

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias (Física)

**"MINIMIZACIÓN MONTE CARLO DE LA ENERGÍA LIBRE DE
UN CRISTAL LÍQUIDO CONFINADO. "**

TESIS

Que para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA:

Noé de Jesús Atzin Cañas
2112800078
noe.atzin@gmail.com

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Orlando Guzmán López

JURADO

Presidente:

Dr. Alejandro Gil-Villegas Montiel.

Secretario:

Dr. Orlando Guzmán López.

Vocal:

Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes.

Iztapalapa, Ciudad de México a 6 de junio del 2014



MINIMIZACIÓN MONTE CARLO
DE LA ENERGÍA LIBRE DE
UN CRISTAL LÍQUIDO CONFINADO.

Tesis que presenta

Noé de Jesús Atzin Cañas

Para obtener el grado en la
MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS

Asesor: Dr. Orlando Guzmán López

Jurado calificador:

Dr. Alejandro Gil-Villegas Montiel.

Dr. Orlando Guzmán López.

Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes.

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

30 de mayo del 2014

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Orlando Guzmán López, por todo su tiempo, en el que me formo no solo académicamente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico para realizar mis estudios de Maestría.

A los miembros del jurado evaluador de esta tesis: Dr. Alejandro Gil-Villegas Montiel, Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes y Dr. Orlando Guzmán López por sus comentarios y correcciones, permitiendo mejorar.

Al Dr. Tonalli Rodríguez López, por todo su apoyo, todas las charlas y orientación, que me han sido de gran utilidad.

Agradecimientos personales

A mi hermano Raymundo que siempre tuvo el tiempo para escucharme y darme ánimos para seguir hacia adelante. A mi hermana Syntia por enseñarme a soñar. A mi madre Flor que cuyo ejemplo de vida me mantuvieron enfocado y decidido a alcanzar mis metas. A mi tía Hermelinda por estar siempre al pendiente de mi. A Rocío por su apoyo y paciencia durante todo este tiempo. A Paulina por su compañía y por enseñarme un mundo lleno de música, colores, arte y algarabía, al que nunca había tenido oportunidad de acceder.

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Cristales líquidos	4
1.1.1. Estados de la materia	5
1.1.2. Clasificación de fases por su orden posicional y direccional	5
1.2. Parámetro de orden	7
1.2.1. Nemáticos	7
1.2.2. Parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$	8
2. Arreglo y distorsiones en un cristal líquido nemático	14
2.1. Nemáticos homogéneos	14
2.2. Nemáticos no homogéneos	17
2.2.1. Elasticidad de Frank-Oseen	17
2.2.2. Nemáticos Quirales	20
2.2.3. Cristal líquido nemático y campos externos	20
2.2.4. Confinamiento del cristal líquido.	23
2.2.5. Cristal líquido nemático y superficie confinante	24
2.2.6. Defectos topológicos	28
3. Microgotas de cristal líquido	31
3.1. Descripción de una microgota de CLN	31
3.2. Modelo del sistema	33
3.2.1. Energía libre de Landau-de Gennes	33
3.2.2. Energía libre elástica	36
3.2.3. Energía superficial.	38
4. Solución numérica	42
4.1. Simulación Monte Carlo	42
4.1.1. Método Monte Carlo	42
4.1.2. Método de Metropolis	44
4.2. Descripción del método Monte Carlo mesoscópico	47
4.2.1. Representación mesoscópica	47
4.2.2. Cálculo de la energía libre total	51
4.2.3. Evaluación numérica de la energía	55
4.2.4. Aceptación de la nueva configuración	58

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
5. Resultados	62
5.1. Simulación Monte Carlo y procesamiento de datos.	62
5.2. Comparación con distintos sistemas.	68
5.3. Sistemas estudiados	77
5.3.1. Gotas de anclaje radial con una zona de anclaje planar y un radio de 100 longitudes de coherencia.	78
5.3.2. Gotas de configuración interna bipolar y anclaje superficial planar con una zona de anclaje radial.	85
6. Conclusiones y perspectivas.	88
Bibliografía	90

Capítulo 1

Introducción

1.1. Cristales líquidos

Aunque se han realizado estudios de los cristales líquidos desde 1930 [36, 17], debido a que son susceptibles a cambiar de orientación a causa de una estimulación externa como por ejemplo, la influencia de algún campo externo o alguna superficie confinante, continúan siendo un tema de interés [31].

Ya son bien conocidas las aplicaciones que se le ha dado a los cristales líquidos en la fabricación de pantallas, sin embargo, los cristales líquidos también están siendo utilizados para la detección de agentes contaminantes. Un ejemplo de esto se trata en el estudio realizado por Lin *et al.* [30] utilizando cristales líquidos nemáticos para la detección de endotoxinas. En este estudio muestran que al cambiar el confinamiento del cristal líquido de películas a gotas, mejoraron la detección de agentes contaminantes en seis ordenes de magnitud. En este tipo de experimentos la estabilidad de las emulsiones puede ser un problema, si una vez que se forman las microgotas coalescieran en un lapso de tiempo tan corto que no fuera posible obtener información de la orientación dentro de estas. Sin embargo, estudios realizados por Tjipto *et al.* [44] muestran que el fenómeno de coalescencia se observa hasta pasado el mes y el tiempo característico de difusión de los contaminantes es del orden de segundos.

Debido a que la orientación de las moléculas en las gotas de cristal líquido que induce un líquido es diferente a la que induce el agua, es posible detectar que sustancia está recubriendo la microgota al visualizar la orientación de las moléculas del cristal líquido. Un sistema similar es estudiado por Prishchepa *et al.* [39], en este estudio muestran una gama de configuraciones que es posible obtener al variar la concentración de tensoactivos en el solvente donde se encuentra la emulsión. Estudios hechos por Whitmer *et al.* [47] donde tienen microgotas de C. L. en solvente, muestran que al incorporar tensoactivos en la superficie de la gota, estos se sitúan en los defectos topológicos de ésta.

El propósito de este trabajo es el de proponer una metodología que simule estos fenómenos y que nos ayude a comprender cuales son los parámetros que determinan la configuración estable del cristal líquido dentro de la gota. Además, la metodología a proponer debe tener la posibilidad de estudiar sistemas con defectos topológicos e incluir más grados de libertad que los propuestos por distintos investigadores [14], con la finalidad de enriquecer las diagramas de transición estructural conocidos.

Con esta metodología estudiaremos situaciones en las que tengamos dos tipos de orientaciones en la superficie de la microgota (imitando zonas ricas en solvente y tensoactivo). Propondremos una explicación teórica que nos permita entender cuales son los parámetros adimensionales que gobiernan la configuración de la gota y conocidos estos parámetros, construiremos un diagrama de transición de configuraciones en el espacio de parámetros que nos permita determinar que conjunto de parámetros son necesarios utilizar para observar una situación específica. Finalmente daremos una justificación cuantitativa del por que los tensoactivos se sitúan en los defectos de las gotas.

Para estudiar a los cristales líquidos confinados, comencemos por explicar los estados de agregación de la materia. De esta forma, podremos situar a los cristales líquidos como uno de los estados de agregación y así podremos irlos clasificando según que tan ordenados estén. Una vez hecha la diferencia entre un líquido isotrópico y un cristal líquido nemático, podemos definir un parámetro de orden que mida qué tan alejados estamos de la fase desordenada. Estudiaremos que fenómenos se presentan al confinar al cristal líquido y finalmente, estudiaremos el caso en que la superficie confinada no es homogénea. Con esto en mente, comencemos por definir algunos estados de agregación de la materia.

1.1.1. Estados de la materia

Un cristal es un estado de agregación de la materia que presenta un arreglo periódico, de tal forma que mantiene este arreglo a largas distancias. En comparación con otros estados de agregación de la materia, un cristal no tiene simetría de traslación ni de rotación salvo para algunas determinados vectores; dichos vectores corresponden a traslaciones por un número entero de periodos y a rotaciones finitas que dejen invariante a la red cristalina (ver la Fig. 1.1.f). En contraste, un líquido homogéneo e isotrópico es otro estado de agregación de la materia que carece de periodicidad, teniendo simetría traslacional y rotacional para cualquier traslación o rotación, tal como lo describe su nombre (ver Fig. 1.1.a).

Un cristal líquido es un estado de agregación de la materia al que también llamamos mesofase, ya que es una fase intermedia entre los sólidos y los líquidos. Al igual que un cristal, las moléculas de cristal líquido presentan orden orientacional, es decir, son anisótropos. Por esta razón solo se presentan en sistemas conformados por moléculas de estructura anisotrópicas (alargadas o planas). Sin embargo, la estructura de un cristal líquido no tiene orden traslacional completo (como sucede en un sólido cristalino), sino que en al menos una dirección los centros de masa de las moléculas están desordenados. Dependiendo del grado de orden posicional, los cristales líquidos se clasifican en nemáticos, esmécticos y columnares (Ver Fig. 1.1b-e). Otra razón del nombre de los cristales líquidos es que todos ellos fluyen, además de que pueden presentar difusión en al menos una dirección.

A los C.L. que presentan estas mesofases por un cambio de temperatura se les llama termotrópicos y a los que lo hacen por un cambio en la concentración se llaman liotrópicos. Onsager realizó estudios teóricos en un modelo de C.L. liotrópico y mostró que, para moléculas suficientemente alargadas, se obtiene una transición de primer orden entre las fases isotropa y nemática al variar la concentración [36].

1.1.2. Clasificación de fases por su orden posicional y direccional

Las mesofases intermedias entre un fluido isotopo y un sólido cristalino se pueden clasificar con base en el grado de orden posicional y direccional presente en cada fase. Esto se ilustra en la figura 1.1.2, donde se clasificaron distintas fases según el tipo de orden y el número de dimensiones espa-

ciales en las que se observa dicho orden. En esta tabla hemos puesto las fases en orden creciente de ordenamiento, empezando por un líquido isotrópico y terminando con un sólido de arreglo cristalino. Hay que hacer notar que todas las fases de cristal líquido tienen orden orientacional pero también tienen, en al menos una dimensión, desorden posicional.

Fase	Orden orientacional	Orden posicional
Isótropo	No	No
Nemático	Si	No
Esméctico	Si	unidimensional
Columnar	Si	bidimensional
Cristal	Si	tridimensional

Tabla 1.1: En esta tabla catalogamos a las fases comenzando por la más desordenada y terminando por un sólido cristalino que es la fase más ordenada.

La clasificación comienza con un líquido isotrópico homogéneo (fig. 1.1 a). Esta fase está totalmente desordenada, esto es, los centros de masa de las moléculas están distribuidos aleatoriamente en todo el volumen que ocupan. Además, ya que estamos pensando en moléculas con geometría anisotrópica, tales moléculas están orientadas en todas las direcciones, por esta razón, esta fase tiene invarianza tanto traslacional como rotacional. La fase que le sigue en orden es la fase nemática (fig. 1.1 b): tiene orden orientacional, esto es, las moléculas están orientadas en un eje específico pero aún están distribuidas aleatoriamente ya que, sus centros de masa están distribuidos de forma homogénea en todo el volumen. La siguiente fase de esta clasificación es la esméctica, ya que tiene orden no solo en la orientación, sino, también orden posicional en una dimensión: en esta fase se pueden observar planos definidos de las moléculas pero, en estos planos, los centros de masa de las moléculas están distribuidos homogéneamente. En la fase esméctica tenemos varios tipos de situaciones, por dar ejemplos nos referiremos a los esmécticos A y C. Los primeros se caracterizan porque la orientación de las moléculas es perpendicular al plano que conforman (fig. 1.1 c), en los segundos las moléculas forman un ángulo no recto con el plano de las capas (fig. 1.1 d). A continuación tenemos la fase columnar (fig. 1.1 e), esta fase es propia de moléculas en forma de obleas. En esta fase, las moléculas están orientadas y forman columnas; a su vez, las columnas forman arreglos hexagonales o rectangulares en dos dimensiones, pero a lo largo de cada columna los centros de masa no están ordenados. En términos de nuestra clasificación, la siguiente fase es un sólido cristalino, con orden orientacional y orden posicional en en las tres dimensiones: cuando una fase tiene este tipo de orden, la llamamos cristal (fig. 1.1 f).

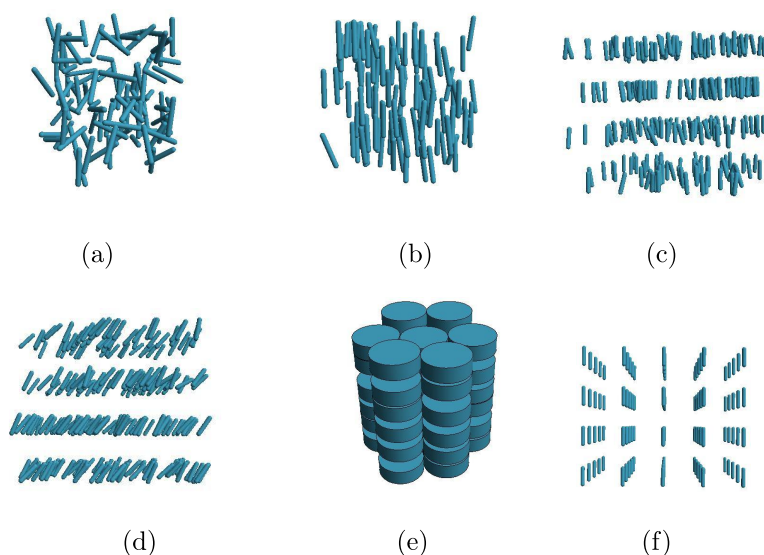


Figura 1.1: Se presentan las distintas fases comenzando por la fase isotrópica hasta llegar a la fase cristalina.

1.2. Parámetro de orden

Ahora que ya tenemos una imagen clara de lo que son los cristales líquidos y en especial, un cristal líquido nemático, nos enfocaremos en construir un parámetro de orden que nos permita saber si nos encontramos en una fase isotrópica o en una fase nemática. Comencemos por hacer una descripción de un nemático.

1.2.1. Nemáticos

Un cristal líquido nemático está constituido por moléculas anisotrópicas. Esta mesofase es la más desordenada de los cristales líquidos pues los centros de masa de las moléculas están distribuidos homogéneamente, tal como lo estarían en un líquido isotrópico pero, a diferencia de este último, un nemático está orientado a un eje preferencial. Al vector unitario que es paralelo al eje preferencial al cual se orientan las moléculas lo llamamos el vector director ($\hat{n}$). Dado que un nemático es invariante frente a una reflexión en un plano perpendicular a $\hat{n}$, no importa si tomamos a $\hat{n}$ o a $-\hat{n}$ como el director. Esto se hace evidente comparando la función de distribución angular que tendría un sistema de moléculas anisotrópicas en su fase isotrópica (fig 1.2 a) contra la que adoptaría en una fase nemática (fig 1.2 b). Lo que podemos apreciar es que en la fase isotrópica tenemos la misma proporción de moléculas orientas en todas las direcciones, a diferencia de lo que sucede en una fase nemática, en esta fase las moléculas están orientadas mayormente en el eje del director.

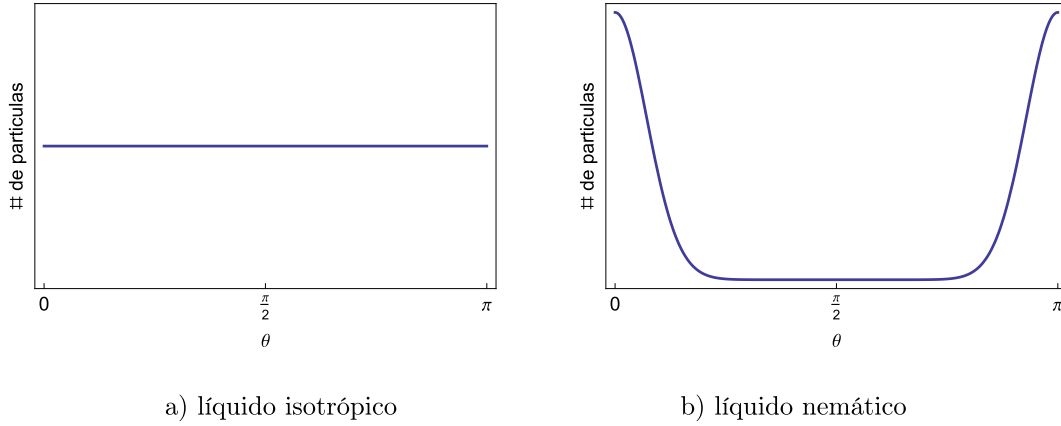


Figura 1.2: La función de la derecha es la que tendría un líquido en la fase nemática, en contraste con la que se obtiene para un líquido isotrópico, que es la gráfica de la izquierda

En la necesidad de diferenciar la fase nemática de la fase isotrópica, definiremos un parámetro de orden. La densidad no es un buen candidato para ser este parámetro pues, dado que la distribución de los centros de masa de las moléculas en ambas fases es muy similar, usar la densidad no nos permite diferenciar en qué fase nos encontramos. Es por eso que utilizamos un parámetro de orden que esté relacionado con la función de distribución angular, ya que ésta sí nos brinda información sobre la fase en la que nos encontramos. El parámetro de orden que utilizaremos es S , que está relacionado con el segundo polinomio de Legendre ($\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle$), donde estamos promediando el ángulo que forman las moléculas con el director. Este parámetro de orden está construido de tal forma que cuando su valor es cero, nos está informando que el líquido se encuentra en una fase isotrópica y para un valor cercano a uno tendremos una orientación molecular completa con el director. Experimentalmente, el valor de S en las fases nemáticas no es tan alto (con valores típicos cercanos a 0.34 tenemos una fase nemática [45]).

1.2.2. Parámetro de orden tensorial Q

El director tiene el inconveniente de no siempre estar bien definido en todo el cristal líquido, fenómeno que no pasa con el parámetro de orden tensorial Q [42], por esta razón nos interesa construir al parámetro de orden tensorial. A continuación detallaremos como construimos a nuestro parámetro de orden tensorial. Este parámetro es un promedio de la orientación local que tiene el C.L. Para poder construirlo, necesitamos una forma de determinar cual es la orientación de cada partícula, es por esto que usamos una función de distribución angular.

Consideremos el caso de un líquido con moléculas anisotrópicas. Este líquido está constituido de millones de partículas anisotrópicas, esto nos permiten asignarles a cada una un vector que nos de la orientación de estas, llamemos a este vector $\hat{x}_i$. Entonces, estableciendo un sistema coordenado donde $\hat{n}$ sea paralelo al eje z , podemos representar al vector $\hat{x}_i$ como:

$$\hat{x}_i = (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i). \quad (1.1)$$

A través de la función de distribución angular (f) podemos calcular cual es la probabilidad de localizar una molécula con una orientación determinada ($f(\hat{x})$) en un punto del espacio ($\vec{r}$). Esta

función de distribución angular debe estar normalizada, esto es, la suma sobre todas las posibles direcciones(sobre todo el ángulo sólido) debe ser igual a la unidad.

Para el caso de un líquido que está en una fase isotrópica, las moléculas están distribuidas en todas las direcciones con la misma probabilidad, por esto, la función de distribución es uniforme. Al integrar sobre el ángulo sólido(Ω), tenemos que,

$$\int_{\Omega} f_{iso}(\hat{x}) d\Omega = 1. \quad (1.2)$$

Como $f_{iso}(\hat{x})$ es constante,

$$f_{iso}(\hat{x}) \int_{\Omega} d\Omega = 1 \quad (1.3)$$

$$f_{iso}(\hat{x}) = \frac{1}{4\pi}. \quad (1.4)$$

Si el líquido está en la fase nemática, la función de distribución angular es de tal forma que $f(\hat{x}) = f(-\hat{x})$, es decir, el sistema tiene un eje preferencial y no una dirección preferencial.

Calculemos el primer momento de la función de distribución angular. Este momento nos da el promedio del coseno del ángulo entre el director y el vector de orientación de la molécula, esto es,

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_{\Omega} f(\hat{x}) \cos \theta d\Omega. \quad (1.5)$$

Como ya hemos visto, $f(\hat{x})$ es una función par, entonces,

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \underbrace{\int_0^{\pi} f(\hat{x}) \cos \theta \sin \theta d\theta}_0 \quad (1.6)$$

$$\langle \cos \theta \rangle = 0. \quad (1.7)$$

Dado que el primer momento no nos dio información, vamos a construir el segundo momento. El segundo momento de la función de distribución angular es:

$$\mathbf{M} = \int \hat{x} \otimes \hat{x} f(\hat{x}) d\Omega. \quad (1.8)$$

En forma matricial se puede expresar como,

$$\mathbf{M} = \int \begin{pmatrix} x_1^2 & x_1 x_2 & x_1 x_3 \\ x_2 x_1 & x_2^2 & x_2 x_3 \\ x_3 x_1 & x_3 x_2 & x_3^2 \end{pmatrix} f(\hat{x}) d\Omega. \quad (1.9)$$

Calcularemos el momento cuadrupolar de la fase isotrópica. Comencemos por los elementos fuera de la diagonal.

$$M_{1,2} = M_{2,1} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos \phi \sin \phi \, d\phi}_0 \quad (1.10)$$

$$= 0. \quad (1.11)$$

$$M_{1,3} = M_{3,1} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta \, d\theta \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos \phi \, d\phi}_0 \quad (1.12)$$

$$= 0. \quad (1.13)$$

$$M_{2,3} = M_{3,2} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta \, d\theta \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin \phi \, d\phi}_0 \quad (1.14)$$

$$= 0. \quad (1.15)$$

A continuación calcularemos los que están en la diagonal,

$$M_{1,1} = \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta}_{4/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos^2 \phi \, d\phi}_\pi \quad (1.16)$$

$$= \frac{1}{3}. \quad (1.17)$$

$$M_{2,2} = \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta}_{4/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \, d\phi}_\pi \quad (1.18)$$

$$= \frac{1}{3}. \quad (1.19)$$

$$M_{3,3} = \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta}_{2/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \quad (1.20)$$

$$= \frac{1}{3}. \quad (1.21)$$

Una vez conocidas todas sus componentes, tenemos que

$$\mathbf{M}_{iso} = \frac{1}{3}\mathbf{I}. \quad (1.22)$$

La definición de $\mathbf{M}$ es para un vector unitario cualquiera $(\hat{x})$, entonces,

$$\text{Tr}(\mathbf{M}) = \int_{\Omega} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) f(\hat{x}) d\Omega = 1. \quad (1.23)$$

Como queremos saber que tan alejados estamos de la fase isotropa, definimos a $\mathbf{Q}$ tal que,

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M} - \mathbf{M}_{iso}. \quad (1.24)$$

De la forma en que hemos construido a $\mathbf{M}$ es de valores reales, cuadrada y simétrica, es por esto que $\mathbf{Q}$ tiene valor reales. De esta forma, $\mathbf{Q}$ es ortogonalmente diagonalizable, por lo tanto, en su sistema de ejes principales, tenemos que $\mathbf{Q}$ es,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

Calculando la traza de $\mathbf{Q}$,

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}] = \text{Tr}[\mathbf{M} - \mathbf{M}_{iso}] \quad (1.26)$$

$$= \text{Tr}[\mathbf{M}] - \text{Tr}[\mathbf{M}_{iso}] = 1 - \frac{3}{3} = 0. \quad (1.27)$$

Dado que la traza de $\mathbf{Q}$ es cero, se debe cumplir que,

$$Q_3 = -Q_1 - Q_2. \quad (1.28)$$

De esta forma, ya estamos haciendo manifiesta la elección del tercer eje como un eje preferencial y si además consideramos que el sistema tiene simetría radial (sistema uniaxial), entonces $Q_1 = Q_2 = Q$ y el tensor $\mathbf{Q}$ se puede escribir como,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & -2Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{3Q}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3Q}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -3Q(1 - \frac{1}{3}) \end{pmatrix}, \quad (1.29)$$

$$= -3Q \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & (1 - \frac{1}{3}) \end{pmatrix}. \quad (1.30)$$

Sin pérdida de generalidad, hemos considerado que $\hat{n} = \hat{x}_3$. Además, definiendo a S como $S \equiv \frac{3Q_3}{2}$, podemos finalmente expresar a $\mathbf{Q}$ como,

$$\mathbf{Q} = S \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}, \quad (1.31)$$

$$\mathbf{Q} = S \left\{ \hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I} \right\}. \quad (1.32)$$

La ecuación 1.32 se conoce como la representación uniaxial del tensor $\mathbf{Q}$. Para determinar a S , realizamos la siguiente proyección la ecuación 1.24,

$$\hat{n} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{n} = \hat{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \hat{n} - \hat{n} \cdot \mathbf{M}_{\text{iso}} \cdot \hat{n}, \quad (1.33)$$

usando las ecuaciones 1.32, 1.9 y 1.22, sustituimos a $\mathbf{Q}$, $\mathbf{M}$ y $\mathbf{M}_{\text{iso}}$ en la ecuación 1.33,

$$S \hat{n} \cdot \left\{ \hat{n}\hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I} \right\} \cdot \hat{n} = \hat{n} \cdot \int \begin{pmatrix} x_1^2 & x_1x_2 & x_1x_3 \\ x_2x_3 & x_2^2 & x_2x_3 \\ x_3x_1 & x_3x_2 & x_3^2 \end{pmatrix} f(\hat{x})d\Omega \cdot \hat{n} - \frac{1}{3}\hat{n} \cdot \mathbf{I} \cdot \hat{n}. \quad (1.34)$$

Ya que $\hat{n} \neq \hat{n}(\Omega)$ y que $x_3 = \cos \theta$

$$\frac{2}{3} S = \int_{\Omega} \cos^2 \theta f(\theta) d\Omega - \frac{1}{3} \int_{\Omega} f(\hat{x}) d\Omega \quad (1.35)$$

$$S = \frac{3}{2} \int_{\Omega} \left\{ \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\} f(\hat{x}) d\Omega \quad (1.36)$$

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle. \quad (1.37)$$

Hay que hacer notar que el valor más bajo de este parámetro de orden escalar no es el cero pues, aunque para la fase más desordenada (fase isotropa) S vale cero, podría ser que las moléculas del sistema estén distribuidas en un ángulo cercano a $\frac{\pi}{2}$ con el director y de esta forma el valor de S es negativo. Esto lo podemos ver si evaluamos la ecuación 1.37 en $\theta = \pi/2$. Así, S tiene valores que van desde $-\frac{1}{2}$ hasta 1. En la figura 1.3, tenemos un ejemplo de la configuración que tendría un nemático con parámetro escalar de $-\frac{1}{2}$.

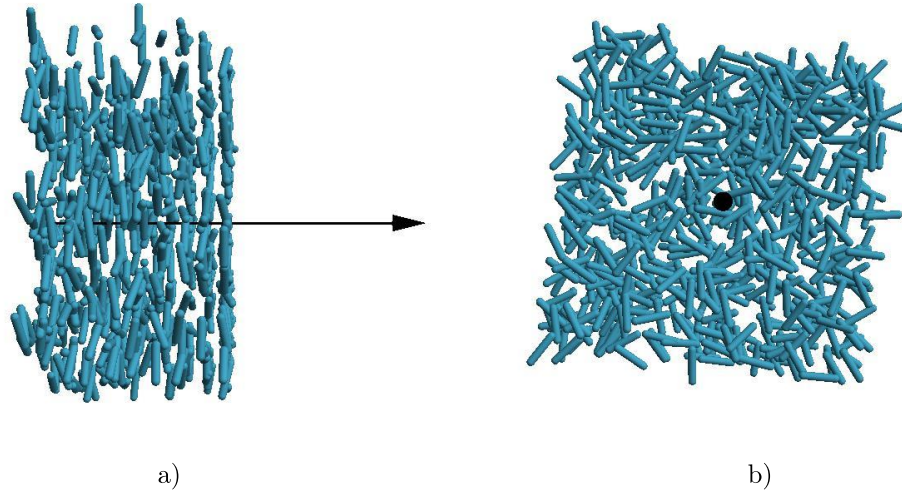


Figura 1.3: Mostramos la imagen de una de los lados(a) y de frente (b) que tendría un nemático con $S = -\frac{1}{2}$. La flecha representa la dirección del director ($\hat{n}$).

Con el parámetro de orden tensorial ($\mathbf{Q}$), podemos describir con mejor detalle la estructura que tiene el material cuando se encuentra en la fase nemática. Ahora, podemos utilizar el parámetro de orden tensorial para desarrollar un modelo que nos permita estudiar a nuestro material de una forma más cuidadosa. Antes de adentrarnos en el desarrollo de nuestro modelo, estudiaremos algunas teorías que describen a los cristales líquidos.

Capítulo 2

Arreglo y distorsiones en un cristal líquido nemático

Este capítulo lo desarrollamos en dos secciones. En la primera sección estudiaremos el caso para el cual nuestro nemático es homogéneo, esto quiere decir, estudiaremos a un nemático en el bulto, donde solo hay interacción estérica entre los mesógenos. En la segunda sección estaremos considerando que es un sistema en no-homogeneo, esto es, tenemos distorsiones que se lleven acabo en el nemático de una longitud mayor al tamaño de los mesógenos.

2.1. Nemáticos homogéneos

Existen varios modelos que describen la transición de fase de isotrópico a nemático. Un modelo que describe esta transición para un C. L. liotrópico es el modelo de Onsager [36]. Para el caso del C. L. termotrópico que deseamos modelar, usaremos el propuesto por Landau-de Gennes para describir esta transición.

