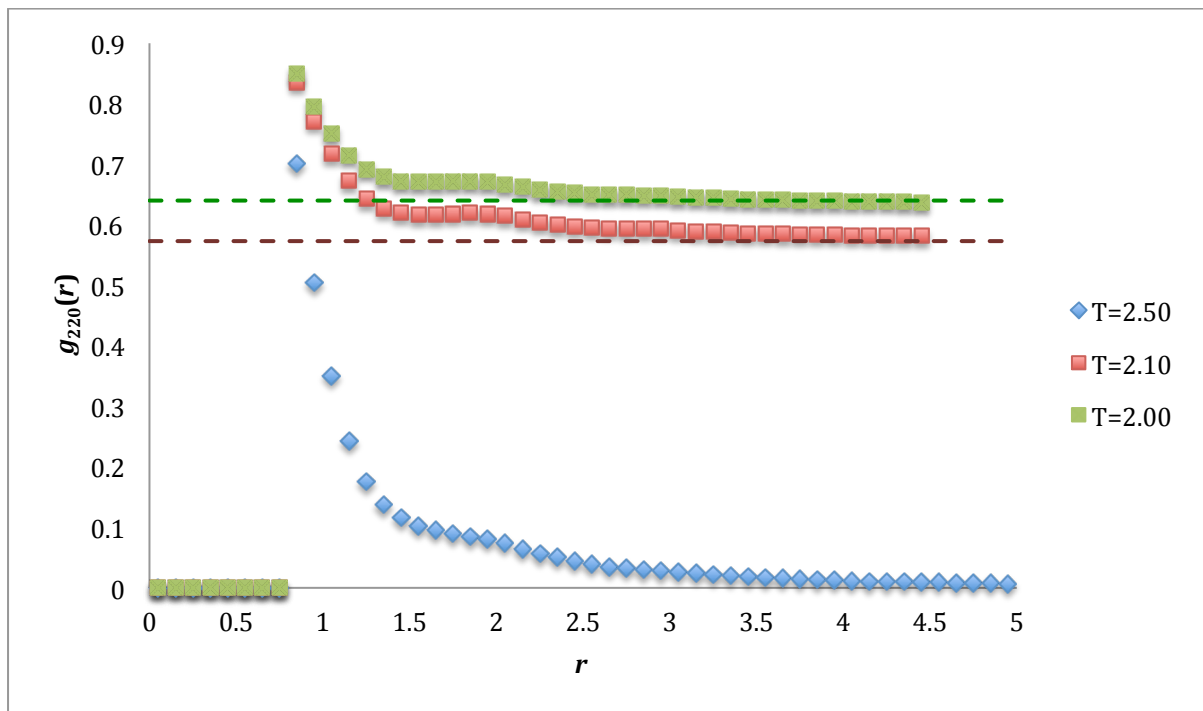


Figura 12. Función de correlación orientacional en función de la distancia intermolecular  $r$  para una fase isotrópica a  $T = 2,50$  y dos fases nemáticas a  $T = 2,10$  y  $T = 2,00$ . La línea rayada verde representa  $S^2 = 0,640$  para  $T = 2,00$ . La línea rayada roja representa  $S^2 = 0,573$  para  $T = 2,10$ . Se comprueba así la tendencia de  $\langle P_2(\cos \theta_{ij}) \rangle(r)$  a  $S^2$  a medida que la distancia intermolecular crece.

