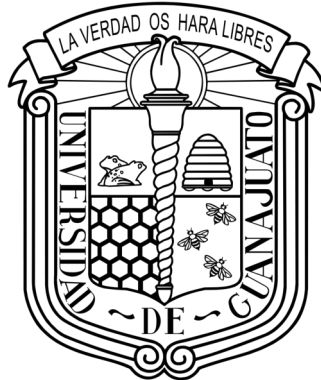


# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



## **EXPERIMENTACIÓN y DINÁMICA MOLECULAR** **Estudio de la interacción molecular de iones** **con cristal líquido 5CB**



Emilio Alvizo Velázquez

Agosto 4, 2023

Tesis presentada para obtener el grado de Licenciado  
en Ingeniería Química Sustentable

en la

Universidad de Guanajuato  
División de Ciencias e Ingenierías  
Campus León



# Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB: Experimentación y Dinámica Molecular



Campus León

División de Ciencias  
e Ingenierías  
Departamento de Ingeniería  
Química, Electrónica y Biomédica

Universidad de Guanajuato  
División de Ciencias e Ingenierías  
Campus León

Documentation

## Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB: Experimentación y Dinámica Molecular

Emilio Alvizo Velázquez

*Director* **Dr. Julio César Armas Pérez**  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Guanajuato  
División de Ciencias e Ingenierías

*Co-director* **Dr. José Antonio Reyes Aguilera**  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Guanajuato  
División de Ciencias e Ingenierías

*Co-directora* **Dra. Roxana Mitzaye del  
Castillo Vázquez**  
Departamento de Física  
Facultad de Ciencias  
Universidad Nacional Autónoma de México

Agosto 4, 2023

**Emilio Alvizo Velázquez**

*Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB: Experimentación y Dinámica Molecular*

Agosto 4, 2023

Director: Dr. Julio César Armas Pérez

Co-directores: Dr. José Antonio Reyes Aguilera y Dra. Roxana Mitzaye del Castillo Vázquez

**Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB: Experimentación y Dinámica Molecular**

*División de Ciencias e Ingenierías*

Universidad de Guanajuato

Campus León

Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre

37150, León Guanajuato

# Resumen

La orientación o el anclaje en las interfases del 4-n-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) están determinadas por la concentración y el tipo de sustancia. En este trabajo estudiamos las interacciones interfaciales entre el 5CB, tanto en el vacío como en agua y soluciones de iones con diferentes concentraciones, esto a través de simulaciones de dinámica molecular atómica para predecir la fuerza de alineación y anclaje de un cristal líquido típico 5CB, usando un modelo "full atom" (FA), además también de forma experimental.



# Agradecimientos

Tengo la suerte de conocer al Dr. Julio César Armas Pérez, ha sido un maestro, mentor y director de tesis ideal, confió en mí para realizar y sacar este trabajo adelante, ofreciendo consejos y guías siempre de manera muy accesible y con mucho humor. Estoy feliz y quiero agradecerle de forma muy especial todo el tiempo dedicado, los importantes aportes y sugerencias que contribuyeron al desarrollo de esta tesis.

El Dr. José Antonio Reyes Aguilera codirector de tesis, fue mi maestro en varias ocasiones durante la carrera, es una gran persona, divertido y muy exigente, y le estoy muy agradecido porque gracias a ello aprendí muchas cosas que me ayudaron a lo largo de la carrera; además, gran parte de este trabajo es gracias a él. Y estoy feliz de que junto a la Dra. Roxana Mitzaye del Castillo Vázquez, que me ayudó con sus ideas y sus conocimientos a resolver algunas dudas sean mis dos codirectores de tesis.

Quiero agradecer a mis padres y a mi familia por su apoyo y confianza. Gracias por hacer de mí una mejor persona a través de sus consejos, enseñanzas y amor. Especialmente a ustedes que estuvieron presentes en la evolución y posterior desarrollo total de mi tesis, les agradezco con creces. Los quiero.

Y finalmente al Conacyt por el proyecto No. 285502 (Efecto de la quiralidad, polaridad y anisotropía en el auto-ensamblaje molecular en dos dimensiones) y a la UG por los proyectos CIIC 145/2021 y CIIC 267/2023.





# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Motivación . . . . .	1
1.2	Cristales Líquidos . . . . .	2
1.2.1	Historia . . . . .	2
1.2.2	Mesofases de la materia . . . . .	5
1.2.3	Clasificación . . . . .	6
1.3	Aplicaciones . . . . .	9
1.4	Objetivos . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Teoría</b>	<b>13</b>
2.1	Mecánica Estadística . . . . .	13
2.2	Dinámica Molecular . . . . .	16
2.3	Campos de fuerza . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>27</b>
3.1	Simulación . . . . .	27
3.2	Experimentación . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>33</b>
4.1	Simulación . . . . .	33
4.1.1	5CB . . . . .	33
4.1.2	5CB-Agua . . . . .	40
4.1.3	5CB-Agua-ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	50
4.2	Experimentos . . . . .	54
4.2.1	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	57
4.2.2	ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>



” *Es de gran interés para los físicos que exista un cristal tan blando que pueda llamarse líquido.*

— **Otto Lehmann**  
(Físico)

Este capítulo comienza con la historia temprana de los cristales líquidos (LC, del inglés *liquid crystal*). Posteriormente, se analiza una breve clasificación e introducción a la física de los LC y sus propiedades.

## 1.1. Motivación

Los metales pesados son omnipresentes y constituyen los principales contaminantes en el agua y en el medio ambiente. Sus iones pueden formar fácilmente enlaces con grupos funcionales de proteínas, por lo que pueden causar graves problemas de salud al entrar en la célula. Por lo tanto, la detección precisa de metales pesados es crucial para un entorno limpio, seguro y para el bienestar humano.

En un contexto local, la zona del Bajío, principalmente en la región de León, Guanajuato, la industria del curtido de pieles ha ido creciendo de tal manera que actualmente genera cerca del 80 % de PIB del municipio, además que a nivel nacional produce el 65 % del curtido y acabado de cuero que se consume en el país.

Sin embargo, históricamente el desarrollo de esta industria se ha basado en procesos de tipo artesanal, donde el conocimiento del proceso del curtido se ha ido legando de generación en generación, provocando que no se tenga un esquema del manejo correcto de los residuos.

La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación, indica un límite de 1.5 mg/L de cromo y 20 mg/L de zinc. Esto es un reto para la Ingeniería Química, ya que la mayoría de los métodos bien establecidos para la detección de metales pesados son sofisticados, costosos

y requieren un operador calificado. Por ello, cada vez es más relevante generar sensores cualitativos y cuantitativos que nos permitan obtener información del tipo de sustancias que se encuentran presentes en los diferentes residuos.

Por otro lado, se tiene evidencia de que algunos materiales, por sus características moleculares, tienden a ser muy sensibles a pequeñas perturbaciones; esto los hace idóneos para la generación de sensores. Un ejemplo de ello son los cristales líquidos. Los sensores basados en LC ofrecen un enfoque simple, fácil y económico para la detección de metales pesados con una especificidad y sensibilidad razonables.

Este trabajo se enfocó en la factibilidad de desarrollar un sensor que permita detectar la presencia de metales pesados para ciertas concentraciones de interés. Como se mencionó anteriormente, las normatividades gubernamentales requieren cada vez menos partes por millón (ppm) de distintos compuestos inorgánicos (como el cromo y el zinc) en los efluentes.

## 1.2. Cristales Líquidos

### 1.2.1. Historia

Los cristales líquidos fueron descubiertos por primera vez, por accidente, a finales del siglo XIX por un botánico y químico llamado Friedrich Reinitze, del Instituto de Fisiología Vegetal de la Universidad Alemana de Praga. En 1888 [1], mientras extraía colesterol de las zanahorias para determinar su fórmula química exacta y para averiguar si era el mismo compuesto que se encuentra en las células de muchos animales, aisló de los cálculos biliares humanos dos sustancias que ahora conocemos como benzoato de colesterilo y acetato de colesterilo. Ambos compuestos orgánicos son sólidos cristalinos a temperatura ambiente y quería medir su punto de fusión. Al calentar los compuestos, notó los colores de reflexión de sus fundidos, como otros antes que él, de distintos derivados del colesterol. Sin embargo, notó que exhibían no uno, sino dos puntos de fusión que estaban asociados con cambios de color iridiscentes vívidos. El benzoato de colesterilo fundió a 145.5 °C, volviéndose turbio y viscoso, pero al subir la temperatura a 178.5 °C se volvió isotrópico y claro, característico del estado líquido (por eso este punto lo llamó punto de aclaramiento). El fenómeno era reversible. El acetato de colesterilo mostró un punto de fusión de 94.8 °C y un punto de aclaramiento de 114.3 °C. En este caso, sin embargo, la aparición de colores solo se observó una vez al enfriar la muestra.

Reinitzer atribuyó la anomalía de los dos puntos de fusión a la presencia de impurezas, pero después de varios intentos y refinamientos de muestras, observó siempre el mismo comportamiento. Incapaz de explicar el fenómeno, recordó el excelente trabajo del físico alemán Otto Lehmann, en el diseño y desarrollo de microscopios de polarización, y reconoció que Lehmann podía asesorarlo sobre el comportamiento óptico de sus ésteres de colesterilo.

En su carta [2], Reinitzer afirmó que extrañamente, el benzoato de colesterilo tenía las propiedades ópticas de los cristales, pero aun así fluía como un líquido, y le pidió a Lehmann, que confirmara el fenómeno inusual.

En una de las muchas correspondencias con Reinitzer, Lehmann escribió:

Mis resultados confirman sus observaciones anteriores, que la sustancia consiste en un cristal muy suave... Es completamente homogéneo y no contiene otro líquido, a diferencia de lo que sugieres. . . Realmente es de gran interés para los físicos que exista un cristal tan blando que pueda llamarse líquido.

Etiquetando así a estas sustancias como *flüssige krystalle* o cristales que fluyen. Por lo tanto, Lehmann acuñó la frase por la que ahora se conocen estas sustancias: cristales líquidos.

Reinitzer y Lehmann continuaron su correspondencia y se dieron cuenta de que estaban observando una nueva fase intermedia de la materia, es decir, una fase que tenía propiedades tanto de cristal como de líquido. Al principio, muchos científicos subestimaron la importancia del descubrimiento, mientras que otros se mostraron escépticos y pensaron que el estado recién descubierto era solo una mezcla de componentes sólidos y líquidos.

Sin embargo, la investigación del cristal líquido floreció rápidamente y, desde entonces, se han encontrado miles de compuestos orgánicos que exhiben este mismo tipo de comportamiento. A principios del siglo XX, el químico alemán Daniel Vorländer comenzó a sintetizar varias muestras de cristal líquido y, cuando se jubiló en 1935, determinó métodos para crear la mayoría de los cristales líquidos conocidos en ese momento. En 1922, el mineralogista y cristalógrafo francés Georges Friedel publicó un trabajo de 200 páginas "*Estados mesomórficos de la materia*" en el que proponía el esquema de clasificación de las fases cristalinas líquidas que todavía es utilizado hoy en día. En 1927, el físico ruso Vsevolod Fréedericksz aplicó campos externos para producir transiciones de fase en cristales líquidos. Cuando se aplica un campo eléctrico o magnético suficientemente fuerte a un cristal líquido en un estado no distorsionado, se producirá una transición de fase cuando los componentes del cristal

se alineen con el campo. A partir de la década de 1940, el químico orgánico escocés George Gray caracterizó las fases de varias muestras en diferentes condiciones y, en esencia, sistematizó el campo de los cristales líquidos. Su libro, “*Estructura molecular y las propiedades de los cristales líquidos*”, publicado en 1962, fue fundamental para sentar las bases de la industria de las pantallas de cristal líquido. A pesar del trabajo de George Gray, la alta temperatura necesaria para que las muestras sufrieran varias transiciones de fase hizo que los intentos iniciales de visualización fueran muy poco prácticos. Con el tiempo, los químicos aprendieron a mezclar varios compuestos para producir muestras capaces de operar en un amplio rango de temperatura.

Una vez que los químicos sintetizaron muestras que podían sufrir estos cambios de fase a temperatura ambiente, pronto se hicieron posibles los dispositivos de visualización prácticos. Como resultado, la investigación de las pantallas planas de cristal líquido despegó en la década de 1960, gracias en gran parte a los investigadores de RCA Corporation en Princeton, Nueva Jersey. Allí, en 1962, el químico físico Richard Williams estaba trabajando en el concepto de un televisor lo suficientemente liviano como para montarlo directamente en una pared. Aplicó un voltaje a una capa delgada de cristales líquidos y generó *zonas* o *dominios* de patrones de rayas a medida que la muestra cambiaba su alineación en respuesta al campo aplicado. Estos *Dominios de Williams* fueron los precursores de los píxeles que se encuentran en las pantallas de cristal líquido de hoy. A fines de la década de 1960, George Heilmeier, también en RCA y trabajando en el concepto de TV en una pared, continuó la investigación de Williams y descubrió varios efectos electroópticos nuevos en cristales líquidos. Hizo una demostración de la primera pantalla de cristal líquido, utilizando lo que llamó el “modo de dispersión dinámica”, poco después. A Heilmeier y su equipo se les atribuye la invención de la pantalla de cristal líquido. En la década de 1970, el físico indio Sivaramakrishna Chandrasekhar sintetizó moléculas en forma de disco para su uso en la investigación de cristal líquido, seguido poco después por el físico chino Lui Lam, quien hizo lo mismo con moléculas en forma de cuenco en la década de 1980 [1, 3-5].

En la década de 1990, la investigación sobre cristales líquidos claramente había crecido y evolucionado hasta convertirse en un campo rico en su potencial para el avance de la ciencia fundamental, así como en sus aplicaciones innovadoras más allá del ámbito de las tecnologías de visualización. Como testimonio de lo lejos que ha llegado el campo en el breve tiempo transcurrido desde el descubrimiento de Reinitzer, el físico francés Pierre-Gilles de Gennes recibió el Premio Nobel de Física en 1991 por su trabajo sobre polímeros. La mención de su premio dice:

"por descubrir que los métodos desarrollados para estudiar fenómenos de orden en sistemas simples pueden generalizarse a formas más complejas de materia, en particular a cristales líquidos y polímeros".

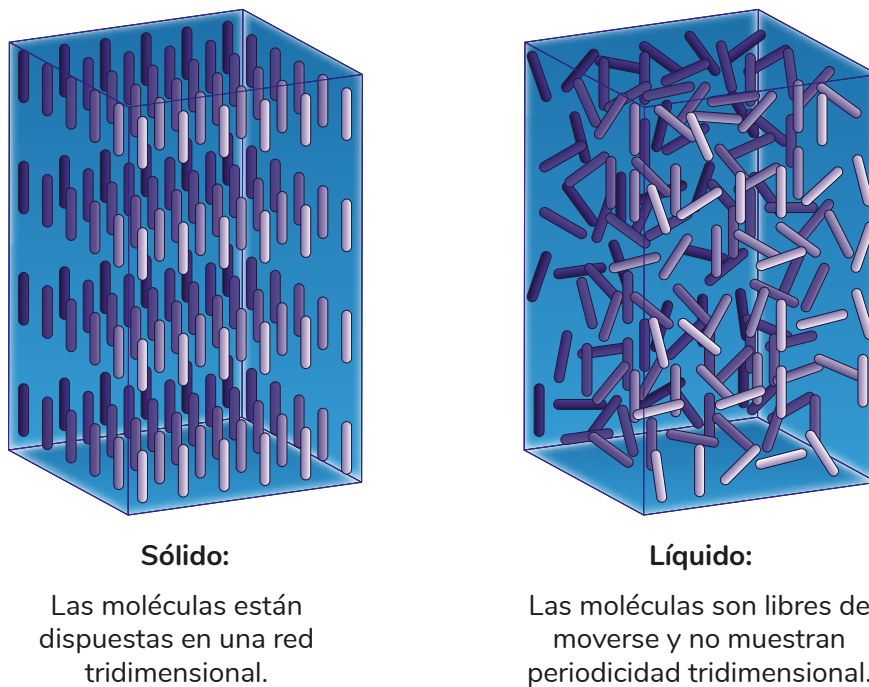
Sin embargo, hasta la fecha, de Gennes es el único científico en recibir el premio en el área de cristales líquidos.