Ya que nos interesan los cristal líquidos termotrópicos, en esta sección estudiaremos el modelo desarrollado por Landau-de Gennes. En el modelo de Landau-de Gennes se expresa a la energía libre como un desarrollo en serie de potencias de un parámetro de orden. Para construir a la energía libre de Landau, lo que estamos considerando es que el parámetro de orden debe ser pequeño cerca de la transición, así, la serie de potencias no diverge. Además, dado que la energía es un escalar, lo que utilizaremos para dar una descripción de la transición de fase de isotrópico a nemático tipo Landau serán potencias de la traza del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$.

Considerando que el cristal líquido no está bajo el efecto de algún campo externo, además, está en una región donde no existen efectos de confinamiento, entonces tenemos que la densidad de energía libre es [11, 41],

$$f_{\text{LaG}}(T) = f_0 + \alpha(T) Q_{ii} + \frac{1}{2} \mathfrak{a}(T) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} \mathfrak{B}(T) Q_{ij} Q_{jl} Q_{li} + \frac{1}{4} \mathfrak{c}(T) Q_{ij} Q_{jl} Q_{lm} Q_{mi}. \quad (2.1)$$

Donde f_0 corresponde a la energía libre de un estado de referencia (en este caso, corresponde a la energía libre del líquido isotrópico, para el cual $\mathbf{Q} = 0$). Dado que $Q_{ii} = 0$, no consideramos al

segundo termino, además ya que,

$$(Q_{ij}Q_{ji})^2 = \frac{1}{2}Q_{ij}Q_{jl}Q_{lm}Q_{mi}, \quad (2.2)$$

tenemos que la densidad de energía libre es,

$$f_{\text{LdG}}(T) = f_0 + \frac{1}{2}\mathfrak{a}(T)Q_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}\mathfrak{B}(T)Q_{ij}Q_{jl}Q_{li} + \frac{1}{4}\mathfrak{C}(T)(Q_{ij}Q_{ji})^2. \quad (2.3)$$

Para estudiar como se lleva a cabo la transición de nemático a isotrópico, consideremos que tenemos un cristal líquido uniaxial, es decir, sustituimos la ecuación 1.32 en la ecuación 2.3. Así, la densidad de energía libre la reescribimos como,

$$f_{\text{LdG}}(T) = f_0 + \frac{1}{2}\left[\frac{2}{3}\mathfrak{a}(T)\right]S^2 + \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{2}{9}\mathfrak{B}(T)\right)S^3 + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{9}\mathfrak{C}(T)\right)S^4. \quad (2.4)$$

Ya que es una energía, situamos el cero arbitrariamente, fijando $f_0 = 0$. Tomando en cuenta todo esto, la densidad de energía libre la podemos simplificar como,

$$F_{\text{LdG}} = \frac{1}{2}r(T)S^2 - wS^3 + uS^4, \quad (2.5)$$

en donde,

$$r(T) = \frac{2}{3}\mathfrak{a}(T), \quad (2.6)$$

$$w = \frac{2}{27}\mathfrak{B}(T), \quad (2.7)$$

$$u = \frac{1}{9}\mathfrak{C}(T). \quad (2.8)$$

La teoría de Landau-de Gennes es una teoría fenomenológica, es por esto que los coeficientes se ajustan a través de experimentos. Típicamente, se considera que solo el coeficiente que está asociado a S^2 es función de la temperatura, mientras que los otros dos coeficientes de la ecuación 2.5 son constantes [41, 11].

El coeficiente asociado a S^2 , se expresa como,

$$r = \mathfrak{a}(T - T^*), \quad (2.9)$$

donde T^* es el límite de la metaestabilidad de la fase isotrópica.

En la figura 2.1 podemos observar el comportamiento de la densidad de energía como función del parámetro de orden escalar (S) para diferentes temperaturas. Explicaremos esto comenzando por temperaturas altas. Para una temperatura mayor que el límite de metaestabilidad de la fase nemática (T^{**}), solo tenemos un mínimo, este se encuentra en el origen (línea a trazos) y por lo tanto corresponde a una fase isotrópica. La línea punteada es para una temperatura igual a la del límite de metaestabilidad del nemático. Conforme disminuimos la temperatura encontramos dos mínimos, siendo el de la fase isotrópica el más profundo ($S = 0$), por lo que en estos casos la fase nemática es metaestable frente a la fase isotrópica. Seguimos disminuyendo la temperatura hasta llegar a la de

transición de fase (T_c), esta temperatura es aquella donde la densidad de energía libre tiene dos mínimos igualmente estables (línea sólida). Si seguimos disminuyendo la temperatura, el mínimo de la fase nemática se hace más estable que el de la fase isotrópica, hasta llegar a la temperatura T^* , que es el límite de metaestabilidad de la fase isotrópica (línea a puntos y trazos): por debajo de esta temperatura, la densidad de energía solo tendría un mínimo en la fase nemática.

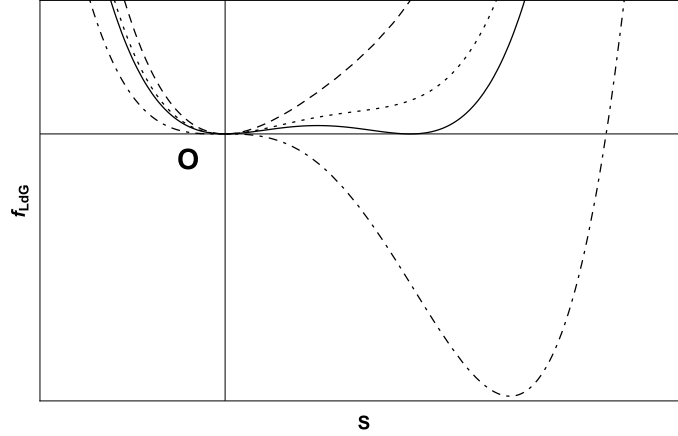


Figura 2.1: En la figura podemos ver la densidad de energía de Landau-de Gennes como función del parámetro de orden para cuatro temperaturas distintas. La línea a trazos es para $T > T^{**}$. La línea punteada es para $T = T^{**}$. La línea sólida es para $T = T_c$. Por ultimo, la línea a puntos y trazos es para $T = T^*$

Con esto, podemos ver que la transición de la fase isotrópica a nemática para el parámetro escalar es discontinua, es decir, es de primer orden pues, para temperaturas mayores a la temperatura de transición ($T = T_c$), la fase isotrópica es la fase estable y para temperaturas más bajas que la temperatura de transición, la fase nemática es la fase estable.

Para determinar los valores que extremen a nuestra función, tomamos la parcial de la energía con respecto al parámetro de orden escalar, obteniendo que,

$$\left(\frac{\partial F_{LdG}}{\partial S} \right) \Big|_{T=T_c} = [r - 3wS + 4uS^2] S \Big|_{S=S_c, r=r_c} = 0. \quad (2.10)$$

Evaluando la ecuación 2.5, a temperatura T_c , es decir donde coexisten la fase isotrópica y nemática (ver figura 2.1 línea sólida), tenemos que,

$$F_{LdG}|_{T=T_c} = \left(\frac{1}{2}r_c - wS_c + uS_c^2 \right) S_c^2 = 0. \quad (2.11)$$

Combinando las dos últimas ecuaciones y despejando a r_c y S_c en términos de u y w , tenemos que la transición de fase se da cuando,

$$S_c = \frac{w}{2u}, \quad (2.12)$$

$$r_c = \frac{w^2}{2u}. \quad (2.13)$$

Recordemos que ésta es un teoría fenomenológica, para poder tener el valor numérico de la transición es necesario determinar experimentalmente los coeficientes w , u y T_c . Para el caso particular de utilizar al MBBA, Mkaddem y Garland encontraron los siguientes valores [34]:

$$\begin{aligned} w &= 2.1333 \times 10^3 \text{ J/m}^3, \\ u &= 8.75 \times 10^2 \text{ J/m}^3, \\ T_c &= 45^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

2.2. Nemáticos no homogéneos

Usando la teoría del continuo podemos hacer una descripción de las deformaciones que llegan a ocurrir en el cristal líquido debido a diversos factores, como lo son: la presencia de un campo externo ($F_{E,M}$) o de una superficie confinante (F_{Sup}), entre otras. El modelo desarrollado por de Gennes [11], considera que la descripción la podemos hacer a través de una energía libre (F) conformada por la contribuciones energéticas de los diversos factores, de manera que,

$$\mathcal{F} = F_{\text{LdG}} + F_{\text{Frank-Oseen}} + F_{E,M} + F_{Sup} + \dots \quad (2.14)$$

Comencemos el estudio de los nemáticos no homogéneos con el modelo de Frank-Oseen, en la cual se supone que el parámetro de orden escalar S es constante en el espacio, y las únicas inhomogeneidades en el cristal líquido provienen del director n . Dejaremos para el siguiente capítulo la descripción en términos del tensor Q .

2.2.1. Elasticidad de Frank-Oseen

La propuesta hecha por Frank [16] para considerar las distorsiones en el C. L. es a través de una teoría de medio continuo. En esta teoría, se supone que las variaciones del director se dan en una escala mucho mayor a la distancia intermolecular. Así, podemos expresar estas distorsiones en términos de las derivadas espaciales del director, esto es,

$$F_{\text{Frank-Oseen}} = \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 [(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \right\}, \quad (2.15)$$

donde,

K_1 es la constante elástica debido a un ensanchamiento (*splay*),

K_2 es la constante elástica debido a una torcedura (*twist*),

K_3 es la constante elástica debido a una curvatura (*bend*).

Ejemplifiquemos cada una de estas deformaciones. Tal como la mostramos en la fig 2.2 a, una deformación del tipo *splay* existe cuando las líneas de campo del director dejan de ser paralelas y se abren o cierran. Se tiene una deformación del tipo *bend* cuando las líneas de campo del director no son líneas rectas, sino que tienen una curvatura, tal como se aprecia en la figura 2.2 b. La deformación del tipo *twist* se observa cuando el director, entre planos paralelos, está rotando, en la figura 2.2 c hay un ejemplo de esto.

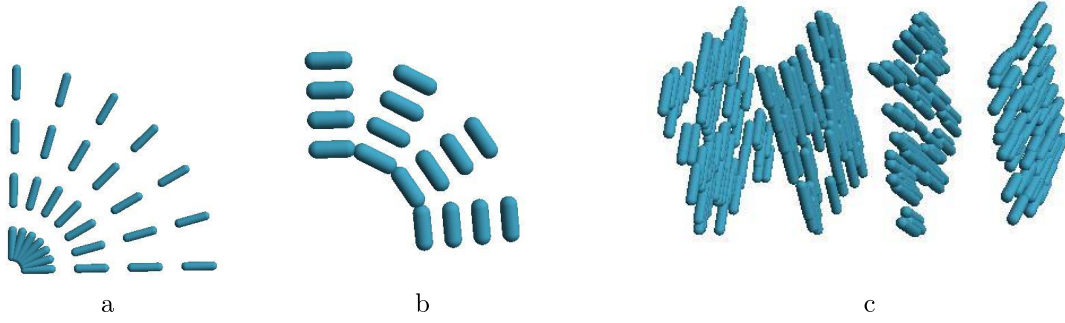


Figura 2.2: En esta figura tenemos una representación de las deformaciones elásticas *splay* (a), *bend* (b) y *twist* (c).

Los valores típicos de estas constantes elásticas son tales que [32, 11]:

$$K_3 > K_1 > K_2. \quad (2.16)$$

Para estimar el valor de las constantes elásticas podemos hacer la aproximación de que las tres constantes elásticas sean iguales,

$$K = K_1 = K_2 = K_3, \quad (2.17)$$

de esta forma, la ecuación 2.15 se puede simplificar de la siguiente manera:

$$F_{Frank-Oseen} = \int dV \left\{ \frac{1}{2} K \left[(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2 \right] \right\}. \quad (2.18)$$

Ya simplificada la ecuación, realizamos un análisis dimensional,

$$[F_{Frank-Oseen}] = \left[\int dV \left\{ \frac{1}{2} K \left[(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2 \right] \right\} \right]. \quad (2.19)$$

Como ya sabemos, las unidades de $F_{Frank-Oseen}$ son de energía, la integral tiene unidades de volumen y las de $\nabla \cdot \hat{n}$ y $\nabla \times \hat{n}$ tiene unidades de uno sobre longitud (L^{-1}), con esto,

$$[K] = \frac{[U]}{L}, \quad (2.20)$$

es decir, las constantes elásticas tienen la dimensión de una fuerza. Como ya hemos dicho, queremos hacer una estimación de esta constante elástica. Proponemos que la energía sea del orden de las interacciones intermoleculares, digamos de $2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, a la longitud la identificamos con la escala molecular ($L \approx 14 \text{ \AA}$)[11], esto es,

$$U = 2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}, \quad (2.21)$$

$$= \frac{2000 \text{ cal}}{6.23 \times 10^{-23}}, \quad (2.22)$$

$$= \frac{2000}{6.23 \times 10^{-23}} \times 4.1868 \text{ J}, \quad (2.23)$$

$$\approx 1.3441 \times 10^{-20} \text{ J}. \quad (2.24)$$

Ya conocida la energía, la constante elásticas es,

$$K \approx \frac{1.3441 \times 10^{-20} \text{ J}}{14 \text{ \AA}}, \quad (2.25)$$

$$\approx \frac{1.3441 \times 10^{-20} \text{ J}}{1.4 \times 10^{-9} \text{ m}}. \quad (2.26)$$

Con esto, podemos estimar que el valor de esta constante es,

$$K \approx 1 \times 10^{-11} \text{ N}. \quad (2.27)$$

Ya que estamos partiendo de la idea de que las tres constantes elásticas de Frank-Oseen (K_1, K_2, K_3) son iguales, lo que esperamos es que estas constantes elásticas sean de este orden de magnitud[11, 3, 41]. En la tabla 2.2.1 mostramos los valores utilizados por diversos investigadores para las constantes elásticas para materiales como el MBBA y el PAA.

Constante elástica	MBBA (25 ⁰ C)	PAA (120 ⁰ C)
K_1	$6 \times 10^{-10} \text{ N}$	$7 \times 10^{-10} \text{ N}$
K_2	$4 \times 10^{-10} \text{ N}$	$4.3 \times 10^{-10} \text{ N}$
K_3	$7.5 \times 10^{-10} \text{ N}$	$1.7 \times 10^{-9} \text{ N}$

Tabla 2.1: En esta tabla tenemos los datos experimentales para el cristal líquido MBBA [34] y para el 5CB [11]

Podemos notar que los valores reportados experimentalmente son similares con la estimación que hemos hecho.

2.2.2. Nemáticos Quirales

Un nemático quiral es un C.L. en el que, sin que se le estimule de alguna manera, tiene un torcimiento (*twist*) en su configuración estable en el bulto, esto se modela en la energía libre de la siguiente forma:

$$F_{Frank-Oseen} = \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 \left[(\nabla \times \hat{n}) \cdot \underbrace{\hat{n} - q_0}_{\text{quiral}} \right]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \right\}. \quad (2.28)$$

Esto significa que la distorsión tipo twist $(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}$ es no nula en el estado con mínima energía elástica. Este valor está por q_0 . Se denomina paso (en inglés, *pitch*) a la longitud para la cual el director da un giro completo (ver figura 2.3).

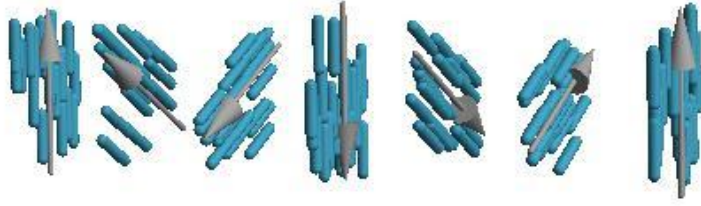


Figura 2.3: A la longitud correspondiente a un giro de 360° que da el director de un nemático quiral se llama *pitch*.

Este tipo de comportamiento se observa en los cristales líquidos colestéricos, donde la interacción entre los mesógenos vecinos favorece que la configuración estable sea de este tipo, generando un *pitch*. Un fenómeno debido a la existencia del *pitch* es el de reflexión selectiva pues, cuando la longitud de onda de la luz es igual a la longitud del *pitch*, ésta se refleja mientras que longitudes de onda distintas no lo hacen.

2.2.3. Cristal líquido nemático y campos externos

Estudiemos el caso en que el cristal líquido puede estar bajo la influencia de algún campo externo. Para poder describir la energía libre del sistema dado un campo externo, comencemos por situarnos en un caso en concreto. Supongamos que nuestro nemático es un material dieléctrico confinado donde podemos variar el campo eléctrico a placer, como sucede en un capacitor. Además, supongamos que el dispositivo es lo suficientemente grande para que el bulto no se vea afectado por efectos de confinamiento. Así, en el bulto del dispositivo, podemos despreciar la energía de Frank-Oseen, considerando únicamente la energía debido al campo eléctrico. La energía libre del sistema es,

$$\mathcal{F} = F_E. \quad (2.29)$$

La energía libre del sistema en presencia del campo eléctrico la definimos como,

$$F_E = \int dV f_E, \quad (2.30)$$

donde f_E es la densidad de energía en presencia del campo eléctrico. Para calcular explícitamente esta densidad de energía, recordemos que tenemos el material confinado y lo que estamos variando es el campo eléctrico externo, así,

$$f_E = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E}, \quad (2.31)$$

donde $\vec{D}$ esta definido por la siguiente relación constitutiva,

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}, \quad (2.32)$$

con ϵ como el tensor dieléctrico.

Para el caso de un nemático uniaxial (ecuación 1.32), el tensor dieléctrico tiene dos *eigen*valores distintos, a los cuales caracterizamos como $\epsilon_{\parallel}$ y $\epsilon_{\perp}$, que son los valores de la constante dieléctrica paralela y perpendicular al director, respectivamente. La anisotropía dieléctrica ($\Delta\epsilon$) queda definida como la diferencia entre la constante paralela y la perpendicular, es decir:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}. \quad (2.33)$$

Ahora seleccionamos un sistema cartesiano para nuestro dispositivo, tal que el vector director esté en el eje z , entonces nuestro tensor dieléctrico tiene la siguiente forma:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Sustituyendo la ecuación 2.34 en la ecuación 2.32, el desplazamiento eléctrico es:

$$\vec{D} = (\epsilon_{\perp} E_x, \epsilon_{\perp} E_y, \epsilon_{\parallel} E_z). \quad (2.35)$$

Con lo anterior podemos calcular cual es el valor de f_E , partiendo de la ecuación 2.31,

$$f_E = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E}, \quad (2.36)$$

sustituimos la ecuación 2.35 en la ecuación 2.36,

$$f_E = -\frac{1}{4\pi} \int (\epsilon_{\perp} E'_x, \epsilon_{\perp} E'_y, \epsilon_{\parallel} E'_z) \cdot (dE'_x, dE'_y, dE'_z), \quad (2.37)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \left[\int_0^{E_x} \epsilon_{\perp} E'_x dE'_x + \int_0^{E_y} \epsilon_{\perp} E'_y dE'_y + \int_0^{E_z} \epsilon_{\parallel} E'_z dE'_z \right], \quad (2.38)$$

$$= -\frac{1}{8\pi} [\epsilon_{\perp} (E_x^2 + E_y^2) + \epsilon_{\parallel} E_z^2], \quad (2.39)$$

$$= -\frac{1}{8\pi} [\epsilon_{\perp} (E_x^2 + E_y^2) + \epsilon_{\parallel} E_z^2 + \epsilon_{\perp} (E_z^2 - E_z^2)], \quad (2.40)$$

$$= -\frac{1}{8\pi} [\epsilon_{\perp} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) E_z^2], \quad (2.41)$$

usando la definición de $\Delta\epsilon$ (ecuación 2.33) y dado que $\hat{n} \parallel \hat{z}$,

$$f_E = -\frac{1}{8\pi} \left[\epsilon_{\perp} E^2 + \Delta\epsilon (\hat{n} \cdot \vec{E})^2 \right]. \quad (2.42)$$

Ya que el primer término de la ecuación 2.42 únicamente es función de $\vec{E}$ y no se ve afectado por el director, podemos despreciarlo, así, la densidad de energía libre asociada a la anisotropía del cristal líquido en presencia del campo eléctrico es

$$f_E = -\frac{1}{8\pi} \Delta\epsilon (\hat{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.43)$$

Sustituyendo la ecuación 2.43 en la ecuación 2.30 tenemos que,

$$F_E = -\frac{1}{8\pi} \int dV \Delta\epsilon (\hat{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (2.44)$$

Podemos notar que esta energía tiene la misma características que la energía elástica de Frank-Oseen, ya que todos los términos son cuadráticos en $\hat{n}$, de tal forma que no se ven afectadas por un cambio de dirección en la que apunta el director ($\hat{n} \rightarrow -\hat{n}$). Otra característica es que dependiendo del valor de la anisotropía dieléctrica ($\Delta\epsilon$), tendremos que la energía se minimiza cuando el campo eléctrico es perpendicular o paralelo al director: si $\Delta\epsilon < 0$ la energía se minimiza cuando el director queda perpendicular al campo eléctrico aplicado y si $\Delta\epsilon > 0$, el director debe quedar paralelo al campo eléctrico para que se minimice la energía.

Un resultado análogo se pudo obtener si en vez de tener un campo eléctrico tenemos un campo magnético, es decir,

$$F_M = -\int dV \frac{\Delta\chi}{2} (\hat{n} \cdot \vec{H})^2, \quad (2.45)$$

y el análisis que hicimos para la anisotropía dieléctrica ($\Delta\epsilon$) es similarmente válido para la anisotropía de la susceptibilidad magnética ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$).

2.2.4. Confinamiento del cristal líquido.

Cuando el cristal líquido está confinado, se acopla a la superficie que lo delimita. Al acoplarse, el director con frecuencia tiene una orientación preferencial (anclaje) con la superficie, a esta orientación se le conoce como *eje fácil*. Utilizando técnicas como la de auto-ensamblado de monocapas [21, 38] o técnicas como las capas de Langmiur-Blodgett [24, 5], podemos tener anclajes homeotrópicos (perpendicular a la superficie), planares (paralelo a la superficie) o inclinados. Estos anclajes también podemos dividirlos en anclaje fuerte o débil [11], en donde un anclaje fuerte es cuando el cristal líquido está fijo al eje fácil y el anclaje débil es cuando el C.L. tiene la posibilidad de estar desviado del eje fácil. A la energía debida al anclaje que tiene el cristal líquido con la superficie confinante la identificaremos como una energía superficial.

Experimentos realizados por Atherton *et al.* [2], donde utiliza una superficie con distintos tipos de anclajes, muestran que la configuración estructural del C. L. se enriquece cuando se confina a estas mesofases. Un ejemplo de como la energía de anclaje puede dar lugar a nuevas configuraciones estructurales lo podemos ilustrar en el siguiente dispositivo. Imponiendo un anclaje planar en dos placas paralelas que están rotadas, podemos forzar a un nemático no quiral a que tenga una distorsión de *twist*, esto lo podemos visualizar en la figura 2.4.

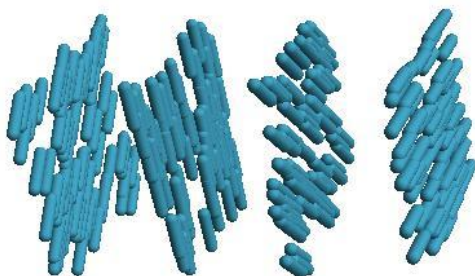


Figura 2.4: En esta figura se puede apreciar la rotación que tienen por capas, la paredes no se incluyen con el fin de que se pueda apreciar la rotación.

El confinamiento que nos es de interés es el confinamiento esférico. Esto debido a los fenómenos que se llegan a apreciar en las gotas de cristal líquido. Experimentos realizados por Prishchepa *et al.* [39] con una gota de cristal líquido de $2\ \mu\text{m}$. de diámetro inmersa en un solvente orgánico muestran una transición estructural de la gota. El anclaje de esta gota está determinado por zonas ricas o pobres en tensoactivo, que resultan en regiones definidas de anclaje homeotrópico, planar ó inclinado. Se puede apreciar que la gota cambia de una configuración bipolar a una radial de forma continua al ir ampliando la zona de anclaje planar a expensas de la zona de anclaje homeotrópico, esto se detalla en la figura 2.5. Además de este experimento, se han hecho simulaciones numéricas en las que se puede modificar la intensidad del anclaje. En estas simulaciones se puede apreciar una transición de una configuración bipolar a una configuración radial al cambiar de un anclaje planar a un anclaje homeotrópico [22, 14]. Así, podemos notar que al confinar al C. L. en una esfera podemos manipular las distintas configuraciones estructurales del cristal líquido al cambiar el anclaje.

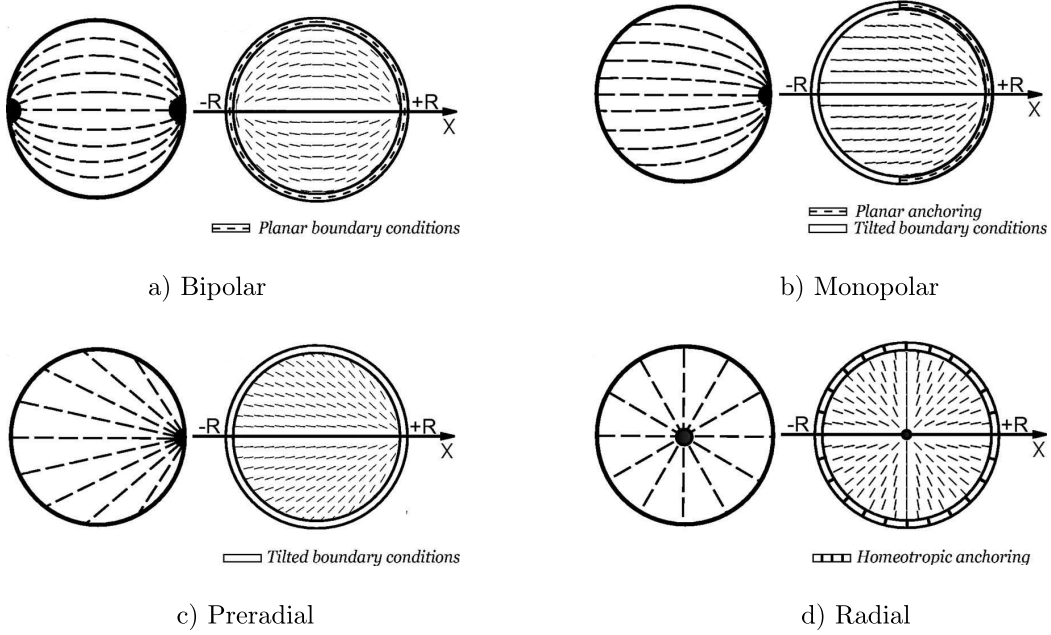


Figura 2.5: En estas figuras se muestran la transición que encuentra Prishchepa *et al.* [39] al incrementar la concentración de tensoactivo (lecitina). En la figura a) tenemos una estructura bipolar, en la figura b) tenemos una estructura monopolar, la figura c) es una estructura preradial y finalmente la figura d) es una estructura radial.

2.2.5. Cristal líquido nemático y superficie confinante

Comencemos por definir a la energía superficial a través de la densidad de energía superficial,

$$\mathcal{F}_{\text{sup}} = \int d\text{Sup} f_{\text{sup}}. \quad (2.46)$$

En 1969 Rapini y Papoular propusieron un modelo de la densidad de energía superficial (ecuación 2.47) [40, 25]. Este modelo consiste en incrementar a la densidad de energía superficial del sistema a medida que el director ($\hat{n}$) se desvía del eje fácil ($\hat{n}_0$),

$$f_{\text{sup}} = \frac{W}{2} \sin^2(\theta), \quad (2.47)$$

donde θ es el ángulo entre el director y el eje fácil, W es la intensidad del anclaje superficial. De esta forma, la energía superficial es una simple expresión armónica en el seno del ángulo θ , en donde la diferencia entre la dirección del director y la del eje fácil genera una penalización energética. Tal como lo habíamos clasificado antes, podemos hablar de un anclaje fuerte y un anclaje débil. Esta clasificación tienen que ver con la energía que se necesita para modificar la orientación del director

con respecto al eje fácil. Para dar una cuantificación de lo que es un anclaje fuerte o débil, nos centraremos en un ejemplo en particular.

Pensemos que tenemos una gota en la cual solo hay contribuciones a la energía dadas por distorsiones elásticas y de confinamiento, de esta forma, cuando el sistema está en estado estacionario, la energía elástica debe ser del mismo orden de magnitud que la energía superficial, así,

$$\Delta F_{\text{elas}} \approx \Delta F_{\text{Sup}}. \quad (2.48)$$

Para dar una estimación de la distorsión elástica en la gota, utilizamos la ecuación 2.19 donde estamos considerando que las tres constantes elásticas son iguales. De esta forma, una variación en la energía elástica la aproximemos por el producto de la constante elástica y el radio de la gota (a),

$$\Delta F_{\text{elas}} = K a. \quad (2.49)$$

Para la energía superficial, aproximamos un cambio de esta por el producto de la intensidad del anclaje y el radio de la esfera al cuadrado,

$$\Delta F_{\text{Sup}} = W a^2. \quad (2.50)$$

De esta forma,

$$\frac{\Delta F_{\text{Sup}}}{\Delta F_{\text{elas}}} \approx \frac{W a^2}{K a} = \frac{W a}{K}. \quad (2.51)$$

Definimos el parámetro ϕ para comparar a la intensidad de anclaje W con la relación entre la constante elástica K y el radio de la esfera a [11], así,

$$\phi = \frac{W a}{K}. \quad (2.52)$$

Definimos a la longitud de extrapolación como,

$$l_e = \frac{K}{W}, \quad (2.53)$$

tenemos finalmente que,

$$\phi = \frac{a}{l_e}. \quad (2.54)$$

Con este resultado podemos determinar que, cuando $a \gg l_e$ (si ϕ es del orden de 20), estamos en el caso de un anclaje fuerte y para el caso en que $a \approx l_e$ (si ϕ es del orden de 1), estamos hablando de un anclaje débil [14]. Este coeficiente de anclaje (W), se ha podido determinar experimentalmente, dando valores del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2}$ [1, 9].