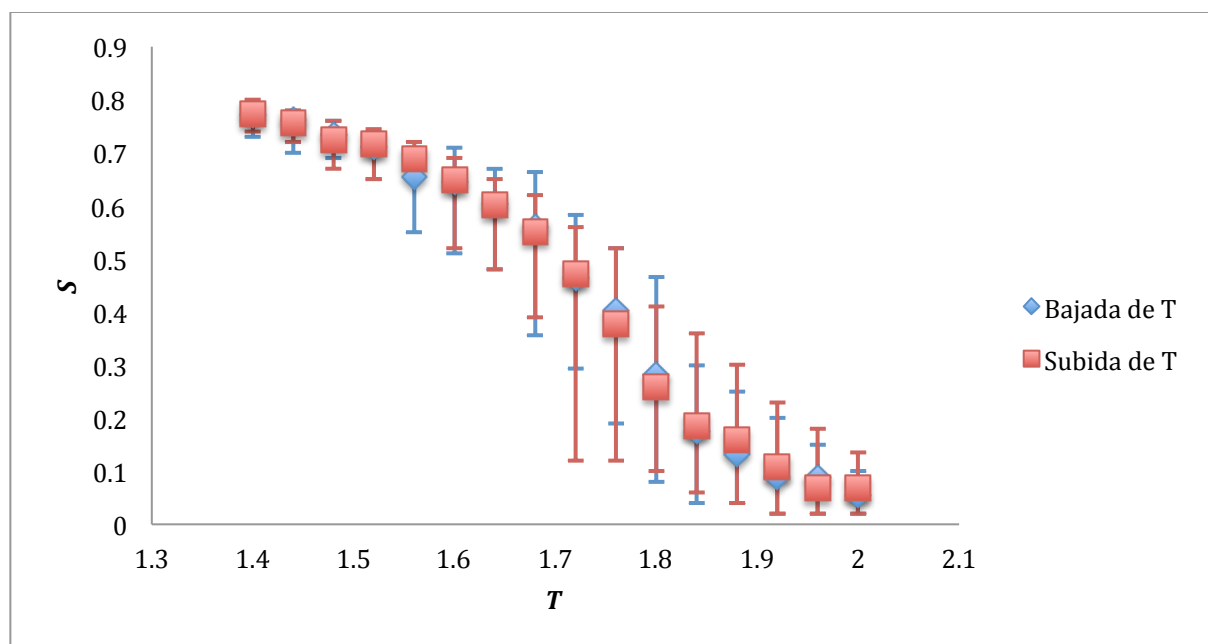
En resumen, podemos concluir que se ha simulado una transición de fase isotrópica–nemática correctamente por las evidencias que muestran la curva  $S$ - $T$ , en la que bajo  $S$  implica fase isotrópica y alto  $S$  fase nemática, y por las funciones de



correlación de pares. La transición de fases es débilmente de primer orden porque se aprecia una discontinuidad en el parámetro de orden (predicho por la teoría LDG), por el carácter oscilatorio de  $S$  en la región de transición, y por la pequeña histéresis que presenta la curva  $S-T$  cuando se baja y sube de nuevo la temperatura.

## 6.2 Sistema en 2 dimensiones

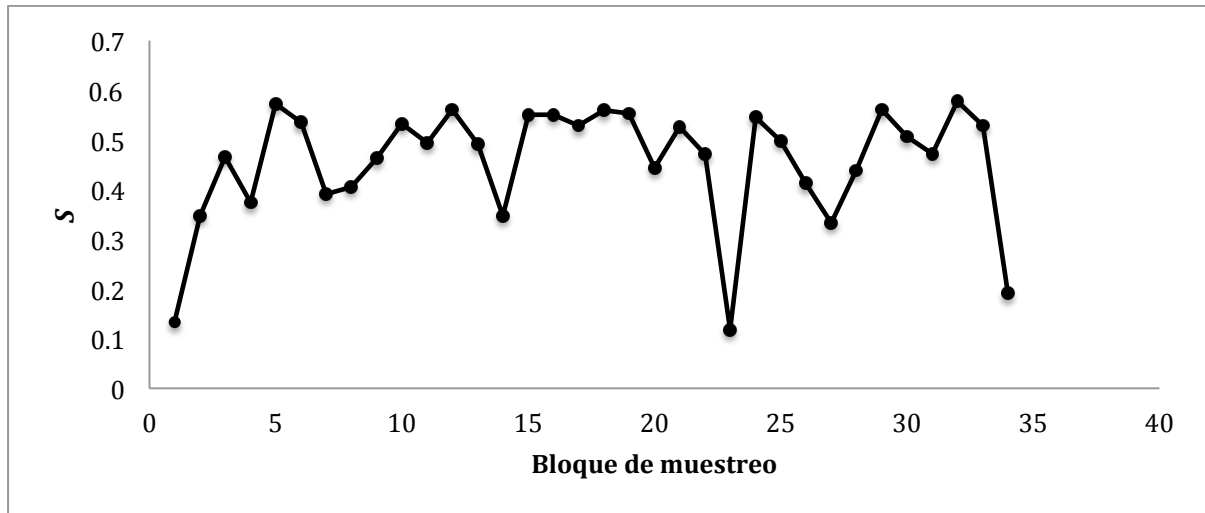
En la simulación del sistema bidimensional, con  $N = 500$ , se ha recorrido el intervalo de temperaturas entre  $T = 2,00$  y  $T = 1,40$  (en unidades reducidas). Se ha representado en la Figura 13 la curva  $S-T$ , con bajada y subida de temperatura. Se aprecia que la transición isotrópica-nemática ocurre entre 1,64 y 1,80 debido a que  $S$  presenta un error muy grande en ese intervalo.