El objetivo de este trabajo es sentar las bases para un sensor de iones pesados en agua, utilizando 4-n-pentil-4'-cianobifenilo (5CB). El 5CB está entre las moléculas que forman los LC más utilizados y estudiados, dado que su transición nemático-isotrópica ( $T_{NI}$ ) ocurre a 308.2 K [6]. Esto lo hace ideal para aplicaciones que requieran un LC nemático a temperatura ambiente y para su estudio en el laboratorio. Existen diversos estudios detallados a nivel atómico acerca de las interfases LC-agua y LC-aire [7, 8], los cuales muestran que las interacciones interfaciales son las responsables de determinar el orden molecular en, o cerca, de las interfases. Sin embargo, estos trabajos utilizan aproximaciones de átomos unidos (UA, del inglés *United Atom*), donde los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> se consideran sitios de interacción esféricos. Esta simplificación puede ser suficiente para predicciones sobre las transiciones de fase del 5CB, pero a la hora de interactuar con el agua y distintos solutos, pueden perderse interacciones relevantes como los puentes de hidrógeno. Por esta razón, aquí utilizaremos un modelo atómico (FA, del inglés *Full Atom*) de 5CB, con un modelo de agua llamado TIP4P/2005, que reproduce de buena manera algunas propiedades importantes como el momento dipolar del agua.

### 1.2.2. Mesofases de la materia

La existencia de una sustancia etiquetada como líquida y sólida puede parecer a primera vista contraria a la intuición. Sin embargo, vimos en la sección anterior que a fines del siglo XIX, los científicos observaron que ciertos materiales orgánicos no muestran una transición simple de sólido a líquido. En cambio, estas sustancias muestran fases intermedias características tanto de un líquido como de un sólido. Los cristales líquidos, como sugiere su nombre, son estados de la materia atrapados entre un líquido convencional y un sólido. Por ejemplo, las sustancias en estos estados fluyen y toman la forma externa de su contenedor, como en un líquido tradicional, pero también muestran propiedades únicas, como el orden de orientación o traslación, que son más característicos de un sólido. El orden molecular subyacente de estos materiales, así como sus propiedades mecánicas, son intermedios entre los de un líquido y los de un cristal. Por esta razón, los cristales líquidos también se conocen comúnmente por exhibir o poseer fases intermedias o “mesomórficas”.

Para un material dado, las diferencias entre la fase sólida y líquida se describen con mayor precisión por el grado de orden con el que se organizan las moléculas que lo componen. La fase sólida está asociada con un alto grado de orden, tanto en posición como en orientación. Inherente al sólido es la regularidad tridimensional de los componentes: los centros de masa de las diversas moléculas, o grupos de moléculas, se apilan regularmente y ocupan posiciones en una red tridimensional periódica. A medida que aumenta la temperatura del sólido, pasa a una fase de orden decreciente. En la fase líquida, generalmente se considera que los centros de masa de los componentes constituyentes no tienen ninguna periodicidad tridimensional. Las diferencias entre las fases sólida y líquida se ilustran en la Figura 1.1.



**Fig. 1.1:** Transición de fase de un cristal líquido.

Dadas las claras distinciones en orden entre las fases sólida y líquida, la pregunta que surge es: ¿Cuáles son estas fases intermedias o mesofases?. En este punto, se deben clasificar los diferentes tipos de mesofases, para que existan tales fases, las moléculas componentes deben ser anisotrópicas.

### 1.2.3. Clasificación

Como se indicó anteriormente, los componentes de un sistema no determinan si ese sistema es un cristal líquido o no, las fases del sistema sí lo hacen. En pocas



palabras, cualquier sistema que muestre fases intermedias de la materia, como una fase nemática o esméctica, es técnicamente un cristal líquido. Por lo tanto, una fascinante y amplia variedad de materiales se han clasificado como cristales líquidos. Por ejemplo, los detergentes, el ácido desoxirribonucleico (ADN), el virus del mosaico del tabaco (TMV), las suspensiones de partículas y varios polímeros exhiben fases intermedias de la materia. Además, se han descubierto o sintetizado más de varios miles de sistemas moleculares, que exhiben fases cristalinas líquidas. En estos sistemas, algunos de los componentes tienen forma de disco, otros tienen forma de cuenco o banana, y otros tienen forma de barra. ¿Cómo componentes tan diversos pueden ser capaces de presentar fases de la materia entre sólida y líquida? A pesar de las diferencias significativas en la composición química y las propiedades de estos compuestos, estos materiales comparten una característica común que se presta a la formación de fases cristalinas líquidas: una forma altamente anisotrópica. De hecho, una forma anisotrópica, estructuralmente rígida y extendida de los componentes base es la raíz de casi todos los sistemas cristalinos líquidos. La clasificación de los cristales líquidos se hace de acuerdo con tres puntos importantes, el mecanismo de transición, forma y masa molar. El diagrama de flujo representado en la Figura 1.2 es especialmente útil para representar la clasificación general de los cristales líquidos.

### **Mecanismos de transición**

Una forma de categorizar los cristales líquidos es simplemente identificando el mecanismo que impulsa sus diversas transiciones de fase. Si las transiciones de fase son impulsadas por la temperatura, el sistema se etiqueta como “termotrópico”. Estos materiales suelen ser sustancias orgánicas, exhiben menos orden a medida que aumenta la temperatura y cambian de fase a temperaturas bien definidas, llamadas temperaturas de transición. Por ejemplo, la temperatura a la que un material cambia de la fase nemática a la isotrópica se denomina  $T_{NI}$ . Por el contrario, si las transiciones de fase son impulsadas por la concentración, el sistema se etiqueta como “liotrópico”. Las sustancias liotrópicas suelen presentar transiciones de fase en función tanto de la concentración como de la temperatura y generalmente se producen al disolver un material cristalino en un solvente, generalmente agua. Si se disuelve apropiadamente, el solvente puede mantener propiedades similares a las de un fluido mientras que el material cristalino evita que se convierta en un verdadero líquido.

# Cristales Líquidos

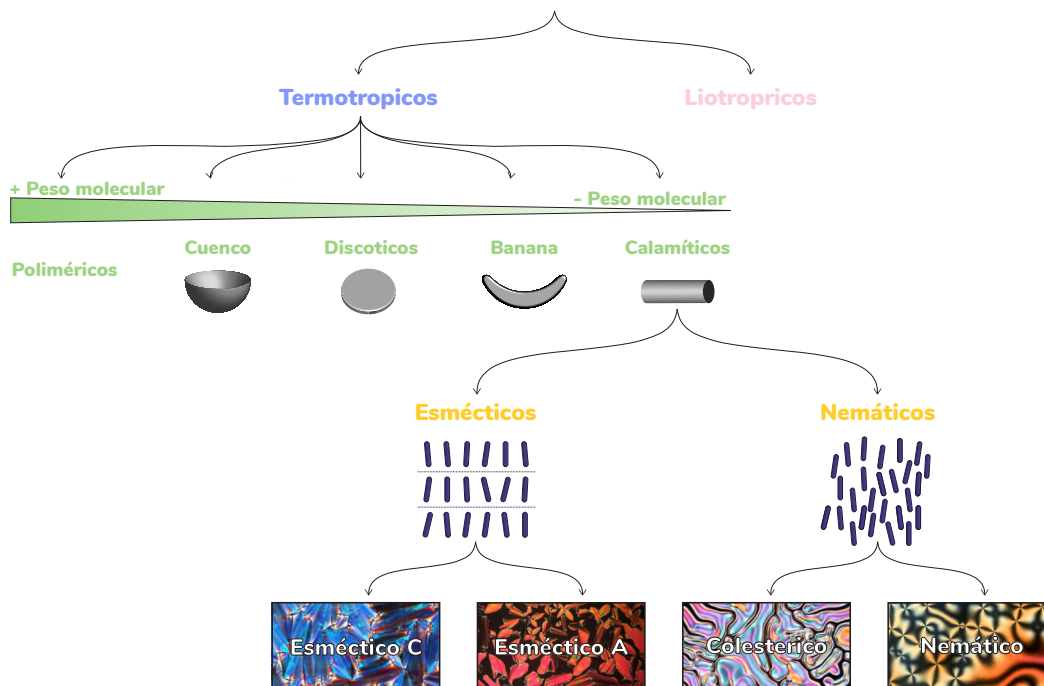
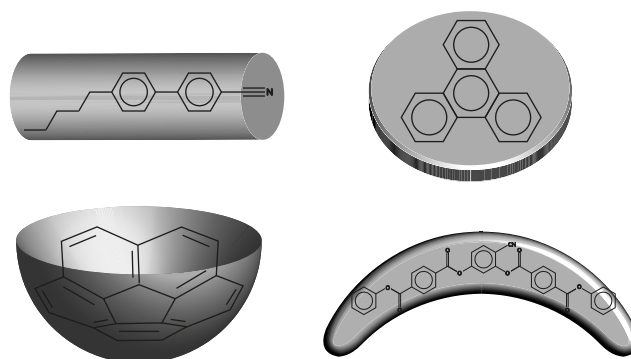


Fig. 1.2: Clasificación de los cristales líquidos.

## Forma

Otra forma útil de categorizar los sistemas moleculares que exhiben fases cristalinas líquidas es por la forma general de sus moléculas constituyentes. Si estos constituyentes son moléculas planas en forma de disco hechas de anillos de benceno adyacentes, el sistema se etiqueta como “disc-like”. Estas moléculas pueden apilarse una encima de otra para exhibir propiedades cristalinas, pero los extremos flexibles evitan que el sistema se convierta en un sólido completo. El trifenileno es un ejemplo comúnmente citado de una molécula cristalina líquida discótica. Por el contrario, si las moléculas constituyentes tienen forma de varilla, el sistema se etiqueta como calamítico o “rod-like”. En general, estos sistemas tienen uno de sus tres ejes moleculares más largo en comparación con los otros dos. Sin embargo, si las moléculas constituyentes tienen forma de cuenco, el sistema se etiqueta como “bowl-shaped”, mientras que si están dobladas, el sistema se considera un cristal líquido de núcleo doblado, comúnmente denominados “BC” o “banana-shaped”.

En la Figura 1.3 se muestran ejemplos de moléculas calamíticas y discóticas.



**Fig. 1.3:** Ejemplo de moléculas calamíticas, discóticas, bowl-shaped y banana-shaped.

### Masa molar

Los modelos descritos anteriormente resultan en la formación de fases cristalinas líquidas que son impulsadas por procesos termotrópicos y con componentes constituyentes, que generalmente se consideran como pequeñas moléculas orgánicas. Sin embargo, los avances en la ciencia macromolecular han demostrado que ciertos sistemas de alta masa molar (es decir, polímeros) también muestran las diversas mesofases más comúnmente asociadas con los sistemas cristalinos líquidos. Dichos sistemas de polímeros se han acuñado como “cristales líquidos de polímeros” (PLC); por lo tanto, la masa molar o el grado de polimerización es otra forma de clasificar los sistemas cristalinos líquidos.

## 1.3. Aplicaciones

Como ya se discutió anteriormente, los cristales líquidos son una clase de sustancias químicas que existen en estados intermedios entre sólidos cristalinos y líquidos. Por lo tanto, comparten las propiedades anisotrópicas de los sólidos cristalinos, así como las propiedades fluidas de los líquidos isotrópicos. Presentan varias fases debido a las interacciones no covalentes y dependientes de la orientación que existen entre sus moléculas. Sus propiedades anisotrópicas y orientaciones moleculares son responsables de su delicada sensibilidad a los estímulos externos, incluidos la luz, la temperatura, el cizallamiento mecánico, el campo eléctrico, el campo magnético y las interacciones superficiales con moléculas extrañas. Esta delicada y exquisita sensibilidad es responsable de su explotación como materiales sensibles a estímulos en diversas aplicaciones, como tecnología de visualización y visualización fotovoltaica, optoelectrónica, sensores y ciencia de materiales. Como consecuencia,

los intensos esfuerzos de investigación se dirigen al uso de LC como materiales sensores sensibles, de respuesta rápida y de bajo costo.

La delicada naturaleza del equilibrio de fuerzas que existe en la organización de los LC forma la base de todos los esquemas de detección. Por lo tanto, dada su naturaleza de respuesta a estímulos, los LC pueden considerarse materiales que responden rápidamente a la presencia de especies extrañas o a la ocurrencia de eventos en su vecindad. Los LC también tienen la capacidad de amplificar y transformar rápidamente los eventos moleculares que ocurren en su vecindad, por pequeños que sean, en señales medibles macroscópicas. Por lo tanto, las propiedades básicas de los LC aprovechadas en todas las aplicaciones de detección son la delicada sensibilidad a todo tipo de estímulos externos que se manifiesta principalmente en forma de visualización óptica y la alta velocidad con la que se presentan dichas respuestas. Los sensores basados en LC son superiores debido a su sensibilidad, fácil fabricación, respuesta rápida y bajo costo.

Una de las aplicaciones más comunes de los LC es como plataforma para detectar biomoléculas como iones, azúcares, aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, antígenos, anticuerpos, gases disueltos, bacterias, virus y sustratos biológicos, entre otros.

Los analitos o sustancias objetivo para los que se han desarrollado sensores basados en LC son numerosos. Existen varios informes en la literatura en los que se han utilizado LC como biosensores, que son dispositivos que pueden proporcionar información analítica cuantitativa o semicuantitativa selectiva utilizando un elemento de reconocimiento biológico [9]. Estos sensores están destinados a detectar sustancias que son esenciales o perjudiciales para la vida.

Se han informado varias plataformas de detección basadas en LC para urea [10], aminoácidos y proteínas [11], sustancias biológicamente relevantes como la glucosa o los azúcares [12], antígenos [13, 14], enzimas [15, 16], ADN [17, 18], biomarcadores de enfermedades [19, 20], células y virus [21, 22].

Del mismo modo, existe una amplia literatura sobre la aplicación de LC como sensores para metales pesados [23-25], agentes tóxicos [26-28] y gases [29, 30]. En la misma línea, hay sensores basados en LC desarrollados para monitorear el pH [31, 32], como sensores de tensión [33] y como dosímetro de radiación [34], mientras que LC también se está utilizando como sensor de temperatura [35].

## 1.4. Objetivos

El principal objetivo de esta tesis es determinar mediante simulaciones moleculares y de forma experimental, la factibilidad de un sensor basado en cristal líquido (5CB) para la detección de metales pesados en muestras acuosas, con un límite de detección bajo. Los objetivos específicos son los siguientes:

- Simular el cristal líquido 4-n-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) como componente puro mediante dinámica molecular (MD), utilizando un modelo de 5CB con una transición nemático-isotrópica realista.
- Simular el sistema 5CB-agua y reproducir resultados publicados por grupos expertos en la materia.
- Simular el sistema 5CB-agua-iones para visualizar el efecto de los iones de metales pesados en el LC y explicar así los resultados experimentales.
- Caracterización de la influencia de especies químicas presentes en la interfaz LC-agua, utilizando la técnica de microscopía de luz polarizada utilizando celdas ópticas.



” *Casi todos los aspectos de la vida se organizan en el nivel molecular; y si no entendemos las moléculas nuestra comprensión de la vida misma será muy incompleta.*

— **Francis Crick**  
(Biólogo Molecular)

## 2.1. Mecánica Estadística

La mecánica estadística es una rama de la física que se ocupa del estudio de los sistemas termodinámicos a partir de la teoría de la mecánica clásica o cuántica de las partículas que los componen. Aunque la idea de utilizar la estadística para describir sistemas complejos se remonta al siglo XIX, el desarrollo de la mecánica estadística como disciplina científica independiente tuvo lugar a principios del siglo XX.

Uno de los primeros científicos en utilizar la estadística para describir sistemas físicos fue el matemático y físico escocés James Clerk Maxwell, quien en la década de 1860 propuso la distribución de velocidad de Maxwell-Boltzmann para describir la distribución de velocidades de las moléculas de un gas ideal.

Sin embargo, fue el físico austriaco Ludwig Boltzmann quien sentó las bases de la mecánica estadística moderna. En la década de 1870, Boltzmann formuló el principio de entropía y propuso la ecuación de Boltzmann para describir la evolución temporal de la distribución de estados de un sistema. También estableció la conexión entre la entropía termodinámica y la distribución de estados microscópicos de un sistema.

A principios del siglo XX, el físico alemán Max Planck aplicó la mecánica estadística para describir el comportamiento de los fotones en el interior de un cuerpo negro, lo que llevó al descubrimiento de la ley de radiación de Planck y al nacimiento de la mecánica cuántica.