Estudemos ahora que ocurriría en un dispositivo que además de estar confinado entre dos placas paralelas, también existe un campo eléctrico externo que modifica su configuración (ver figura 2.6). Al fenómeno que presentan este tipo de dispositivos se le conoce como transición de Freedericksz

en un caso estacionario. Así, la energía libre de Helmholtz de nuestro dispositivo está dada por la contribución de tres energías,

$$\mathcal{F} = F_{Frank-Oseen} + F_E + F_{Sup}. \quad (2.55)$$

En un principio el sistema está sin campo eléctrico y una vez activado el campo eléctrico, esperamos a que el sistema esté en estado estacionario.

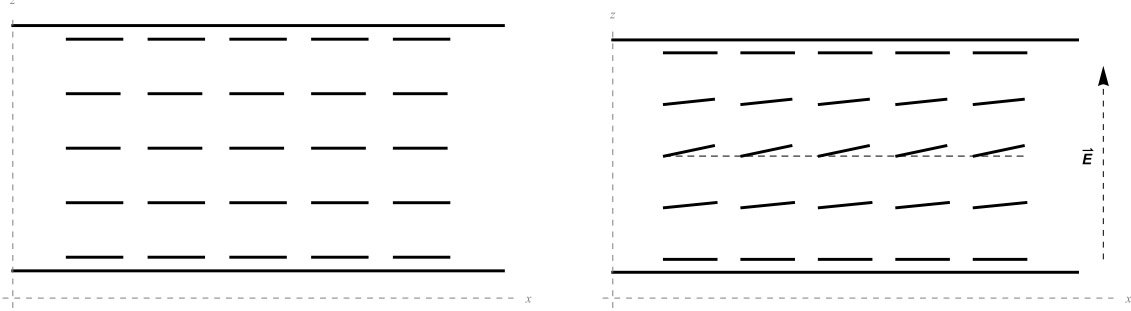


Figura 2.6: En esta figura mostramos el sistema sin campo y con campo en estado estacionario. Consideramos un anclaje planar infinito y un campo eléctrico en la dirección $\hat{z}$.

De esta forma, tenemos que el director queda representado en este sistema coordenado como,

$$\hat{n} = (\cos \theta(z), \sin \theta(z)). \quad (2.56)$$

Ya que utilizaremos la ecuación 2.18, calculamos el rotacional y la divergencia, así,

$$\nabla \cdot \hat{n} = \cos \theta \theta', \quad (2.57)$$

$$\nabla \times \hat{n} = -\sin \theta \theta'. \quad (2.58)$$

Utilizando lo obtenido en las ecuaciones 2.57 y 2.58, simplificamos a la ecuación 2.18 como,

$$F_{Frank-Oseen} = \int_0^d \frac{K}{2} \theta'^2 dz. \quad (2.59)$$

Para la energía eléctrica, partimos de la ecuación 2.44 y usamos la ecuación 2.56 que describe al director. De esta manera la energía eléctrica es,

$$F_E = - \int_0^d \frac{\Delta \epsilon E^2}{8\pi} \sin^2 \theta dz. \quad (2.60)$$

Como ya hemos dicho, vamos a considerar que tenemos un anclaje infinitamente fuerte, esto se puede plantear como las siguientes condiciones a la frontera,

$$\theta(z=0) = 0 \quad \text{y} \quad \theta(z=d) = 0. \quad (2.61)$$

Con lo anterior, tenemos que la energía libre es,

$$\mathcal{F} = \int_0^d \left[\frac{K}{2} \theta'^2 - \frac{\Delta\epsilon E^2}{8\pi} \sin^2 \theta \right] dz. \quad (2.62)$$

Al minimizar la energía usando el método de Euler-Lagrange, obtenemos las siguientes ecuaciones,

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = -\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi} \sin \theta \cos \theta, \quad (2.63)$$

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \theta'} = K \theta''. \quad (2.64)$$

Antes de continuar, haremos la suposición de que θ es un ángulo pequeño ($\theta \ll 1 \rightarrow \sin \theta \approx \theta$ y $\cos \theta \approx 1$), así, la ecuación a resolver ahora es,

$$\theta'' + \left(\sqrt{\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi K}} \right)^2 \theta = 0, \quad (2.65)$$

que es la ecuación de un oscilador armónico. La solución a la ecuación anterior es,

$$\theta(z) = C_1 \sin \left(\sqrt{\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi K}} z \right) + C_2 \cos \left(\sqrt{\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi K}} z \right). \quad (2.66)$$

Recordemos que aún no hemos usado las condiciones de frontera, las cuales nos implican que,

$$\theta(z=0) = 0 \quad \text{y} \quad (2.67)$$

$$\theta(z=0) = C_2 \quad \text{esto es} \quad (2.68)$$

$$C_2 = 0. \quad (2.69)$$

Usando la otra condición de frontera, tenemos que,

$$\theta(z=d) = C_1 \sin \left(\sqrt{\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi K}} d \right) = 0. \quad (2.70)$$

Para no tener la solución trivial ($C_1 = 0$), lo que se debe cumplir es que,

$$\sqrt{\frac{\Delta\epsilon E^2}{4\pi K}} d = n \pi. \quad (2.71)$$

Bien, ahora vamos a fijarnos en un campo eléctrico que sea lo suficientemente pequeño, de tal forma que se cumpla,

$$\sqrt{\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \frac{E^2}{K}} d < \pi. \quad (2.72)$$

La única forma en que se cumplan a condiciones de frontera, es que $C_1 = 0$. Aumentamos la intensidad del campo eléctrico hasta que se cumpla que,

$$\sqrt{\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \frac{E_c^2}{K}} d = \pi. \quad (2.73)$$

Con esto, el valor de C_1 puede ser distinto de cero y se sigue cumpliendo con las condiciones de frontera. Al campo eléctrico que cumple con esto, lo denotamos como campo crítico. En 1927 Freedericksz observó que no detectaba ningún cambio en la configuración del nemático conforme se aumenta el campo eléctrico hasta llegar al campo eléctrico crítico, una vez alcanzado este, la configuración se orienta con el campo gradualmente [17].

Una vez definido el campo eléctrico crítico, podemos trabajar un poco con esta expresión para obtener como resultado *la ley de Freedericksz*. Despejando al campo eléctrico, obtenemos que,

$$E_c \sim \frac{1}{d}, \quad (2.74)$$

es decir, que el campo crítico (E_c) es inversamente proporcional a la separación del capacitor, que en nuestro caso es d . Este resultado es conocido como la ley de Freedericksz. Un resultado análogo se obtiene de utilizar un campo magnético en lugar de un campo eléctrico.

2.2.6. Defectos topológicos

Otro fenómeno que llega a presentarse en un C. L. es cuando hay una discontinuidad en el campo director, a este fenómeno se le conoce como defecto topológico. Estos defectos topológicos pueden ser puntuales, en una línea o todo un plano. Podemos clasificar a los defectos topológicos en dos tipos: los que se generan en la interfaz cristal líquido-superficie confinante y los que se generan en el bulto.

Entre los defectos topológicos que se generan en el bulto tenemos defectos puntuales como el de tipo *hedgehog*. Un ejemplo de estos es el que se aprecia en el centro de una gota de C.L. que tiene un anclaje fuerte homeotrópico (ver figura 2.7)[44]. El defecto se genera en el centro de la gota debido a que los mesógenos están siguiendo el ordenamiento que les impone la superficie. Este defecto es puntual pues, el director no está definido solo en el centro de la esfera.

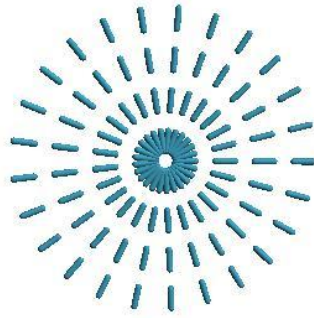


Figura 2.7: En esta figura se presenta solo un corte de la gota de C.L. con la intención de observar un defecto topológico *hedgedog*.

Entre los defectos topológicos que se generan en la interfaz tenemos los de tipo *boojum*. Un ejemplo de este tipo de defecto se presenta en una gota de C. L. con un anclaje planar. Al imponer este anclaje en la gota se generan defecto *boojum* en los polos de la gota (ver figura 2.8) [44].

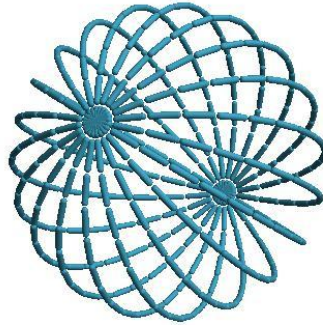


Figura 2.8: En esta figura se muestra la configuración que tendría el director solo en la superficie, con el fin de que se pueda observar el defecto tipo *boojum*.

Otros efectos que ocurren en el bulto son los defectos lineales conocidos como disclinaciones. En estos defectos el director no adopta ninguna orientación en una línea, como el que se genera en una configuración axial: este tipo de configuración tiene un defecto en todo el ecuador, ya que, dado el anclaje que se impone en la superficie, el director no puede tomar una orientación de forma continua (ver figura 2.9).

En el defecto axial se puede apreciar que, dentro de la gota, el parámetro de orden escalar es de un nemático, mientras que en la superficie, es visible que existe un cinturón en el ecuador que tiene un parámetro de orden escalar propio de una fase isotrópica [45].

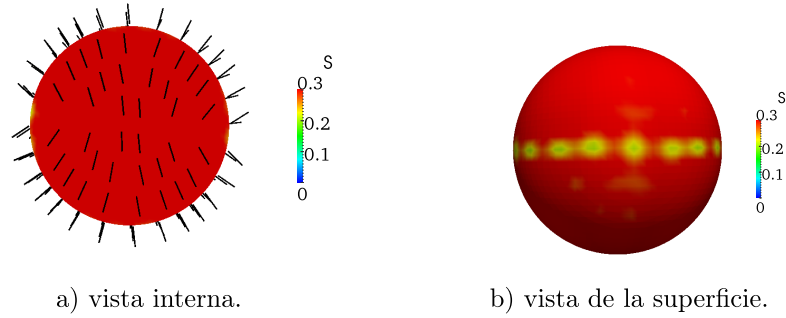


Figura 2.9: En esta figura tenemos la representación de una configuración con defecto en todo el ecuador. la figura a) muestra la configuración del director así como, el parámetro de orden escalar en el interior de la gota. La figura b) muestra el parámetro de orden escalar en la superficie de la gota.

Hasta ahora solo hemos hablado de defectos topológicos que se generan en confinamientos esféricos, esto es debido a que es precisamente este tipo de confinamientos los que son de nuestro interés. Sin embargo, el tema de los defectos topológicos es mucho más amplio de lo que nos ocupa en esta tesis. En el siguiente capítulo daremos una descripción más detallada de la estructura y propiedades en una microgota de cristal líquido, esta vez usando una representación más apropiada al caso en que el parámetro de orden escalar no es homogéneo, en términos del parámetro de orden tensorial y sus derivadas espaciales.

Capítulo 3

Microgotas de cristal líquido

Este capítulo lo dividimos en dos secciones: la descripción de una microgota de cristal líquido nemático y el modelo que construimos para representar a esta microgota.

En la primera sección exhibiremos los experimentos y simulaciones realizadas, así como las configuraciones que se han obtenido. Recopilaremos que parámetros son los que gobiernan a estos fenómenos, con la finalidad de poder ver cuales son los aspectos relevantes que debemos tomar en consideración en el modelo teórico a desarrollar. En la segunda sección construiremos nuestro modelo basado en los fenómenos de la primera sección, utilizando el menor número de parámetros necesarios para reproducir a estos fenómenos. Dicho esto, comenzaremos por la descripción del sistema.

3.1. Descripción de una microgota de CLN

Experimentalmente, existen diversos métodos para poder estabilizar gotas de C.L. y poder realizar estudios sobre las configuraciones que estas tienen. En uno de estos métodos se da un tratamiento ultrasónico a una solución de 5CB en agua, con esto se consigue una emulsión con gotas de tamaño del orden de $1\ \mu\text{m}$ que son estables por periodos cercanos a un mes [44]. Otro método para obtener este confinamiento es usando cápsulas poliméricas [20], este método permite tener control en el tamaño de las gotas, así como de los agentes químicos de la superficie que las encapsulan y, de esta forma, controlar el tipo de anclaje en el sistema.

Dependiendo del tipo de anclaje que el cristal líquido tenga con la superficie, el radio de la gota, la existencia de un campo externo que interactúe con el C.L. y de si el C. L. es quiral, se pueden obtener diversos tipos de configuraciones en la gota de cristal líquido: la configuración bipolar, la toroidal, la radial, entre otras; varias de estas configuraciones se ejemplifican en la Figura 3.1 [39].

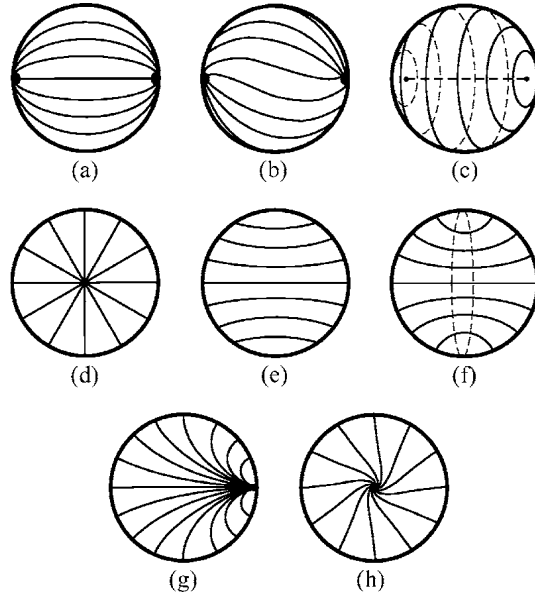


Figura 3.1: En esta figura se puede apreciar algunas configuraciones que se observan en gotas de cristal líquido nemático. La figura a) es la configuración bipolar, b) es para una bipolar con *twist*, c) es una configuración toroidal, d) es una configuración radial, e) es axial sin la línea de defecto, f) es axial, g) es una configuración de escape radial y h) es radial con *twist* [39].

Los tipos de configuraciones observados en las gotas de C.L. se han podido reproducir en simulaciones en donde se consideran únicamente el anclaje, las distorsiones elásticas y la transición de fase isotropo-nemático. Otros aspectos importantes que se controlan en las simulaciones son el radio de la gota y su temperatura. Aunque podríamos considerar la existencia de un campo externo que interactúe con el C.L., por motivos de simplificación y debido a que basta considerar los aspectos físicos anteriores para poder reproducir lo observado, no lo consideramos más en esta tesis. Sin embargo, en caso de que se quisiera considerar la existencia de un campo eléctrico o magnético, la estructura que estamos dando a este modelo aceptaría la inclusión de tales campos externos. Comencemos por ver con más detalle los tres aspectos que queremos modelar.

Dentro de la esfera, en el bulto del C.L., se puede modelar el comportamiento de los mesógenos a través de una densidad energía libre de bulto que describa la transición de fase (isótropo-nemático) y otra densidad de energía libre que tome en cuenta la elasticidad orientacional. Como ya sabemos, la transición de fase de isotrópico al nemático, se puede modelar simplemente considerando interacciones repulsivas entre los mesógenos, tal como lo realizó Onsager [36]. Esta aproximación deja en claro que la transición de isotrópico a nemático se obtiene de considerar fuerzas de un alcance del orden de la longitud de los mesógenos. Así, para modelar esta transición usamos la teoría de Landau-de Gennes, para lo cual utilizaremos a $\mathbf{Q}$ como parámetro de orden. Hemos mencionado también que en un fase nemática, los mesógenos están orientados en la dirección del director y cuando el sistema no es homogéneo, las distorsiones que se dan ocurren en escalas mucho mayores a la longitud de los mesógenos. Para estas deformaciones consideramos un modelo como el propuesto por Frank-Oseen, donde dan una descripción del sistema a partir de las derivadas espaciales

que tiene el director pero, ya que nuestra descripción es en función del tensor $\mathbf{Q}$, requerimos una representación de la elasticidad orientacional en términos de las derivadas espaciales de $\mathbf{Q}$.

En la superficie de la gota, la interacción que se modela es la que existe entre el cristal líquido y la superficie confinante, mediante la especificación de algún tipo de anclaje. Entre los diversos tipos de anclajes que se pueden modelar, nos enfocaremos en dos de ellos, que son los que nos producen mayor interés: el anclaje homeotrópico y el anclaje planar. Estos anclajes se pueden reproducir en un experimento cuando la superficie que está confinando al C.L. es un tensoactivo (homeotrópico) o cuando está rodeado por agua (planar) [31, 39]. Con esto en mente, comencemos a modelar nuestro sistema.

3.2. Modelo del sistema

Dado que deseamos modelar gotas del diámetros del orden de micras, modelamos a nuestro sistema a partir de una teoría del continuo. Como ya hemos explicado, haciendo una interpretación termodinámica de nuestro sistema, consideramos que la energía libre de éste consta de las siguientes contribuciones,

$$\mathcal{F}(\mathbf{Q}) = F_{\text{LdG}} + F_{\text{elas}} + F_{\text{Sup}}. \quad (3.1)$$

La energía de Landau-de Gennes (F_{LdG}) contiene la información del fenómeno que se da a distancias del orden de la longitud de los mesógenos, es esta energía la que describe la transición de fase. Cuando el C.L. no es homogéneo, debemos considerar las distorsiones que en él existen, la descripción sobre estas distorsiones está dada en el término elástico ($\mathcal{F}_{\text{elas}}$). Para la última contribución a la energía libre, tenemos la que describe al cristal líquido y la superficie confinante, que está considerado en el último término ($\mathcal{F}_{\text{Sup}}$). Estamos considerando únicamente a estas contribuciones debido a que en nuestro modelo de la gota no existe la interacción con ningún campo externo, así, desarrollaremos la energía libre en función del tensor $\mathbf{Q}$.

3.2.1. Energía libre de Landau-de Gennes

La teoría de Landau exige que se tenga un parámetro de orden, tal que, a través de este se pueda expresar la transición de fase en estudio. Además, este parámetro de orden debe permitir que la energía se exprese como un desarrollo en serie de potencias, por lo que el parámetro de orden debe ser pequeño para que sea una aproximación razonable truncar dicha serie. El parámetro de orden que seleccionemos debe ser tal que no importe el sistema coordinado que se tome para describir a nuestro sistema. Así, tomamos como parámetro de orden al tensor $\mathbf{Q}$. De esta forma, la energía de Landau-de Gennes es,

$$F_{\text{LdG}}(T, \mathbf{Q}) = \int dV f_{\text{LdG}}(T, \mathbf{Q}), \quad (3.2)$$

donde $f_{\text{LdG}}(T, \mathbf{Q})$ es la densidad de energía libre de Landau-de Gennes y está dada como,

$$f_{\text{LdG}}(T, \mathbf{Q}) = f_0 + \frac{1}{2} \mathfrak{a}(T) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} \mathfrak{B}(T) Q_{ij} Q_{jl} Q_{li} + \frac{1}{4} \mathfrak{C}'(T) Q_{ij} Q_{jl} Q_{lm} Q_{mi}. \quad (3.3)$$

Utilizando el hecho de que podemos fijar arbitrariamente el cero de la densidad de energía como aquella correspondiente a la fase isótropa, y que

$$(Q_{ij}Q_{ji})^2 = \frac{1}{2}Q_{ij} Q_{jl} Q_{lm} Q_{mi}, \quad (3.4)$$

la densidad de energía de Landau-de Gennes que obtenemos es [11],

$$f_{\text{LdG}}(T, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2}\mathfrak{a}(T) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3}\mathfrak{B}(T)Q_{ij} Q_{jl}Q_{li} + \frac{1}{4}\mathfrak{C}(T) [Q_{ij} Q_{jl}]^2. \quad (3.5)$$

Para poder determinar los coeficientes de nuestro desarrollo, usaremos la teoría molecular de Doi, este modelo parte de la ecuación cinética,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \bar{D}_r \mathcal{R} \cdot \left[\mathcal{R} \psi + \frac{\psi}{K_B T} \mathcal{R} (U_{scf} + U_e) \right] - \mathcal{R} \cdot (\hat{u} \times \hat{k} \cdot \hat{u} \psi), \quad (3.6)$$

en donde

ψ	Es la función de distribución angular.
$\bar{D}_r$	es el coeficiente de difusión rotacional.
$\mathcal{R}$	es el operador gradiente $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}$.
U_{scf}	Es el potencial de campo medio que actúa sobre los mesógenos.
U_e	Es el potencial debido a un campo externo.
$\hat{k}$	Es la velocidad del fluido.

Para nuestro caso, vamos a considerar que no hay campo externo y que el cristal líquido está en reposo, esto es, consideramos $U_e = 0$ y $\hat{k} = 0$, de esta forma, la ecuación 3.6 es,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \bar{D}_r \mathcal{R} \cdot \left[\mathcal{R} \psi + \frac{\psi}{K_B T} \mathcal{R} U_{scf} \right], \quad (3.7)$$

en donde utilizaremos la aproximación de la teoría de campo medio de Maier y Saupe [11] para el potencial de interacción entre moléculas, es decir,

$$U_{scf} \propto S^2 \quad \text{de tal forma que,} \quad (3.8)$$

$$U_{scf} = -\frac{3}{2} U k_B T u_\alpha u_\beta \langle u_\alpha u_\beta \rangle, \quad (3.9)$$

$$= -\frac{3}{2} U k_B T u_\alpha u_\beta Q_{\alpha\beta}. \quad (3.10)$$

usando lo anterior en la ecuación 3.7, obtenemos que nuestra ecuación es,

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \bar{D}_r \mathcal{R} \cdot \left[\mathcal{R} \psi - \frac{3U}{2} \psi \mathcal{R} u_\alpha u_\beta \langle u_\alpha u_\beta \rangle \right]. \quad (3.11)$$

Ahora, hacemos una proyección en la ecuación 3.11 en el segundo momento de esta función de distribución para obtener la siguiente ecuación,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\hat{u}' \psi \left(u_i u_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) = \int d\hat{u}' \psi \left\{ \bar{D}_r \mathcal{R} \cdot \left[\mathcal{R} \psi \left(u_i u_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) - \frac{3U}{2} \psi \mathcal{R} \left(u_i u_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) u_\alpha u_\beta \langle u_\alpha u_\beta \rangle \right] \right\} \quad (3.12)$$

Al hacer la integración la ecuación 3.12 en $\hat{u}'$, la ecuación que obtenemos es [13],

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -6\bar{D}_r Q_{ij} + 6\bar{D}_r U [Q_{i\alpha} \langle u_\alpha u_j \rangle - Q_{\alpha\beta} \langle u_i u_j u_\alpha u_\beta \rangle]. \quad (3.13)$$

Como esta ecuación está en términos del cuarto momento de la función de distribución, usaremos una aproximación para desacoplarlas y que todo quede en términos del segundo momento, ésta es:

$$Q_{\alpha\beta} \langle u_i u_j u_\alpha u_\beta \rangle = Q_{\alpha\beta} \langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_i u_j \rangle. \quad (3.14)$$

Así, utilizando esta aproximación en la ecuación 3.13 obtenemos lo siguiente,

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -6\bar{D}_r \left[\left(1 - \frac{U}{3} \right) Q_{ij} - U \left(Q_{i\alpha} Q_{j\alpha} - \frac{\delta_{ij}}{3} Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \right) + U Q_{ij} (Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}) \right]. \quad (3.15)$$

Ahora, en ausencia de fluctuaciones termodinámicas y de flujo hidrodinámico, la ecuación de evolución temporal del parámetro de orden tensorial es de la forma [19, 46],

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} = -\Gamma \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \mathbf{Q}} - \frac{\mathbf{I}}{3} \text{Tr} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \mathbf{Q}} \right) \right]. \quad (3.16)$$

Sustituyendo la ecuación 3.5 en la ecuación 3.16

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = \Gamma \left[2\mathfrak{a}(T) Q_{ij} + 3\mathfrak{B}(T) \left(Q_{i\alpha} Q_{j\alpha} - \frac{\delta_{ij}}{3} Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \right) + 4\mathfrak{C}(T) Q_{ij} (Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}) \right]. \quad (3.17)$$

Con esto, para que las ecuaciones 3.17 y 3.15 sean consistentes, se tiene que cumplir que,

$$\Gamma = 6\bar{D}_r \quad (3.18)$$

$$\mathfrak{a}(T) = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \quad (3.19)$$

$$\mathfrak{B}(T) = -\frac{AU}{3} \quad (3.20)$$

$$\mathfrak{C}(T) = \frac{AU}{4}. \quad (3.21)$$

Al sustituir estos coeficientes en la ecuación 3.5, tenemos

$$f_{\text{LdG}} = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{AU}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{AU}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2. \quad (3.22)$$

Podemos adimensionalizar a la densidad de energía libre al dividir por el coeficiente A , obteniendo

$$f_{\text{LdG}}^* = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) Q_{ij} Q_{ji} - \frac{U}{3} Q_{ij} Q_{jl} Q_{li} + \frac{U}{4} [Q_{ij} Q_{jl}]^2, \quad (3.23)$$

donde

$$\begin{aligned} f_{\text{LdG}}^* & \text{ Es la densidad de energía libre Landau-de Gennes adimensional.} \\ A & \text{ Es la constante de adimensionalización.} \end{aligned}$$

Cabe hacer notar que la teoría molecular de Doi está desarrollada bajo hipótesis de que los mesógenos son polímeros con forma de vara rígida, esto es, los estamos considerando como agujas, de tal forma que no hay un potencial de interacción entre ellos mas que de volumen excluido[13].

3.2.2. Energía libre elástica

En la gota existen distorsiones que debemos considerar en nuestro modelo de energía libre. A estas distorsiones las consideramos en la energía elástica. Desarrollaremos nuestro modelo de energía elástica en términos de $\mathbf{Q}$ a partir del modelo de Frank-Oseen, el cuál está basado en el director, $\hat{n}$. Utilizaremos este modelo debido a que las constantes elásticas que considera han sido medidas experimentalmente [8] y diversos autores se refieren a valores conocidos para estas constantes [11, 32]. Sin embargo, ya que las configuraciones observadas en las gotas contienen defectos topológicos, una representación en términos del director no nos sería útil, ya que el director no está definido en un defecto [42]. Dado que el modelo de Frank-Oseen esta en términos del director, primero haremos un tratamiento matemático para poder dejar estas expresiones en términos del tensor $\mathbf{Q}$.

Así, comencemos por expresar la energía de Frank-Oseen [6, 35],

$$\begin{aligned} F_{\text{Frank-Oseen}} &= \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] - q_0 K_{22} [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})] \right\}. \quad (3.24) \end{aligned}$$

El cuarto término en la densidad de energía elástica se ha encontrado, experimentalmente, contribuye en un confinamiento esférico[31] y en el quinto término está considerada la quiralidad del C.L. Esto lo podemos ver si reescribimos la ecuación 3.24,

$$\begin{aligned} F'_{\text{Frank-Oseen}} &= \int dV \left\{ \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n} - q_0]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} K_{33} [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 - \frac{1}{2} (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] \right\}. \quad (3.25) \end{aligned}$$

Estamos considerando una energía elástica prima pues, estamos fijando el cero de la densidad de energía en el termino constante proporcional a q_0 . En la ecuación 3.25 podemos ver que aún cuando $(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}$ sea cero, el sistema tiene una contribución elástica de twist[11]. Este modelo de

energía elástica es función de segundas derivadas o de primeras derivadas al cuadrado, esto hace manifiesto el hecho de que la energía es simétrica ante un cambio en la dirección del director ($\hat{n}$ a $-\hat{n}$).