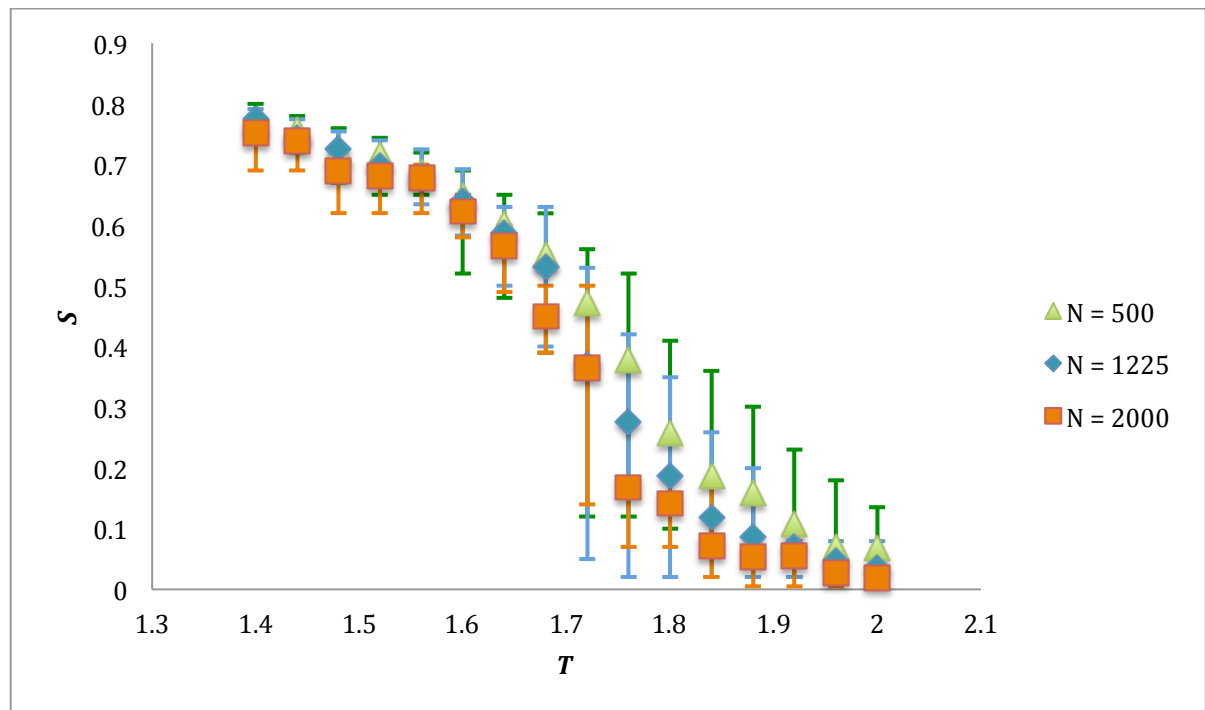
**Figura 13.** Representación del parámetro de orden  $S$  frente a la temperatura  $T$ , en un rango de  $T$  entre 2,00 y 1,40, para  $N=500$ .

En la Figura 13 se observa, según predice la teoría LDG, que no existe discontinuidad en el parámetro de orden, al menos en su valor medio (representado por los puntos de la figura). Además, en el sistema bidimensional no se aprecia histéresis, al bajar y subir la temperatura el sistema recorre los mismos estados en ambos sentidos. Esto es un vestigio de una transición de segundo orden, como bien indica la teoría LDG. Sin embargo, en el intervalo de transición  $S$  presenta un gran error. Como se indicó en

los resultados del caso tridimensional, el error se ha calculado a partir de los valores extremos del parámetro de orden a una temperatura dada. De este modo, en la Figura 14 se ve que el parámetro de orden no presenta el carácter intermitente en el intervalo de transición que se observaba caso tridimensional (salvo algunas caídas puntuales).