En las décadas siguientes, la mecánica estadística fue desarrollada por numerosos físicos y matemáticos, incluyendo a Albert Einstein, Enrico Fermi, Richard Feynman y Lev Landau, entre otros. La mecánica estadística ha tenido aplicaciones en una amplia variedad de áreas, incluyendo la física de materiales, la química, la biología y la astrofísica.

La mecánica estadística se enfoca en describir y predecir las características macroscópicas de los sistemas termodinámicos basándose en las leyes fundamentales de la física. Esta disciplina es una herramienta poderosa para comprender sistemas complejos, como gases, líquidos, sólidos, plasmas y otros sistemas que presentan comportamientos termodinámicos y se encuentran en equilibrio térmico. En esencia, la mecánica estadística nos permite comprender el comportamiento de grandes conjuntos de partículas al analizar las propiedades microscópicas de cada una de ellas que los conforman. Para lograr esto, esta rama de la física se basa en la teoría de la probabilidad y utiliza métodos matemáticos y estadísticos para describir el comportamiento de sistemas con muchas partículas.

La mecánica estadística se divide en dos ramas principales: la mecánica estadística clásica, que se aplica a sistemas macroscópicos, y la mecánica estadística cuántica, que se utiliza para describir sistemas microscópicos. Ambas ramas comparten la misma base teórica, pero difieren en sus aplicaciones y en las ecuaciones utilizadas para describir los sistemas.

La mecánica estadística clásica se ocupa de sistemas termodinámicos compuestos por un gran número de partículas cuyo comportamiento obedece a las leyes de la mecánica clásica. Estos sistemas están en equilibrio térmico y se caracterizan por sus propiedades macroscópicas, como la temperatura, la presión, el volumen, la entropía, la energía, entre otras.

El objetivo de la mecánica estadística clásica es obtener una descripción cuantitativa de estas propiedades macroscópicas a partir de las propiedades microscópicas de las partículas que conforman el sistema. Para ello, se utiliza la teoría de la probabilidad y se aplican métodos matemáticos y estadísticos.

Entre las herramientas matemáticas que se utilizan en la mecánica estadística clásica se encuentran la teoría de la probabilidad, la teoría de la información, la teoría de la función de partición, la mecánica Hamiltoniana y la mecánica Lagrangiana. Estas herramientas permiten describir el comportamiento de sistemas complejos a partir de las propiedades microscópicas de las partículas que los conforman.

Uno de los conceptos fundamentales en la mecánica estadística clásica es el ensamble estadístico, que es un conjunto hipotético de sistemas idénticos que se encuentran



en el mismo estado termodinámico, es decir, que tienen las mismas propiedades macroscópicas como la temperatura, la presión y el volumen. Cada miembro del ensamble corresponde a un posible estado microscópico del sistema, es decir, una configuración única de las partículas que lo conforman.

Existen varios tipos de ensambles estadísticos, cada uno de los cuales se utiliza para describir diferentes condiciones termodinámicas. Los principales ensambles estadísticos en la mecánica estadística clásica son:

- **Conjunto microcanónico:** Este conjunto se define por un número fijo de partículas  $N$ , un volumen constante  $V$  y una energía total fija  $E$ . En este conjunto, cada posible estado microscópico es equiprobable y la entropía se maximiza cuando el sistema está en equilibrio. Es utilizado para describir sistemas aislados, es decir, que no intercambian energía o partículas con su entorno.
- **Conjunto canónico:** Este conjunto se define por un número fijo de partículas  $N$ , un volumen constante  $V$  y una temperatura fija  $T$ . En este conjunto, la energía total puede variar, pero la energía promedio del sistema se mantiene constante. El conjunto canónico es utilizado para describir sistemas que están en contacto térmico con un reservorio térmico y la entropía se maximiza cuando el sistema y el reservorio térmico están en equilibrio.
- **Gran conjunto canónico:** Este conjunto se define por un número variable de partículas, un volumen constante  $V$ , una temperatura fija  $T$  y un potencial químico fijo  $\mu$ . Es utilizado para describir sistemas que intercambian tanto partículas como energía con su entorno. En este conjunto, tanto la energía total como el número de partículas pueden variar y la entropía se maximiza cuando el sistema y el reservorio termodinámico están en equilibrio.
- **Conjunto isotérmico-isobárico:** Este conjunto se define por un número fijo de partículas  $N$ , una temperatura fija  $T$  y una presión fija  $P$ . Es utilizado para describir sistemas que están en contacto térmico y mecánico con un reservorio termodinámico y un pistón, respectivamente. En este conjunto, la energía total, el número de partículas y el volumen pueden variar y la entropía se maximiza cuando el sistema y el reservorio termodinámico y el pistón están en equilibrio.

Las funciones de partición  $Z$  son herramientas matemáticas utilizadas para describir la distribución estadística de los microestados posibles de un sistema y calcular las propiedades macroscópicas del sistema. Cada ensamble estadístico tiene su propia función de partición que está directamente relacionada con la probabilidad de ocupar cada uno de los posibles microestados del sistema.

Notablemente, resulta que la cantidad más importante en la mecánica estadística es  $Z$ . Contiene toda la información que requerimos del sistema. Debemos pensar en  $Z$ , como una función de la (inversa) temperatura. Por ejemplo, para un sistema continuo clásico (con  $N$  partículas idénticas) en tres dimensiones, la función de partición es:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N H(q_i, p_i)\right) d^3 q_1 \cdots d^3 q_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \quad (2.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\beta$  es  $1/k_B T$ ,  $H$ ,  $q_i$  y  $p_i$  son el hamiltoniano, la posición y el momento de la respectiva partícula.

La relación entre los ensambles estadísticos, los microestados y las funciones de partición se basa en la idea de que las propiedades macroscópicas del sistema están relacionadas con el número de microestados posibles que el sistema puede ocupar. En otras palabras, el conjunto de microestados de un sistema determina las propiedades macroscópicas del sistema.

A partir de la función de partición, se pueden calcular diversas cantidades termodinámicas, como la energía interna  $U$ , la entropía  $S$  y la energía libre de Helmholtz  $A$  [36].

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.2)$$

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (2.3)$$

$$A = U - TS = -k_B T \ln Z \quad (2.4)$$

## 2.2. Dinámica Molecular

La dinámica molecular (MD, del inglés *Molecular Dynamics*) es una técnica de simulación computacional que se utiliza en la mecánica estadística para estudiar el comportamiento de sistemas termodinámicos a nivel molecular. En la dinámica molecular se resuelven las ecuaciones de movimiento de cada partícula del sistema mediante técnicas numéricas, lo que permite obtener información detallada sobre las

propiedades microscópicas del sistema, como la posición, la velocidad y la energía de cada partícula en cada instante de tiempo.

Las simulaciones de dinámica molecular consisten, esencialmente, en resolver un conjunto de ecuaciones de movimiento de Newton que gobiernan el comportamiento clásico de un sistema de  $N$  partículas:

Las ecuaciones de movimiento que se resuelven en la dinámica molecular son las ecuaciones de Newton, que relacionan la fuerza aplicada sobre una partícula con su aceleración.

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{m_i} \quad (2.5)$$

en donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza aplicada a una partícula  $i$  de masa  $m_i$ .

En la dinámica molecular, estas fuerzas se calculan a partir de un campo de fuerza (FF, del inglés *Force Field*), que describe las interacciones entre las partículas del sistema. El campo de fuerza se define mediante una función potencial  $\mathcal{U}$ , que depende de las coordenadas de las partículas y que describe la energía asociada a cada configuración de las partículas.

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_i \mathcal{U}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Existen diferentes tipos de campos de fuerza que se utilizan en la dinámica molecular, dependiendo del tipo de sistema que se esté estudiando. Por ejemplo, para sistemas biológicos se utilizan campos de fuerza que tienen en cuenta las interacciones entre los átomos de las moléculas, como los campos de fuerza CHARMM o AMBER. Para sistemas moleculares más simples, como líquidos o gases, se utilizan campos de fuerza más sencillos, como el campo de fuerza de Lennard-Jones.

## 2.3. Campos de fuerza

La confiabilidad de las predicciones MD depende en gran medida de la precisión del campo de fuerza (FF) adoptado para describir el sistema investigado.

Un campo de fuerza, en el contexto de las simulaciones moleculares, es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía potencial de un sistema con las coordenadas de las partículas que lo conforman. Consta de diversas formas

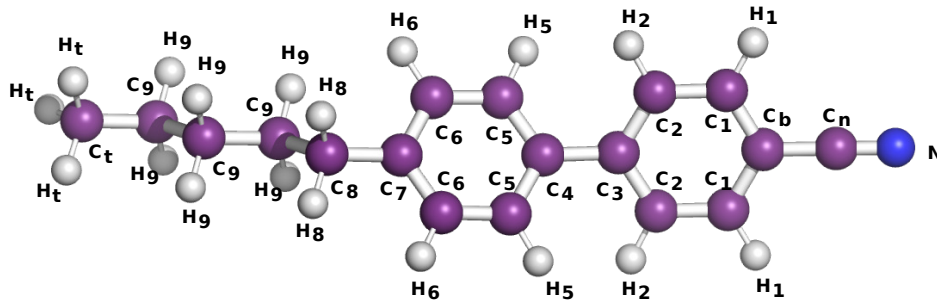
funcionales usadas para calcular la energía potencial inter e intramolecular, así como de un conjunto de parámetros. Normalmente, todos los FF pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\mathcal{U}_{tot} = \mathcal{U}_{intra} + \mathcal{U}_{inter} \quad (2.7)$$

En donde el primer término se relaciona con las contribuciones intramoleculares a la energía total y el segundo término corresponde a las contribuciones de las interacciones no enlazantes entre todos los pares de átomos  $i$  y  $j$  que están en moléculas diferentes.

Para la molécula de 5CB, el campo de fuerza utilizado fue derivado por Vilhena [37], el cual está fundamentado en un protocolo automatizado para derivar campos de fuerza específicos y precisos, totalmente basado en datos de mecánica cuántica ab initio ó QMD-FF (QMD-FF, del inglés *Quantum Mechanically Derived Force Fields*), mediante la integración de los procedimientos JOYCE y PICKY, usados para parametrizar los términos FF intramolecular e intermolecular respectivamente. El objetivo de dicho campo de fuerza es obtener una mejora significativa en la temperatura de transición nemática a isotrópica ( $T_{NI}$ ).

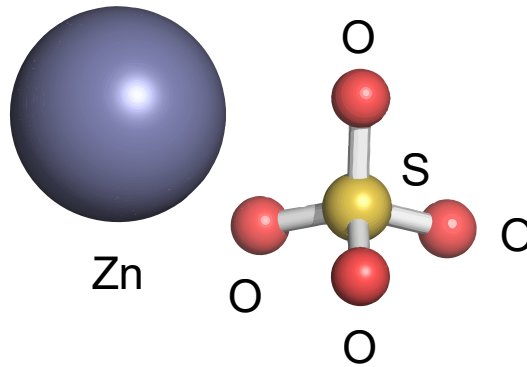
La estructura atómica completa así como los tipos de átomos para 5CB, se muestra en la Figura 2.1.



**Fig. 2.1:** Molécula de 5CB y los tipos de átomos empleados en el campo de fuerza.

Para el  $\text{SO}_4^{-2}$ , los parámetros fueron obtenidos por la herramienta SwissParam [38]; y para el  $\text{Zn}^{2+}$  los parámetros usados provienen de la siguiente referencia [39].

La estructura atómica completa así como los tipos de átomos para  $\text{ZnSO}_4$ , se muestra en la Figura 2.2.



**Fig. 2.2:** Molécula de  $\text{ZnSO}_4$  y los tipos de átomos empleados en el campo de fuerza.

### Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares actúan entre todos los pares de átomos. Estas a menudo se dividen, según la distancia entre átomos, en interacciones electrostáticas modeladas con el potencial de Coulomb (largo alcance), y en interacciones no electrostáticas descritas más comúnmente con el potencial de Lennard-Jones (corto alcance). Esto, representado por la expresión:

$$\mathcal{U}_{inter} = \sum_i^{N_{at}} \sum_j^{N_{at}} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Donde,  $N_{at}$  es el número de átomos de cada monómero,  $i$  y  $j$  son índices ficticios que se ejecutan sobre los átomos de dos moléculas diferentes que interactúan,  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ ,  $\varepsilon_{ij}$  es la profundidad del pozo LJ,  $\sigma_{ij}$  es el diámetro molecular y  $q_i$  es la carga parcial del átomo  $i$ . Los parámetros no enlazados LJ utilizados en este trabajo (propuestos por Vilhena [37]) se enumeran en la Tabla 2.1, mientras que los parámetros para el  $\text{ZnSO}_4$  están en la Tabla 2.2.

La parte electrostática surge de las diferencias en la distribución de carga dentro de una molécula. Esto se puede modelar distribuyendo cargas puntuales en la molécula. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el concepto de carga atómica es una aproximación burda. En realidad, los electrones están deslocalizados en una molécula y también su carga. Aun así, las cargas atómicas se pueden ajustar para representar mejor el potencial electrostático.

El potencial de Van der Waals incluye atracciones y repulsiones entre átomos, moléculas y superficies. El término  $r^{-12}$  se aproxima a la fuerte repulsión de Pauli que se origina en la superposición de orbitales electrónicos, mientras que el término  $r^{-6}$

describe fuerzas de atracción más débiles que actúan entre dipolos locales inducidos dinámicamente en los orbitales de valencia.

**Tab. 2.1:** Parámetros intermoleculares de 5CB,  $\sigma$  (Å),  $\varepsilon$  (kJ/mol) y  $q$  ( $e^-$ ).

Tipo de átomo	$\sigma$	$\varepsilon$	$q$
$N$	3.090	0.7376	-0.422
$C_n$	4.406	0.0050	0.211
$C_b$	3.116	1.4241	-0.004
$C_1$	3.752	0.0865	-0.066
$C_2$	3.498	0.5361	-0.093
$C_3$	3.280	1.3110	0.014
$C_4$	4.489	0.0097	-0.022
$C_5$	3.507	0.4506	-0.095
$C_6$	3.244	0.7179	-0.103
$C_7$	3.499	0.0091	-0.006
$C_8$	3.417	0.3492	-0.146
$C_9$	3.500	0.2761	-0.154
$C_t$	3.500	0.2761	-0.236
$H_1$	2.351	0.1130	0.122
$H_2$	2.121	0.0762	0.112
$H_5$	2.486	0.0972	0.106
$H_6$	2.495	0.0121	0.105
$H_8$	2.761	0.0050	0.090
$H_9$	2.500	0.1255	0.080
$H_t$	2.500	0.1255	0.079

**Tab. 2.2:** Parámetros intermoleculares de  $ZnSO_4$ ,  $\sigma$  (Å),  $\varepsilon$  (kJ/mol) y  $q$  ( $e^-$ ).

Tipo de átomo	$\sigma$	$\varepsilon$	$q$
$Zn$	2.552	0.010501	2.0
$S$	3.74177	1.966480	1.6
$O$	3.02905	0.502080	-0.9

### Interacciones intramoleculares

Los términos intramoleculares describen interacciones entre átomos dentro de la misma molécula. Las interacciones intramoleculares incluyen varios tipos de

términos, como estiramiento de enlace  $u_e$ , flexión de ángulo  $u_a$ , diédricos o de torsión  $u_{dp}$ , diedros impropios  $u_{di}$  e interacciones LJ intramoleculares  $u_{ne}$ ; esto, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\mathcal{U}_{intra} = u_e + u_a + u_{dp} + u_{di} + u_{ne} \quad (2.9)$$

El término que describe el enlace depende de la variación de la longitud de enlace con respecto a un valor ideal  $r_0$ . Se trata, pues, de un potencial de pares simple, que puede ser de tipo Morse o Lennard-Jones. Sin embargo, hasta hace poco estos potenciales han sido demasiado costosos para las interacciones moleculares. En su lugar, se suele utilizar una forma armónica simple.

$$u_e = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (2.10)$$

en donde  $k_r$  es la fuerza del enlace y  $r_0$  es la distancia de equilibrio. Los parámetros de torsión utilizados para el 5CB están en la Tabla 2.3, mientras que los parámetros para el  $\text{ZnSO}_4$  están en la Tabla 2.4.