Para el desarrollo que haremos, partiremos de la ecuación 3.24. Planteando a está como una ecuación vectorial,

$$f_{\text{Frank-Oseen}} = \vec{K}_{elas} \cdot \vec{F}_{F-O}, \quad (3.26)$$

donde,

$$\vec{K}_{elas} = \left(\frac{K_{11}}{2}, \frac{K_{22}}{2}, \frac{K_{33}}{2}, -\frac{K_{22} + K_{24}}{2}, -\frac{q_0 K_{22}}{2} \right), \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \vec{F}_{F-O} = & \left((\nabla \cdot \hat{n})^2, [(\nabla \times \hat{n}) \cdot \hat{n}]^2, [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2, \right. \\ & \left. \nabla \cdot [\hat{n} (\nabla \cdot \hat{n}) + \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})], [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})] \right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Además, al vector $\vec{F}_{F-O}$ lo podemos expresar como,

$$\vec{F}_{F-O} = \mathbf{A} \cdot \vec{f}, \quad (3.29)$$

con,

$$\vec{f} = \left[\left(\frac{\partial n_i}{\partial r_i} \right)^2, \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} \right) \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} \right), n_i n_j \left(\frac{\partial n_k}{\partial r_i} \right) \left(\frac{\partial n_k}{\partial r_j} \right), \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} \right) \left(\frac{\partial n_j}{\partial r_i} \right), \epsilon_{ijk} n_i \frac{\partial n_k}{\partial r_j} \right], \quad (3.30)$$

ϵ_{ijk} es el pseudotensor de Levi-Civita,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Así, la ecuación 3.26 es,

$$f_{\text{Frank-Oseen}} = \vec{K}_{elas} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{f}. \quad (3.32)$$

Al vector $\vec{f}$ podemos expresarlo como,

$$\vec{f} = \mathbf{B} \cdot \vec{g}, \quad (3.33)$$

donde,

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & -6 & 0 & 0 & 2 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -6 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

$$\vec{g} = \left(\frac{1}{S^2} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^2} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^2} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k}, \frac{\epsilon_{jkl}}{S^2} Q_{jm} \frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l}, \frac{1}{S^3} Q_{jk} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k} \right), \quad (3.35)$$

donde hemos supuesto que el tensor $\mathbf{Q}$ es uniaxial (ecuación 1.32). Sustituyendo la ecuación 3.33 en la ecuación 3.32 tenemos,

$$f_{\text{Frank-Oseen}} = \vec{K}_{\text{elas}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cdot \vec{g} \quad (3.36)$$

$$= \left(\frac{1}{12S^2} (-K_{11} + 3K_{22} + K_{33}), \frac{1}{2S^2} (K_{11} - K_{22} - K_{24}), \right. \\ \left. \frac{1}{2S^2} k_{24}, \frac{1}{S^2} q_0 K_{22}, -\frac{1}{6S^3} (K_{11} - K_{33}) \right) \times \\ \left(\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l}, \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l}, \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k}, \epsilon_{jkl} Q_{jm} \frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l}, Q_{jk} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k} \right) \quad (3.37)$$

Definimos al vector $\vec{L}_{\text{elas}}$ como,

$$\vec{L}_{\text{elas}} = \left(\frac{1}{12} (-K_{11} + 3K_{22} + K_{33}), \frac{1}{2} (K_{11} - K_{22} - K_{24}), \frac{1}{2} k_{24}, q_0 K_{22}, \frac{1}{6} (K_{33} - K_{11}) \right). \quad (3.38)$$

De esta forma, la densidad de energía elástica en términos del tensor $\mathbf{Q}$ es,

$$f_{\text{Elas}} = \frac{1}{2} \left[L_1 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} \right. \\ \left. + L_3 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} + L_4 \epsilon_{jkl} Q_{jm} \frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l} + L_5 Q_{jk} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k} \right]. \quad (3.39)$$

Finalmente, la energía elástica es,

$$\mathcal{F}_{\text{Elas}} = \int d^3r \frac{1}{2} \left\{ L_1 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} \right. \\ \left. + L_3 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} + L_4 \epsilon_{jkl} Q_{jm} \frac{\partial Q_{km}}{\partial r_l} + L_5 Q_{jk} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_j} \frac{\partial Q_{lm}}{\partial r_k} \right\}. \quad (3.40)$$

Como ya hemos mencionado, en esta representación está incluida la quiralidad del sistema en el término proporcional a L_4 , misma que para nuestros propósitos no vamos a considerar.

3.2.3. Energía superficial.

Hasta el momento ya podemos modelar los fenómenos que ocurren en el interior de la gota (el bulto), lo que nos atañe ahora es poder modelar el fenómeno de anclaje en la superficie de la esfera. Para esto nos enfocaremos en dos anclajes específicos: el anclaje homeotrópico y el anclaje planar. El anclaje homeotrópico ocurre cuando el cristal líquido minimiza su energía cuando el director yace en la normal a la superficie y el anclaje planar ocurre cuando el cristal líquido tiene por eje fácil el plano tangente a la superficie [8, 31].

Comencemos por crear un modelo de la energía superficial. Supongamos que es posible hacer un desarrollo en serie de Taylor de la densidad de energía superficial en términos de la traza de $\mathbf{Q}$ en el punto de equilibrio ($\mathbf{Q}^0$) [10]. Así,

$$f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0) + f'_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0) \text{Tr}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) + \frac{f''_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0)}{2} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) : (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) + \dots \quad (3.41)$$

Como $\mathbf{Q}^0$ minimiza la energía, la primera derivada es cero,

$$f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0) + \frac{f''_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0)}{2} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) : (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) + \dots \quad (3.42)$$

Despreciamos el primer término por no ser función de $\hat{n}$ y definiendo a la constante $C_{\text{anclaje}} = f''_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}^0)$, podemos simplificar la ecuación 3.42,

$$f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = \frac{C_{\text{anclaje}}}{2} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) : (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0) + \dots \quad (3.43)$$

Despreciando derivadas de orden superior,

$$f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = \frac{C_{\text{anclaje}}}{2} \text{Tr}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0)^2. \quad (3.44)$$

Desarrollando la ecuación 3.44 y asumiendo que el parámetro de orden tensorial sea uniaxial (ecuación 1.32), simplificamos la ecuación anterior,

$$f_{\text{Sup}}(\mathbf{Q}) = \frac{C_{\text{anclaje}}}{2} S^2 (3n_i n_j - \delta_{ij} - 3n_i^0 n_j^0 + \delta_{ij}) (3n_j n_i - \delta_{ji} - 3n_j^0 n_i^0 + \delta_{ji}), \quad (3.45)$$

$$= \frac{9 C_{\text{anclaje}}}{2} S^2 (n_i n_i n_j n_j - 2n_i n_i^0 n_j n_j^0 + n_i^0 n_i^0 n_j^0 n_j^0), \quad (3.46)$$

$$= 9 C_{\text{anclaje}} S^2 (1 - \cos^2 \theta). \quad (3.47)$$

sea $\frac{W}{2} = 9 C_{\text{anclaje}} S^2$, donde W es la intensidad de energía de anclaje superficial, con esto, tenemos que la densidad de energía de anclaje es,

$$f_{\text{Sup}} = \frac{W}{2} \sin^2 \theta. \quad (3.48)$$

Este resultado ya ha sido discutido por distintos autores [12, 40]. Además, haciendo la aproximación de que θ sea un ángulo muy pequeño ($\theta \ll 1$), obtenemos una nueva expresión de la densidad de energía superficial [11],

$$f_{\text{Sup}} = \frac{W}{2} \theta^2. \quad (3.49)$$

Con esto, podemos ver que de la ecuación 3.44 obtenemos el modelo originalmente propuesto por Rapini y Papoular en 1969 [40].

Ahora que hemos demostrado que es posible utilizar este modelo de la densidad de energía libre superficial en función del parámetro de orden tensorial, lo utilizaremos para describir el fenómeno de anclaje homeotrópico. Definimos a la densidad de energía libre superficial homeotrópica como,

$$f_{\text{hom}} = \frac{W_{\text{hom}}}{2} \text{Tr} \left[(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2 \right], \quad (3.50)$$

donde,

$\mathbf{Q}_{\perp}$ Es el tensor correspondiente a una orientación uniaxial con director normal a la superficie,

W_{hom} Es la intensidad del anclaje superficial homeotrópico.

En la definición del tensor $\mathbf{Q}_{\perp}$ se pone de manifiesto el eje fácil, la dirección en la cual los mesógenos del cristal líquido se orientan al anclarse con la superficie:

$$\mathbf{Q}_{\perp} = S_{\perp} \left[\hat{\nu} \hat{\nu} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right], \quad (3.51)$$

donde ν es un vector unitario normal a la superficie y el parámetro de orden escalar $S_{\perp}$ es el parámetro que se tiene en la superficie.

Ya que tenemos un modelo para el anclaje homeotrópico, lo que nos resta es construir un modelo para el anclaje planar. El anclaje planar que deseamos modelar es el que se da en la interfaz de un cristal líquido y el agua [30]. En esta interfaz el director está restringido al plano tangente, pero todas las direcciones en dicho plano son equivalentes y deben tener la misma energía. A este tipo de anclaje le denominamos anclaje planar homogéneo. Para representar el anclaje planar homogéneo la ecuación 3.50 no nos es útil pues este modelo tiene una sola dirección privilegiada, tal como si en la superficie hubieran surcos por los cuales las moléculas de cristal líquido tuvieran que alinearse. Dado que esto no es lo que deseamos modelar, utilizaremos lo propuesto por Galatola y Fournier. Ellos parten de un modelo que, efectivamente, da el mismo valor de energía a todas las direcciones tangentes a la interfaz, además favorece que el parámetro de orden escalar sea igual a un valor determinado S_0 . El modelo que ellos proponen es [15],

$$f_{\text{pla}} = \frac{W_{p,1}}{2} \text{Tr} \left[(\overline{\mathbf{Q}} - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp})^2 \right] + \frac{W_{p,2}}{4} \left[(\overline{\mathbf{Q}} : \overline{\mathbf{Q}}) - S_0^2 \right]^2, \quad (3.52)$$

donde, definimos a $\overline{\mathbf{Q}}$, Υ y al tensor de proyección superficial $(\overline{\mathbf{Q}}_{\perp})$ como,

$$\overline{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q} + \frac{1}{3} S_0 \mathbf{I},$$

$$\Upsilon = \mathbf{I} - \hat{\nu} \hat{\nu}$$

$$\overline{\mathbf{Q}}_{\perp} = \Upsilon \cdot \overline{\mathbf{Q}} \cdot \Upsilon$$

$W_{p,1}$ Es la intensidad del anclaje superficial relacionado con la orientación planar.

$W_{p,2}$ Es la intensidad del anclaje superficial relacionado con el orden superficial.

El término relacionado con $W_{p,1}$ incrementa la energía del sistema cuando los directores se separan del plano tangente a la superficie y el término relacionado con $W_{p,2}$ incrementa la energía del sistema si los directores se encuentran con un parámetro de orden escalar distinto a S_0 . Para que la energía del sistema se minimice es necesario que se satisfagan ambas condiciones. Además, para este caso el anclaje fuerte implica que simultáneamente $W_{p,1} d/K$ y $W_{p,2} d/K$ sean valores grandes para asegurar que el estado de $\mathbf{Q}$ en la superficie no se perturba con respecto a la condición privilegiada. Experimentalmente, $W_{p,1}$ y $W_{p,2}$ son del orden de $1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ [4].

Dado que nuestro modelo pretende representar una gota con regiones donde existe un anclaje planar y otras donde existe un anclaje homeotrópico, describiremos a nuestra densidad de energía superficial de la siguiente forma,

$$f_{\text{Sup}} = (1 - \zeta) f_{\text{pla}} + \zeta f_{\text{hom}}, \quad (3.53)$$

donde $\zeta(r)$ es un parámetro que depende de la posición en la superficie de la gota y puede tomar valores entre 0 y 1: en las regiones donde ζ es cero el anclaje es localmente planar, y en las regiones donde ζ es uno el anclaje es localmente homeotrópico.

En este momento, ya tenemos los elementos necesarios para poder describir a nuestro sistema de interés, es decir, una microgota de cristal líquido. En el siguiente capítulo nos propondremos encontrar las configuraciones de energía mínima correspondientes a las contribuciones a la energía libre que nuestro modelo plantea.

Capítulo 4

Solución numérica

En los capítulos anteriores hemos hecho una descripción del sistema que deseamos estudiar y desarrollamos un modelo matemático que lo representa. Lo que haremos en este capítulo es proponer una metodología que nos permita encontrar una solución a las ecuaciones que nos planteamos para minimizar la energía libre de la gota de C. L. Dada la complejidad del sistema, buscar obtener una solución analítica de estas ecuaciones no es viable, es por esto que utilizaremos un método numérico. Entre los distintos métodos numéricos que podríamos utilizar, hemos elegido el método de Monte Carlo. Lo que nos resta en este capítulo es dar una descripción de como resolvemos nuestro sistema de ecuaciones empleando este método.

4.1. Simulación Monte Carlo

Un método Monte Carlo se realiza a través de un muestreo estocástico. Esto determina los fenómenos que se pueden estudiar con esta técnica, algunos de los cuales son los relacionados con mecánica estadística, donde para un par de sistemas idénticos, su evolución temporal describe distintas trayectorias en su diagrama fase dependiendo de las condiciones iniciales.

Antes de describir como hemos empleado este método numérico en nuestro caso, explicaremos en que consiste un método Monte Carlo. Para esto, emplearemos este método en un caso sencillo.

4.1.1. Método Monte Carlo

Para explicar como se emplea el método Monte Carlo, nos enfocaremos en un caso particular: estimaremos el valor π , con este ejemplo podremos enfatizar los puntos importantes del método.

Consideraremos un cuadrado de dos unidades de longitud y dentro de este, un círculo de radio uno. Con esto, el área del círculo es

$$A_{\text{círculo}} = \pi r^2. \quad (4.1)$$

Como r tiene como longitud la unidad,

$$A_{\text{círculo}} = \pi. \quad (4.2)$$

Ya que estamos considerando un cuadrado, sabemos que su área es,

$$A_{\text{cuadrado}} = l^2, \quad (4.3)$$

donde l tiene dos unidades de longitud,

$$A_{\text{cuadrado}} = 4. \quad (4.4)$$

Lanzamos puntos al azar dentro de nuestro cuadrado y hacemos una comparación del número de puntos que están dentro del círculo del total lanzado (ver figura 4.1.1).

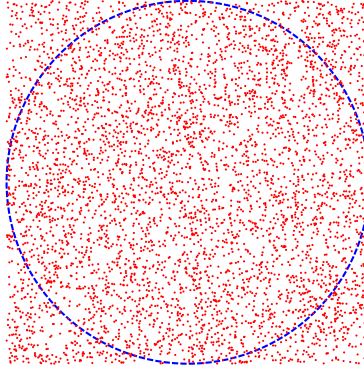


Figura 4.1: En esta figura tenemos 10^4 puntos lanzados en todo el cuadrado.

Haciendo una relación del área con los puntos lanzados tenemos que,

$$\frac{A_{\text{círculo}}}{A_{\text{cuadrado}}} \approx \frac{\text{No. de puntos dentro del círculo}}{\text{No. de puntos totales}}. \quad (4.5)$$

Sustituyendo el área del círculo y del cuadrado tenemos que,

$$\pi \approx 4 \times \frac{\text{No. de puntos dentro del círculo}}{\text{No. de puntos totales}}. \quad (4.6)$$

En la siguiente tabla se muestra el valor estimado para el valor de π como función del número de puntos utilizados.

numero de puntos	Aproximacion	$ \pi - \text{Aprox. cal. M.C.} $
1×10^2	3.24	0.0984073
1×10^4	3.1384	0.00319265
1×10^6	3.14033	0.00126065
1×10^8	3.14171	0.000121546

De esta forma, lo que podemos apreciar es que conforme nuestro muestreo es cada vez mayor, el valor que vamos estimando es más parecido con el valor conocido. Con esto determinamos que

nuestro método depende fuertemente de la lista de puntos que tomemos. Aunque en este ejemplo calculamos el área de un círculo (para comparar con la respuesta analítica), el método puede aplicarse para cualquier figura cerrada para la cual sea difícil evaluar analíticamente el área.

4.1.2. Método de Metropolis

En el ejemplo anterior no teníamos ningún tipo de restricción en la generación de los puntos, siempre que estuvieran dentro del cuadrado. La generación de un nuevo punto no depende en nada del punto anterior. Sin embargo, en la simulación del sistema físico que deseamos realizar, la generación del nuevo estado depende de la configuración del estado previo. Además, nuestra intención es que la simulación que realicemos nos conduzca al estado con menor energía, a este estado le llamamos estado de equilibrio. Ya que el estar generando estados nuevos, sin tomar en cuenta su energía, no nos garantiza la convergencia al estado de equilibrio, utilizaremos un criterio que nos permita asegurarnos de esto. El criterio que utilizaremos es conocido como el criterio de Metropolis.

En el criterio de Metropolis generamos una secuencia de estados tal que el aceptar un nuevo estado depende de una probabilidad de transición. Esta probabilidad de transición depende de la diferencia de energía entre el estado anterior y el estado propuesto. Esto genera una secuencia de configuraciones sucesivas en las que cada estado aparece con una cierta probabilidad. Nuestra cadena de configuraciones es no determinística, pero en equilibrio térmico a una temperatura T , el sistema tiene una función de partición dada por

$$\mathbf{Z} \equiv \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)], \quad (4.7)$$

donde,

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

$\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ es la energía del sistema al adoptar la configuración $\mathbf{r}^N$.

Hemos usado la definición de la función de partición canónica pues, el sistema que estamos estudiando lo modelamos a temperatura y volumen fijos. Con esto, podemos definir la densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en una configuración particular como,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{\mathbf{Z}}. \quad (4.8)$$

Sean $\mathbf{r}_a^N$ y $\mathbf{r}_n^N$ dos configuraciones de nuestra cadena de configuraciones que hemos ido generando. Dado que esta cadena es tal que, para generar la nueva configuración($\mathbf{r}_n^N$) solo toma en cuenta el estado actual($\mathbf{r}_a^N$) y no la trayectoria que ya ha realizado para llegar al estado actual, tenemos una cadena de Markov. Ahora definamos a la probabilidad de transición de ir de un estado actual al estado nuevo como,

$$\pi(a \rightarrow n) = P(\mathbf{r}_{t_n}^N = \mathbf{r}_n^N | \mathbf{r}_{t_{n-1}}^N = \mathbf{r}_a^N), \quad (4.9)$$

donde,

$$\begin{array}{ll} \mathbf{r}_{t_n}^N & \text{es la configuración a la que se encuentra el sistema al tiempo } t_n, \\ \mathbf{r}_a^N & \text{es la configuración actual,} \\ \mathbf{r}_n^N & \text{es la configuración nueva.} \end{array}$$

Además, la probabilidad de transición debe cumplir con,

$$\sum_n \pi(a \rightarrow n) = 1 \quad \text{y} \quad 0 \leq \pi(a \rightarrow n) \leq 1. \quad (4.10)$$

La condición de balance exige que las transiciones desde el estado actual del sistema no modifiquen la distribución de equilibrio, esto es,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) = \sum_a \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n). \quad (4.11)$$

Sin embargo, dada la complejidad de exigir que se cumpla la condición de balance, vamos a pedir que cumpla con una condición aun más fuerte: vamos a pedir que cumpla con la condición de balance detallado, esta es,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \pi(n \rightarrow a) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n). \quad (4.12)$$

Es fácil ver que si exigimos que cumpla con la condición de balance detallado se cumple con la condición de balance pues, partiendo de la condición de balance detallado: tenemos que, si hacemos una suma sobre los estados actuales en ambos lados de la ecuación 4.12, lo que obtenemos es

$$\sum_a \mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \pi(n \rightarrow a) = \sum_a \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n), \quad (4.13)$$

haremos uso de las propiedades de la probabilidad de transición (ecuación 4.10),

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \underbrace{\sum_a \pi(n \rightarrow a)}_{=1} = \sum_a \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n). \quad (4.14)$$

Finalmente lo que obtenemos es,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) = \sum_a \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n), \quad (4.15)$$

que es la condición de balance.

Lo que haremos a continuación es construir una probabilidad de transición para poder avanzar en la ecuación de balance detallado y así, poder relacionar las densidades de probabilidad del estado actual y el estado nuevo.

Proponemos que la probabilidad de transición la podemos descomponer en dos factores,

$$\pi(a \rightarrow n) = \text{ac}(a \rightarrow n) \alpha(a \rightarrow n), \quad (4.16)$$

donde,

- $\text{ac}(a \rightarrow n)$ es la probabilidad de aceptar o rechazar el nuevo estado,
- $\alpha(a \rightarrow n)$ es la probabilidad de generar el estado nuevo partiendo del estado actual.

Sustituyendo la ecuación 4.16 en la ecuación de balance detallado (ecuación 4.12)

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \pi(n \rightarrow a) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \pi(a \rightarrow n), \quad (4.17)$$

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \text{ac}(n \rightarrow a) \alpha(n \rightarrow a) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \text{ac}(a \rightarrow n) \alpha(a \rightarrow n). \quad (4.18)$$

Ahora, imponemos que la probabilidad de generar al estado nuevo partiendo del estado actual debe ser igual a la probabilidad de generar al estado actual partiendo del estado nuevo lo que significa que la matriz α es simétrica. Utilizando esto en la ecuación 4.18,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N) \text{ac}(n \rightarrow a) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \text{ac}(a \rightarrow n), \quad (4.19)$$

$$\frac{\text{ac}(a \rightarrow n)}{\text{ac}(n \rightarrow a)} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N)}. \quad (4.20)$$

Usando la definición de $\mathcal{N}(\mathbf{r}^N)$ (ecuación 4.8) en la ecuación 4.20, tenemos que,

$$\frac{\text{ac}(a \rightarrow n)}{\text{ac}(n \rightarrow a)} = \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N)]}{\mathbf{Z}} \bigg/ \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)]}{\mathbf{Z}}, \quad (4.21)$$

$$\frac{\text{ac}(a \rightarrow n)}{\text{ac}(n \rightarrow a)} = \exp\{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)]\} \quad (4.22)$$

Esta es la relación que se debe cumplir para que se satisfaga balance detallado. Ahora, siguiendo la propuesta de Metropolis *et al.* [33], propongamos que la probabilidad de aceptación del estado e_1 al estado e_2 ($\text{ac}(e_1 \rightarrow e_2)$) sea,

$$\text{ac}(e_1 \rightarrow e_2) = \begin{cases} \exp\{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_{e_2}^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_{e_1}^N)]\} & \text{si } \mathcal{N}(\mathbf{r}_{e_2}^N) < \mathcal{N}(\mathbf{r}_{e_1}^N) \\ 1 & \text{si } \mathcal{N}(\mathbf{r}_{e_2}^N) \geq \mathcal{N}(\mathbf{r}_{e_1}^N) \end{cases}. \quad (4.23)$$

La propuesta anterior se conoce como el criterio de Metropolis. Verifiquemos que esta propuesta cumple con la condición de balance detallado, primer supongamos que $\mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) > \mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N)$, con esto tenemos que,

$$\text{ac}(a \rightarrow n) = \exp\{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)]\} \quad \text{y} \quad (4.24)$$

$$\text{ac}(n \rightarrow a) = 1. \quad (4.25)$$

Sustituyendo en las ecuaciones 4.24 y 4.25 en la ecuación 4.21,

$$\frac{ac(a \rightarrow n)}{ac(n \rightarrow a)} = \frac{\exp \{ -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)] \}}{1}, \quad (4.26)$$

$$\frac{ac(a \rightarrow n)}{ac(n \rightarrow a)} = \exp \{ -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)] \}, \quad (4.27)$$

con esto, tenemos que el primero caso satisface la condición.

Para el segundo caso suponemos que $\mathcal{N}(\mathbf{r}_a^N) \leq \mathcal{N}(\mathbf{r}_n^N)$ con esto,

$$ac(a \rightarrow n) = 1 \quad y \quad (4.28)$$

$$ac(n \rightarrow a) = \exp \{ -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N)] \}. \quad (4.29)$$

Sustituyendo en las ecuaciones 4.28 y 4.29 en la ecuación 4.21,

$$\frac{ac(a \rightarrow n)}{ac(n \rightarrow a)} = \frac{1}{\exp \{ -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N)] \}}, \quad (4.30)$$

$$\frac{ac(a \rightarrow n)}{ac(n \rightarrow a)} = \exp \{ -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N)] \}. \quad (4.31)$$

Así, probamos que nuestra propuesta satisface con la condición de balance detallado para ambos casos.

4.2. Descripción del método Monte Carlo mesoscópico

Hasta ahora ya hemos detallado en que consiste el método numérico Monte Carlo y en que consiste el criterio de Metroplis. Lo que haremos a continuación es detallar como es que implementamos este método en nuestra simulación. Primero detallaremos como es que estamos modelando a nuestro sistema, para poder dejar en claro de que forma es que podemos incluir el M.C. y utilizar el criterio de Metroplis. Comencemos por dar una explicación de la representación que estamos dando de la gota que deseamos modelar.

4.2.1. Representación mesoscópica

El sistema que estamos modelando es una gota de cristal líquido que tienen por diámetro unas centenas de nanómetros. Además, como ya hemos hecho referencia, estamos modelando a este sistema por un ensamble canónico, así, la descripción que haremos de nuestro sistema modelado, será a volumen, cantidad de materia y temperatura fija. Aún cuando estamos hablando de que mantendremos la cantidad de materia fija, estamos modelando al sistema desde un punto de vista mesoscópico, es decir, no vamos a enfocarnos en dar una descripción molecular del sistema, con esto lo que estamos diciendo es que en nuestra simulaciones no daremos una potencial de interacción molecular, sino que haremos una descripción de campo medio. Con esto en mente, lo que haremos en nuestra simulación es proponer una red de puntos (malla) que estarán tanto dentro de nuestro confinamiento esférico como en la superficie de este, donde representaremos el estado del sistema

(a través del parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$). La descripción de cómo construimos esta malla de puntos la daremos en el siguiente capítulo. Por el momento, daremos por conocido el parámetro de orden tensorial en toda la red y de esta forma, podremos seleccionar uno de estos puntos al azar y perturbarlo. Esta perturbación siempre debe ser de tal forma que, el tensor perturbado siga teniendo sentido físico, es decir generamos una configuración físicamente aceptable.

Dado que partimos del supuesto de que conocemos el valor de $\mathbf{Q}$ en toda la malla, podemos calcular la energía de la esfera. Recordemos que para conocer la energía de la esfera debemos realizar cálculos numéricos en función de $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$, $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$ y de las derivadas espaciales de $\mathbf{Q}$. Por esta razón, utilizaremos dos estrategias con el fin de poder realizar estos cálculos numéricos y forma eficiente. Lo primero que haremos es escribir a $\mathbf{Q}$ como una combinación lineal de 5 tensores de rango dos que formen una base apropiada para este problema. Para poder estimar el valor de las derivadas de $\mathbf{Q}$ utilizaremos una interpolación; la función de interpolación que implementaremos es una función de base de radial.

Comencemos entonces por describir a $\mathbf{Q}$ en función de una base ortonormal de tensores de rango dos.

Base ortonormal

El tensor $\mathbf{Q}$ es una matriz de 3x3, por lo que es necesario conocer el valor de sus nueve componentes para poder determinarlo, pero usando sus propiedades podemos reducir el número de componentes independientes a determinar. Dado que es una matriz simétrica, solo tiene 6 componentes independientes y además, como la traza de nuestro tensor $\mathbf{Q}$ es cero, solo nos quedan 5 componentes independientes. Así, es posible escribir a nuestro tensor como la siguiente combinación lineal[7],

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^5 a_k T_{ij}^k, \quad (4.32)$$

los tensores $\mathbf{T}^i$ con $i = 1, 2, 3, 4$ y 5 son,

$$\mathbf{T}^1 = \sqrt{\frac{3}{2}} \overline{\hat{z} \hat{z}}, \quad (4.33)$$

$$\mathbf{T}^2 = \sqrt{2} \overline{\hat{x} \hat{y}}, \quad (4.34)$$

$$\mathbf{T}^3 = \sqrt{2} \overline{\hat{x} \hat{z}}, \quad (4.35)$$

$$\mathbf{T}^4 = \sqrt{\frac{3}{2}} \left[\overline{\hat{x} \hat{x}} - \overline{\hat{y} \hat{y}} \right], \quad (4.36)$$

$$\mathbf{T}^5 = \sqrt{2} \overline{\hat{y} \hat{z}}, \quad (4.37)$$

donde $\overline{\mathbf{M}}$, es la parte simétrica sin traza del tensor $\mathbf{M}$, esto es,

$$\overline{M_{ij}} = \frac{M_{ij} + M_{ji}}{2} - \text{Tr}(\mathbf{M}) \frac{\delta_{ij}}{3}. \quad (4.38)$$

Los tensores $\mathbf{T}^i$ son una base ortonormal, pues se cumple que

$$\text{Tr}(\mathbf{T}^i \mathbf{T}^j) = \delta_{ij}. \quad (4.39)$$

Con esta descripción del tensor $\mathbf{Q}$, podemos obtener una expresión para calcular el valor de $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$ y de $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$. Comencemos por calcular $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$,

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = \text{Tr}\left(\sum_{l=1}^5 a_l \mathbf{T}^l * \sum_{k=1}^5 a_k \mathbf{T}^k\right), \quad (4.40)$$

dado que es una base ortonormal, solo los términos $l = k$ son no nulos así,

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 + a_5^2. \quad (4.41)$$

Para $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$,

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \text{Tr}\left(\sum_{l=1}^5 a_l \mathbf{T}^l * \sum_{k=1}^5 a_k \mathbf{T}^k * \sum_{m=1}^5 a_m \mathbf{T}^m\right), \quad (4.42)$$

después de realizar las simplificaciones, podemos dejar expresada a $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$ como,

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \frac{a_1^3}{\sqrt{6}} - \sqrt{\frac{3}{2}} a_1 \left(a_2^2 - a_4^2 + \frac{a_3^2 + a_5^2}{2}\right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \left(a_4 \frac{a_3^2 - a_5^2}{2} + a_2 a_3 a_5\right). \quad (4.43)$$

Como ya hemos mencionado, nos es de gran interés el poder determinar cual es el valor de $\text{Tr}(\mathbf{Q})^2$ y de $\text{Tr}(\mathbf{Q})^3$ pues, como ya hemos visto en la sección(3.2.1) y en la sección (3.2.3), la energía de Landau-de Gennes y la energía superficial están en función de estos dos términos. Sin embargo, estos dos términos no son suficientes para poder calcular a la energía total del sistema, pues nos hace falta considerar la energía elástica.

Interpolación a través del método de función de base radial.

Como hemos descrito en la sección (3.2.2), la energía elástica es función de las derivadas espaciales del tensor $\mathbf{Q}$, es por ello que necesitamos poder evaluar estas derivadas. Ya que en el modelo que estamos utilizando el tensor $\mathbf{Q}$ está determinado solo en los puntos de la malla, el parámetro de orden tensorial está discretizado y no nos es posible determinar el valor de estas derivadas. Por esta razón utilizaremos una función de interpolación, pues de esta manera podremos proponer una función que aproxime a $\mathbf{Q}$ en todo el espacio de interés y poder estimar el valor de las derivadas.