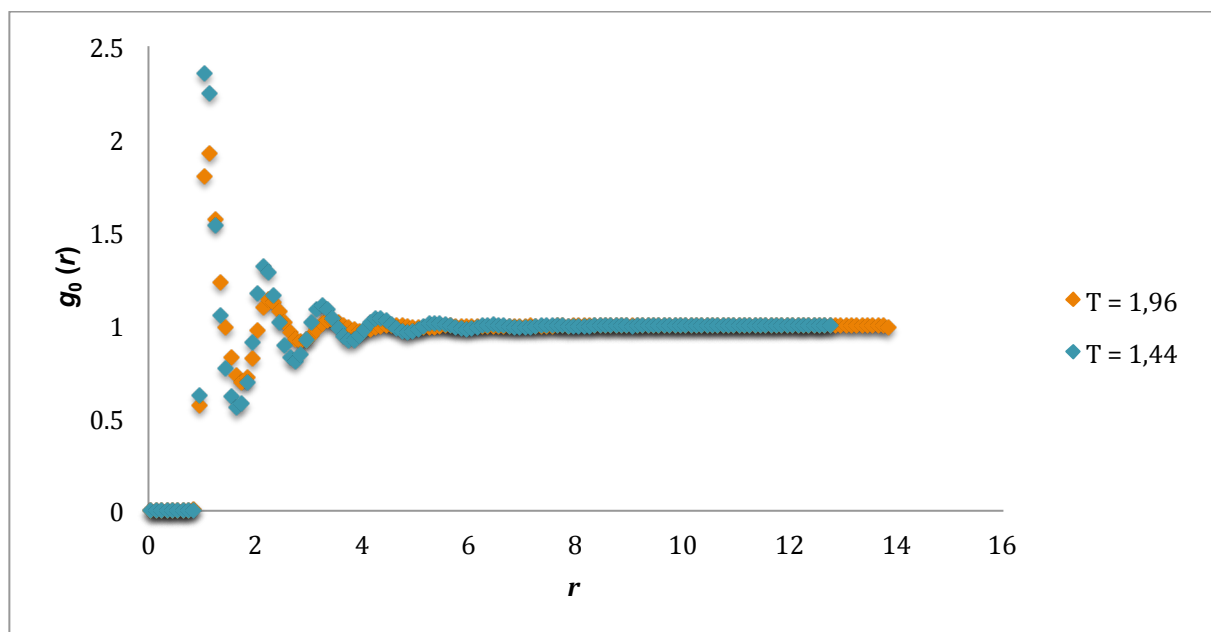
**Figura 14.** Evolución de  $S$  en el transcurso de la simulación a temperatura  $T = 1,72$  constante, dentro del intervalo de temperaturas en el que ocurre la transición.



**Figura 15.** Comparación de curvas  $S$  frente a  $T$  para sistemas bidimensionales con diferente  $N$ .

Se ha simulado la misma situación para sistemas bidimensionales más grandes, con  $N = 1225$  y  $N = 2000$ . En ellos  $S$  no presenta discontinuidad, no se aprecia histéresis y  $S$  no tiene un carácter intermitente. Sin embargo, si se comparan las curvas  $S-T$  para diferente  $N$  (Figura 15), se aprecia que cuanto más grande es el sistema, el intervalo de temperaturas de transición es más estrecho y el grado de orden orientacional medio es menor en el entorno del intervalo de transición. Esto indica que el sistema pierde su capacidad para mantener la fase nemática cerca del punto de transformación. En concreto, para  $N = 2000$  el intervalo de transición está entre 1,68 y 1,72.

La función de distribución radial se representa en la Figura 16, para fases isotrópica y nemática. Puede apreciarse que ambas son fluidas, por lo que la simulación de las fases ha sido correcta.