Los ángulos, formados por tres átomos que están unidos consecutivamente, generalmente son modelados también con potenciales armónicos:

$$u_a = \sum_{\text{ángulos}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.11)$$

en donde  $k_\theta$  es la fuerza del ángulo y  $\theta_0$  es el ángulo de equilibrio. Los parámetros de flexión utilizados para el 5CB están en la Tabla 2.5, mientras que los parámetros para el  $\text{ZnSO}_4$  están en la Tabla 2.6.

Las interacciones fuera del plano están estrechamente relacionadas con los términos torsionales. Para un sistema de cuatro átomos, puede haber un costo de energía por mover uno de los átomos fuera del plano definido por los otros tres átomos.

Este tipo de términos se utilizan para garantizar la planaridad de sistemas aromáticos o grupos carbonilo. A éstos se les conoce generalmente como torsiones rígidas o diedros impropios, y se modelan también con un potencial armónico.

$$u_{di} = \sum_{\substack{\text{diedros} \\ \text{impropios}}} \frac{1}{2} k_\phi (\phi - \phi_0)^2 \quad (2.12)$$

en donde  $k_\phi$  es la constante de fuerza y  $\phi_0$  es el ángulo de equilibrio. Los parámetros para torsiones rígidas utilizados para el 5CB están en la Tabla 2.7.

La torsión propia se define para cada cuatro átomos enlazados secuencialmente, mientras que el ángulo de torsión  $\psi$  es el ángulo de rotación sobre el enlace entre los dos átomos del medio, y el potencial viene dado por:

$$u_{dp} = \sum_{\substack{\text{diedros} \\ \text{propios}}} k_\psi (1 + \cos(n\psi - \psi_0)) \quad (2.13)$$

donde la constante entera no negativa  $n$  define la periodicidad,  $k_\psi$  es la constante de fuerza y  $\psi_0$  es el ángulo de equilibrio. Los parámetros para torsiones propias utilizados para el 5CB están en la Tabla 2.8.

Las rotaciones del ángulo de torsión difieren de las interacciones de estiramiento y flexión de los enlaces en dos formas importantes, 1) las barreras de rotación interna son bajas y, por lo tanto, los cambios en los ángulos diedros pueden ser grandes y 2), la torsión es periódica a través de una rotación de  $360^\circ$ .

Finalmente, el último término de la ecuación (2.9)  $u_{ne}$ , tiene en cuenta todas las contribuciones no enlazadas entre pares de átomos que interactúan ( $N_{pares}$ ) dentro de la misma molécula, y toma una expresión similar al término intermolecular, es decir:

$$u_{ne} = \sum_i^{N_{pares}} \sum_j^{N_{pares}} 4\varepsilon_{ij}^{intra} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}^{intra}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}^{intra}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

Los parámetros para interacciones intramoleculares no enlazadas están en la Tabla 2.9.



**Tab. 2.3:** Parámetros de estiramiento intramolecular de 5CB: las distancias de equilibrio  $r_0$  están en Å y las constantes de fuerzas  $k_r$  en kJ/(mol Å<sup>2</sup>). Las etiquetas de los átomos se refieren a la Figura 2.1.

Enlace	$r_0$	$k_r$	Enlace	$r_0$	$k_r$
$N - C_n$	1.1651	1,336.36	$C_n - C_b$	1.436	3,276.13
$C_b - C_1$	1.407	3,022.11	$C_1 - C_2$	1.392	3,293.51
$C_2 - C_3$	1.409	3,046.88	$C_3 - C_4$	1.485	2,598.86
$C_4 - C_5$	1.407	3,008.79	$C_5 - C_6$	1.395	3,330.89
$C_6 - C_7$	1.404	3,048.03	$C_7 - C_8$	1.512	2,276.04
$C_8 - C_9$	1.541	1,941.25	$C_9 - C_9$	1.532	2,107.14
$C_9 - C_t$	1.530	2,225.65	$C_1 - H_1$	1.091	3,372.72
$C_2 - H_2$	1.091	3,346.88	$C_5 - H_5$	1.092	3,321.56
$C_6 - H_6$	1.094	3,278.72	$C_8 - H_8$	1.104	3,062.15
$C_9 - H_9$	1.105	2,995.78	$C_t - H_t$	1.102	3,102.85

**Tab. 2.4:** Parámetros de estiramiento intramolecular de ZnSO<sub>4</sub>: las distancias de equilibrio  $r_0$  están en Å y las constantes de fuerzas  $k_r$  en kJ/(mol Å<sup>2</sup>). Las etiquetas de los átomos se refieren a la Figura 2.2.

Enlace	$r_0$	$k_r$
$S - O$	1.45	6,472.589

**Tab. 2.5:** Parámetros de flexión intramolecular de 5CB: los ángulos de equilibrio  $\theta_0$  están en grados y la constante de fuerza  $k_\theta$  en kJ/(mol rad<sup>2</sup>).

Ángulo	$\theta_0$	$k_\theta$	Ángulo	$\theta_0$	$k_\theta$
$N - C_n - C_b$	180.0	436.90	$C_n - C_b - C$	120.3	701.75
$C_1 - C_b - C_1$	119.3	345.93	$C_b - C_1 - C_2$	120.1	609.39
$C_1 - C_2 - C_3$	121.3	659.57	$C_2 - C_3 - C_2$	117.9	508.25
$C_2 - C_3 - C_4$	121.1	455.37	$C_3 - C_4 - C_5$	121.1	496.23
$C_5 - C_4 - C_5$	117.7	526.37	$C_4 - C_5 - C_6$	121.0	631.05
$C_5 - C_6 - C_7$	121.3	653.45	$C_6 - C_7 - C_6$	117.6	572.48
$C_6 - C_7 - C_8$	121.2	555.00	$C_7 - C_8 - C_9$	113.2	627.17
$C_8 - C_9 - C_9$	113.3	483.82	$C_9 - C_9 - C_9$	113.6	582.62
$C_9 - C_9 - C_t$	113.3	576.71	$C_b - C_1 - H_1$	119.6	290.13
$C_2 - C_1 - H_1$	120.3	354.32	$C_1 - C_2 - H_2$	119.1	377.13
$C_3 - C_2 - H_2$	119.5	286.70	$C_4 - C_5 - H_5$	119.7	288.54
$C_6 - C_5 - H_5$	119.3	345.51	$C_5 - C_6 - H_6$	119.2	353.70
$C_7 - C_6 - H_6$	119.4	288.03	$C_7 - C_8 - H_8$	109.5	366.19
$C_9 - C_8 - H_8$	109.0	381.45	$C_8 - C_9 - H_9$	109.0	389.86
$C_9 - C_9 - H_9$	109.7	381.59	$C_t - C_9 - H_9$	109.5	396.55
$C_9 - C_t - H_t$	111.5	359.90	$H_8 - C_8 - H_8$	106.5	343.73
$H_9 - C_9 - H_9$	105.9	345.66	$H_t - C_t - H_t$	107.6	311.26

**Tab. 2.6:** Parámetros de flexión intramolecular de  $\text{ZnSO}_4$ : los ángulos de equilibrio  $\theta_0$  están en grados y la constante de fuerza  $k_\theta$  en  $\text{kJ}/(\text{mol rad}^2)$ .

Ángulo	$\theta_0$	$k_\theta$
$O - S - O$	120.924	944.86

**Tab. 2.7:** Parámetros intramoleculares 5CB para torsiones rígidas: los ángulos diedros de equilibrio  $\phi_0$  están en grados y las constantes de fuerza  $k_\phi$  en  $\text{kJ}/(\text{mol rad}^2)$ .

Diedro	$\phi_0$	$k_\phi$	Diedro	$\phi_0$	$k_\phi$
$N - C_b - C_1 - H_1$	0.0	106.74	$H_1 - C_1 - C_2 - H_2$	0.0	19.67
$C_1 - C_b - C_1 - C_2$	0.0	7.57	$C_b - C_1 - C_2 - C_3$	0.0	45.42
$C_1 - C_2 - C_3 - C_2$	0.0	30.28	$C_5 - C_4 - C_5 - C_6$	0.0	27.49
$C_4 - C_5 - C_6 - C_7$	0.0	27.49	$C_5 - C_6 - C_7 - C_6$	0.0	5.50
$H_5 - C_5 - C_6 - H_6$	0.0	11.52	$C_b - C_n - C_1 - C_1$	0.0	658.40
$H_1 - C_b - C_2 - C_1$	0.0	205.77	$H_2 - C_1 - C_3 - C_2$	0.0	490.31
$C_4 - C_2 - C_2 - C_3$	0.0	318.62	$C_4 - C_3 - C_5 - C_5$	0.0	318.62
$C_7 - C_2 - C_2 - C_3$	0.0	318.62	$C_4 - C_b - C_5 - C_5$	0.0	318.62
$C_8 - C_6 - C_6 - C_7$	0.0	570.29	$H_5 - C_4 - C_6 - C_5$	0.0	515.25
$H_6 - C_5 - C_7 - C_6$	0.0	520.27	$H_6 - C_7 - C_5 - C_6$	0.0	515.74

**Tab. 2.8:** Parámetros intramoleculares 5CB para torsiones flexibles: número de cosenos  $n$ ,  $\psi_0$  (grados) y constantes de fuerza  $k_\psi$  en  $\text{kJ}/\text{mol}$ .

Diedro	$n$	$k_\psi$	$\psi_0$	Diedro	$n$	$k_\psi$	$\psi_0$
	0	-0.787	0.00		0	-0.787	0.00
$C_2 - C_3 - C_4 - C_5$	2	-1.332	0.00	$C_6 - C_7 - C_8 - C_9$	2	1.390	0.00
	4	1.913	0.00		4	-0.344	0.00
	6	0.311	0.00		6	-0.057	0.00
$C_7 - C_8 - C_9 - C_9$	0	-0.394	0.00		0	-0.394	0.00
	1	3.639	0.00		1	4.772	0.00
	2	1.839	0.00	$C_8 - C_9 - C_9 - C_9$	2	2.300	0.00
	3	7.618	0.00		3	6.942	0.00
	4	-0.166	0.00		4	0.152	0.00
	5	-0.026	0.00		5	0.185	0.00
$C_9 - C_9 - C_9 - C_t$	0	-0.394	0.00	$C_9 - C_9 - C_t - H_t$	3	4.993	0.00
	1	4.539	0.00				
	2	2.044	0.00				
	3	7.198	0.00				
	4	0.179	0.00				
5	0.166	0.00					

**Tab. 2.9:** Parámetros de 5CB para interacciones intramoleculares no enlazadas:  $\sigma_{ij}^{intra}$  (Å),  $\epsilon_{ij}^{intra}$  (kJ/mol).

Pares $ij$	$\sigma_{ij}^{intra}$	$\epsilon_{ij}^{intra}$
$C_4 - C_9$	3.525	0.0500
$C_4 - C_t$	3.525	0.0500
$C_5 - C_9$	3.525	0.0500
$C_5 - C_t$	3.525	0.0500
$C_6 - C_9$	3.525	0.0500
$C_6 - C_t$	3.525	0.0500
$C_7 - C_t$	3.525	0.0500
$C_8 - C_t$	3.500	0.0500



## Metodología

” *Demanda mucho trabajo y mucha pasión desde que uno elige hacer ciencia, uno empieza a conocer lo que es la metodología científica, lo que es lidiar con las dificultades que muchas veces tenemos en nuestros países para llevar adelante los experimentos y las ideas que se nos ocurren.*

— **Raquel Chan**  
(Bioquímica Argentina)

En este capítulo se discutirá brevemente sobre los sistemas moleculares simulados. Se dará una revisión relacionada con los parámetros de dinámica molecular necesarios para realizar este trabajo, así como para reproducir los resultados obtenidos de la parte de simulación. Finalmente, discutiremos la parte experimental, los métodos y materiales empleados.

### 3.1. Simulación

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron, para determinar las orientaciones a escala atómica de las moléculas cerca de las interfaces LC-agua y descubrir la distribución de las entidades moleculares. El apartado de simulación fue realizado en tres partes, prueba y validación del modelo de 5CB, 5CB-agua y finalmente 5CB-agua-iones; utilizando el paquete de herramientas de software GROMACS.

Para el 5CB, utilizamos un campo de fuerza “full atom” desarrollado por Vilhena[37]; el cual está fundamentado en un protocolo automatizado para derivar campos de fuerza específicos y precisos, totalmente basado en datos de mecánica cuántica ab initio ó QMD-FF (QMD-FF, del inglés *Quantum Mechanically Derived Force Fields*), mediante la integración de los procedimientos JOYCE y PICKY, usados para parametrizar los términos FF intramolecular e intermolecular respectivamente.

Para el agua, utilizamos un modelo general para las fases condensadas del agua, TIP4P/2005 [40] es un modelo rígido de cuatro sitios que consta de tres cargas de

punto fijo y un centro de Lennard-Jones, que fue parametrizado para reproducir la constante dieléctrica y el coeficiente de auto difusión.

## 5CB

Se utilizó el algoritmo de salto de rana para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, con un paso de tiempo de 1 fs. Se aplicaron condiciones de contorno periódicas en las tres dimensiones de una caja cúbica de aproximadamente 45 Å, con 210 moléculas de 5CB.

Se empleó un límite de distancia de 1.2 nm para interacciones de corto alcance, para la electrostática de largo alcance se estableció el radio de corte de Coulomb en 1.2 nm, y se usó el esquema particle mesh Ewald (PME), con una interpolación de orden cúbico y una separación máxima de rejilla de 0.12 nm.

Las simulaciones fueron hechas variando la temperatura en el rango de 290-340 K, realizando un total de 10 simulaciones; comenzamos con una configuración ordenada del sistema ( $P = 1$  bar,  $T = 290$  K), usando los ensambles NVT y NPT se equilibró a temperatura y presión constantes a través del algoritmo v-rescale [41] y Parrinello-Rahman [42], las constantes de acoplamiento de temperatura y presión  $\tau_T$  y  $\tau_P$  se establecieron en 0.1 y 5.0 ps, respectivamente, mientras que todas las longitudes de enlace se restringieron a su valor de equilibrio a través del algoritmo LINCS [43].

Se realizaron ejecuciones de equilibrio (100 ns) y de producción (100 ns), luego se usó el resultado para calentar progresivamente a la siguiente temperatura, y así consecutivamente hasta llegar a 340 K.

## 5CB-agua

Se hicieron simulaciones MD de películas delgadas de 5CB en las fases nemática (300 K) e isotrópica (313.15 K). Se impusieron condiciones de contorno híbridas en el 5CB, poniendo en contacto los planos inferior y superior de la película delgada con el vacío y con una capa acuosa, respectivamente. El sistema 5CB-agua, consiste en una caja de simulación periódica de 3,000 moléculas de 5CB y 14,000 moléculas de agua con dimensiones  $265 \times 80 \times 80 \text{ \AA}^3$ .

Se empleó un límite de distancia de 2.4 nm para interacciones de corto alcance, para la electrostática de largo alcance se estableció el radio de corte de Coulomb en

2.4 nm, y se usó el esquema particle mesh Ewald (PME), con una interpolación de orden cúbico y una separación máxima de rejilla de 0.12 nm.

Comenzamos con una caja de 5CB ordenado y usando el ensamble NVT, mientras que el paso de tiempo se estableció en 2.0 fs. La constante de acoplamiento de temperatura  $\tau_T$  se estableció en 0.1. En total, 10 simulaciones consecutivas de 50 ns para el sistema nemático y 5 de 50 ns para el isotrópico.

### **5CB-agua-ZnSO<sub>4</sub>**

Para este sistema se realizó la simulación para una concentración de 0.2 y 2.0 M de ZnSO<sub>4</sub>. La caja de simulación tiene las mismas dimensiones que el sistema 5CB-agua, de hecho se tomó la última simulación del sistema anterior para el inicio de estas simulaciones con el metal pesado Zn<sup>2+</sup>.

Se empleó un límite de distancia de 2.4 nm para interacciones de corto alcance, para la electrostática de largo alcance se estableció el radio de corte de Coulomb en 2.4 nm, y se usó el esquema particle mesh Ewald (PME), con una interpolación de orden cúbico y una separación máxima de rejilla de 0.12 nm.

La simulación fue hecha a la temperatura de 300 K, en el ensamble NVT, con un paso de tiempo de 2.0 fs; el equilibrio de la temperatura se realizó con el algoritmo v-rescale, y una constante de acoplamiento  $\tau_T$  de 0.1 ps. Se realizaron 5 simulaciones consecutivas de 50 ns para cada concentración.