La función de base radial que utilizaremos para interpolación es la función *generalized thin-plate spline* [29]. Esta función es un método de interpolación de superficies a través de funciones polinómicas suaves definidas a trozos. La definición de esta interpolación es,

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \lambda_j \Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|) + P(\vec{r}), \quad \text{con } \vec{r} \in \mathcal{R}^n, \quad (4.44)$$

donde $\Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|)$ es una función radial en el sentido que sólo depende de la norma del vector $\|\vec{r} - \vec{r}_j\|$,

$$\Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|) = \|\vec{r} - \vec{r}_j\|^6 \log(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|). \quad (4.45)$$

$P(\vec{r})$ es un polinomio de grado 3, sus términos son todas las posibles combinaciones de las componentes de $\vec{r} (r_1, r_2, \dots, r_n)$, es decir,

$$\{P_k\} = \{1, x, y, z, x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2, x^3, x^2y, xy^2, x^2z, xz^2, xyz, y^3, y^2z, yz^2, z^3\}. \quad (4.46)$$

Dado que hemos podido expresar a $\mathbf{Q}$ como una combinación lineal de una base ortonormal, interpolar a $\mathbf{Q}$ se traduce en interpolar a los coeficientes a_i con $i = 1, 2, 3, 4, 5$. De esta forma, tenemos que,

$$a_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|) + \sum_{k=n+1}^{k+20} \alpha_{ik} P_k(\vec{r}). \quad (4.47)$$

Ya que el tensor $\mathbf{Q}$ está definido en toda la esfera, esto implica que $\vec{r} \in \mathcal{R}^3$. Para determinar el valor para $a_i(\vec{r})$ es necesario conocer los coeficientes α_{ik} y para poder determinar estos coeficientes necesitamos resolver la siguiente ecuación:

$$\mathbf{A} \vec{\alpha}_i^T = \vec{b}_i^T, \quad (4.48)$$

donde

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \Psi & \mathbf{P} \\ \mathbf{P}^T & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (4.49)$$

además, el vector $\vec{\alpha}_i$ está dado por

$$\vec{\alpha}_i = \{\alpha_{ik}\}. \quad (4.50)$$

Por último, el vector $\vec{b}_i$ se define como

$$\vec{b}_i = \{a_i(\vec{r}_1), a_i(\vec{r}_2), \dots, a_i(\vec{r}_n), \underbrace{0, 0, \dots, 0}_{20}\}. \quad (4.51)$$

El vector $\vec{b}_i$ es el valor a_i en los puntos de la malla y se añaden los veinte ceros, esto debido al polinomio cúbico que estamos incluyendo [28].

Una vez resuelta la ecuación de *eigen*-valores (ecuación 4.48), podemos conocer al vector $a_i(\vec{r})$ y así, la derivada espacial del tensor $\mathbf{Q}$ es

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial x_l}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial x_l} \sum_{i=1}^5 a_i(\vec{r}) \mathbf{T}^i\right), \quad (4.52)$$

ahora, dado que los elementos de la base $\mathbf{T}^i$ son constantes,

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial x_l}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial x_l} \sum_{i=1}^5 a_i(\vec{r})\right) \mathbf{T}^i. \quad (4.53)$$

Usando lo que ya sabemos para $a_i(\vec{r})$ (ecuación 4.47),

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial x_l}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial x_l} \sum_{i=1}^5 \left(\sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|) + \sum_{k=n+1}^{k+20} \alpha_{ik} P_k(\vec{r})\right)\right] \mathbf{T}^i, \quad (4.54)$$

recordamos que las α_{ik} también son constantes, tenemos finalmente que,

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial x_l}\right) = \sum_{i=1}^5 \left[\sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \left(\frac{\partial}{\partial x_l} \Psi(\|\vec{r} - \vec{r}_j\|)\right) + \sum_{k=n+1}^{k+20} \alpha_{ik} \left(\frac{\partial}{\partial x_l} P_k(\vec{r})\right)\right] \mathbf{T}^i. \quad (4.55)$$

De esta forma podemos estimar el valor de la derivada espacial de $\mathbf{Q}$. Con lo que hemos explicado hasta ahora, ya tenemos los elementos necesarios para poder detallar con más precisión la forma en que estamos realizando el cálculo numérico para poder determinar la energía de nuestra esfera. En la siguiente sección, daremos una descripción detallada de como calculamos la energía libre total de la gota para poder utilizar el criterio de Metroplis.

4.2.2. Cálculo de la energía libre total

Hasta ahora podemos calcular la densidad de energía del sistema pero, dado que utilizamos el criterio de Metroplis para aceptar o rechazar la configuración que estemos proponiendo, necesitamos conocer la energía libre total de la gota. Para poder calcularla, lo que haremos es dividir la energía en dos: la energía superficial y la energía volumétrica.

Energía volumétrica

En la energía volumétrica o energía de bulto, estamos considerando a la energía de Landau-de Gennes (F_{LdG}) y a la energía elástica (F_{elas}).

$$\mathcal{F}_{\text{bulto}} = \int dV [f_{\text{LdG}} + f_{\text{Elas}}]. \quad (4.56)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.22, 3.39) en la ecuación 4.56 obtenemos que,

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{\text{bulto}} &= \int dV \left\{ \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{AU}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{AU}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[L_1 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} + L_3 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} \right] \right\},\end{aligned}\quad (4.57)$$

en donde solo hemos considerado los tres primeros términos elásticos por simplicidad. Definamos a ϵ como la energía característica dada por

$$\epsilon = \sqrt{\frac{L_1^3}{A}}. \quad (4.58)$$

Adicionalmente, definimos a la longitud característica del nemático como la longitud de coherencia, λ_c , dada por

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{L_1}{A}}. \quad (4.59)$$

Dividiendo a $\mathcal{F}_{\text{bulto}}$ entre ϵ , definimos a la energía de bulto adimensional como

$$\mathcal{F}_{\text{bulto}}^* = \frac{\mathcal{F}_{\text{bulto}}}{\epsilon}, \quad (4.60)$$

$$= \int d^3r \frac{f_{\text{LdG}}}{\epsilon} + \int d^3r \frac{f_{\text{elas}}}{\epsilon}. \quad (4.61)$$

Realizando operaciones algebraicas para la primera integral podemos ver que

$$\int d^3r \frac{f_{\text{LdG}}}{\epsilon} = \int d^3r \left(\frac{A}{\epsilon} \right) \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \right]. \quad (4.62)$$

Sustituyendo la ecuación 4.58 en la ecuación 4.62 obtenemos,

$$\int d^3r \frac{f_{\text{LdG}}}{\epsilon} = \int d^3r \, r \sqrt{\frac{A^3}{L_1^3}} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \right]. \quad (4.63)$$

Si ahora definimos a $\vec{x}$ como,

$$x_i = \frac{r_i}{\lambda_c}, \quad (4.64)$$

tenemos que

$$dx_i = \frac{dr_i}{\lambda_c}. \quad (4.65)$$

Sustituyendo la ecuación 4.65 en la ecuación 4.63, en términos de la longitud característica encontramos que

$$\int d^3r \frac{f_{\text{LdG}}}{\epsilon} = \int \frac{d^3r}{\lambda_c^3} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \right]. \quad (4.66)$$

Haciendo el cambio de variable propuesto en la ecuación 4.64, obtenemos

$$\int d^3r \frac{f_{\text{LdG}}}{\epsilon} = \int d^3x \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \right]. \quad (4.67)$$

De esta forma, la densidad de energía de Landau-de Gennes adimensional (f_{LdG}^*) es

$$f_{\text{LdG}}^* = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2. \quad (4.68)$$

Retomando la ecuación 4.61, para la segunda integral tenemos,

$$\int d^3r \frac{f_{\text{elas}}}{\epsilon} = \int d^3r \frac{1}{2\epsilon} \left[L_1 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + L_2 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} + L_3 \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} \right], \quad (4.69)$$

nuevamente utilizamos la definición de la energía característica (ecuación 4.58) y sustituimos en la ecuación 4.69,

$$\int d^3r \frac{f_{\text{elas}}}{\epsilon} = \frac{1}{2} \int d^3r \sqrt{\frac{A}{L_1^3}} L_1 \left[\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} + \frac{L_2}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_l} + \frac{L_3}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial r_k} \right]. \quad (4.70)$$

Haciendo el cambio de variable propuesto en la ecuación 4.64, reescribimos a la ecuación 4.70 de la siguiente forma:

$$\int d^3r \frac{f_{\text{elas}}}{\epsilon} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{L_1}} \int \lambda_c^3 d^3x \frac{1}{\lambda_c^2} \left[\frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} + \frac{L_2}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_l} + \frac{L_3}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_k} \right]. \quad (4.71)$$

Además, sustituyendo el valor de la longitud característica (ecuación 4.59) en la ecuación 4.71,

$$\int d^3r \frac{f_{\text{elas}}}{\epsilon} = \int d^3x \frac{1}{2} \left[\frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} + \frac{L_2}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_l} + \frac{L_3}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_k} \right]. \quad (4.72)$$

Definimos a la densidad de energía elástica adimensional (f_{elas}^*) como,

$$f_{\text{elas}}^* = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} + \frac{L_2}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_l} + \frac{L_3}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jl}}{\partial x_k} \right]. \quad (4.73)$$

De esta forma, tenemos que la energía de bulbo adimensional, la podemos obtener sumando las dos contribuciones anteriores:

$$\mathcal{F}_{\text{bulbo}}^* = \int d^3x [f_{\text{LdG}}^* + f_{\text{elas}}^*]. \quad (4.74)$$

Energía superficial

Lo que nos resta ahora es poder determinar la energía superficial adimensional, para esto partimos de la ecuación (2.46),

$$\mathcal{F}_{\text{sup}} = \int dA f_{\text{sup}}, \quad (4.75)$$

donde la densidad de energía superficial (f_{sup}) la retomamos de la ecuación (3.53), que está en términos de la densidad de energía planar (f_{planar}) y homeotrópica (f_{hom}):

$$f_{\text{sup}} = (1 - \zeta)f_{\text{pla}} + \zeta f_{\text{hom}}. \quad (4.76)$$

De esta forma, tenemos que al dividir a la ecuación anterior entre la energía característica (ϵ) adimensionalizamos la energía superficial, esto es:

$$\mathcal{F}_{\text{sup}}^* = \frac{\mathcal{F}_{\text{sup}}}{\epsilon}, \quad (4.77)$$

$$= \int dA \frac{f_{\text{sup}}}{\epsilon}, \quad (4.78)$$

$$= \int dA \left[(1 - \zeta) \frac{f_{\text{pla}}}{\epsilon} + \zeta \frac{f_{\text{hom}}}{\epsilon} \right]. \quad (4.79)$$

Usando las ecuaciones (3.50, 3.52), sabemos que f_{hom} y f_{pla} son, respectivamente,

$$f_{\text{hom}} = \frac{W_{\text{hom}}}{2} \text{Tr} [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2], \quad (4.80)$$

$$f_{\text{pla}} = \frac{W_{p,1}}{2} \text{Tr} [(\overline{\mathbf{Q}} - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp})^2] + \frac{W_{p,2}}{4} [(\overline{\mathbf{Q}} : \overline{\mathbf{Q}}) - S_0^2]^2. \quad (4.81)$$

Evaluamos primero la integral del anclaje homeotrópico,

$$\int dr^2 \frac{f_{\text{hom}}}{\epsilon} = \int dr^2 \frac{W_{\text{hom}}}{2\epsilon} \text{Tr} [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2]. \quad (4.82)$$

Haciendo el cambio de variable $x_i = r_i/\lambda_c$ y utilizando la definición de ϵ y λ_c , podemos identificar a esta integral como

$$\int dr^2 f_{\text{hom}} = \int d^2 x_i \frac{W_{\text{hom}} \lambda_c^2}{2\epsilon} \text{Tr} [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2], \quad (4.83)$$

$$= \int d^2 x_i \frac{W_{\text{hom}}}{2\sqrt{A} L_1} \text{Tr} [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2]. \quad (4.84)$$

Por tanto, encontramos que la densidad de energía superficial homeotrópica adimensional (f_{hom}^*) es:

$$f_{\text{hom}}^* = \frac{W_{\text{hom}}}{2\sqrt{A} L_1} \text{Tr} [(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2]. \quad (4.85)$$

El resultado anterior corresponde finalmente a dividir al integrando por la energía característica y realizar el cambio de variable de $r_i \rightarrow x_i$. Por tanto, podemos concluir que la forma adimensional de la densidad de energía superficial, para el caso planar, es

$$f_{\text{pla}}^* = \frac{W_{p,1}}{2\sqrt{AL_1}} \text{Tr} [(\bar{\mathbf{Q}} - \bar{\mathbf{Q}}_{\perp})^2] + \frac{W_{p,2}}{4\sqrt{AL_1}} [(\bar{\mathbf{Q}} : \bar{\mathbf{Q}}) - S_0^2]^2. \quad (4.86)$$

Finalmente, la energía superficial adimensional total es

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{Sup}}^* &= \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A} L_1} \int d^2x \left\{ (1 - \zeta) \left[\frac{W_{p,1}}{2W_{\text{hom}}} \text{Tr} (\bar{\mathbf{Q}} - \bar{\mathbf{Q}}_{\perp})^2 + \frac{W_{p,2}}{4W_{\text{hom}}} [(\bar{\mathbf{Q}} : \bar{\mathbf{Q}}) - S_0^2]^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\zeta}{2} \text{Tr} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\perp})^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.87)$$

Esta manera de evaluar la energía nos es útil para el caso en que $\mathbf{Q}$ está descrito en una forma continua. Sin embargo, en nuestros cálculos el tensor $\mathbf{Q}$ está descrito de una forma discreta. A continuación daremos una explicación detallada de como hacemos la evaluación de la energía para nuestro caso discreto.

4.2.3. Evaluación numérica de la energía

Para realizar la evaluación numérica de la energía, aproximamos las integrales por una sumas de Reimann, por ejemplo,

$$\int_{\text{Vol}} f(\vec{r}) d\vec{r} \approx \sum_{n=1}^N f(\vec{r}) \Delta \text{Vol}. \quad (4.88)$$

Con esto en mente, trabajemos cada segmento de la energía, comenzando por la energía de Landau-de Gennes.

Energía de Landau-de Gennes

Para la energía de Landau-de Gennes tenemos que,

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\epsilon} = \mathcal{F}_{\text{LdG}}^* = \int d^3x f_{\text{LdG}}^* \quad (4.89)$$

donde ϵ es la energía característica y x es un adimensional, además, f_{LdG}^* es la adimensionalización de la densidad de energía de Landau-de Gennes. De esta forma,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} \approx \epsilon \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{LdG}}^* \Delta \text{vol}, \quad (4.90)$$

donde, Δvol es igual al volumen adimensional total de la esfera, dividido entre el número de nodos (n_{bulto}) en el interior de dicha esfera:

$$\Delta \text{vol} = \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon}{n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3. \quad (4.91)$$

Con esto, la energía de Landau-de Gennes la podemos evaluar como,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon}{n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{LdG}}^*. \quad (4.92)$$

Dado que conocemos al tensor $\mathbf{Q}$ en todos los puntos de la malla, evaluar la energía de Landau-de Gennes es simplemente,

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon}{n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{LdG}}^*. \quad (4.93)$$

Sustituyendo sustituimos lo obtenido para la densidad de energía de Landau-de Gennes (ecuación 4.68) en la ecuación 4.93, aproximaremos a la energía de Landau-de Gennes como

$$\mathcal{F}_{\text{LdG}} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon}{n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3} \right) \text{tr} \mathbf{Q}_i^2 - \frac{U}{3} \text{tr} \mathbf{Q}_i^3 + \frac{U}{4} (\text{tr} \mathbf{Q}_i^2)^2 \right], \quad (4.94)$$

donde $\mathbf{Q}_i$, es el valor del parámetro de orden tensorial en el i -ésimo punto en el bulto.

Energía elástica

Dado que la energía elástica es volumétrica, la calcularemos de forma similar a la que calculamos la energía de Landau-de Gennes. Con esto en mente, para la energía elástica tenemos que,

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\epsilon} = \mathcal{F}_{\text{elas}}^* = \int d^3x f_{\text{elas}}^*. \quad (4.95)$$

Aproximando a esta integral por una suma de Reimann, tenemos que,

$$\mathcal{F}_{\text{elas}} \approx \epsilon \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{elas}}^* \Delta \text{vol}. \quad (4.96)$$

De igual forma que con la energía de Landau-de Gennes, usamos la ecuación(4.91). Reescribimos la ecuación 4.96 como,

$$\mathcal{F}_{\text{elas}} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon}{n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{elas}}^*. \quad (4.97)$$

Usando lo obtenido para la energía elástica adimensional (ecuación 4.73) en la ecuación 4.97, tenemos que

$$\mathcal{F}_{\text{elas}} \approx \frac{4\pi \epsilon}{3 n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{m=1}^{n_{\text{bulto}}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial Q_{jk}^m}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jk}^m}{\partial x_l} + \frac{L_2}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}^m}{\partial x_k} \frac{\partial Q_{jl}^m}{\partial x_l} + \frac{L_3}{L_1} \frac{\partial Q_{jk}^m}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{jl}^m}{\partial x_k} \right) \right]. \quad (4.98)$$

Al igual que antes, Q_{ij}^l es la componente ij del tensor $\mathbf{Q}$ en el l -ésimo punto en el bulto y para evaluar las derivadas de Q_{ij}^l usamos la ecuación 4.55.

Ya conocidas la energía elástica y la de Landau-de Gennes, tenemos que la energía volumétrica total es,

$$\mathcal{F}_{\text{bulto}} \approx \frac{4\pi \epsilon}{3 n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} f_{\text{bulto}}^*, \quad (4.99)$$

donde,

$$f_{\text{bulto}}^* = f_{\text{elas}}^* + f_{\text{LdG}}^*. \quad (4.100)$$

A continuación describiremos como calculamos la energía en la superficie.

Energía superficial

Para la energía superficial tenemos que,

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{sup}}}{\epsilon} = \mathcal{F}_{\text{sup}}^* = \int d^2x [f_{\text{hom}}^* + f_{\text{pla}}^*]. \quad (4.101)$$

Nuevamente, aproximamos a esta integral por una suma de Reimann,

$$\mathcal{F}_{\text{sup}} \approx \epsilon \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} [f_{\text{hom}}^* + f_{\text{pla}}^*] \Delta_{\text{sup}}, \quad (4.102)$$

donde, Δ_{sup} es el área adimensional total de la esfera dividida entre el número de nodos de la discretización en la superficie (n_{sup}):

$$\Delta_{\text{sup}} = \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2. \quad (4.103)$$

Sustituyendo la ecuación 4.103 en la ecuación 4.102 obtenemos,

$$\mathcal{F}_{\text{sup}} \approx \frac{4\pi \epsilon}{n_{\text{sup}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2 \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} [f_{\text{hom}}^* + f_{\text{pla}}^*]. \quad (4.104)$$

Usando las ecuaciones (4.85 y 4.86), reescribimos a la ecuación 4.104 como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{sup}} \approx & \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \epsilon \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2 \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \left\{ (1 - \zeta) \left[\frac{W_{p,1}}{2\sqrt{A}L_1} \text{Tr} \left[(\overline{\mathbf{Q}}_i - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp i})^2 \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{W_{p,2}}{4\sqrt{A}L_1} [(\overline{\mathbf{Q}}_i : \overline{\mathbf{Q}}_i) - S_0^2]^2 \right] \zeta + \left[\frac{W_{\text{hom}}}{2\sqrt{A}L_1} \text{Tr} \left[(\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{\perp i})^2 \right] \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.105)$$

El subíndice i denota el valor del tensor $\mathbf{Q}$ en el i -ésimo punto en la superficie. Factorizando el término $\frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A}L_1}$ de la ecuación 4.105, podemos expresar a nuestra energía como,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{sup}} \approx & \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \epsilon \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A}L_1} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2 \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \left\{ (1 - \zeta) \left[\frac{W_{p,1}}{2W_{\text{hom}}} \text{Tr} \left[(\overline{\mathbf{Q}}_i - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp i})^2 \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{W_{p,2}}{4W_{\text{hom}}} [(\overline{\mathbf{Q}}_i : \overline{\mathbf{Q}}_i) - S_0^2]^2 \right] + \zeta \left[\frac{1}{2} \text{Tr} \left[(\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{\perp i})^2 \right] \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.106)$$

De esta forma, la energía superficial adimensional es

$$\begin{aligned} f_{\text{sup}}^* = & (1 - \zeta) \left[\frac{W_{p,1}}{2W_{\text{hom}}} \text{Tr} \left[(\overline{\mathbf{Q}}_i - \overline{\mathbf{Q}}_{\perp i})^2 \right] \right. \\ & \left. + \frac{W_{p,2}}{4W_{\text{hom}}} [(\overline{\mathbf{Q}}_i : \overline{\mathbf{Q}}_i) - S_0^2]^2 \right] + \zeta \left[\frac{1}{2} \text{Tr} \left[(\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{\perp i})^2 \right] \right]. \end{aligned} \quad (4.107)$$

Finalmente tenemos que la energía superficial la podemos estimar como,

$$\mathcal{F}_{\text{sup}} \approx \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \epsilon \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A}L_1} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2 \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} f_{\text{sup}}^* \quad (4.108)$$

Ahora que ya tenemos forma de conocer cual es la energía que tiene el sistema en alguna configuración dada, podremos utilizar el criterio de Metropolis para poder determinar si una nueva configuración que estemos proponiendo sea aceptada o rechazada. Esto lo explicaremos a continuación.

4.2.4. Aceptación de la nueva configuración

Lo que nos resta ahora es describir como es que estamos llevando acabo nuestra iteración en el método Monte Carlo, dado que ya tenemos una forma explícita para calcular la energía de una configuración específica.

Partimos de una configuración inicial conocida y, para generar una configuración nueva, lo que hacemos es seleccionar un punto al azar en la malla. Para ejemplificarlo, supongamos que el punto seleccionado al azar es el k -ésimo y perturbamos a las componentes de este tensor, esto es

$$Q_{ij}(\vec{r}_k) \rightarrow Q_{ij}(\vec{r}_k) + \xi_{ij}. \quad (4.109)$$

Al igual que $\mathbf{Q}$, ξ es un tensor simétrico y sin traza. Recordando la ecuación(4.32), perturbar a $\mathbf{Q}$ de esta forma es lo mismo que,

$$a_i(\vec{r}_k) = a_i(\vec{r}_k) + \xi_i. \quad (4.110)$$

Con esto, ΔF^* es,

$$\Delta F^* = F^*[Q_{ij} + \xi_{ij}] - F^*[Q_{ij}]. \quad (4.111)$$

Tal como hemos ido desarrollando nuestro modelo,

$$F^* = \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} [f_{\text{LdG}}^* + f_{\text{elas}}^*] \Delta \text{vol} + \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} [f_{\text{hom}}^* + f_{\text{pla}}^*] \Delta \text{sup}, \quad (4.112)$$

utilizando las ecuaciones (4.91, 4.103 y 4.112), podemos determinar a ΔF^* como,

$$\Delta F^* = \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} [\Delta f_{\text{LdG}}^* + \Delta f_{\text{elas}}^*] \Delta \text{vol} + \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} [\Delta f_{\text{hom}}^* + \Delta f_{\text{pla}}^*] \Delta \text{sup}. \quad (4.113)$$

La probabilidad de aceptar una nueva configuración, según el criterio de Metropolis es (ecuación4.23),

$$ac(e_{\text{actual}} \rightarrow e_{\text{nueva}}) = \min[1, \exp(-\beta \Delta F^*)]. \quad (4.114)$$

Con esto, estamos diciendo que la probabilidad de aceptar una nueva configuración es del 100 % si la nueva configuración tienen una energía menor que la que tiene la configuración actual, si esta tiene una energía mayor, lo que hacemos es tomar un número al azar entre 0 y 1. Si este número seleccionado al azar es menor que $\exp(-\beta \Delta F^*)$, se acepta la configuración propuesta; en caso contrario, la configuración propuesta se rechaza.

Ya hemos dado una explicación detallada de como obtener a ΔF^* y lo que nos falta es dar una explicación del parámetro β para que podamos utilizar el criterio de Metropolis, esto lo haremos en términos de la escala espacial del sistema. Tenemos que $\beta \Delta F^*$ es,

$$\beta \Delta F^* = \beta \{ \Delta F_{\text{bulto}}^* + \Delta F_{\text{sup}}^* \} \quad (4.115)$$

Dado que β es un adimensional, partamos de un valor arbitrario para este, por ejemplo β_0 , con esto, la ecuación (4.115) es,

$$\beta_0 \Delta F^* = \beta_0 \{ \Delta F_{\text{bulto}}^* + \Delta F_{\text{sup}}^* \}. \quad (4.116)$$

Haciendo uso de las ecuaciones(4.99 y 4.108), podemos escribir la ecuación anterior como,

$$\beta_0 \Delta F^* = \beta_0 \left\{ \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A} L_1} \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^2 \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^* \right\}. \quad (4.117)$$

Factorizamos $(R/\lambda_c)^3$,

$$\beta_0 \Delta F^* = \beta_0 \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \left\{ \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A} L_1} \left(\frac{\lambda_c}{R} \right) \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^* \right\}. \quad (4.118)$$

Para tener más compacta esta expresión, usamos la definición de λ_c (ecuación(4.59) en el segundo sumando,

$$\beta_0 \Delta F^* = \beta_0 \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \left\{ \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \frac{W_{\text{hom}}}{\sqrt{A} L_1} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L_1}{A}} \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^* \right\}, \quad (4.119)$$

$$\beta_0 \Delta F^* = \beta_0 \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \left\{ \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \frac{W_{\text{hom}}}{R A} \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^* \right\}. \quad (4.120)$$

Ahora, partiendo de la ecuación(4.115), si cambiamos al factor β escalándolo por una constante α ,

$$\beta = \alpha \beta_0, \quad (4.121)$$

tenemos que

$$\beta \Delta F^* = \alpha \beta_0 \left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 \left\{ \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \frac{W_{\text{hom}}}{R A} \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^* \right\}. \quad (4.122)$$

Escogemos α tal que,

$$\left(\frac{R}{\lambda_c} \right)^3 = \frac{1}{\alpha}. \quad (4.123)$$

Así,

$$\beta \Delta F^* = \beta_0 \Delta \tilde{F}^*, \quad (4.124)$$

donde, $\Delta \tilde{F}^*$ es,

$$\Delta \tilde{F}^* = \frac{4\pi}{3n_{\text{bulto}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulto}}} \Delta f_{\text{bulto}}^* + \frac{4\pi}{n_{\text{sup}}} \left(\frac{W_{\text{hom}}}{R A} \right) \sum_{i=1}^{n_{\text{sup}}} \Delta f_{\text{sup}}^*. \quad (4.125)$$

Al implementar esto en el criterio de Metroplis, la posibilidad de aceptar una nueva configuración la podemos reducir variando el parámetro β y variar este parámetro es análogo a cambiar la relación entre la longitud de coherencia y el radio de la esfera.

Ahora que ya tenemos expresada la manera en que estamos haciendo nuestras iteraciones, lo que necesitamos es dar una explicación de cómo iniciamos la simulación Monte Carlo, cómo procesamos la información generada y explicar qué resultados hemos obtenido. Esto es lo que realizaremos en el siguiente capítulo.

Capítulo 5

Resultados

Ahora que ya tenemos un método para poder simular sistemas en un confinamiento esférico, emplearemos este método para poder estudiar el comportamiento de distintos sistemas físicos de interés [39]. Los sistemas que deseamos estudiar son gotas de cristal líquido que tienen zonas de anclaje planar y zonas de anclaje radial, así como para distintos radios y distintas constantes elásticas.

Para estudiar a este tipo de sistemas físicos, lo que haremos es inicializar a nuestro programa Monte Carlo con los datos necesarios para poder representar un sistema físico en particular. El programa se ejecuta hasta que la energía de la gota se minimice y se tenga una configuración de equilibrio. Estas configuraciones y las energías correspondientes se analizan para obtener los resultados buscados. En una primera etapa, para establecer que el método propuesto funciona correctamente, reproducimos resultados reportados previamente en la literatura. Después de esta comprobación, aplicamos el método para estudiar a microgotas de C.L. en nuevas situaciones.

Con esto en mente, partamos entonces por dar una descripción de los datos con los que inicializamos a nuestra simulación.

5.1. Simulación Monte Carlo y procesamiento de datos.

En esta sección haremos una descripción de cómo estamos utilizando nuestra simulación para modelar las gotas. Comencemos por describir el proceso de la simulación.

En la figura 5.1 mostramos un diagrama de flujo de todo el proceso que realizamos para la simulación de la microgota de cristal líquido. Todo el proceso lo podemos resumir en tres etapas: en la primera etapa realizamos la simulación Monte Carlo, en la segunda etapa procesamos los datos obtenidos y en la última etapa podemos visualizar el interior de la gota así como estudiar la evolución de la energía. Describiremos con más detalle cada una de ellas, comenzando con la simulación Monte Carlo.

Simulación Monte Carlo

Para que nuestro programa comience a realizar la simulación Monte Carlo, es necesario que le demos un archivo de inicialización desde el cual el programa lea los datos de los cuales debe partir. Este archivo tiene los parámetros a través de los cuales estamos fijando al sistema que deseamos

modelar y datos que nosotros proporcionamos para poder controlar la recopilación y el almacenamiento de la información en nuestra simulación. Comenzaremos por detallar a los parámetros obtenidos de experimentos y finalizaremos con los parámetros necesarios para el método numérico.