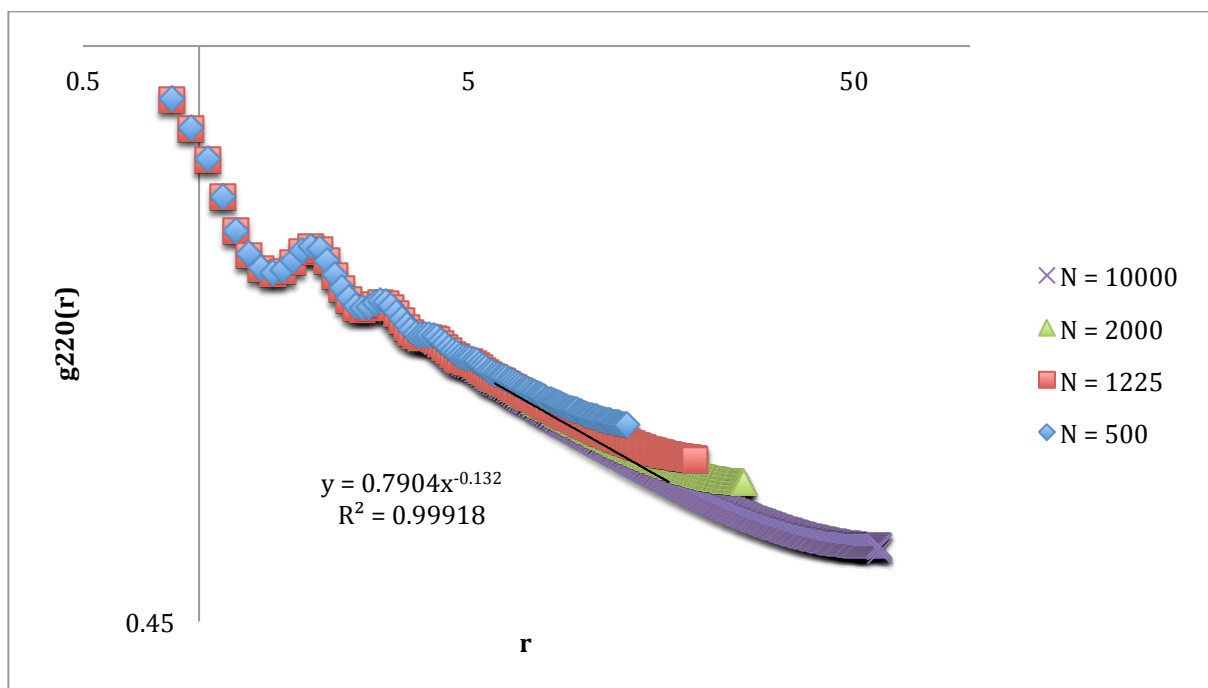


**Figura 16.** RDF en función de la distancia intermolecular  $r$  para una fase isotrópica a  $T = 1,96$  y una fase nemática a  $T = 1,44$ .

La función de correlación orientacional, para diferentes tamaños del sistema (Figura 17), refleja lo que se viene comentando: cuando el número de moléculas crece, la correlación en las orientaciones disminuye a medida que éstas se distancian. Esta caída en las correlaciones, cómo se dedujo en (3.47), tiende a  $S^2$ . Sin embargo, la tendencia decreciente es potencial -algebraica-, y no exponencial, como en la fase isotrópica [3,9]. Se ha realizado un ajuste de regresión potencial en el tramo en el que la función de

distribución orientacional decrece antes de saturar, para el sistema de mayor  $N$ , para confirmar esta tendencia.

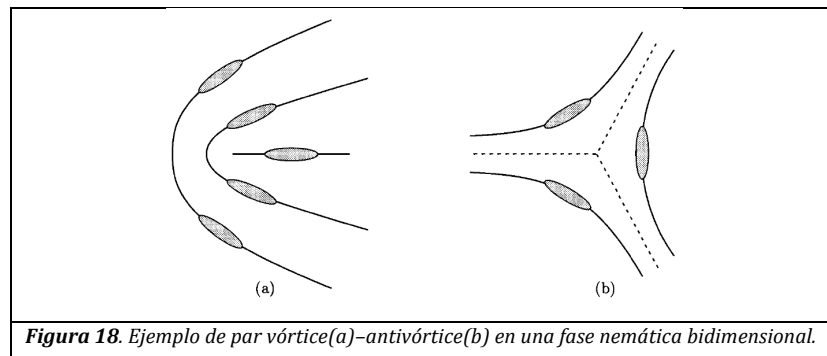
Esta dificultad para mantener una fase nemática en todo el sistema bidimensional no se predice mediante la teoría LDG. Por una parte, a medida que el sistema se compone de mayor número de moléculas, la fase nemática presenta un menor grado de orden orientacional cerca del punto de transformación. Este comportamiento es incompatible con una transición de segundo orden. Veremos que, como es un sistema bidimensional, lo que se observa es una transición de Kosterlitz–Thouless [31].