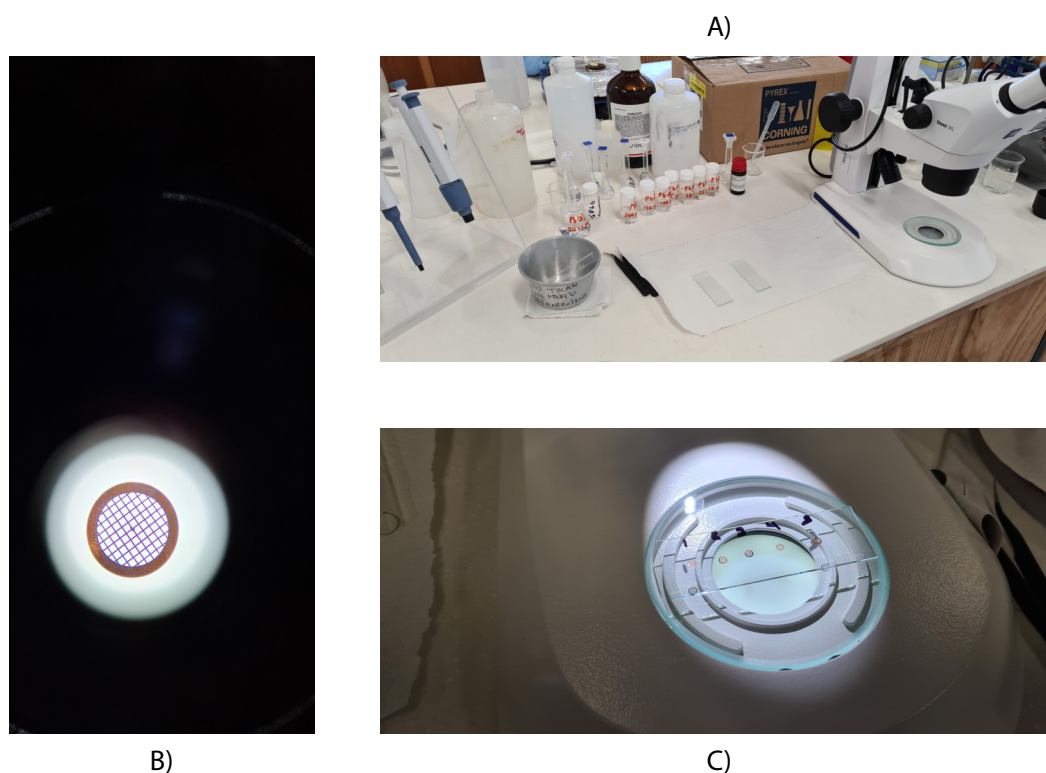
## 3.2. Experimentación

El desarrollo del protocolo fue el siguiente:

Se prepararon disoluciones de sulfato de cromo (grado técnico) con las siguientes concentraciones (ppm): 0, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000. Se empleó agua desionizada como disolvente (Figura 3.1 A).

Para la preparación de las celdas ópticas, se emplearon rejillas de cobre de 3 mm (Figura 3.1 B) que se emplean en Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM). Para la preparación de estas rejillas, se realizó un proceso de lavado con hexano y posteriormente acetona para remover las posibles impurezas y se empleó nitrógeno para el proceso de secado.

Para la base de las celdas ópticas, se emplearon portaobjetos que fueron previamente lavados con hexano y etanol (Figura 3.1 C). Posteriormente fueron secados con nitrógeno.

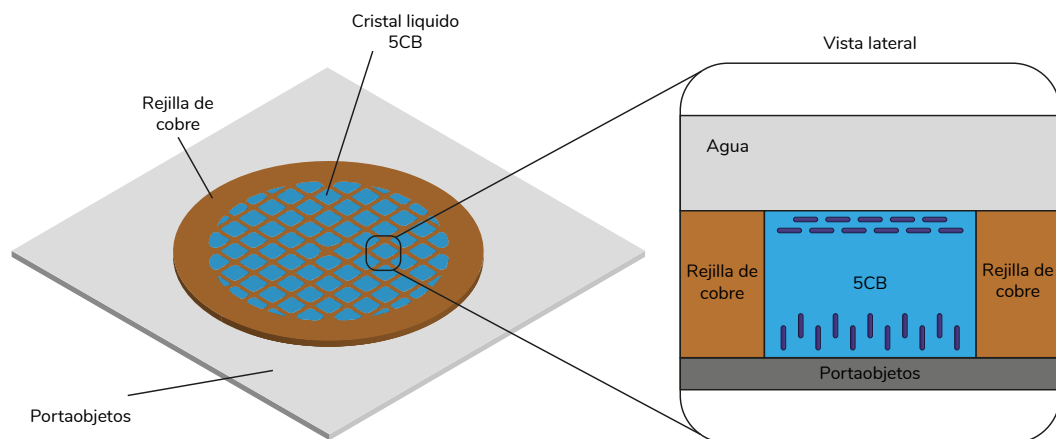


**Fig. 3.1:** A) Ejemplificación de los materiales utilizados. B) Rejilla de cobre de 3 mm. C) Rejillas utilizadas en el portaobjetos.



Se utilizó el cristal líquido 4-n-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) en su fase nemática (arriba de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), obtenido de SIGMA-ALDRICH, para la preparación de las celdas ópticas. Este fue calentado por arriba de su temperatura de transición a la fase isotrópica ( $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y posteriormente colocado sobre en la rejilla de cobre empleando un tubo capilar de  $0.5\text{ }\mu\text{L}$ . El exceso de cristal líquido fue removido empleando un tubo capilar de  $20\text{ }\mu\text{L}$ . Esto permitió que el cristal líquido permanezca como única sustancia dentro de la rejilla.

Finalmente, la rejilla fue inmersa en  $5\text{ }\mu\text{L}$  de solución acuosa a temperatura ambiente e incubada al menos 10 minutos. Una muestra pictórica se presenta en la Figura 3.2.



**Fig. 3.2:** Preparación de la interfase acuosa/LC en una rejilla de cobre.

Una vez preparadas las celdas ópticas, el siguiente paso fue observar dichas celdas bajo un microscopio óptico. Para ello, se utilizó un microscopio CARL ZEISS modelo PRIMO STAR con polarizador y analizador.



# Resultados

” *Llevo obteniendo resultados desde hace tiempo, pero aún no sé cómo llegué a ellos.*

— **Carl Friedrich Gauss**  
Matemático Alemán

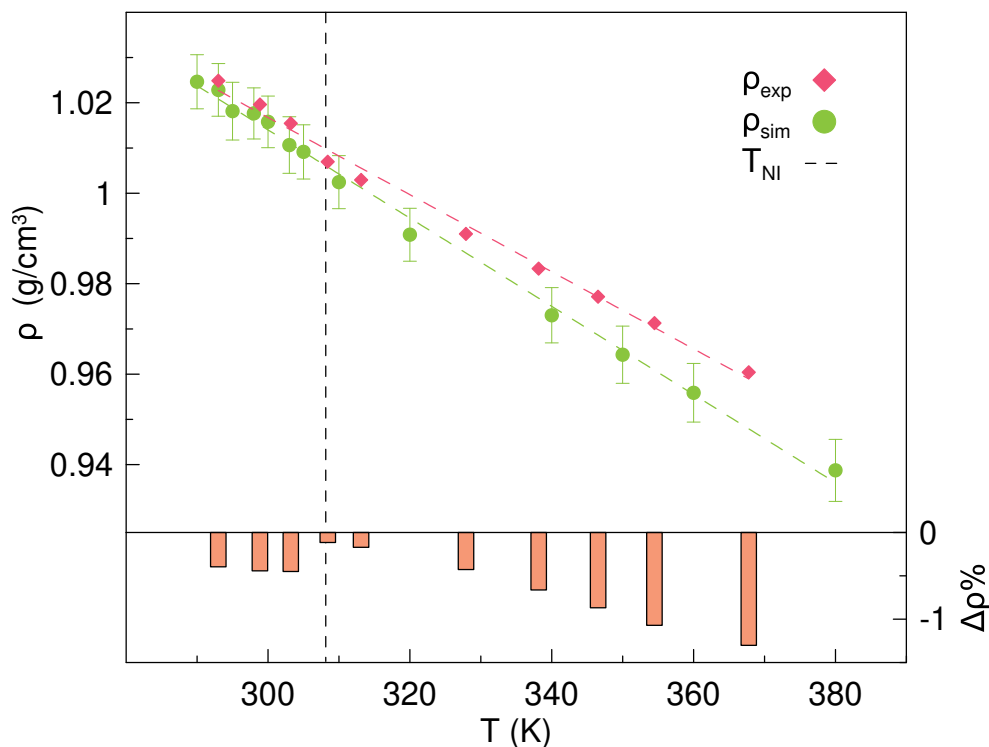
## 4.1. Simulación

**Validación del modelo de 5CB.** El objetivo de escoger este modelo de 5CB, es que permita un estudio eficiente de su comportamiento de fase y logre reproducir otras tres propiedades importantes, la densidad, la temperatura de transición NI y el coeficiente de difusión, de manera que al usar el 5CB más adelante, estemos seguros de que pueda replicar datos, tanto experimentales como de otros estudios de simulación molecular.

### 4.1.1. 5CB

#### Densidad

Una validación preliminar de nuestros resultados para el 5CB se puede encontrar comparando los valores de densidad obtenidos por nuestras simulaciones con los experimentos disponibles en la literatura [44] (Figura 4.1). La densidad simulada disminuye con el aumento de la temperatura, reproduciendo precisamente la tendencia experimental, como lo muestra G. Tiberio et al. [45] para muestras más pequeñas compuestas por 250 moléculas. Incluso en la Figura 4.1, se puede notar que los resultados más precisos se obtienen en la proximidad de la región nemática, con una desviación del experimento no superior al 0.5 %. Alejándose de la región nemática, esta discrepancia aumenta al 1 %, aunque estos resultados aún califican como bastante precisos.



**Fig. 4.1:** Comparación entre la densidad experimental [44] (♦) y la simulada (●) en función de la temperatura. (- -) La línea representa la temperatura de transición experimental  $T_{NI}$ .

## Organización Molecular

El sistema que queremos describir tiene fases nemática e isotrópica, por tanto, sus moléculas pueden poseer orden orientativo. Para caracterizar esta información importante, se suele usar el segundo momento de la distribución orientativa  $P_2$ , útil para describir el grado medio de alineación al director local  $\hat{n}$  de una fase de cristal líquido.  $P_2$  y  $\hat{n}$  se obtienen, como ya está bien establecido, mediante un procedimiento estándar para los estudios de simulación de cristales líquidos, que requiere construir y diagonalizar una matriz de ordenación  $\mathbf{Q}$ :

$$\mathbf{Q}(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N [3\hat{u}_i(t) \otimes \hat{u}_i(t) - \mathbf{I}] / 2N \right\rangle, i \in N \quad (4.1)$$

Donde  $\hat{u}(t)$  es el eje molecular de referencia elegido, aquí, como ya hemos mencionado, es el eje principal de inercia;  $\mathbf{I}$  es la matriz de identidad y la suma corre sobre todas las moléculas  $N$  presentes en la caja de simulación en el momento  $t$ ,

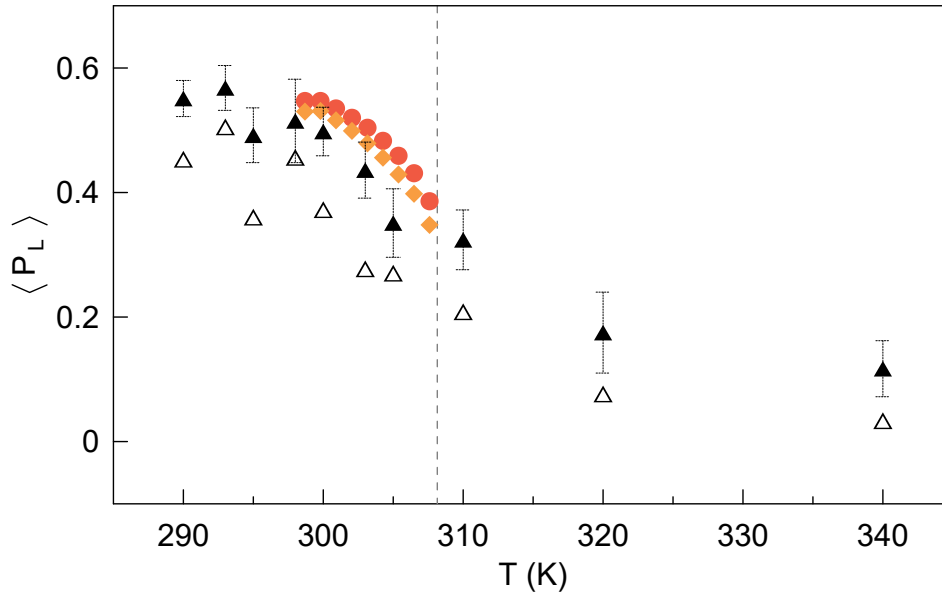
mientras que  $\langle \dots \rangle$  es un promedio temporal sobre las trayectorias equilibradas de las simulaciones de dinámica molecular (MD). La diagonalización de la matriz  $\mathbf{Q}$  siempre produce un parámetro de orden escalar  $S$  como su mayor eigenvalor  $\lambda_+$  y, por tanto, formalmente un vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  como su vector propio asociado  $v_{\lambda_+}$ , incluso para un líquido isotrópico.

Además, al haber obtenido el vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ , se puede determinar el ángulo de Euler  $\beta$  entre  $\hat{\mathbf{n}}$  y el eje principal de inercia  $\hat{\mathbf{u}}$ . Este permite encontrar de forma alternativa cualquier polinomio de Legendre, siendo el segundo y cuarto los utilizados aquí, correspondientes a las Ecuaciones 4.2 y 4.3.

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (3 \cos^2 \beta - 1)/2 \right\rangle \quad (4.2)$$

$$\langle P_4 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3)/8 \right\rangle \quad (4.3)$$

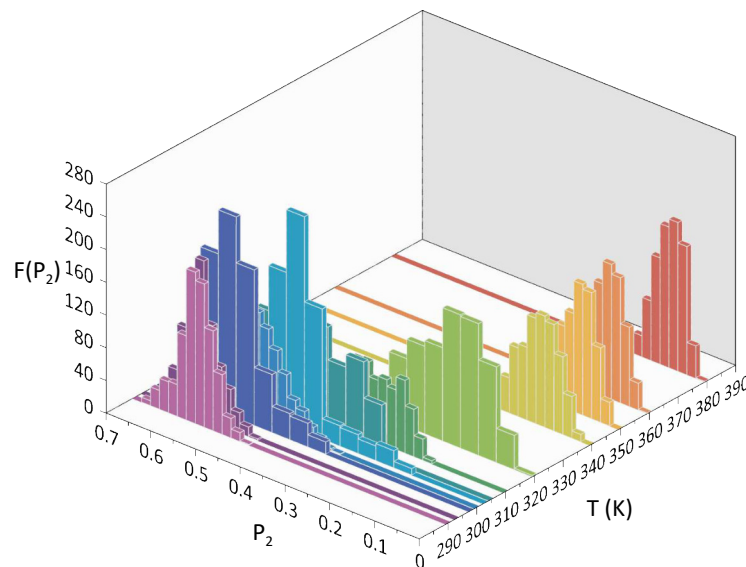
Como puede verse en la Figura 4.2, a altas temperaturas la muestra posee un valor muy bajo de  $P_2$ , que oscila entre 0.1 y 0.2, estableciendo un bajo ordenamiento



**Fig. 4.2:** Promedio de los parámetros de orden simulados  $\langle P_2 \rangle$  ( $\blacktriangle$ ) y  $\langle P_4 \rangle$  ( $\triangle$ ). Parámetros de orden  $\langle P_2 \rangle$  experimentales obtenidos de dispersión de rayos X [46] usando el método Kratky/LM ( $\bullet$ ) y el método LN ( $\blacklozenge$ ), y la temperatura de transición nemática-isotrópica  $T_{NI}$  (- -) experimental.

del 5CB y por tanto una fase isotrópica. En 310 y 305 K se observa un aumento pronunciado del parámetro de orden, lo que sugiere el inicio espontáneo de una fase nemática. La transición entre estos estados se ve con mayor facilidad en la Figura 4.3, la cual muestra el histogramas de los valores instantáneos del parámetro de orden nemático  $P_2$  para cada temperatura; a medida que nos acercamos a la temperatura de transición, la dispersión de  $P_2$  es mayor. Tras la transición isotrópica-nemática,  $P_2$  aumenta de 0.4 a algo menos de 0.6 a medida que nos acercamos a la temperatura de fusión.