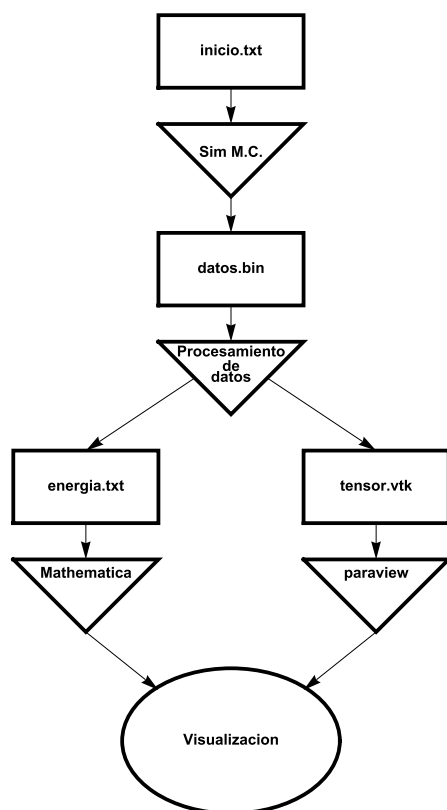


Figura 5.1: En esta figura estamos representando a los archivos como rectángulos, los programas como triángulos y a las figuras obtenidas con una elipse.

Entre los datos obtenidos de experimentos que nos sirven para modelar al sistema físico, tenemos parámetros como el radio de la gota: los experimentos con los que deseamos comparar tienen un radio de unas $2\ \mu\text{m}$ [39]. Las constantes elásticas también son parámetros importantes, para nuestro caso estamos pensando en algún material como el 5CB o el MBAA [2, 11, 35, 34]. Le damos parámetros de algún material a nuestra simulación pero tenemos la opción de modificar los valores de estas constantes elásticas para representar a materiales distintos. Otros parámetros que proporcionamos son los que imponen la configuración que tiene en un principio la gota. En un experimento real es necesario todo un proceso previo para poder partir del punto de arranque que nosotros estamos imponiendo por construcción. En ambos casos, la intención es fijar el sistema que deseamos estudiar. La simulación que tenemos programada nos permite partir de una configuración uniforme, radial, bipolar o aleatoria. Estos son los parámetros físicos que utilizamos para modelar

la gota, a continuación detallaremos los parámetros numéricos que utilizamos.

Uno de los parámetros numéricos que utilizamos es el número de puntos en los cuales estamos muestreando al tensor $\mathbf{Q}$. Comencemos por discutir sobre el número de puntos que son necesarios para estudiar al sistema. Es cierto que el comportamiento real del sistema no depende del número de puntos en donde estemos realizando las mediciones, sin embargo, debido a que estamos utilizando un método numérico para representar un sistema físico, nuestro método sí. Para que el método sea útil, debe verificarse que, para números de puntos suficientemente grandes, la variación entre aumentar o disminuir este número de puntos ya no sea significativa, pero es necesario determinar que número de puntos es suficientemente grande. Esto lo haremos más adelante, en la sección 5.2.

Para la distribución del número de puntos en el interior de la esfera, en el programa tenemos la opción de dar una distribución aleatoria o distribuirlos por capas concéntricas, donde los puntos en cada capa tienen una distribución homogénea. En las simulaciones que realizamos tenemos una distribución por capas con el propósito de poder comparar los distintos sistemas que estemos modelando y en caso de existir diferencias en la configuración de estos sistemas, no se le pueda atribuir al hecho de que tenemos distinta conformación entre los puntos de los diferentes sistemas. Ya que tenemos los puntos en el interior de la esfera, lo que nos resta es generar los puntos en la superficie de esta. Generaremos los puntos en la superficie de la esfera a través de un icosaedro pues, de esta forma garantizamos que los nodos son equidistantes entre ellos, ya que si la distribución de estos puntos la hubiéramos hecho a través de coordenadas esféricas, tendríamos una densidad mayor de puntos en los polos que en el ecuador. En la figura 5.2 se puede apreciar esto. En esta figura vemos la superficie de la esfera desde uno de los polos, en el caso a) tenemos los puntos generados con coordenadas polares y en el caso b) los puntos generados con un icosaedro.

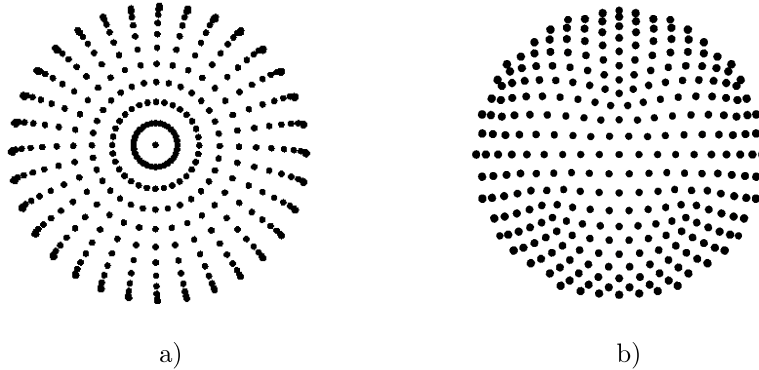


Figura 5.2: En la (a) se muestran los puntos de la malla generados con coordenadas polares, observados directamente desde uno de los polos. En (b) se muestran los puntos generados a partir de la división de icosaedro.

De esta forma tenemos ya la distribución de los puntos tanto en la superficie como en el interior de la esfera. Otro parámetro numérico que utilizamos es el que nos determina cada cuanto recopilaremos los datos, este parámetro es el número de pasos Monte Carlo que damos para almacenar la configuración en la que se encuentra nuestra simulación. El almacenamiento de la configuración lo hacemos con el propósito de poder conocer la evolución del sistema, aunque debemos recordar que debido a que la simulación que estamos realizando es un Monte Carlo y que esta evolución no está

ligada a una evolución temporal.

Una vez que el programa ha leído todos los parámetros del archivo de inicio, comienza la simulación. Al inicio de la simulación construimos la configuración de la que vamos a partir, misma que llamaremos configuración actual. La construcción de esta configuración se realiza en dos secciones: en la primera sección asignamos que tipo de anclaje tendrá en la superficie nuestra gota, mientras que en la segunda sección asignamos que tipo de configuración tendrá el interior. Para la configuración en la superficie tenemos la opción de distintas zonas de anclaje, por ejemplo, podemos dar un anclaje totalmente radial, totalmente planar, un anclaje radial con una región circular de anclaje planar o al revés, un anclaje planar con una región circular de anclaje radial. Para la configuración interna de la gota tenemos la opción de darle una configuración radial, aleatoria, uniforme o bipolar. Una vez seleccionada una opción, sabemos que dirección debe tener el director y el valor del parámetro de orden escalar (S) en cada nodo, con esta información, creamos al parámetro de orden tensorial $\mathbf{Q}$ en toda la malla.

Una vez construida la configuración, comienza el método de Monte Carlo. Se toma al azar algún punto en la malla y perturbamos el parámetro de orden tensorial en este punto. En la figura 5.3 ejemplificamos esto en un caso en el que solo existen dos nodos, con la única intención de dejar en claro que es lo que está sucediendo en la simulación.

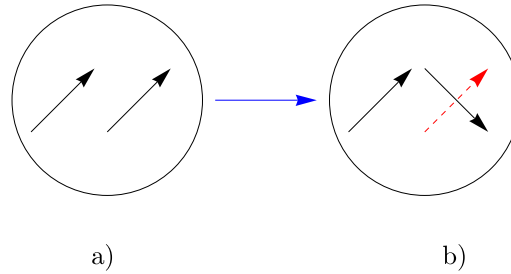


Figura 5.3: En la (a) tenemos la configuración actual y en la (b) tenemos lo que sería la configuración nueva

Partimos de la configuración actual (fig 5.3 a) y seleccionamos al segundo nodo de izquierda a derecha. Al perturbarlo, obtenemos como resultado la nueva configuración (5.3b). Calculamos la diferencia de energía de ambas configuraciones y a través del criterio de Metropolis, aceptamos o rechazamos esta configuración nueva. Si se acepta la nueva configuración, la renombramos como configuración actual. En caso de ser rechazada, la configuración actual se restablece como la que existía antes de la perturbación. En cualquiera de los dos casos, siempre tenemos una configuración actual, a la cual le repetimos este proceso hasta un número de veces que nosotros establezcamos.

Debemos recordar que toda la información está en la memoria RAM de la computadora. Para evitar que se pierda, cada cierto número de pasos vamos almacenando en archivos la información sobre la energía del sistema, así como de la configuración que tenga. Estos archivos se escriben en un formato binario con la finalidad de no ocupar demasiado espacio computacional en el disco duro. Ya con estos archivos, comenzamos la etapa de procesamiento de información.

Procesamiento de información

Una vez que tenemos almacenada la información de la evolución del tensor $\mathbf{Q}$ en la gota, así como de la energía de esta, necesitamos extraerla pues, como ya hemos dicho, está en formato binario.

El objetivo que perseguimos es el de analizar como se está comportando la energía y cual es la configuración estructural de la gota, es por esto que los archivos a generar deben de estar en un formato útil para poder ser analizados en los programas que seleccionemos. Los programas que utilizaremos para visualizar serán *Mathematica* [48] y *paraview* [26], es por esto que los archivos que generamos están en formato *txt* y formato *vtk*.

En la etapa de procesamiento de información extraemos la información de cada archivo binario correspondiente a las energías y la reescribimos (en formato *txt*) para analizar en *Mathematica*. Con esto ya podemos estudiar la evolución de la energía, lo que nos resta es analizar la estructura interna de la gota.

Para visualizar la estructura interna de la gota utilizaremos el programa *paraview*. La información de la estructura de la gota esta en los archivos binarios que describen al tensor $\mathbf{Q}$. Lo que visualizaremos con *paraview* es el parámetro de orden escalar (S) y al director ($\hat{n}$), para lo cual hay que extraer (de los archivos binarios) al tensor $\mathbf{Q}$ en cada nodo, diagonalizarlo y guardar en archivos con formato VTK los campos respectivos $S(\vec{r})$ y $\hat{n}(\vec{r})$.

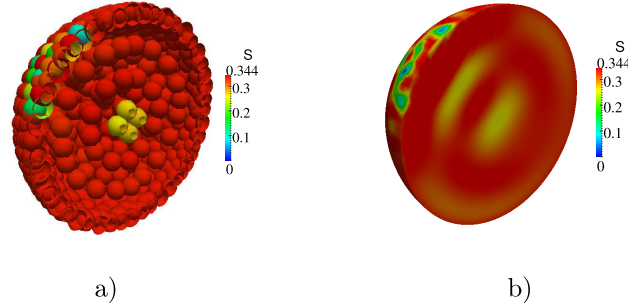


Figura 5.4: En figura (a) vemos el parámetro S en la malla y en la figura (b) tenemos la interpolación del parámetro S en toda la esfera.

Recordemos que sólo conocemos los valores del tensor $\mathbf{Q}$ en la malla que hemos designado, esto es una limitante pues, si deseamos estudiar la estructura y topología de los campos S y $\hat{n}$ en el interior de la gota, entonces es necesario tener al parámetro de orden escalar (S) de forma continua. Para obtener al parámetro de orden escalar de forma continua, interpolamos a este parámetro con la función *generalized thin-plate spline* en toda la malla. En la figura 5.4 se puede apreciar la comparación de conocer al parámetro de orden escalar en la malla y de la interpolación.

Con esto, ya hemos procesado la información que recopilamos de la simulación, lo que nos resta es analizar la estructura de la gota así como la evolución de la energía de esta.

Análisis de la energía y visualización interna de la gota

Comencemos por visualizar los archivos en los que tenemos almacenada la evolución de la energía de la gota. Importando los datos a un graficador (que para nuestro caso usamos *Mathematica*), podemos visualizar la evolución de la energía como función de los pasos. De esta forma, veremos cuándo está relajando al equilibrio y ver como finalmente fluctúa alrededor del valor de equilibrio, como se muestra en la figura (5.5). Adicionalmente, podemos usar las funciones de regresión de *Mathematica* para caracterizar el valor medio de la energía en el equilibrio y conocer su incertidumbre estadística asociada.

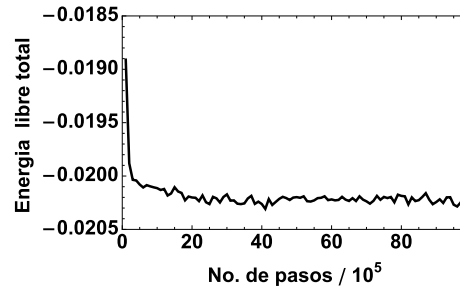


Figura 5.5: En esta figura estamos mostrando como es posible visualizar con ayuda de Mathematica la evolución de la energía total como función del número de pasos

El visualizador que utilizaremos para analizar la estructura de la gota es el programa llamado *paraview*. Este visualizador requiere de un formato *vtk* [27], mismo que generamos en la etapa anterior. Una vez procesada la información del tensor $\mathbf{Q}$, podemos visualizar al parámetro de orden escalar (S) en toda la esfera y al director ($\hat{n}$) en la malla de la esfera. En la figura (5.6) tenemos un ejemplo de esto, donde se usó la capacidad de *paraview* de mostrar simultáneamente a S (en una escala de colores) y a $\hat{n}$ (como varillas).

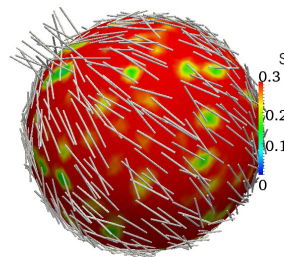


Figura 5.6: En esta figura estamos mostrando el resultado de interpolar el parámetro de orden escalar (S) y al director en la malla.

Ya que tenemos una forma de como visualizar el interior de la esfera, lo que nos interesa es verificar que los resultados del método Monte Carlo propuesto reproducen los resultados previamente encontrados con otros métodos. Una vez establecido esto, podremos estudiar nuevos sistemas

y condiciones. En la siguiente sección llevamos a cabo la verificación, comparando con resultados reportados en la literatura.

5.2. Comparación con distintos sistemas.

Compararemos nuestro resultados con dos sistemas de gotas esféricas de cristal líquido: en el primer sistema solo consideramos energía elástica y de Landau-de Gennes, para el segundo sistema consideraremos energía superficial y elástica. Para el primero verificaremos que nuestros resultados estén en concordancia con los obtenidos por Mkaddem *et al.* [34], donde solo se consideran contribuciones energéticas debidas a la energía elástica y la de Landau-de Gennes. Para el segundo mostraremos que el método reproduce la configuración radial, axial y uniforme al estar en condiciones similares a las que se encuentra esta configuración en experimentos[39] y simulaciones previas[14], donde solo se considera contribuciones energéticas debidas a la energía superficial y elástica. Comencemos por el sistema estudiado por Mkaddem *et al.* [34].

Estudios teóricos en los que se utiliza al parámetro de orden tensorial y de simulación numérica utilizando el método de elemento finito realizados por Gartland *et al.* [18] y Mkaddem *et al.* [34], encuentran una transición entre una configuración radial y una configuración que tiene un defecto de anillo. Esta transición fue estudiada previamente por Sonnet *et al.* [43]. Sin embargo, Mkaddem encontró mediante simulaciones de elemento finito que la transición no es una transición abrupta, sino que existe una zona donde coexisten ambas configuraciones, esto lo podemos apreciar en la figura 5.7 donde se indican las configuraciones observadas para valores dados del radio R de la gota y de un parámetro adimensional t (que indica la proximidad de la temperatura del sistema a la temperatura de transición isotropo-nemático)..

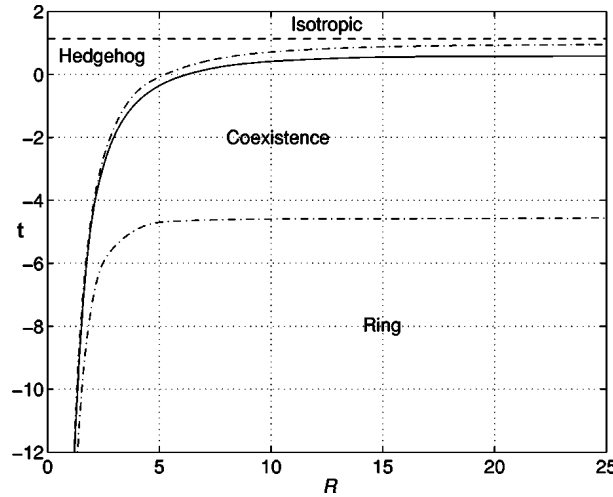


Figura 5.7: En el diagrama de fase obtenido por Mkaddem [34], la línea sólida es la transición y la zona entre las líneas punteadas es la zona de coexistencia entre las configuraciones radial (*hedgehog*) y de anillo.

Tomando las mismas condiciones que las utilizadas por Mkaddem *et al.* [34], fijamos el valor

de $6 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ para la constante elástica (L_1) y utilizaremos la aproximación de que todas las demás constantes elásticas sean cero. Utilizamos una longitud de coherencia de 120 nanómetros, al igual que lo utilizado por Sonnet y Mkaddem. Los estudios que realizó Mkaddem son para sistemas que van de un radio de 1 a 25 longitudes de coherencia. Nosotros nos enfocamos en estudiar a un sistema de 17 longitudes de coherencia pues este tamaño está dentro del intervalo estudiado por Mkaddem. Escogimos este sistema por practicidad, ya que un sistema más grande requeriría de un mayor tiempo de cómputo y el propósito de este cálculo es verificar que el nuevo método reproduce los resultados ya publicados.

En los estudios que realiza Mkaddem *et al.* [34], la energía de Landau-de Gennes tiene la siguiente forma,

$$f_b := \frac{A}{2} \text{tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{B}{3} \text{tr}(\mathbf{Q}^3) - \frac{C}{4} [\text{tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \quad (5.1)$$

donde $A = a(T - T^*)$ y el parámetro adimensional t se define como,

$$t = \frac{27A}{B^2} = \frac{1 - \frac{T^*}{T}}{1 - \frac{T^*}{T_c}}. \quad (5.2)$$

Dado que nosotros expresamos a la densidad de energía de Landau-de Gennes adimensionalizada (ecuación 4.68) como,

$$f_{\text{LdG}}^* = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) \text{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{U}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{U}{4} [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2, \quad (5.3)$$

tenemos que el parámetro adimensional t en términos de U es,

$$t = \frac{1 - \frac{U}{U^*}}{1 - \frac{U_c}{U^*}}. \quad (5.4)$$

Ya que t está en función de U_c y el valor de U^* , necesitamos determinar los valores correspondientes a la forma dada en la Ec. (4.68). El valor de U_c para el que ocurre la transición es $U = 2.7$ [19]. Para determinar el valor de U^* debemos recordar que es el límite de metaestabilidad de la fase isotrópica, es por esto que lo que debemos pedir es que U^* sea tal que,

$$\left(\frac{\partial^2 f_{\text{LdG}}(U^* - \epsilon)}{\partial S^2} \right) \Big|_{S=0} > 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 f_{\text{LdG}}(U^* + \epsilon)}{\partial S^2} \right) \Big|_{S=0} < 0, \quad (5.5)$$

con ϵ arbitraria. Esto pasa para $U = 3$, es por esto que U^* es tres.

Para comparar con los resultados obtenidos por Mkaddem, realizamos muestreos en las tres zonas que exhibe Mkaddem para un valor de 17 longitudes de coherencia, estas tres regiones se muestran en la figura 5.8. La primera región (línea roja) es para $0.84 < t < 1$, es la zona en que la gota adopta una configuración radial. La segunda región (línea azul) es para $-4.6 < t < 0.84$, es en donde coexisten las dos configuraciones. La tercera región (línea verde) es para un valor de $t < -4.6$, y aquí la gota adopta una configuración con defecto de anillo.

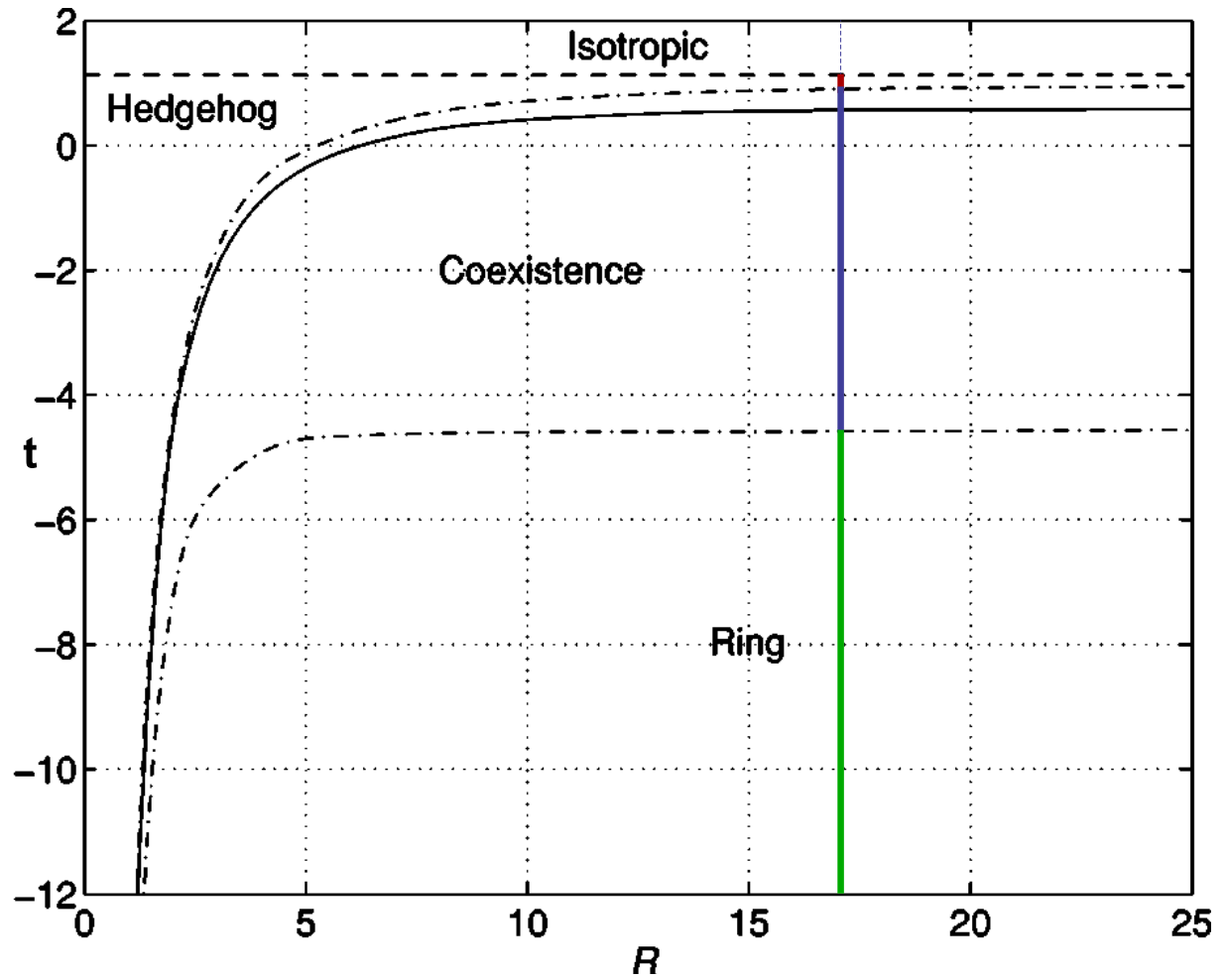


Figura 5.8: En esta figura se muestran las regiones encontradas por Mkaddem [34] para un valor del radio de la gota $R=17$. Por encima de la línea punteada tenemos la fase isotrópica, la línea sólida roja es la región de la fase radial. La línea azul es para la región de coexistencia y la línea verde es la zona de defecto de anillo

Hacer un muestreo en la zona en que la gota adquiere una configuración radial tiene el problema de estar muy cercana a la transición a la fase isotrópica, es por lo que encontramos que el director tiene una configuración radial pero el parámetro de orden escalar es muy cercano al valor de la transición. Esto lo podemos apreciar en la figura 5.9.

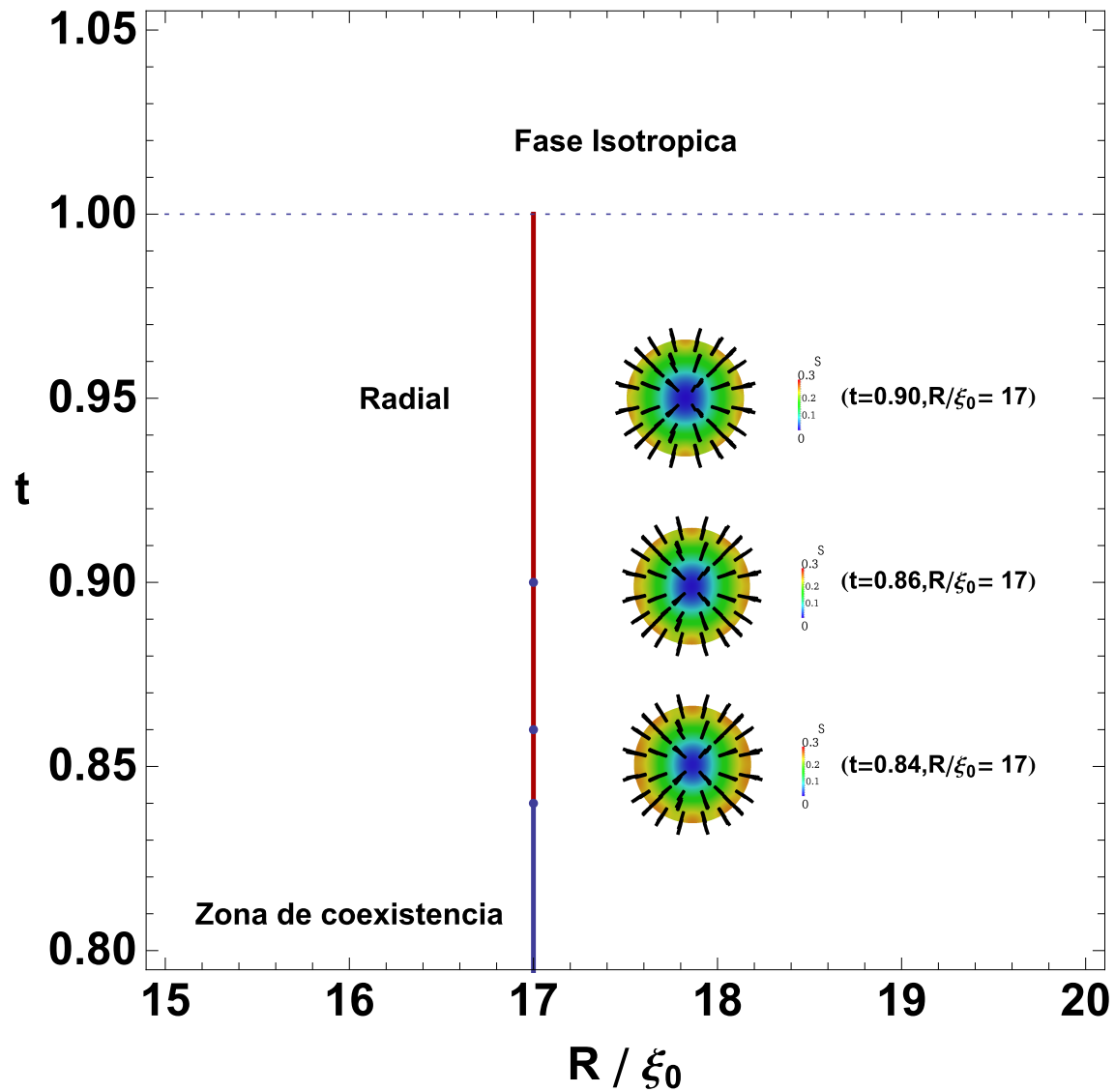


Figura 5.9: En esta figura mostramos la configuración de equilibrio para los puntos azules sobre la línea roja que es la zona radial.

A continuación vamos a realizar un muestreo en la zona de coexistencia. Mkaddem *et al.* [34] encuentran que en esa zona dando los mismos valores para t pueden encontrar que el sistema adopta una configuración radial o de anillo. Lo que nosotros encontramos es que en esta zona, podemos encontrar que para un valor de t en esta región, no podemos saber *a priori* cual será la configuración de equilibrio. Hemos encontrado que para un valor específico de t , la configuración de equilibrio sea

la que tiene un defecto de anillo pero, un ligero cambio en el valor de t o en las condiciones iniciales hace que la configuración de equilibrio sea la radial. Esto se aprecia en la figura 5.10.