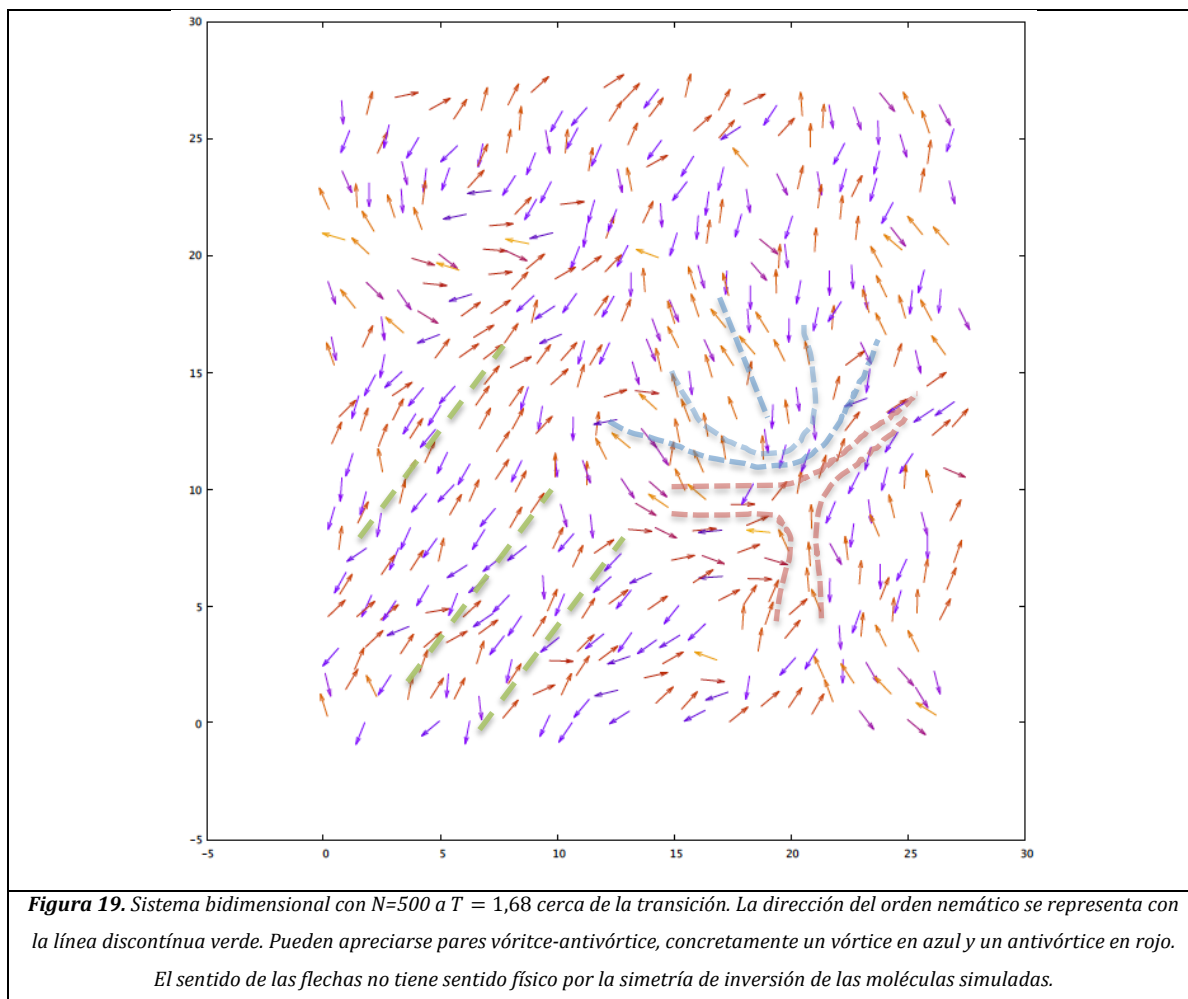
**Figura 17.** Representación en escala log – log de la función de correlación orientacional frente a la distancia intermolecular  $r$  para la fase nemática de sistemas de diferente  $N$ . Se comprueba mediante regresión que la caída de  $\langle \cos 2\phi_{ij} \rangle(r)$  es potencial.

En un modelo bidimensional aparecen distorsiones, conocidas como *defectos topológicos*, que se generan por las condiciones de contorno, campos externos o fluctuaciones térmicas [3]. Generalmente, en un modelo XY estos defectos se denominan vórtices -en los cristales líquidos nemáticos, *disclinaciones*-, y son la causa del carácter fluctuante del parámetro de orden, y de que  $S$  sea menor en promedio a una  $T$  dada, en el intervalo de transición, a medida que  $N$  es mayor. De esta manera, la fase nemática trata de rodear estos defectos, perdiendo el orden orientacional, de igual forma que lo haría una dislocación alrededor de una impureza en un sólido. La incapacidad de la

teoría LDG para predecirlos se debe a no tener en cuenta las fluctuaciones de la contribución elástica de la energía libre (que en dos dimensiones destruyen el orden de largo alcance) y la presencia de vórtices. En la fase nemática superficial la energía libre total es mínima cuando éstos aparecen como pares vórtice-antivórtice (Figura 18), que localmente mantienen aproximadamente el orden orientacional. La transición Kosterlitz-Thouless implica que al subir la temperatura de la fase nemática, los pares dejan de estar ligados, destruyendo el orden aparente orientacional y dando lugar a la fase isotrópica.



En la Figura 19 se muestra una configuración instantánea de las orientaciones moleculares en la fase nemática a temperatura cercana a la transición. Puede apreciarse una región en la que el orden orientacional nemático se respeta, y se ha señalado con una línea discontinua verde la dirección de orientación preferente. Las disclinaciones del tipo de la Figura 18 se observa que aparecen como vórtice-antivórtice, y se ha podido identificar un par que se ha marcado con línea discontinua azul y roja, respectivamente. Por tanto, se puede comprobar cómo en una fase nemática superficial aparece de manera espontánea un par vórtice-antivórtice, en el que las moléculas dejan de estar alineadas en la dirección de orientación preferente, de forma que disminuye el grado de orden orientacional del sistema. A medida que el sistema se hace más grande, más defectos topológicos de este tipo aparecen de manera espontánea en la fase nemática. En consecuencia, menor es el grado de orden orientacional a medida que aumenta el número de moléculas del sistema.