Además en la Figura 4.2, los resultados obtenidos por nuestras simulaciones pueden compararse con diferentes conjuntos de datos experimentales, en particular con mediciones a partir de experimentos de dispersión de rayos X [46]. Observamos que nuestros datos simulados están en buen acuerdo con los distintos conjuntos de datos experimentales.



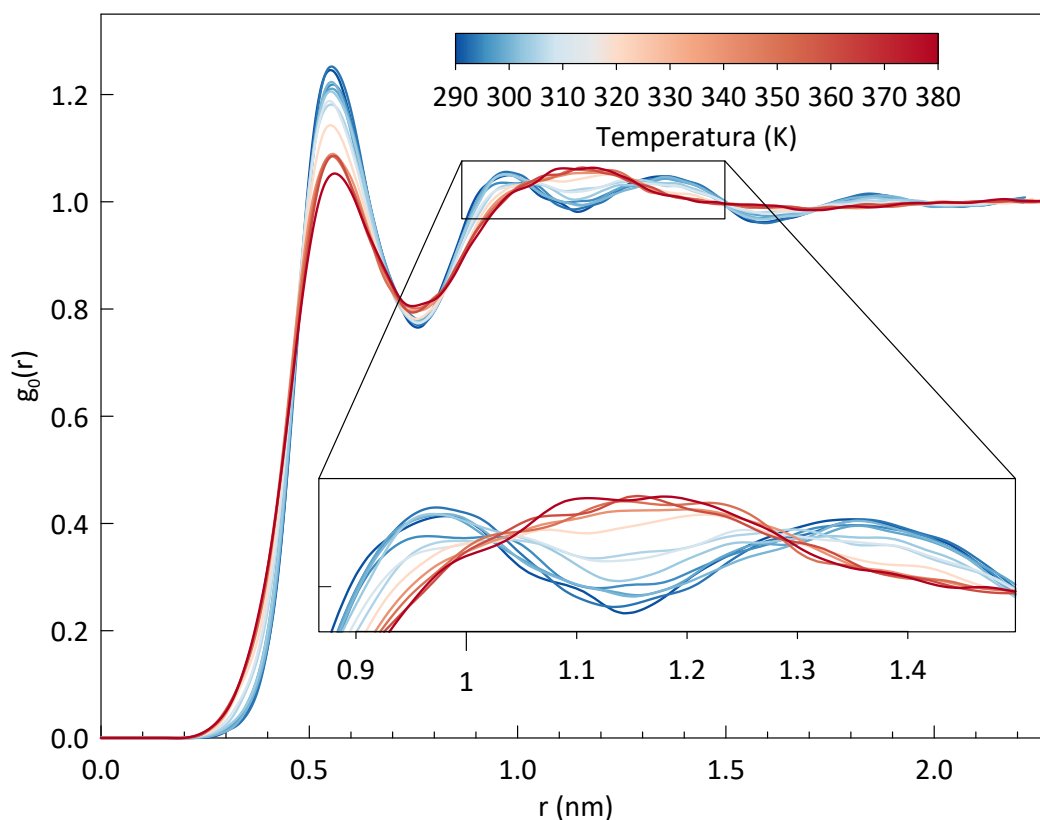
**Fig. 4.3:** Histogramas de los valores instantáneos del parámetro de orden nemático  $\langle P_2 \rangle$  para todas las configuraciones obtenidas en cada corrida de producción de temperatura.

Una forma adicional de caracterizar la organización molecular de un material fluido es a través de las distribuciones de pares. La más sencilla es la función de distribución radial  $g_0(r)$ :

$$g_0(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_N} \langle \delta(r - r_{ij}) \rangle_{ij} \quad (4.4)$$

donde  $\rho_N = N/V$  es la densidad numérica de la muestra,  $r_{ij}$  es el vector que conecta los centros de referencia elegidos de las moléculas  $i$  y  $j$ . Es posible definir el punto de

referencia para el cálculo de cada distribución radial de muchas maneras diferentes. Esta elección afecta claramente al significado de la función de distribución y puede ajustarse para centrarse en interacciones específicas entre moléculas. En la Figura 4.4, mostramos las distribuciones radiales del 5CB a distintas temperaturas, obtenidas utilizando el centro de masa molecular como referencia. La  $g_0(r)$  es similar a la de un líquido, caracterizada por la ausencia de picos en la región de largo alcance y tendiendo a su valor asintótico de 1, como se espera para una fase fluida. Sin embargo, en la región de corto alcance, la fase nemática muestra la alternancia de al menos tres máximos y mínimos distintos. En particular, el primer pico ubicado alrededor de 0.5-0.6 nm sugiere la presencia de disposiciones paralelas/antiparalelas de las moléculas vecinas, tanto en las fases isotrópica como nemática, siempre que se eleva la temperatura, la estructura de corto alcance se vuelve menos definida, como lo muestra la distribución radial de la muestra isotrópica a 380 K en rojo. Además, la estructura de corto alcance se desvanece con el aumento de  $T$  y finalmente el segundo y el tercer pico se funden juntos en la fase isotrópica, esto se ve más claro en el recuadro de la Figura 4.4.



**Fig. 4.4:** Distribución radial entre los centros de masa de 5CB en función de la temperatura, calculadas a 290, 293, 295, 298, 300, 303, 305, 310, 320, 340, 350, 360 y 380 K. El inserto destaca los cambios en el segundo pico, indicativo de la estructura de largo alcance.

## Difusión

Además de las propiedades termodinámicas y estructurales, también son importantes las propiedades dinámicas del 5CB. Y dada la naturaleza anisotrópica del 5CB, es bien sabido que la difusión de la fase nemática presenta anisotropía. Por lo tanto, es bastante interesante estudiar esta propiedad especial por medio del tensor de difusión traslacional  $D_{ii}$  en función de la temperatura, y por tanto, en cada una de las diferentes fases. Esto puede ser de ayuda para validar los resultados de la simulación mediante la comparación con los datos experimentales, también para los aspectos dinámicos y no sólo para los estructurales. A partir de las simulaciones,  $D_{ii}$  puede calcularse a partir de los desplazamientos posicionales cuadrados medios utilizando la fórmula clásica de Einstein Ecuación 4.5.

$$D_{ii} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (R_i(0) - R_i(t))^2 \rangle}{2t} \quad (4.5)$$

donde  $R_i$  es la componente del vector de posición molecular de cada molécula a lo largo del eje  $i = x, y, z$  del director. En la práctica, suponemos que el límite asintótico de tiempo largo y el régimen difusivo se alcanza para valores de  $t = 10$  ns. Los coeficientes de difusión paralela y perpendicular  $D_{\parallel}$  y  $D_{\perp}$  corresponden a  $D_{zz}$  y  $(D_{xx} + D_{yy})/2$ , respectivamente, mientras que el coeficiente de difusión isotrópica  $D_{iso}$  se calculó como  $(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz})/3$ .

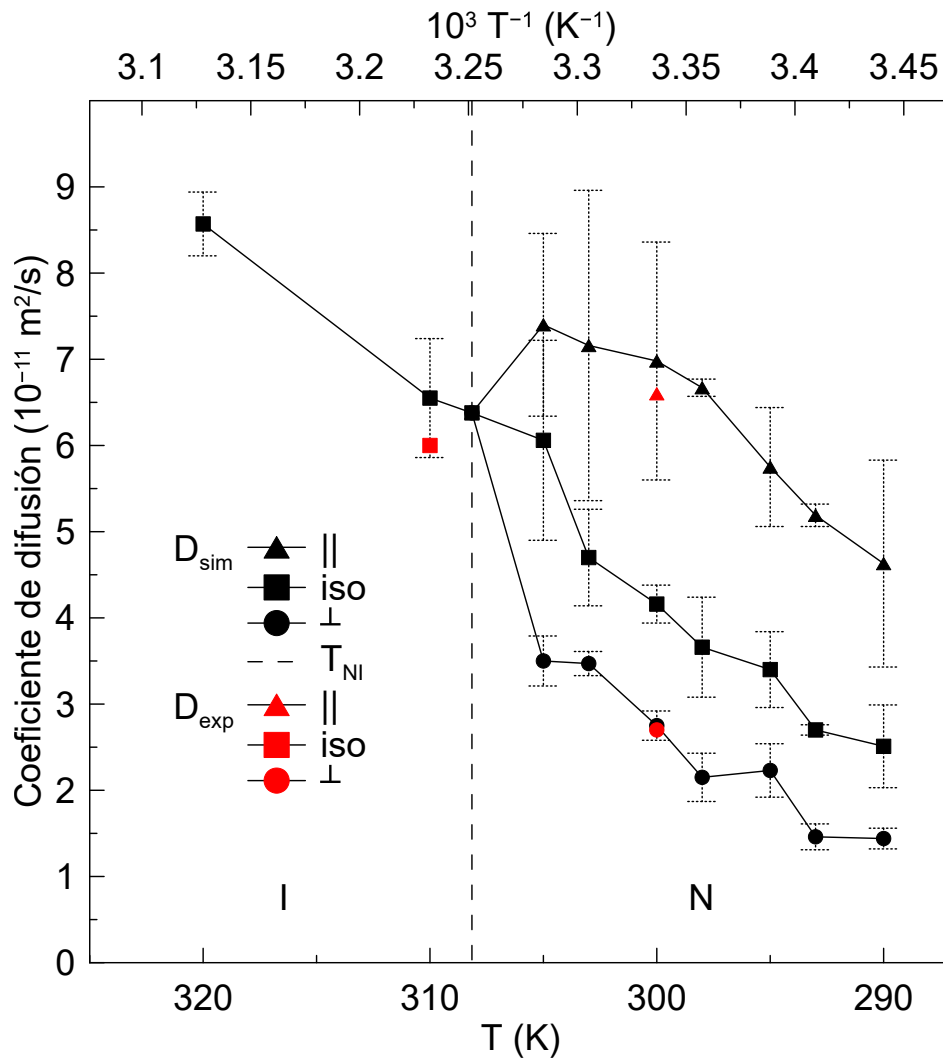
En la Figura 4.5, vemos en primer lugar que, como es de esperar para las fases nemáticas, la difusión a lo largo del director  $D_{\parallel}$  es más rápida en comparación con la perpendicular  $D_{\perp}$ , lo que produce la anisotropía de difusión esperada con la relación  $D_{\parallel}/D_{\perp} = 2.54$ , que está cerca del valor experimental medido para 5CB. Además, se calculó el coeficiente de difusión en la fase isotrópica. Como se indica en la Tabla 4.1, la resultante  $D_{iso} = 6.55 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  a 310 K también está muy cerca del valor experimental informado de  $6.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

En general, similar a lo que se obtiene de resultados experimentales, los  $D_{iso}$  simulados también son ligeramente más pequeños que  $D_{\parallel}$ , que sigue el comportamiento experimental de  $D_{\parallel} > D_{iso}$  cerca de la transición NI.



**Tab. 4.1:** Comparación de coeficientes de difusión entre simulaciones atómicas y valores experimentales para el sistema 5CB.

Coefficientes de difusión	T (K)	simulación	exp [47]
$D_{\parallel}(10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	300	6.98	6.6
$D_{\perp}(10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	300	2.75	2.7
$D_{\parallel}/D_{\perp}$	300	2.54	2.4
$D_{iso}(10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	310	6.55	6.0



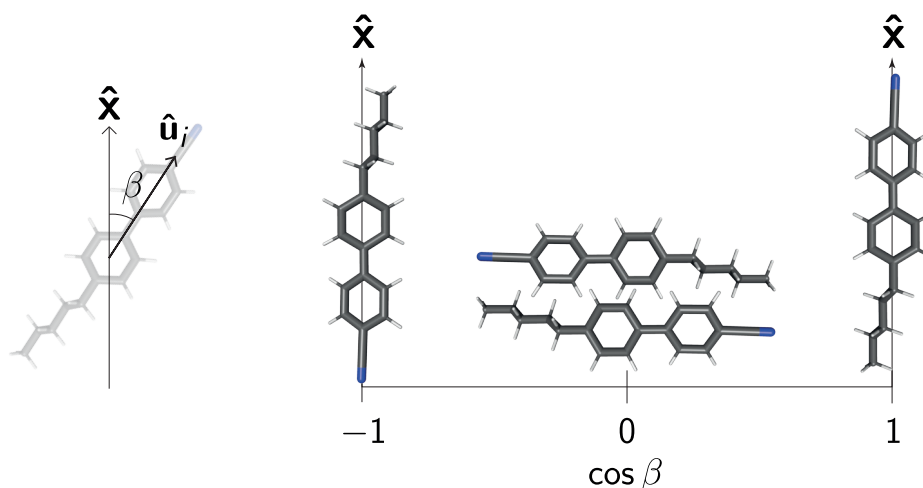
**Fig. 4.5:** Coeficientes de difusión  $D_{iso}$  (■)  $D_{\perp}$  (●)  $D_{\parallel}$  (▲) experimentales [47] y  $D_{iso}$  (■)  $D_{\perp}$  (●)  $D_{\parallel}$  (▲) simulados.

## 4.1.2. 5CB-Agua

### Organización Molecular

Para analizar la orientación del 5CB en una capa delgada entre las interfaces LC-vacío y LC-agua, calculamos el parámetro de orden escalar  $S$  mediante la construcción y la diagonalización de la Ecuación 4.1. El parámetro de orden escalar  $S$  describe la magnitud del orden molecular en una dirección preferida definida por el vector director local  $\hat{n}$ .

Además, para analizar la orientación promedio local de las moléculas a través de la película delgada con respecto a un eje predefinido  $\hat{x} = (1, 0, 0)$ , es útil calcular el promedio del conjunto del polinomio de Legendre de segundo orden (Ecuación 4.2), pero, a diferencia del ángulo de Euler  $\beta$  obtenido para el sistema de 5CB puro, esta vez, se calculó a partir del ángulo entre el eje principal de inercia  $\hat{u}_i$ , y el eje predefinido (Figura 4.6), en este caso  $\hat{x}$ , lo que nos ayudara a saber que tan bien se orientan las moléculas de 5CB respecto a este eje.



**Fig. 4.6:** Definición de la orientación de una molécula de 5CB con respecto al eje normal a la superficie. El ángulo de inclinación  $\beta$ , se define como el ángulo entre el vector largo de la molécula  $\hat{u}$  que pasa por el centro de masas hacia el nitrógeno y la normal a la superficie  $\hat{x}$ .