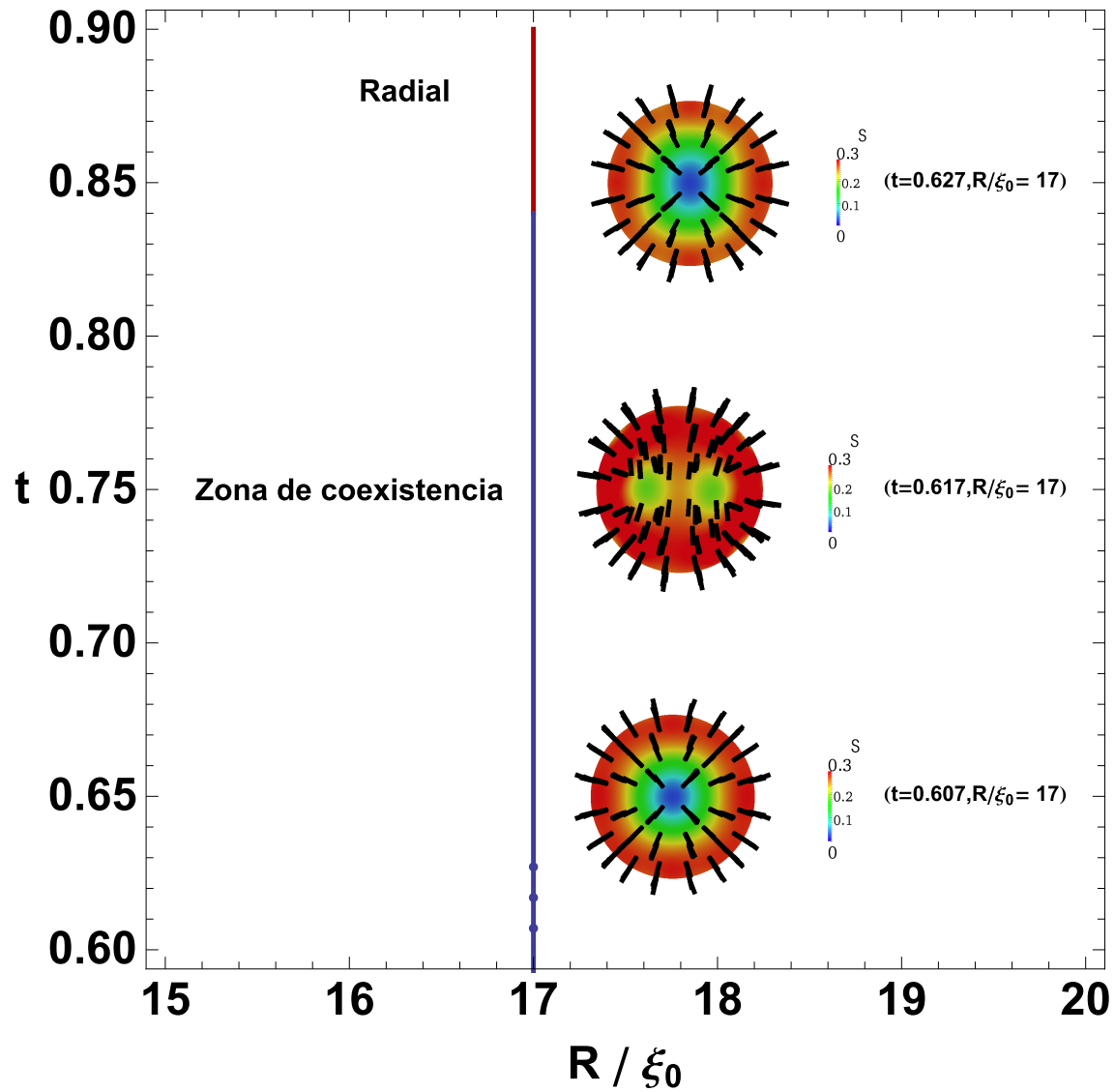


Figura 5.10: En esta figura mostramos la configuración de equilibrio para los puntos azules sobre la línea a trazos que es la zona de coexistencia.

Por último lo que nos resta es explorar la zona en donde la configuración estable es la que tiene un defecto de anillo; en efecto, recuperamos la configuración esperada. Esto lo mostramos en la figura 5.11. Con esto, podemos ver que nuestro método está en concordancia con lo reportado por

Mkaddem [34].

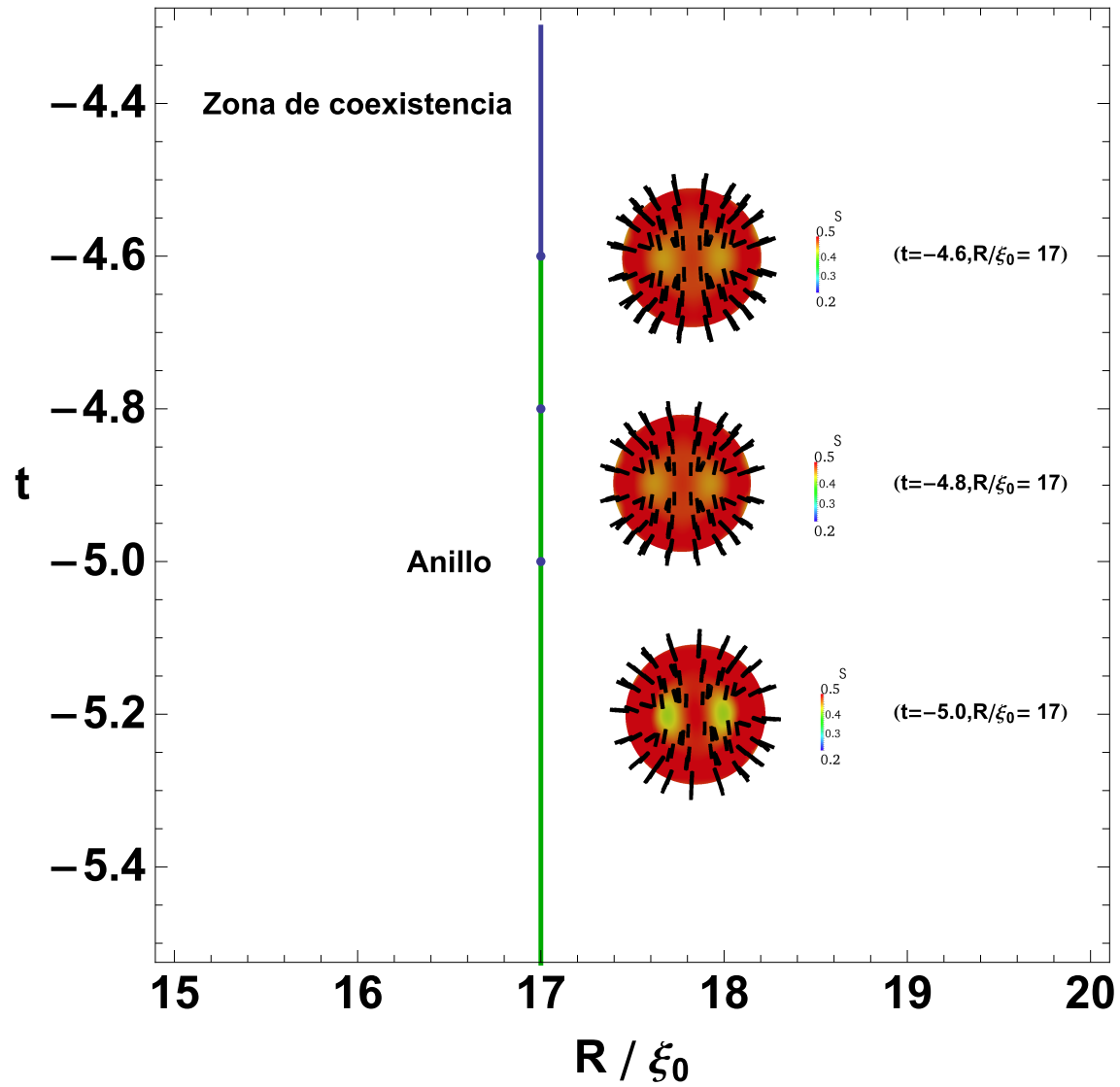


Figura 5.11: En esta figura mostramos la configuración de equilibrio para los puntos azules sobre la línea sólida negra que es la zona de configuración de anillo.

Otro sistema contra el que deseamos comparar es el utilizado por Erdmann *et al.* [14]. Nuestro modelo tiene más grados de libertad que este modelo, ya que nosotros estamos considerando tres contribuciones energéticas (la energía superficial, elástica y la de Landau-de Gennes) y el método utilizado por Erdmann *et al.* [14], solo considera dos energías: la energía superficial y la energía elástica.

Debido a que no se especifican los parámetros utilizados para las constantes elásticas en el artículo de Erdmann *et al.* [14], lo que haremos será considerar un sistema muy similar al estudiado por Mkaddem *et al.* [34], ya que en este artículo sí se especifican todos estos parámetros.

Dado que no estamos considerando exactamente el mismo sistema, es natural pensar que el diagrama de transición de fase no sea el mismo, pero debemos obtener la misma estructura cualitativamente.

La única variable que Erdmann *et al.* [14] cambian para obtener la configuración radial, axial y uniforme es la razón entre el radio de la esfera y la longitud de extrapolación. De esta forma, tenemos que, para un anclaje fuerte ($R/L_{\text{ext}} \gg 1$) el sistema adquiere una configuración radial. La configuración uniforme se obtiene cuando el anclaje es débil ($R/L_{\text{ext}} \leq 1$) y la configuración axial se obtiene para un anclaje intermedio ($R/L_{\text{ext}} \approx 10$), tal como se muestra en la figura 5.12. Algo similar obtiene Hernández *et al.* [22], solo que el trabajo que ellos realizaron lo llevan a cabo en gotas de un radio cercano a 10 nanómetros utilizando dinámica molecular. Gupta *et al.* [20] estudian este tipo de configuraciones, pero en sus experimentos las gotas que pueden manipular son de más de 700 nanómetros.

Si bien es cierto que Erdmann y colaboradores varían solamente la razón R/L_{ext} , lo que se está modificando implícitamente es la energía superficial en relación con la energía elástica. Esto es debido a que la energía superficial es, aproximadamente,

$$\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}} \approx W_0 R^2. \quad (5.6)$$

Para la energía elástica tenemos que,

$$\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}} \approx KR. \quad (5.7)$$

De esta forma, la razón entre ellas es proporcional al cociente R/L_{ext} ,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}} \approx \frac{W_0}{K}, \quad (5.8)$$

$$= \frac{KR}{KL_{\text{ext}}}, \quad (5.9)$$

$$= \frac{R}{L_{\text{ext}}}. \quad (5.10)$$

Entonces, para el sistema que están estudiando, las transiciones de fase las encuentran para,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}} \approx 1, 10, 18.2, \quad (5.11)$$

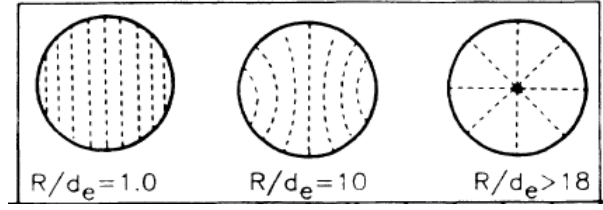


Figura 5.12: Esta es la transición que obtienen Erdmann *et al.* [14]

Como ya hemos dicho, el sistema que estamos estudiando no es exactamente el mismo ya que las constantes elásticas que utilizamos no necesariamente son iguales (dado que Erdmann *et al.* no las proporcionan). Nosotros daremos las relaciones que deben cumplir la energía superficial *vs.* la energía elástica para obtener estas mismas transiciones para el sistema que hemos decidido estudiar.

Inicializaremos los tres sistemas de forma idéntica, en donde solo haremos variar la relación R/L_{ext} . Los tres sistemas tienen 258 nodos, de los cuales 42 se encuentran en la superficie y 216 están en el bulto. Estamos considerando gotas con un radio de 18 longitudes de coherencia y dado que tenemos una longitud de coherencia de 120 nanómetros, entonces el radio de las gotas es de $2.16 \mu\text{m}$. Además, el valor de la constante elástica es de $6.1 \times 10^{-12} \text{ J/m}$, que corresponde a los parámetros del cristal líquido MBBA [34]. En la figura 5.13, estamos mostrando la inicialización de las tres simulaciones.

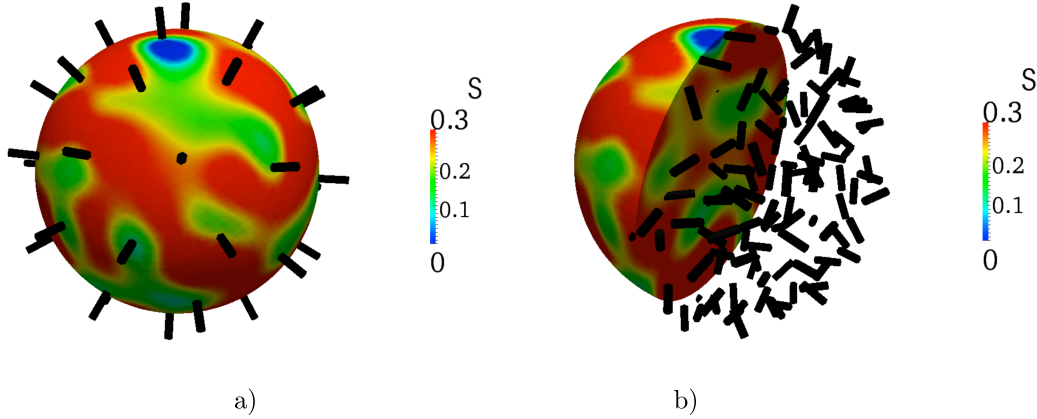


Figura 5.13: En (a) tenemos la configuración en el exterior de la esfera y en (b) tenemos la configuración en el interior de la esfera, para el sistema a comparar con los resultados de Erdmann *et al.*

Después de 1.5×10^5 pasos MC, obtenemos los resultados mostrados en la figura 5.14. Lo que nosotros obtenemos es que para un valor de $R/\xi_0 < 0.5$ tenemos una configuración uniforme. Para valores entre $0.5 \leq R/\xi_0 \leq 2$ coexisten la configuración axial y uniforme. Para valores en el intervalo $2 \leq R/\xi_0 < 10.2$ tenemos una configuración axial y por ultimo, para valores de $R/\xi_0 \geq 10.3$ tenemos que la configuración estable es la radial.

Como esperábamos, el sistema que hemos estudiado no tiene la transición exactamente en los mismos puntos que el sistema estudiado por Erdmann *et al.* [14]. Esto es debido a que estamos considerando distintas constantes elásticas, sin embargo, el sistema estudiado presenta exactamente las mismas estructuras que en el estudio realizado por Erdmann y colaboradores y no encontramos alguna otra configuración entre estas tres.

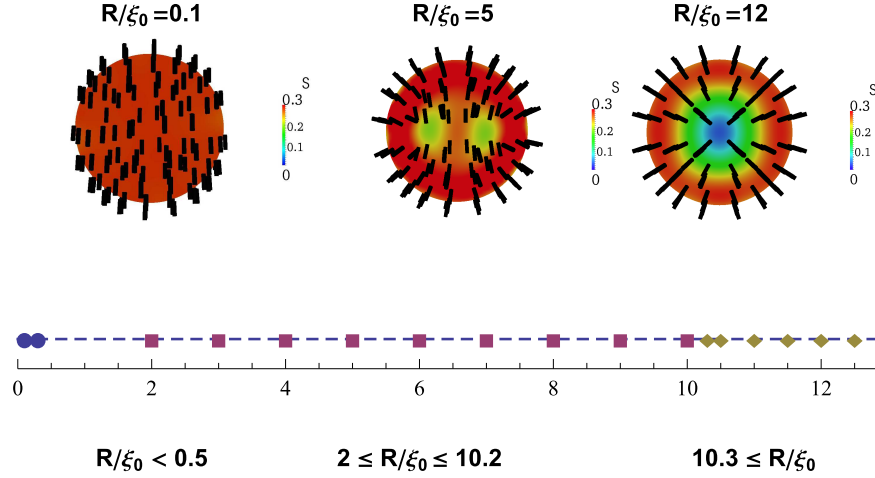


Figura 5.14: Esta es la transición que obtenemos para el sistema estudiado

Ya que tenemos evidencia de que nuestro método reproduce adecuadamente lo reportado por otros investigadores [43, 14, 34], lo que haremos es estudiar como varían los resultados numéricos en nuestra gota al ir cambiando el número de nodos en nuestra simulación.

En nuestro método tenemos la libertad de seleccionar el número de puntos en los que deseamos estar midiendo al parámetro de orden tensorial. Es claro que, si seleccionamos muy pocos puntos para nuestra malla, es posible que el sistema sea susceptible a un cambio en estos. Sin embargo, para un número lo suficientemente grande de ellos, algún incremento ó disminución en estos, no debería afectar las estructuras que observemos.

Una forma de demostrar esto es a través del estudio de la energía como función del número de nodos en el sistema. Para esto, estudiamos el comportamiento de tres sistemas con un radio de 20 longitudes de coherencia y consideramos los parámetros del MBBA [34]. En estos sistemas solo variamos el número de nodos. En la figura 5.15 mostramos la configuración de equilibrio para un sistema de 1042, 1770 y 2828 nodos, de izquierda a derecha.

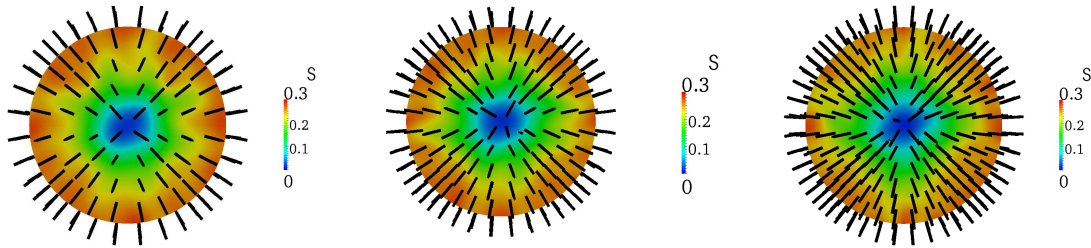


Figura 5.15: En esta figura se muestra la configuración interna de las gotas. De izquierda a derecha va incrementando el número de nodos.

En la figura 5.16 graficamos la energía de la gota *vs.* la raíz cúbica del inverso de los nodos pues estamos considerando que la relación lineal que siguen esta determinada por la distancia media entre los nodos.

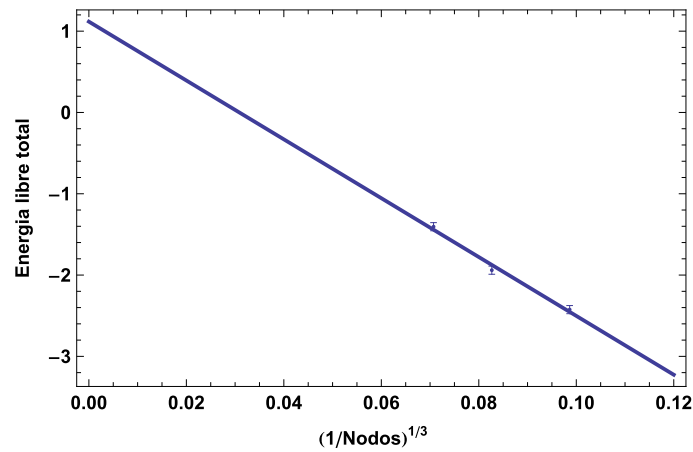


Figura 5.16: En esta figura se está graficando la energía total *vs.* la raíz cúbica del inverso de los nodos.

Ya que hemos hecho pruebas que confirmen que nuestro método proporciona información adecuada, comenzaremos a estudiar los sistemas de nuestro interés, esto lo haremos en la siguiente sección.

5.3. Sistemas estudiados

Algunos experimentos realizados por Prishchepa *et al.* [39] muestran que la configuración interna de las gotas cuando tienen condiciones de anclaje heterogéneas es diferente a las que se obtienen cuando las condiciones de anclaje son homogéneas. En nuestro trabajo, la intención es construir

un diagrama de transición de las configuraciones debidas a la competencia entre los tres tipos de energía libre consideradas en nuestro modelo en términos del tensor de alineación Q .

5.3.1. Gotas de anclaje radial con una zona de anclaje planar y un radio de 100 longitudes de coherencia.

En esta sección la intención es estudiar cómo el cambio en los parámetros del sistema favorece a una de las tres energías que estamos considerando y esto genera que el sistema adopte distintas configuraciones. Para empezar a analizar y comparar las energías, haremos una estimación de estas.

Consideremos entonces un confinamiento esférico en el que toda la esfera tiene un anclaje radial salvo por una zona en que el anclaje es planar. Entonces podemos estimar cómo es que están compitiendo estas energías y así identificar a los parámetros adimensionales que gobiernan la estructura interna de las gotas de cristal líquido.

Comencemos por la energía superficial. Para la energía superficial tenemos que un cambio lo podemos aproximar por la región del parche multiplicada por la intensidad del anclaje,

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{sup}} \approx W \Delta \text{Sup}. \quad (5.12)$$

Análogamente para la energía de Landau-de Gennes, estimamos a esta energía por el volumen donde el parámetro de orden escalar sea menor al del nemático y lo multiplicamos por la constante A ,

$$\Delta \mathcal{F}_{LdG} \approx A \Delta \text{Vol}. \quad (5.13)$$

Para la energía elástica, recordemos que la expresión para calcular ésta (3.40) y la aproximamos considerando a $L_1 \neq 0$ y las demás constantes elásticas iguales a cero; de esta forma la ecuación 3.40 es

$$\mathcal{F}_{\text{elas}} = \frac{L_1}{2} \int d^3r \left(\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \right)^2. \quad (5.14)$$

Nuevamente, la integral la aproximaremos tomando que la derivada es del orden de la unidad dividida por el radio del parche, así,

$$\left(\frac{\partial Q_{jk}}{\partial r_l} \right) \approx \frac{1}{R \phi_p}, \quad (5.15)$$

donde $R\phi_p$ es el arco del centro del parche hasta su periferia.

Aproximamos un cambio de la energía elástica como

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{elas}} \approx \frac{L_1}{R^2 \phi_p^2} \Delta \text{Vol}. \quad (5.16)$$

Ya que tenemos una aproximación del incremento energético en un cambio en la configuración del sistema, podemos establecer zonas en el espacio de parámetros en las que una de estas energías

es menor que las demás. Comencemos por comparar la energía de Landau-de Gennes contra la energía superficial. Podemos calcular la razón entre estas usando las ecuaciones (5.13) y (5.12),

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{A}{W} \frac{\Delta\text{Vol}}{\Delta\text{Sup}}. \quad (5.17)$$

Para poder relacionarlas, aproximaremos al volumen que se encuentra debajo del parche como el área del parche por veinte longitudes de coherencia. Esta aproximación está basada en lo observado en las simulaciones (ver figura 5.17). Con esto, la relación que tenemos es

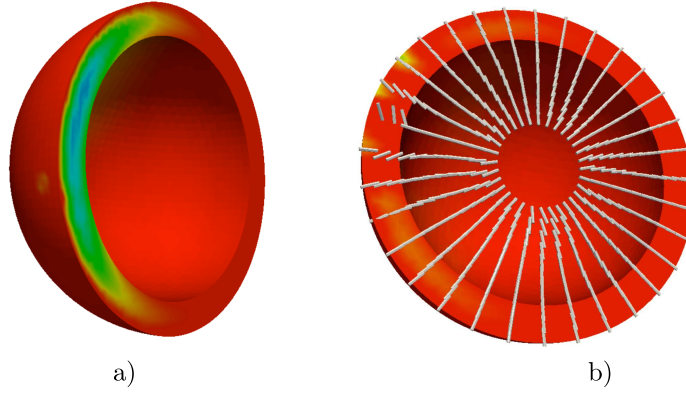


Figura 5.17: En esta figura se hizo un corte a 80 longitudes de coherencia para los casos en que el C. L. está en fase isotrópica (a) y para el caso en que existen distorsiones elásticas (b).

$$\Delta\text{Vol} \approx \frac{R}{5} \Delta\text{Sup}. \quad (5.18)$$

Sustituyendo la ecuación 5.18 en la relación 5.17,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{A}{5W} \frac{\Delta\text{Sup}}{\Delta\text{Sup}}. \quad (5.19)$$

Utilizando la definición de la longitud de extrapolación (2.53) y la definición de la longitud característica (4.59), podemos escribir la razón anterior como,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} \frac{R}{\lambda_c} \frac{l_e}{\lambda_c}. \quad (5.20)$$

Ahora comparamos la energía elástica contra la energía superficial. La razón entre estas dos energías la podemos calcular usando las ecuaciones (5.16) y (5.12),

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{L_1}{R^2\phi_p^2} \frac{1}{W} \frac{\Delta\text{Vol}}{\Delta\text{Sup}}. \quad (5.21)$$

Sustituimos la ecuación 5.18 en la relación 5.21,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{L_1}{R^2\phi_p^2} \frac{1}{W} \frac{R}{5} \frac{\Delta\text{Sup}}{\Delta\text{Sup}}. \quad (5.22)$$

Nuevamente utilizamos la definición de la longitud de extrapolación (ecuación 2.53) y obtenemos,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} \frac{l_e}{\phi^2 R}, \quad (5.23)$$

multiplicamos y dividimos entre la longitud de coherencia (λ_c),

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} \frac{\frac{l_e}{\lambda_c}}{\phi^2 \frac{R}{\lambda_c}}. \quad (5.24)$$

Dado que las relaciones 5.20 y 5.24 están en términos de las variables adimensionales R/λ_c y l_e/λ_c , las definiremos como radio de la gota reducido (R^*) y longitud de extrapolación reducida (l_e^*), respectivamente. De esta forma, reescribimos a las ecuaciones 5.20 y 5.24 en términos de las variables reducidas,

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} R^* l_e^*, \quad (5.25)$$

$$\frac{\Delta\mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta\mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} \frac{l_e^*}{\phi^2 R^*}. \quad (5.26)$$

Estudiaremos tres distintas situaciones. En la primera situación, la energía de Landau-de Gennes es la menor de todas. En la segunda situación la energía elástica es la menor comparada con las otras dos. En el tercer y último caso, es la energía superficial la menor de las tres. Esto nos lo planteamos para poder ver cuales son los efectos dentro de la gota.

Partimos de una gota con un radio de 100 longitudes de coherencia, con una longitud de coherencia de 20 nanómetros y un valor de 1×10^{-11} J/m para la constante elástica (L_1). En esta gota tenemos mayormente un anclaje radial y solo una zona de ésta tiene un anclaje planar, tal como se puede visualizar en la figura 5.18. En estas imágenes, las líneas negras son la representación del director y el color indica el parámetro de orden escalar (S).

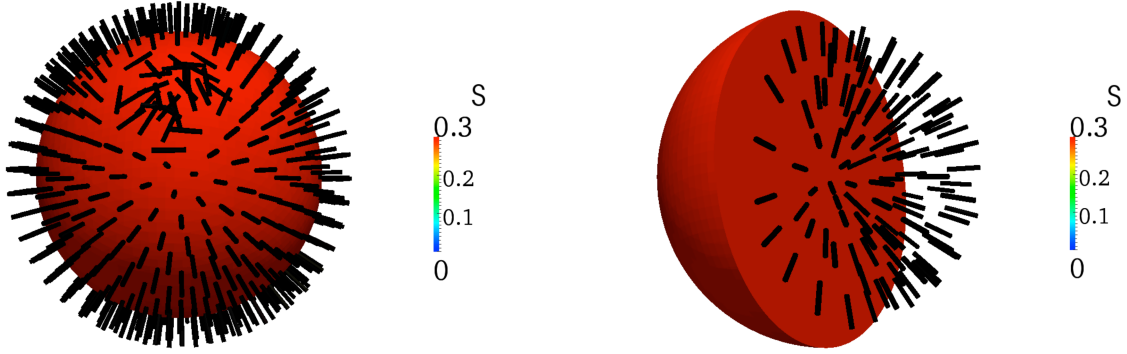


Figura 5.18: En esta gráfica se muestra cual es la configuración inicial para las tres distintas situaciones

La tres diferentes situaciones las describiremos a continuación.

Caso I: Cuando la energía de Landau-de Gennes es la menor

Para que la energía de Landau-de Gennes sea la menor, partamos de la ecuación 5.25. Para un radio reducido fijo, considerando una longitud de extrapolación reducida mucho menor de uno,

$$\frac{\Delta \mathcal{F}_{\text{LdG}}}{\Delta \mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{5} R^* l_e^* \ll 1, \quad (5.27)$$

con esto, estamos favoreciendo a que el sistema minimice la energía a través de la energía de Landau-de Gennes. En la figura 5.19 se observa este caso. Lo que hay que notar es que en los nodos que son de anclaje planar la orientación del C.L. sigue estando tangente a la superficie. Aún cuando podríamos pensar que existen distorsiones elásticas dado que el director se está orientando con el anclaje planar, dado que el parámetro de orden escalar es muy cercano a cero, esto implica que $\mathbf{Q} \approx \mathbf{0}$ al igual que sus derivadas espaciales. Ya que las derivadas espaciales de $\mathbf{Q}$ son cercanas a cero en esta región, cualquier contribución energética debido a las distorsiones elásticas es despreciable.

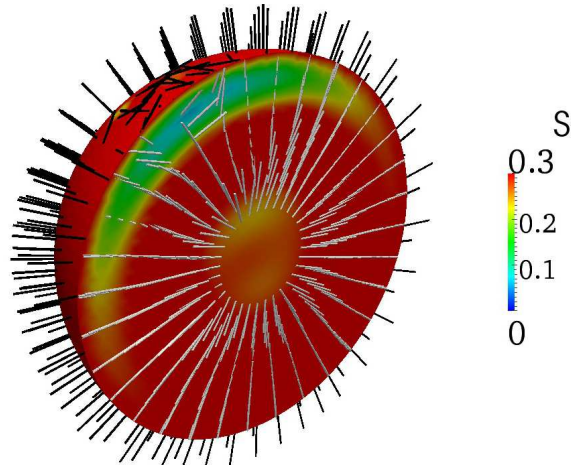


Figura 5.19: En esta figura observamos la configuración estable para un anclaje fuerte.

A continuación estudiaremos el caso en que la menor de las tres energías es la elástica.