## 7. Conclusiones

Una fase nemática de moléculas calamíticas se caracteriza por la simetría rotacional entorno a una dirección de orientación preferente de sus moléculas, debido a que las moléculas pueden modelarse como cilindros; y por la simetría traslacional del sistema, típica de un fluido. Este ordenamiento restringido a la orientación es la razón del nombre cristal líquido: las moléculas tienen la libertad de movimientos del centro de masas de un líquido, y el orden orientacional característico de un sólido.

Conforme a los antecedentes teóricos, la forma más adecuada de describir la fase nemática de moléculas calamíticas es mediante un parámetro de orden tensorial simétrico de segundo orden y traza nula, porque como consecuencia de la geometría cilíndrica de sus moléculas, las propiedades físicas del sistema son invariantes frente a una operación de inversión. Los elementos de matriz del parámetro de orden son

combinaciones lineales de los armónicos esféricos en el caso tridimensional, y de las matrices de rotación en el caso bidimensional (a través de un desarrollo en serie de Fourier). Tanto el parámetro de orden, como la función de correlación orientacional, proceden del segundo momento de la función de distribución marginal de una molécula, y de la función de distribución marginal de un par de moléculas, respectivamente. Por tanto, son capaces de aportar información que describa a la fase nemática, aunque la función de distribución del sistema no sea conocida.

La teoría de Landau-de Gennes (LDG) es capaz de predecir que la transición de fase isotrópica-nemática es débilmente en primer orden para el caso tridimensional, como consta de los experimentos. Se trata de una teoría fenomenológica que parte de un desarrollo en serie de la energía libre, y a partir de las condiciones de equilibrio, se deduce una discontinuidad en el parámetro de orden. En el caso bidimensional, se deduce que es una transición puramente de segundo orden. Se deduce que el parámetro de orden es nulo en la fase isotrópica y distinto de cero en la fase nemática, por lo que la teoría refleja el potencial que tiene para describir la transición de fase.

Para contrastar la teoría se ha desarrollado un programa en FORTRAN que ha permitido simular mediante Monte Carlo (NPT) un sistema de cristal líquido nemático que lleva a cabo de forma adecuada una transición de fase isotrópica - nemática. Es posible describirla mediante la implementación del parámetro de orden y de la función de correlación de pares en el código.

Los resultados para el sistema en 3 dimensiones apuntan un total acuerdo con lo expuesto teóricamente en el capítulo 3 y con la teoría LDG. En la transición de fase se aprecia una discontinuidad en el parámetro de orden, y por su carácter intermitente y la pequeña histéresis, se deduce que es débilmente en primer orden.

Los resultados para el sistema en 2 dimensiones reflejan una deficiencia de la teoría LDG para describir la transición de fase, debido a que la simulación no concuerda totalmente con una transición de segundo orden. De esta manera, las fluctuaciones térmicas generan pares vórtice-antivórtice (llamadas disclinaciones), por lo que se trata de una transición de Kosterlitz-Thouless.

Entre las posibles extensiones de este trabajo están, por ejemplo, el desarrollo del código con potenciales más complejos que el original de Maier–Saupe, ya sean modificaciones [32] o el conocido potencial de Gay–Berne [33]; la realización de integración termodinámica de la energía libre a partir de los resultados del código, para hallar una representación gráfica del tipo de la Figura 8 para este sistema concreto así como la temperatura a la que ocurre la transición [8,24]; o bien un estudio más profundo y concreto del sistema en 2 dimensiones, desde el punto de vista de la transición de fase de Kosterlitz–Thouless [31,34].