En la Figura 4.7 y 4.8, puede verse la interfase LC-agua en  $x \approx 0$  y la interfase LC-vacío en  $x \approx -200$ , las cuales son estudiadas utilizando distintos parámetros. En la fase nemática, el vacío induce dos capas esmécticas distintas, claramente presentes, que aparecen como franjas en el perfil codificado por colores del parámetro de orden  $P_2$  y en las distintas oscilaciones del parámetro de orden escalar cerca de la interfaz (Figura 4.7 C). La formación de regiones de bajo orden dentro de las capas

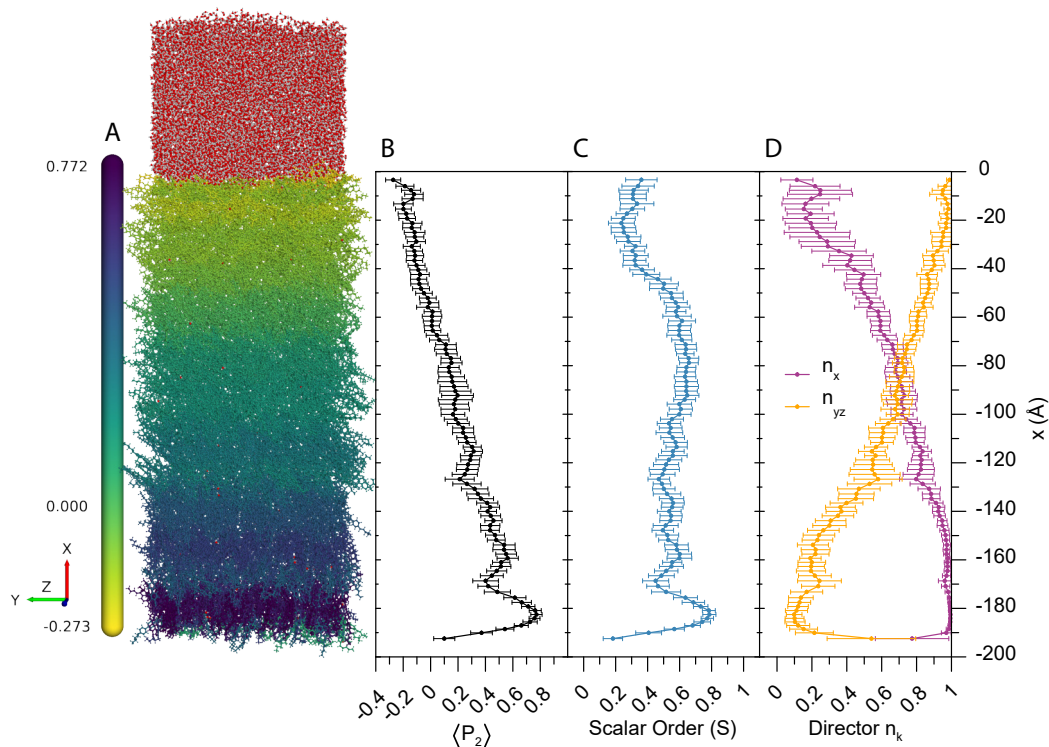
esméticas es una señal característica de moléculas con una flexibilidad molecular significativa, tales como el 5CB [48]. El período de la oscilación corresponde al espesor de la capa esmética inducida de 23.5 Å, en concordancia con [7, 49] cuyo espesor de capa es de  $\approx 25$  Å. Este espesor tiene origen en la formación de dímeros con una longitud de 25.7 Å a granel según [50]. El parámetro de orden escalar se mantiene en aproximadamente  $\approx 0.55$  en las regiones a granel, mientras que en la vecindad de la interfase acuosa disminuye a  $\approx 0.3$ .

En la fase isotrópica, observamos una única capa de dímero de 5CB en la interfaz de vacío. Se puede apreciar un pico pronunciado y una pérdida inmediata del orden de orientación dentro de una distancia de 25 Å desde la interfaz (Figura 4.8 C), de acuerdo con informes anteriores para interfaces de cristal líquido libres [7, 8, 51]. El grado de ordenamiento molecular cerca de la superficie libre de la fase isotrópica es alto, en donde el pico del parámetro de orden escalar  $S$  supera 0.7 (Figura 4.8 C). Atribuimos este comportamiento al fuerte efecto de anclaje a la superficie, la discontinuidad dieléctrica en la interfaz y la polarización particular de las moléculas. En el área a granel, más allá de la capa inducida por el vacío, el orden molecular es bajo con un valor promedio de  $S$  de  $\approx 0.2$ . Mientras que a lo largo de una distancia de 25 Å desde la interfaz LC-agua,  $S$  tiene una pequeña oscilación y después aumenta hasta alcanzar un valor de 0.3 al contacto directo con el agua, lo que indica que el anclaje con la superficie acuosa sigue siendo efectivo a una temperatura relativamente alta (40 °C o 313.15 K).

En la interfaz de 5CB y el vacío,  $P_2$  alcanza un valor máximo de 0.772 y muestra una oscilación descendente, análoga a la observada en el perfil del parámetro de orden escalar. El perfil manifiesta un decaimiento lineal hasta llegar a las proximidades de la interfase con el agua, donde presenta una pequeña oscilación y finalmente se aproxima a -0.273, este valor negativo de  $P_2$  significa que las moléculas se encuentran en el plano  $yz$ . (Figuras 4.7 A y 4.7 B).

En la fase isotrópica de 5CB, al igual que con el parámetro de orden escalar se forma una sola capa de tipo esmético en la proximidad inmediata de la interfaz con el vacío, en contraste con las dos capas que se forman en la fase nemática (Figuras 4.8 A y 4.8 B).  $P_2$  alcanza rápidamente el valor esperado para un fluido isotrópico, es decir,  $P_2 = 0$ , y eventualmente se acerca a un valor de -0.28 cerca de la interfase acuosa, lo que indica un anclaje del 5CB en el plano  $yz$ .

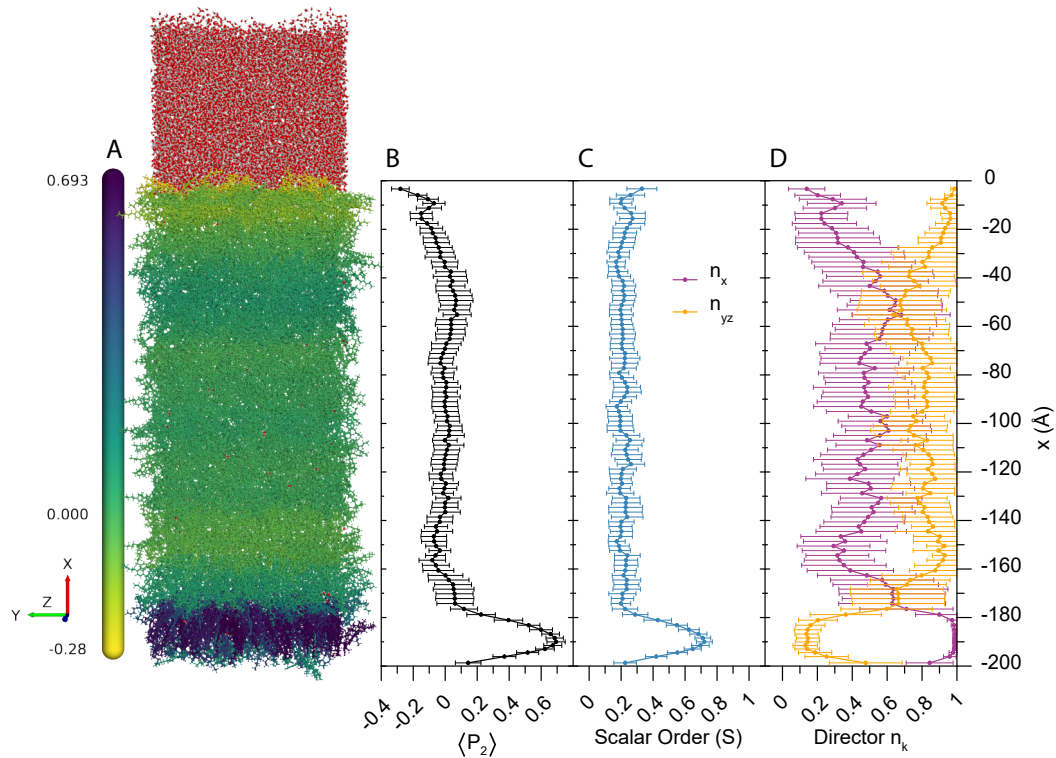
El director nemático  $\hat{n}$  y sus componentes brindan detalles útiles sobre la dirección preferida de orientación molecular a medida que se pasa de una interfaz a otra. La orientación del director a lo largo de una geometría híbrida depende de las constantes elásticas del material nemático, la energía/fuerza de anclaje de la



**Fig. 4.7:** Perfil orientacional de una película delgada de 5CB nemática entre el vacío y una capa acuosa a 300 K. Perfil del parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar  $S$  (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor  $Q$ . Componentes del director nemático  $n_x$  (●) y  $n_{yz}$  (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas.

superficie, y del espesor de la película. Una transición continua del director nemático de plano a homeotrópico, a diferencia de una transición discontinua o abrupta, ocurre exclusivamente en canales híbridos cuyo espesor es mayor o igual que un valor crítico de 20 nm [52]. Se espera que una película de 20 nm de espesor de 5CB que está fuertemente anclada en la interfaz de vacío e intermedia en la interfaz de agua, adopte una estructura en la que el director nemático cambia gradualmente entre las dos condiciones de contorno (Figura 4.7 D). Los componentes directores muestran que  $n_x$  aumenta de 0 a 1, mientras que  $n_y$  y  $n_z$  bajan en direcciones opuestas y se acercan a  $n_{yz} = \sqrt{n_y^2 + n_z^2} \cong 1$  en la interfase acuosa (Figura 4.7 D). Tal orientación uniforme del director a lo largo de la muestra resulta estar en acuerdo con la transición plana a homeotrópica del director observada experimentalmente en películas nemáticas de un micrómetro de espesor.

En la fase isotrópica, el director solo se puede definir en las regiones cercanas a las interfaces (20-25 Å) donde el parámetro de orden escalar es alto. En las áreas alejadas de las interfaces, las moléculas de 5CB pierden correlación con sus vecinos



**Fig. 4.8:** Perfil orientacional de una película delgada de 5CB isotrópica entre el vacío y una capa acuosa a 313.15 K. Perfil del parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar  $S$  (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor  $Q$ . Componentes del director nemático  $n_x$  (●) y  $n_{yz}$  (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas.

más cercanos, como lo indica la gran desviación estándar de los componentes directores (Figura 4.8 D).

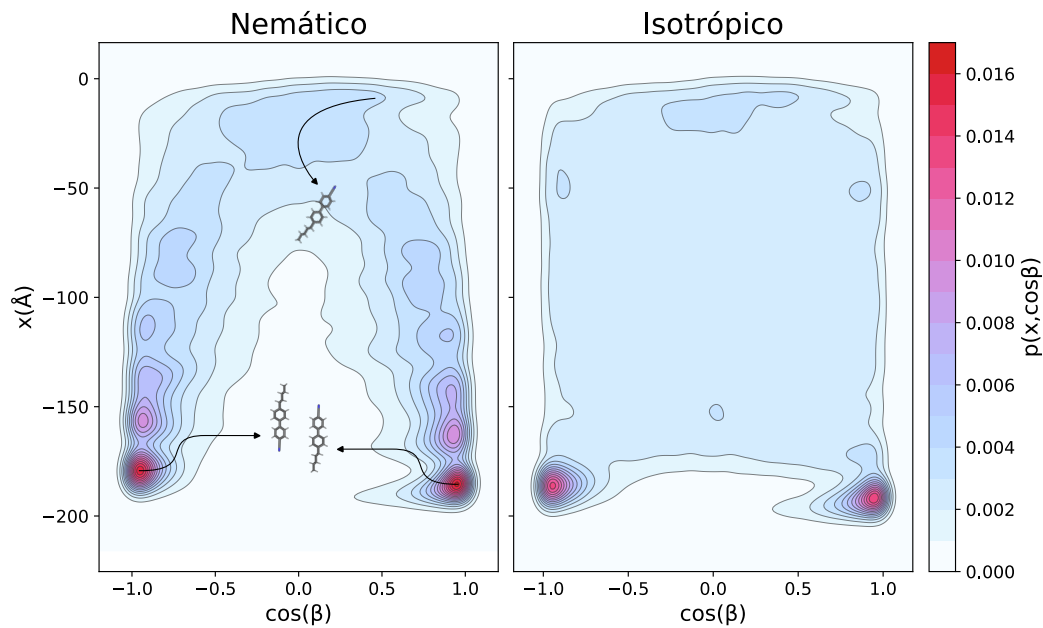
La naturaleza química de la cabeza (grupo ciano) y la cola del 5CB es muy distinta entre sí, debido principalmente a la diferencia en sus cargas, lo que dota a la molécula de 5CB de un dipolo. En una simulación molecular, a diferencia de la teoría continua de Landau-de Gennes (LdG) de cristales líquidos uniaxiales, toma en cuenta esta asimetría cabeza-cola, y dado que el contraste en las constantes dieléctricas de LC, agua y vacío introduce fuertes campos que alteran la orientación molecular adoptada por 5CB en las interfaces correspondientes, es importante identificar y diferenciar la orientación cabeza-cola o cola-cabeza de los mesógenos.

Por ende, definimos la orientación molecular de cada molécula de 5CB en términos del ángulo entre el eje molecular  $\hat{u}$ , elegido como eje principal de inercia, y la normal a la superficie,  $\hat{x}$ . Con esta notación, una molécula tendrá un  $\cos \beta = -1$  cuando el grupo ciano de una molécula de 5CB esté apuntando hacia la interfaz con el vacío,

$\cos \beta = 1$  cuando el grupo ciano apunte hacia la interfaz acuosa, y  $\cos \beta = 0$  cuando el grupo ciano este paralelo a cualquiera de las interfases, como se muestra en la Figura 4.6. Para estudiar la organización del 5CB a lo largo de la película, hemos calculado la función de distribución de probabilidad de una molécula  $P(x, \cos \beta)$ , donde  $x$  es la distancia del centro de masa de la molécula desde la superficie acuosa.

$$P(x, \cos \beta) = \langle \delta(x - x_i) \delta(\cos \beta - \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{x}}) \rangle \quad (4.6)$$

Con la Ecuación 4.6, se pueden generar mapas bidimensionales (2D) de probabilidad, que permiten evaluar cualitativamente la orientación preferida de los dipolos moleculares dentro de una bicapa esméctica de las películas delgadas. Las moléculas pueden alinearse a lo largo de un eje específico, pero sus dipolos pueden apuntar en direcciones positivas o negativas. Tal especificidad direccional a menudo tiene importantes consecuencias estructurales y dinámicas.



**Fig. 4.9:** Mapa de contorno de la función de distribución de probabilidad  $P(x, \cos \beta)$  para una capa de 5CB entre agua y el vacío a 300 K (panel izquierdo) y 313.15 K (panel derecho). La película delgada de 5CB se expande ligeramente debido a la menor densidad de la fase isotrópica.

En la fase nemática (Figura 4.9), observamos dos picos agudos consecutivos cerca de la interfaz LC-vacío, en  $\cos \beta = 1$  y  $\cos \beta = -1$ , correspondientes a la capa inducida.

El pico en  $\cos \beta = 1$  está posicionado ligeramente más cercano al vacío en relación con el pico en  $\cos \beta = -1$ , lo que sugiere una disposición antiparalela de mesógenos similar a un dímero, no solo en la interfase libre, en donde hay una formación de capas dobles diméricas, sino que también incluso en las áreas alejadas de la superficie libre, además indica una orientación preferida de los grupos alquilo a localizarse lo más cerca posible del vacío.

La razón de esto es que la molécula 5CB es una molécula anfifílica. La molécula tiene una cadena alquílica ramificada de cinco átomos de carbono y un grupo ciano. La presencia del grupo alquilo en el extremo de la molécula le confiere un carácter hidrófobo o no polar, mientras que el grupo ciano le confiere un carácter polar o hidrófilo; y esta región no polar tendrá predilección por zonas o regiones no polares.

Para determinar la polaridad de distintas sustancias o materiales podemos usar, la constante dieléctrica; los materiales polares tienen una constante dieléctrica mayor que los materiales no polares, lo que puede utilizarse para determinar la polaridad de una molécula; En la tabla 4.2, se presenta las constantes dieléctricas para distintos materiales, entre ellos el vacío y el aire, que tienen un comportamiento muy similar en una interface con 5CB, y a menudo se utilizan de forma igualmente válida para anclar de forma homentrópica al 5CB, esto es porque tienen constantes dieléctricas prácticamente iguales.

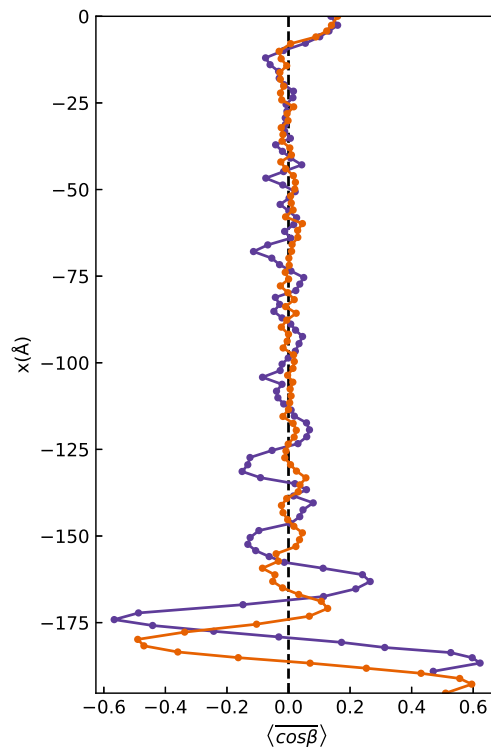
Así pues las partes hidrófobas del 5CB (pentano y difenil) tienen constantes dieléctricas más cercanas a las del vacío, y en comparación con la parte hidrófila, el grupo ciano, el cual podemos suponer que posee una constante dieléctrica más parecida a los nitrilos (metanonitrilo, acetonnitrilo y benzonitrilo), tiene constante dieléctrica muy diferente al vacío y como resultado, la parte hidrofóbica tiene una predilección por estar en contacto con el aire o el vacío.