Caso II: Cuando la energía elástica es la menor

Para que el sistema minimice la energía a través de distorsiones elásticas, lo que debemos de considerar es tener un anclaje superficial medio, pues así, la longitud de coherencia sería del orden de la longitud de extrapolación y de esta forma, se cumple que,

$$\frac{\Delta \mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta \mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{2} \frac{l_e^*}{\phi^2 R^*} < 1 \quad (5.28)$$

En la figura 5.20 tenemos el caso en que la longitud de extrapolación es parecida a la longitud de coherencia.

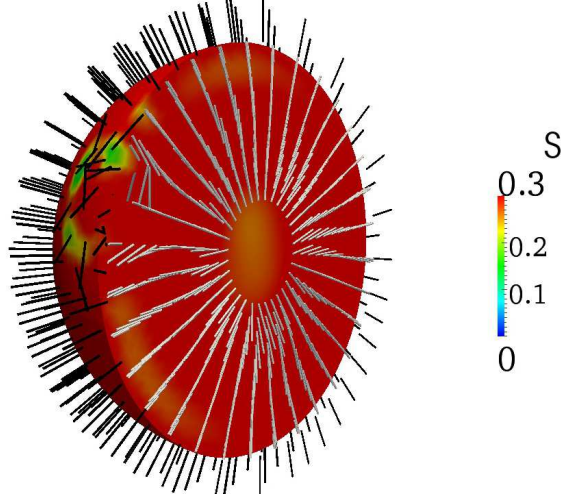


Figura 5.20: En esta figura observamos la configuración estable para un anclaje medio.

Tanto en el caso I como en éste, podemos apreciar que los nodos de anclaje planar no dejan de ser tangentes a la superficie. También se perciben distorsiones elásticas cercanas al parche pero, dado que el parámetro de orden escalar es el de un nemático, ahora estas distorsiones elásticas sí contribuyen energéticamente, a diferencia del caso anterior. Ya solo nos resta estudiar el ultimo caso, que es cuando la energía superficial es la menor de todas.

Caso III: Cuando la energía superficial es la menor

El sistema minimizará la energía a través de la energía superficial cuando el anclaje sea débil, pues de esta forma $l_e \gg \lambda_c$ y esto implica que,

$$\frac{\Delta \mathcal{F}_{\text{elas}}}{\Delta \mathcal{F}_{\text{sup}}} \approx \frac{1}{2} \frac{l_e^*}{\phi^2 R^*} \gg 1. \quad (5.29)$$

Esta caso se observa en la figura 5.21. Lo que podemos observar de este caso es que algunos nodos que en un principio estaban en un anclaje planar, ahora están prácticamente radiales a la superficie. Notamos que en el bulto el parámetro de orden escalar es mayor al de transición y que casi no existen distorsiones elásticas en el director.

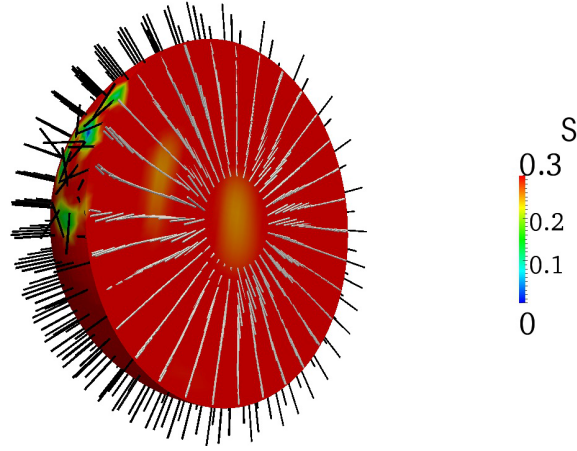


Figura 5.21: En esta figura observamos la configuración estable para un anclaje débil.

Estas tres situaciones las exhibimos en el siguiente diagrama de transición de configuraciones (figura 5.22). En la zona gris (caso I), es cuando el sistema minimiza la energía a través de la energía de Landau-de Gennes, que es el caso de un anclaje fuerte. Para la zona blanca (caso II), lo que tenemos es un anclaje mediano y el sistema minimiza a través de la energía elástica. Para la ultima sección (caso III), el sistema está minimizando la energía a través de la energía superficial que es el caso de un anclaje débil.

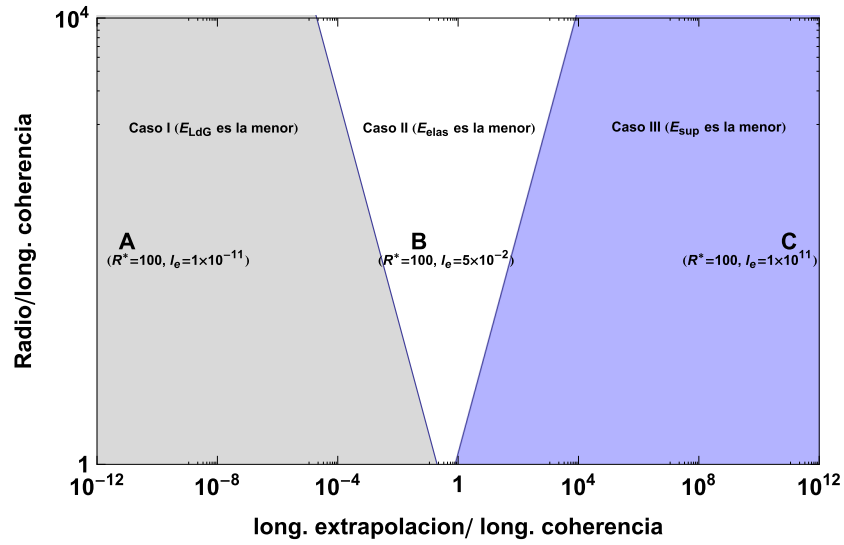


Figura 5.22: En esta figura observamos la transición estructural debida a la intensidad del anclaje. Los puntos señalados como A, B y C corresponden a los sistemas mostrados en las Fig. 5.20 a 5.22, respectivamente.

5.3.2. Gotas de configuración interna bipolar y anclaje superficial planar con una zona de anclaje radial.

El sistema que estudiaremos a continuación es una configuración bipolar que tiene una zona de anclaje homeotrópica (parche radial). Este parche radial, que tiene por diámetro el 40 % del radio de la esfera, lo situamos en un punto fijo de la esfera y realizamos una simulación para obtener la configuración de equilibrio. Luego, realizamos varias simulaciones con el parche en distintos lugares en la superficie de la esfera. En la figura 5.23 mostramos la superficie de dos sistemas al inicio de la simulación.

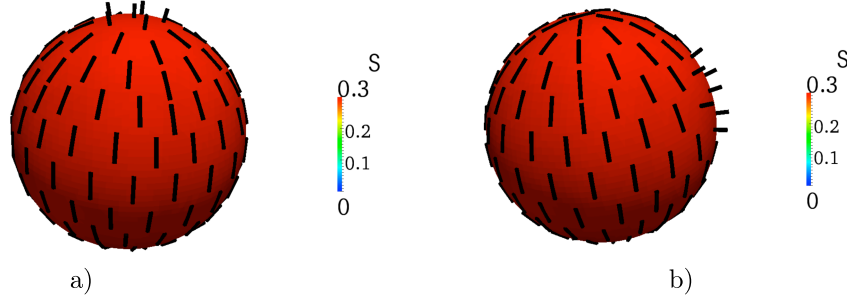


Figura 5.23: En la figura a) tenemos a una gota con el parche en el polo ($\theta = 0^\circ$) y en la figura b) tenemos el parche en el ecuador ($\theta = 90^\circ$).

Para dar una predicción del comportamiento de la energía de la gota, primero partamos por dar una justificación al desarrollo que haremos. Comencemos por definir el sistema coordenado en el que se encuentra nuestra gota. Elegimos arbitrariamente que el eje z atravesase los polos de la gota bipolar. Esto lo hacemos solo para simplificar la descripción que daremos del sistema.

Dado que la gota de configuración bipolar con una zona de anclaje radial tiene simetría azimutal, lo que esperamos es que la energía de la gota sea solo función del ángulo polar. Es por esta razón que haremos un desarrollo en serie de Fourier para la energía, de esta forma, estaríamos haciendo uso de la periodicidad y simetría del sistema. La energía se puede expresar como

$$E(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(n \theta) + \sum_{m=0}^{\infty} B_m \cos(m \theta). \quad (5.30)$$

Como ya hemos dicho, la energía no es función del ángulo azimutal ($E \neq E(\phi)$), entonces para una valor dado de θ y de ϕ , podemos hacer una rotación de 180° en ϕ y la energía del sistema no se perturba, pero hacer esta rotación específica también se puede obtener si en vez de tener el parche en un ángulo (θ, ϕ) lo tenemos en $(-\theta, \phi)$. Como ambas configuraciones son la misma, concluimos que,

$$E(\theta) = E(-\theta). \quad (5.31)$$

Con esta condición, el desarrollo debe de ser a través de funciones pares: esto implica que

$$A_n = 0. \quad (5.32)$$

Hasta ahora la energía de la gota la podemos expresar como,

$$E(\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} B_m \cos(m\theta). \quad (5.33)$$

Ahora vamos a imponer la condición de que los polos de la gota sean indistinguibles, esto se interpreta como

$$E(\theta) = E(\pi - \theta). \quad (5.34)$$

Al imponer esto, se debe cumplir que,

$$\cos(m\theta) = \cos[m(\pi - \theta)] \quad (5.35)$$

$$= \cos(2m\pi) \cos(2m\theta) + \underbrace{\sin(2m\pi) \sin(2m\theta)}_0 \quad (5.36)$$

$$= \cos(2m\pi) \cos(2m\theta). \quad (5.37)$$

Esto se cumple solo si $\cos(2m\pi) = 1$ y esto es cierto solo si m es un número par. Aplicando esta condición tenemos que la energía está en función de un desarrollo de la siguiente forma,

$$E(\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} B_{2m} \cos(2m\theta). \quad (5.38)$$

En la figura 5.24 mostramos los resultados de la energía como función de θ obtenidos con simulación Monte Carlo para gotas de 18 longitudes de coherencia de radio, con una longitud de coherencia de 7.15 nanómetros y el valor de la constante elástica es de 1×10^{-11} J/m (L_1) que corresponden a los parámetros de una gota de 5CB [23]. Estos sistemas tienen 162 nodos en la superficie y 510 nodos en el bulto.

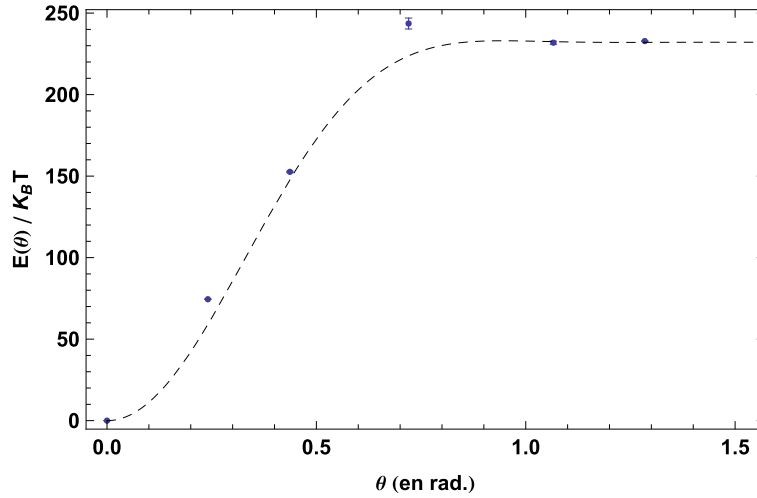


Figura 5.24: En esta gráfica se muestra la energía total de la gota como función de θ . Los puntos azules son las simulaciones realizadas y la línea a trazos es la interpolación que se realizó.

Lo que encontramos es que cuando el parche se encuentra en uno de los polos, la gota tiene la menor energía. Al alejar el parche del polo observamos que la energía se incrementa hasta alcanzar su máximo en el ecuador.

Whitmer *et al.* realizaron una simulación de dinámica molecular para una gota de $25 \sigma_0$ con parches de 8 y $10 \sigma_0$ de diámetro. Estos parches tienen una longitud del 16 % y 20 % del radio de la esfera, respectivamente. Sus resultados se ilustran en la Fig. (5.25).

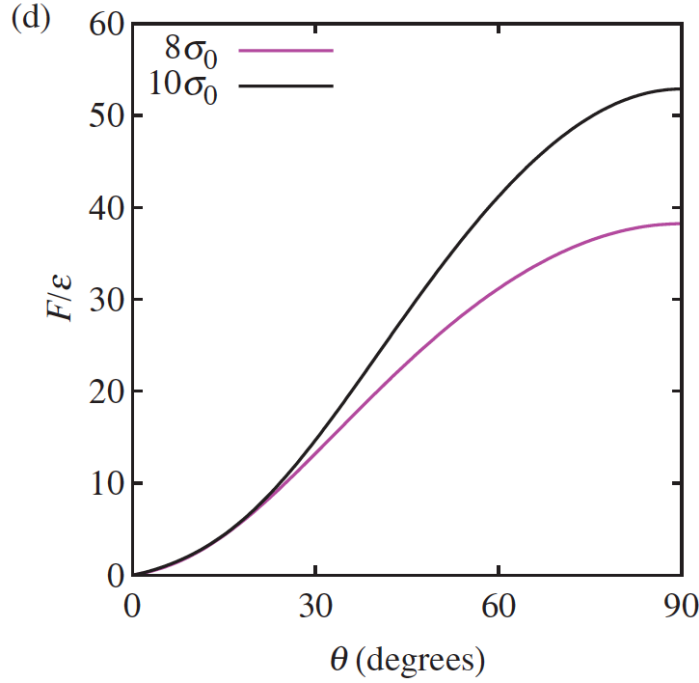


Figura 5.25: En esta gráfica se muestra el comportamiento de la energía como función del ángulo θ para dos parches de diámetro 8 y $10 \sigma_0$ [47], obtenidas por Whitmer *et al.* por medio de una simulación de dinámica molecular para partículas de Gay-Berne.

La esfera que Whitmer *et al.* estudian es una esfera de 12 nanómetros de radio con un parche del 20 % del radio de la esfera y obtienen que la diferencia de energía de tener al parche en el polo a tenerlo en el ecuador corresponde aproximadamente a $75 k_B T$. Nuestro estudio lo realizamos para gotas de 130 nanómetros de radio. El radio de nuestro parche es del 40 % del radio de la gota y obtenemos que la diferencia energética es de $230 k_B T$. Podemos apreciar que cualitativamente tienen el mismo comportamiento y dado que el radio de nuestro parche es mayor, tenemos una diferencia energética más grande que la exhibida por Whitmer *et al.*

Estos son los sistemas que hemos estudiado y con esto concluimos el estudio de cristales líquidos en un confinamiento esférico.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas.

El objetivo de este trabajo fue analizar la estructura interna de gotas de cristal líquido de radios en un intervalo de centenas de nanómetros a micras. Estas configuraciones corresponde a estructuras de equilibrio que se obtienen al minimizar la energía libre de las microgotas con condiciones de anclaje heterogéneas.

En los tres primeros capítulos se estudian cristales líquidos confinados, así como la definición del parámetro de orden tensorial. Esto se hizo con la intención de delimitar el fenómeno en estudio. En el capítulo cuatro se propuso un método que nos permitiera estudiar a estas microgota. En este modelo, se consideraron tres contribuciones a la energía libre: la energía superficial, la de transición de fase isótropo-nemático y la energía elástica. Ya que hasta el momento no se han reportado simulaciones mesoscópicas tipo Monte Carlo en donde se incluyan estas tres energías, en el capítulo cinco se verificó que el método funciona adecuadamente al reproducir lo ya reportado por otros investigadores [43, 14, 34]. Una vez hecha la comparación, utilizamos este método para estudiar los sistemas de nuestro interés.

El describir la configuración del C. L. en términos del parámetro de orden tensorial y no del director, nos permite obtener información del sistema aun cuando exista algún defecto en la configuración de la gota pues, en un defecto topológico, el director no está definido y el parámetro de orden tensorial sí esta definido [42].

Al utilizar a $\mathbf{Q}$ podemos perturbar tanto al parámetro de orden escalar S como al director $\hat{n}$, esto genera que tengamos más grados de libertad que el modelo utilizado por Erdmann *et al.* donde pueden variar solamente al director (S está fijo). Así, el tener más grados de libertad nos permite construir un diagrama de transiciones estructurales más detallado que los obtenidos por Erdmann *et al.* Esto se hace evidente al comparar la configuración radial predicha por Erdmann *et al.* con la predicha por nuestro modelo. En el modelo de Erdmann *et al.* en la configuración radial encuentran un defecto tipo puerco espín (*hedgehog*) en el centro de la esfera y en nuestro modelo encontramos que, si bien el director tiene una configuración radial, el parámetro de orden escalar es cercano al que adopta en fase isótropa en una región en el centro de la gota, por lo que no tiene sentido hablar del director en esa zona. Esto mismo se presenta en la configuración axial, donde lo reportado por Erdmann *et al.* solo muestra la curvatura de las líneas de campo del director. Nuestro modelo muestra es que además de que las líneas de campo del director tienen esa curvatura, el parámetro de orden escalar revela que existe un defecto lineal en el interior de la gota en forma de toroide o anillo. Así, vemos que gracias a la inclusión de más grados de libertad tenemos un diagrama de

transición de estructuras más amplio que el propuesto por Erdmann *et al.*

El primer sistema que estudiamos, una gota con anclaje radial y una zona planar, nos permitió saber en que región del espacio de parámetros podemos observar las distorsiones elásticas. Este sistema simula una gota cubierta mayormente por tensoactivo y una zona pequeña por solvente. Al estudiar este sistema, con las tres energías libres descritas ya, se propuso una explicación teórica de la importancia relativa de cada una de ellas para poder construir un diagrama de transición estructural en el espacio de parámetros. Este diagrama nos predice cual de las distintas configuraciones adoptara el sistema al variar la intensidad del anclaje planar. Lo que encontramos es que la configuración que adoptara la gota esta en función de los parámetros adimensionales R/λ_c y l_e/λ_c , esto es, los distintas combinaciones de parámetros físicos (como el radio, las constantes elásticas y los coeficientes de anclaje) dan lugar a la misma situación cuando se examinan en el espacio de variables adimensionales.

Una vez conocido el intervalo de los parámetros en los cuales podemos observar las distorsiones elásticas, estudiamos una gota recubierta por mayormente por solvente y con una región menor cubierta por tensoactivo. Inicialmente tienen una configuración interna bipolar, dado que el anclaje es mayoritariamente planar. Experimentalmente se reporta que cuando una microgota está en esta situación, la zona de tensoactivo está en una de los polos [47]. Simulamos la energía libre de la gota como función de la posición del parche radial y encontramos que mientras más cercano esté el parche al polo, menor será la energía. El máximo se alcanza cuando el parche se encuentra en el ecuador. De esta manera se justificó lo observado en los experimentos.

Como perspectivas futuras que se obtienen de haber realizado este trabajo, se contemplan varias posibilidades. Una posibilidad es incluir más de un parche y calcular la energía de interacción entre ellos. Esto se puede aplicar para ambos sistemas estudiados, tanto los de tipo radial como los bipolares. La inclusión de más parches nos lleva a pensar que es necesario dejar que éstos puedan moverse libremente por la superficie de la microgota, con el fin de encontrar cual es la configuración más estable que adoptaría el sistema en una sola simulación.

Otra posibilidad es variar el tamaño de las zonas de anclaje radial pues, al comparar con lo obtenido por otros investigadores [47] se hace evidente que la energía de la gota debe ser función del tamaño del parche.

Trabajos realizados por Hernández *et al.* [22] obtienen un transición continua de la configuración bipolar a la configuración uniaxial al cambiar gradualmente de un anclaje planar a un anclaje homeotrópico. En las simulaciones que realizamos el anclaje no varía gradualmente sino que, tenemos un cambio abrupto entre un anclaje planar o un anclaje homeotrópico. En las perspectivas se considera realizar estudios donde variemos gradualmente el anclaje.

En el modelo de energía elástica de Frank-Oseen se consideran módulos elásticos que por falta de información, experimental y teórica, algunos investigadores no incluían [14]. En recientes estudios teóricos se dan estimaciones de los valores de las constantes elásticas [37]. La metodología propuesta puede usarse para simular y estudiar las configuraciones estables que se obtendrían de considerar estas constantes e incluir la energía de Landau-de Gennes, lo cual puede servir para diseñar los experimentos correspondientes.

Finalmente, hasta este momento la metodología planteada no considera a un campo externo, pero la inclusión de un campo eléctrico o magnético es muy simple y experimentalmente factible. El incluir a estos campos agrega más energías libres y parámetros adimensionales al sistema, por lo que, el diagrama de transición de estructura para este sistema podría ser más rico.

Bibliografía

- [1] T. Atherton and J. Sambles. Orientational transition in a nematic liquid crystal at a patterned surface. *Physical Review E*, 74(2):3–6, August 2006.
- [2] T. J. Atherton, J. R. Sambles, J. P. Bramble, J. R. Henderson, and S. D. Evans. Anomalous uniform domain in a twisted nematic cell constructed from micropatterned surfaces. *Liquid Crystals*, 36(4):353–358, June 2009.
- [3] T.J. Atherton. Phase diagrams for a semi-infinite nematic in contact with a micropatterned surface. *Liquid Crystals*, 37(10):1225–1228, October 2010.
- [4] G. Barbero and G. Durand. Order parameter spatial variation and anchoring energy for nematic liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, 69(10):6968, 1991.
- [5] G. Barbero and A.G. Petrov. Nematic liquid crystal anchoring on Langmuir-Blodgett W s : steric , biphilic , dielectric and flexoelectric aspects and instabilities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(12):2291–2306, 1994.
- [6] Dwight W Berreman and Saul Meiboom. Tensor representation of Oseen-Frank strain energy in uniaxial cholesterics. *Physical Review A*, 30(4):1955–1959, 1984.
- [7] A. K. Bhattacharjee, Gautam I Menon, and R Adhikari. Fluctuating dynamics of nematic liquid crystals using the stochastic method of lines. *The Journal of Chemical Physics*, 133(4):044112, July 2010.
- [8] Erick Castellón, Marcos Zayat, and David Levy. Molecular configuration transitions of a nematic liquid crystal encapsulated in organically modified silicas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(29):6234–41, August 2009.
- [9] Brian H Clare, Orlando Guzman, Juan J de Pablo, and Nicholas L Abbott. Measurement of the azimuthal anchoring energy of liquid crystals in contact with oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers supported on obliquely deposited gold films. *Langmuir*, 22(10):4654–9, May 2006.
- [10] Gregory Philip Crawford and Slobodan Zumer. *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymers and Porous Networks*. Taylor & Francis Group, 1996.
- [11] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 1993.

- [12] Yang Deng-Ke and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of liquid crystal devices*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [13] M. Doi and S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1948.
- [14] John H Erdmann, Slobodan Zumer, and J William Doane. Configuration Transition in a Nematic Liquid Crystal Confined to a Small Spherical Cavity John. *Physical Review Letters*, 64(16):1907–1910, 1990.
- [15] J. B. Fournier and P Galatola. Modeling planar degenerate wetting and anchoring in nematic liquid crystals. *Europhysics Letters*, 72(3):403–409, November 2005.
- [16] F. C. Frank. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 25(I):19, 1958.
- [17] V. Fréedericksz and V. Zolina. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid. *Transactions of the Faraday Society*, 29(140):919, 1933.
- [18] E. Gartland and S. Mkaddem. Instability of radial hedgehog configurations in nematic liquid crystals under Landau–de Gennes free-energy models. *Physical Review E*, 59(1):563–567, January 1999.
- [19] S. Grollau, E. B. Kim, O. Guzmán, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo. Monte Carlo simulations and dynamic field theory for suspended particles in liquid crystalline systems. *The Journal of Chemical Physics*, 119(4):2444, 2003.
- [20] Jugal K Gupta, Sri Sivakumar, Frank Caruso, and Nicholas L Abbott. Size-dependent ordering of liquid crystals observed in polymeric capsules with micrometer and smaller diameters. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(9):1652–5, January 2009.
- [21] Vinay K Gupta and Nicholas L Abbott. Uniform Anchoring of Nematic Liquid Crystals on Self-Assembled Monolayers Formed from Alkanethiols on Obliquely Deposited Films of Gold. *Langmuir*, pages 2587–2593, 1996.
- [22] S. I. Hernández, J. a. Moreno-Razo, a. Ramírez-Hernández, E. Díaz-Herrera, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo. Liquid crystal nanodroplets, and the balance between bulk and interfacial interactions. *Soft Matter*, i:1443–1450, 2012.
- [23] Juan P Hernández-Ortiz, Brian T Gettelfinger, Jose Moreno-Razo, and Juan J de Pablo. Modeling flows of confined nematic liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 134(13):134905, April 2011.
- [24] K Hiltrop and H Stegemeyer. Contact Angles and Alignment of Liquid Crystals on Lecithin Monolayers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 49(2):61–65, September 1978.
- [25] Blandine Jerome. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 54:391–451, 1991.
- [26] Kitware. Parallel visualization application.
- [27] Kitware. Visualization toolkit.

- [28] A. La Rocca and H. Power. Free mesh radial basis function collocation approach for the numerical solution of system of multi-ion electrolytes. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 64(13):1699–1734, December 2005.
- [29] A. La Rocca and H. Power. A double boundary collocation Hermitian approach for the solution of steady state convection–diffusion problems. *Computers & Mathematics with Applications*, 55(9):1950–1960, May 2008.
- [30] I-Hsin Lin, Daniel S Miller, Paul J Bertics, Christopher J Murphy, Juan J de Pablo, and Nicholas L Abbott. Endotoxin-induced structural transformations in liquid crystalline droplets. *Science (New York, N.Y.)*, 332(6035):1297–300, June 2011.
- [31] Aaron M. Lowe and Nicholas L. Abbott. Liquid Crystalline Materials for Biological Applications. *Chemistry of Materials*, 24:746–758, December 2012.
- [32] G. R. Luckhurst, T. Miyamoto, a. Sugimura, and B. a. Timimi. Director reorientation processes in a monodomain thin nematic liquid crystal film: A deuterium NMR spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, 117(12):5899, 2002.
- [33] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087, 1953.
- [34] S Mkaddem and Ec Gartland. Fine structure of defects in radial nematic droplets. *Physical review. E*, 62:6694–6705, November 2000.
- [35] Hiroyuki Mori, Eugene C. Gartland, Jack R. Kelly, and Philip J. Bos. Multidimensional Director Modeling Using the Q Tensor Representation in a Liquid Crystal Cell and Its Application to the π Cell with Patterned Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(1):135–146, 1999.
- [36] Lars Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *The New York Academy of Sciences*, 51:627–659, 1949.
- [37] S. Ponti, F.C.M. Freire, J.C. Dias, and L.R. Evangelista. Elastic constants of a nematic liquid crystal: Quadrupole–quadrupole interaction in the ellipsoidal approximation. *Physics Letters A*, 372:6521–6526, 2008.
- [38] K Prime and G Whitesides. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. *Science*, 252(5009):1164–7, May 1991.
- [39] O. Prishchepa, a. Shabanov, and V. Zyryanov. Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions. *Physical Review E*, 72(3):1–11, September 2005.
- [40] A. Rapini and M. Papoular. Distorsion D’une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d’ancrage aux parois. *Journal de Physique*, 1969.
- [41] Theo Rasing and Musevic Igor. *Surfaces and Interfaces of liquid crystals*. Springer-Verlag, 2004.
- [42] N Schopohl and Tj Sluckin. Defect core structure in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 59(22):2582–2584, November 1987.

- [43] A Sonnet and A Kilian. Alignment tensor versus director: Description of defects in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 52(718-722), 1995.
- [44] Elvira Tjipto, Katie D Cadwell, John F Quinn, Angus P R Johnston, Nicholas L Abbott, and Frank Caruso. Tailoring the interfaces between nematic liquid crystal emulsions and aqueous phases via layer-by-layer assembly. *Nano letters*, 6(10):2243–8, October 2006.
- [45] V. Tomar, T. F. Roberts, N. L. Abbott, J. P. Hernández-Ortiz, and J. J. de Pablo. Liquid crystal mediated interactions between nanoparticles in a nematic phase. *Langmuir*, 28(14):6124–31, April 2012.
- [46] Géza Tóth, Colin Denniston, and J M Yeomans. Modeling nematohydrodynamics in liquid crystal devices. *Computer Physics Communications*, 147:7–12, 2002.
- [47] Jonathan K. Whitmer, Xiaoguang Wang, Frederic Mondiot, Daniel S. Miller, Nicholas L. Abbott, and Juan J. de Pablo. Nematic-Field-Driven Positioning of Particles in Liquid Crystal Droplets. *Physical Review Letters*, 111(22):227801, November 2013.
- [48] Inc. Wolfram Research. Mathematica version 8.0. Wolfram Research, Inc., 2010.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00030

Matrícula: 2112800078

MINIMIZACION MONTE CARLO DE
LA ENERGIA LIBRE DE UN
CRISTAL LIQUIDO CONFINADO.

En México, D.F., se presentaron a las 13:00 horas del día
6 del mes de junio del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de
la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos
miembros del jurado:

DR. ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL
DR. JUAN ADRIAN REYES CERVANTES
DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ

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

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: NOE DE JESUS ATZIN CAÑAS

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

Aprobar

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



NOE DE JESUS ATZIN CAÑAS
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL

VOCAL

DR. JUAN ADRIAN REYES CERVANTES

SECRETARIO

DR. ORLANDO GUZMAN LOPEZ