## Bibliografía

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Clarendon Press, 2008.
- [2] S. Singh, “Phase transitions in liquid crystals,” *Phys. Rep.*, vol. 324, no. 2–4, pp. 107–269, 2000.
- [3] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [4] E. F. Gramsbergen, L. Longa, and W. H. de Jeu, “Landau Theory of the Nematic Isotropic Phase Transition,” *Phys. Rep.*, vol. 135, no. 4, pp. 195–257, 1986.
- [5] P. G. De Gennes, “Phenomenology of short-range-order effects in the isotropic phase of nematic materials,” *Phys. Lett. A*, vol. 30, no. 8, pp. 454–455, 1969.
- [6] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull, “Orientational transitions in a nematic liquid crystal confined by competing surfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 64, no 5, p. 051704, 2001.
- [7] L. F. Rull, J. M. Romero-Enrique, and A. Fernandez-Nieves, “Computer simulations of nematic drops: Coupling between drop shape and nematic order,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no 3, p. 034505, 2012.
- [8] M. Schoen, A. J. Haslam, and G. Jackson, “Perturbation Theory versus Thermodynamic Integration. beyond a Mean-Field Treatment of Pair Correlations in a Nematic Model Liquid Crystal,” *Langmuir*, vol. 33, no. 42, pp. 11345–11365, 2017.
- [9] L. F. Rull, J. M. Romero-Enrique, and E. A. Müller, “Observation of surface nematization at the solid-liquid crystal interface via molecular simulation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 43, pp. 15998–16005, 2007.
- [10] P. a. Lebwohl and G. Lasher, “Nematic-liquid-crystal order - A Monte Carlo calculation,” *Phys. Rev. A*, vol. 6, no. 1, pp. 426–429, 1972.
- [11] R. L. Humphries, P. G. James, and G. R. Luckhurst, “Molecular field treatment of nematic liquid crystals,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 68, pp. 1031-1044, 1972.
- [12] N. Mottram and C. Newton, *Introduction to Q-tensor theory*, University of Strathclyde, Department of Mathematics, Research Report, 10, 2004.
- [13] L. Blum and A. J. Torruella, “Invariant expansion for two-body correlations: Thermodynamic functions, scattering, and the ornstein-zernike equation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 1, pp. 303–310, 1972.
- [14] R. L. Scheaffer and L. Young, *Introduction to probability and its applications.*, 3<sup>rd</sup> ed.



- Pacific Grove (USA): Brooks/Cole Publishing Co., 2010.
- [15] A. Cuetos, B. Martínez-Haya, S. Lago, and L. F. Rull, "Parsons-Lee and Monte Carlo study of soft repulsive nematogens," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 28, pp. 13729–13736, 2005.
  - [16] A. Majumdar, "Equilibrium order parameters of nematic liquid crystals in the Landau-de Gennes theory," *Eur. J. Appl. Math.*, vol. 21, no. 2, pp. 181–203, 2010.
  - [17] C. G. Gray and K. E. Gubbins, "Theory of molecular fluids Vol. 1: Fundamentals." Oxford: Oxford University Press, 1984.
  - [18] N. M. Silvestre, J. M. Romero-Enrique, and M. M. Telo Da Gama, "Nematic liquid crystals on sinusoidal channels: The zigzag instability," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 1, p. 014004, 2016.
  - [19] M. Tasinkevych, N. M. Silvestre, and M. M. Telo Da Gama, "Liquid crystal boojum-colloids," *New J. Phys.*, vol. 14, no 7, p. 073030, 2012.
  - [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and R. Ortiz Fornaguera, *Física estadística*. Barcelona: Reverté, 1975.
  - [21] O. A. Rojas-Gomez, J. M. Romero-Enrique, N. M. Silvestre, and M. M. Telo Da Gama, "Pattern-induced anchoring transitions in nematic liquid crystals," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no 6, p. 064002, 2016.
  - [22] L. Onsager, "the Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 627–659, 1949.
  - [23] W. Maier and A. Saupe, "Eine einfache molekularstatistische Theorie der nematischen kristallin flüssigen Phase," *Zeitschrift Naturforsch. Tl. A*, vol. 15, p. 287, 1960.
  - [24] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. San Diego: Academic, 2002.
  - [25] Allen, Michael P., and Dominic J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford university press, 2017..
  - [26] W. H. Press et al. *Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing*. Vol. 2. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
  - [27] U. Welling and G. Germano, "Efficiency of linked cell algorithms," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 3, pp. 611–615, 2011.
  - [28] W. Mattson and B. M. Rice, "Near-neighbor calculations using a modified cell-linked list method," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 119, no. 2, pp. 135–148, 1999.
  - [29] W. Q. Li, T. Ying, W. Jian, and D. J. Yu, "Comparison research on the neighbor list algorithms: Verlet table and linked-cell," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 181, no. 10, pp. 1682–1686, 2010.
  - [30] M. Zamora Carranza. *Termino I: un estudio de los sistemas termodinámicos*. Sevilla: Universidad de Sevilla-Secretariado de Publicaciones, 1998.
  - [31] Kosterlitz J. M.; Thouless D. J., "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems," *J. Phys.*, vol. 6, no 7, p. 1181, 1973.
  - [32] A. Singh, and S. Singh, "Phase ordering kinetics in uniaxial nematic liquid crystals with second- and fourth-rank interactions," *Eur. Phys. J. E*. vol. 36, no 10, p. 122, 2013.
  - [33] J. G. Gay and B. J. Berne, "Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 6, pp. 3316–3319, 1981.
  - [34] H. Weber and P. Minnhagen, "Monte Carlo determination of the critical temperature for the two-dimensional XY model," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 10, pp. 5986–5989, 1988.