En la interfase acuosa, la distribución de orientaciones moleculares está centrada en  $\cos \beta = 0$  y es asimétrica con un cambio moderado hacia valores positivos, esto tiene dos explicaciones, dado que el 5CB y el agua son inmiscibles, la orientación que el LC debe adoptar para minimizar la superficie interfacial es  $90^\circ$  respecto al eje  $x$  de la caja, entonces, ¿cuál es el motivo de la asimetría?, la razón de esto es que hay interacciones entre el agua y algunos grupos funcionales de la molécula de 5CB, más específicamente la parte aromática y el grupo ciano.

En la fase isotrópica (Figura 4.9), observamos un solo par de picos en  $\cos \beta = \pm 1$ , lo cual señala que se conserva una sola capa superficial debido al fuerte anclaje en la interfaz LC-vacío. En las regiones a granel del LC, la orientación de las

**Tab. 4.2:** Constante dieléctrica de diferentes materiales, y temperatura a la cual fue medida. Para el caso específico del vacío, su constante dieléctrica es definida como 1 por convención [53, 54].

Material	Constante dieléctrica	Temperatura (K)
Vacío	1	*
Aire	1.0006	298
Agua	78.3	298
5CB	10.9	298
Difenil	2.53	348
Pentano	1.84	298
Metanonitrilo	105.7	299
Acetonitrilo	36.7	298
Benzonitrilo	25.06	298



**Fig. 4.10:** Perfil de orientación molecular  $\langle \cos \beta \rangle$  en una película delgada de 5CB entre agua y el vacío, nemático (●) e isotrópico (●). Este gráfico muestra la orientación neta más frecuente a lo largo de la coordenada  $\hat{x}$ , así podemos saber por ejemplo, hacia qué dirección apunta el grupo ciano.

moléculas no está correlacionada, lo que lleva a una distribución uniforme de la orientación molecular. Similar a la fase nemática, observamos una distribución



asimétrica de orientaciones moleculares alrededor de  $\cos \beta = 0$  debido a efectos de anclaje superficial, resultados muy parecidos a otros estudios [7].

El perfil de la orientación molecular promedio  $\langle \overline{\cos \beta} \rangle$  (Figura 4.10) demuestra un valor positivo neto de 0.16 en la vecindad de la interfaz del agua y respalda la orientación preferencial del grupo ciano polar de 5CB hacia la fase acuosa, por otra parte las oscilaciones en la fase nemática sostienen la idea de la disposición antiparalela y la capas diméricas, además la fase isotrópica está desplazada debido a la disminución de la densidad por el aumento de la temperatura.

### Fuerza de anclaje

la fuerza de anclaje se refiere a la interacción entre las moléculas del cristal líquido y las superficies a las que están en contacto. Estas superficies pueden ser sólidas, como el vidrio o un polímero, o incluso interfaces líquidas. Esta interacción es crucial para fijar las moléculas de cristal líquido en una posición específica. En general, se espera que una mayor fuerza de anclaje conduzca a una orientación más fuerte y uniforme de las moléculas de cristal líquido en una película.

La fuerza de anclaje puede ser controlada por una variedad de factores, incluyendo la naturaleza química de la superficie, la estructura molecular del cristal líquido y las condiciones experimentales. Por ejemplo, la introducción de grupos funcionales polares o cargas en la superficie puede aumentar la fuerza de anclaje para moléculas polares, mientras que una superficie hidrofóbica puede aumentar la fuerza de anclaje para moléculas apolares.

Además, la fuerza de anclaje puede ser influenciada por la temperatura y la concentración de la solución del cristal líquido. A temperaturas más bajas, la fuerza de anclaje suele ser más fuerte debido a una mayor densidad de las moléculas del cristal líquido en la superficie, mientras que a concentraciones más altas, la fuerza de anclaje puede disminuir debido a la formación de capas adicionales de cristal líquido en la superficie.

En una película de cristal líquido, las moléculas están alineadas en una dirección preferencial. Esta orientación preferencial puede ser controlada por el uso de una superficie adecuada que tenga grupos anclados que interactúen con los grupos terminales de las moléculas de cristal líquido. La fuerza de anclaje es la medida de la fuerza de esta interacción.

La de fuerza de anclaje ( $w_2^A$ ) es una cantidad muy importante para el estudio de las interacciones superficiales con películas delgadas. La medición experimental

del perfil de la fuerza de anclaje es complicada. Con las simulaciones atomísticas, tenemos la posibilidad de medir la energía que ancla cada molécula de LC y su variación inducida por la superficie. Para determinar la energía de anclaje empleamos un enfoque de nivel molecular en función de la orientación del 5CB en la superficie, mediante el cálculo de un potencial efectivo ( $W$ ) a partir de la función de distribución de probabilidad obtenida de la simulación, escalada por el número de moléculas  $N(x)$  por unidad de superficie (Ecuación 4.7).

$$W(x_i, \cos \beta) = -k_B T \ln P(x_i, \cos \beta) N(x_i) / A \quad (4.7)$$

Donde el subíndice  $i$  indica que  $x_i$  es una variable discreta, siendo la probabilidad  $P(x_i, \cos \beta)$  un histograma calculado a partir de la trayectoria de simulación,  $x$  es la distancia a la superficie,  $A$  es el área transversal y  $\beta$  es el ángulo entre la normal de la superficie y el eje longitudinal molecular.

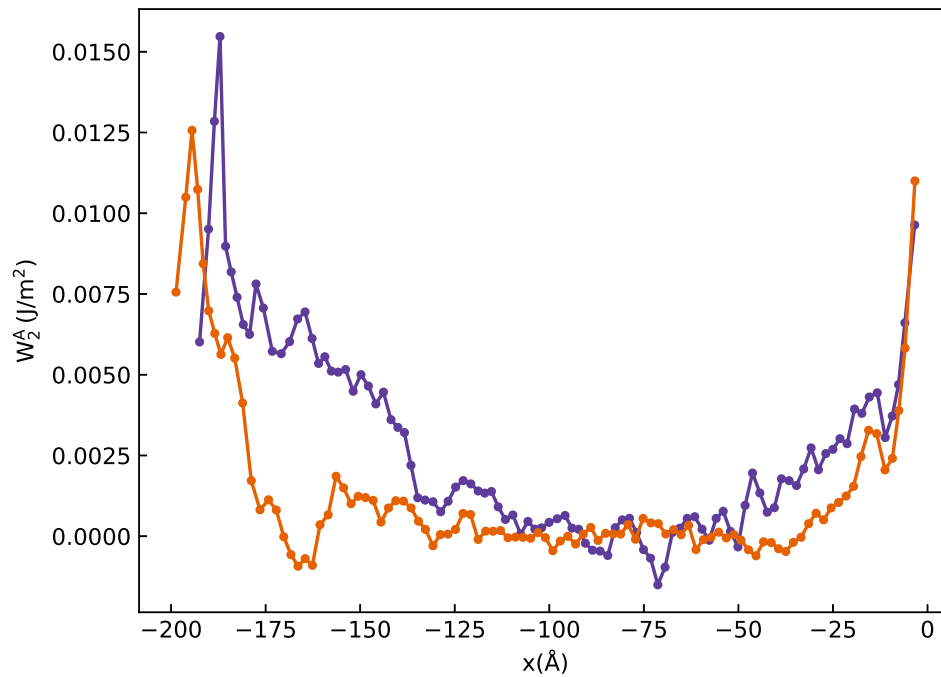
A partir de esta energía libre por unidad de área se puede realizar un ajuste con una expresión de Rapini-Papoular, minimizando la cantidad  $\chi^2(x_i)$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\chi^2(x) = \sum_{j=i}^{j=i+M} \sum_{\cos \beta=-1}^{\cos \beta=+1} P(x_j, \cos \beta) \left\{ W(x_j, \cos \beta) - \left[ w_0^A(x) - \frac{1}{2} w_2^A(x) \sin^2(\beta - \beta_{eq}(x)) \right] \right\} \quad (4.8)$$

donde  $\beta$  es el ángulo entre una molécula y la normal a la superficie (Figura 4.6), para  $\beta_{eq}(x)$  empleamos la orientación del director de equilibrio a la distancia  $x$  (que se muestra en las Figura 4.7 D y Figura 4.8 D),  $w_0^A(x)$  es un parámetro de ajuste que para este caso se establece en 0, y finalmente  $w_2^A(x)$  es la fuerza de anclaje a obtener; esta cantidad depende de la distancia desde la superficie, por lo tanto, dividimos la caja en intervalos de 100 contenedores de histograma adyacentes  $M + 1$  centrados en  $x$  y que van desde  $x_i$  a  $x_i + M$ . También la suma en  $\cos \beta$  es discreta pero abarca todo el rango de esta variable.

La fuerza de anclaje es una cantidad que depende de la ubicación y varía con la distancia desde una interfaz (dentro de una distancia de 50 Å). La fuerza de anclaje del vacío es más fuerte que la del agua, y la magnitud de la fuerza de anclaje disminuye a medida que uno se aleja de las interfaces. El perfil del coeficiente de anclaje en la interfaz LC-vacío exhibe oscilaciones amortiguadas (Figura 4.11), que

recuerdan a las oscilaciones de la función distribución de probabilidad y orden escalar (Figura 4.9 y 4.7). La fuerza de anclaje de vacío LC medida es 0.0155 a 300 K y 0.0126 a 313.15 K. El coeficiente de fuerza de anclaje en la interfase acuosa, 0.00964, decae gradualmente de forma lineal, oscila y vuelve a caer a medida que nos alejamos de la interfase (Figura 4.11). El perfil lineal de la fuerza de anclaje en la interfaz LC-agua es notablemente diferente del observado en la interfaz LC-vacío.



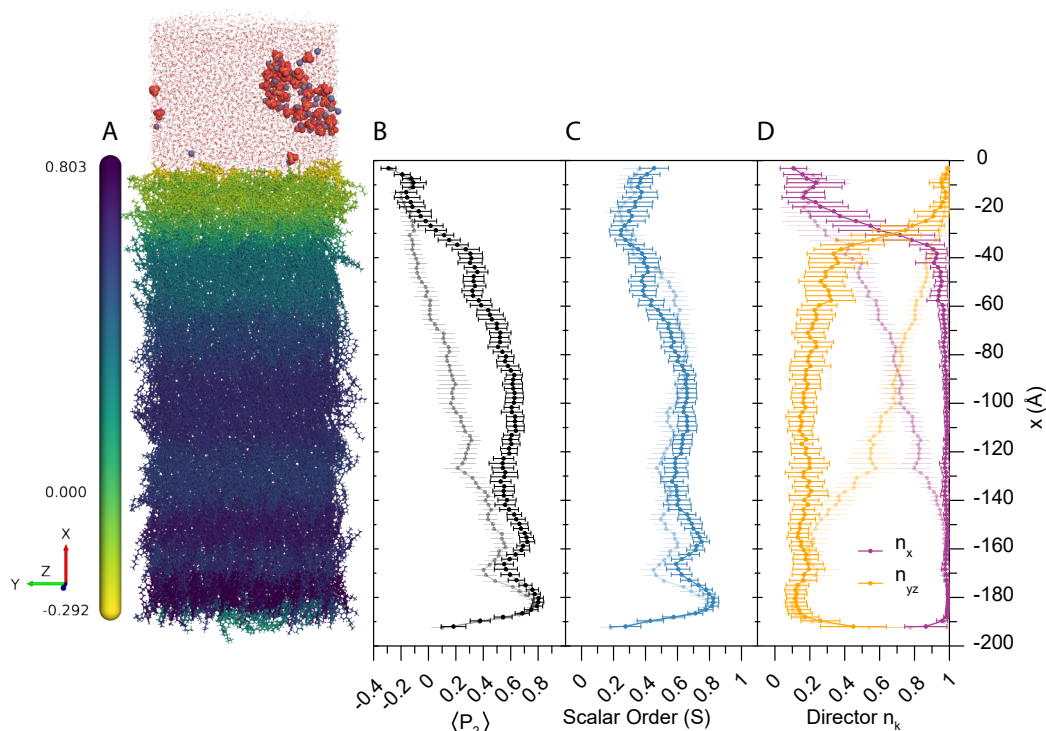
**Fig. 4.11:** Perfiles de fuerza de anclaje  $W_2^A(x)$  de 5CB en interfaces de vacío (izquierda) y agua (derecha) en las fases nemática (●) e isotrópica (●). La fuerza de anclaje de vacío LC oscila y decae rápidamente a medida que aumenta la distancia desde la interfaz.

### 4.1.3. 5CB-Agua-ZnSO<sub>4</sub>

En esta tercera parte, agregamos distintas concentraciones de ZnSO<sub>4</sub> para diferenciar sus efectos en y a través del 5CB, en comparación con el agua pura.

#### Organización Molecular

En la Figura 4.12, se muestra el resultado de la simulación de una capa de 5CB en condiciones de contorno híbridas, el vacío en la parte inferior y una solución 0.2 M de ZnSO<sub>4</sub> en la superior, a 300 K, y también se la compara con los resultados obtenidos en la Figura 4.7.

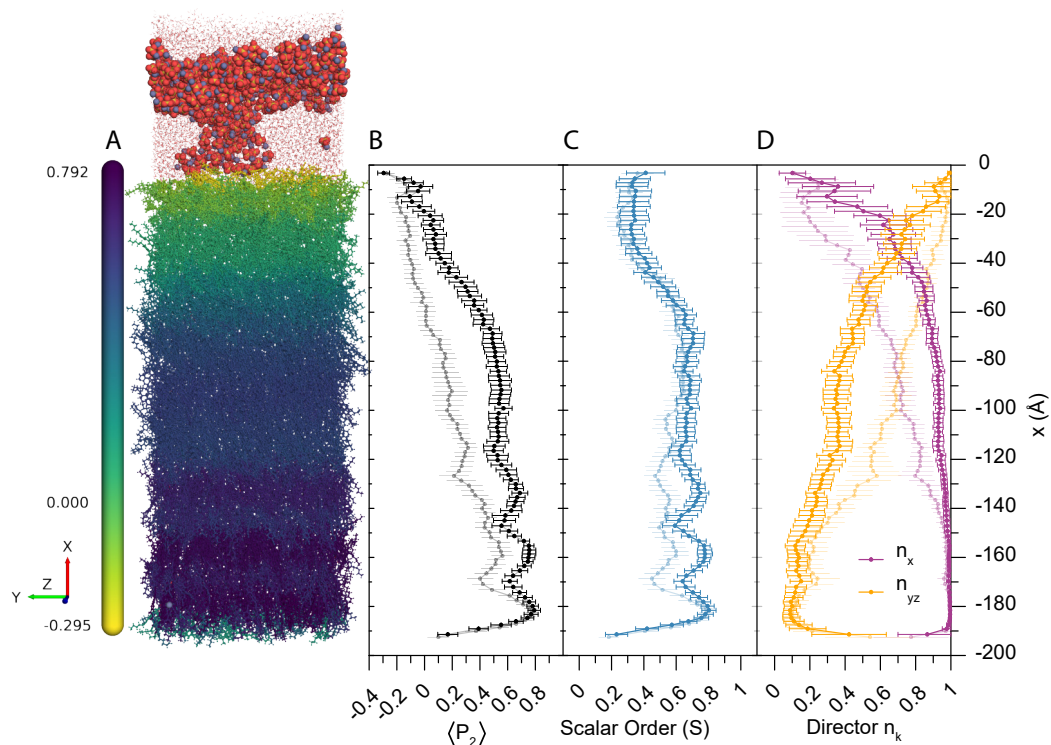


**Fig. 4.12:** Perfil orientacional de una película delgada de 5CB entre el vacío y una solución 0.2 M de ZnSO<sub>4</sub> a 300 K. Perfil del parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  con iones (●) y sin iones (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar  $S$  con iones (●) y sin iones (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor  $Q$ . Componentes del director nemático con iones  $n_x$  (●),  $n_{yz}$  (●) y sin iones  $n_x$  (●),  $n_{yz}$  (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas.

La Figura 4.12 A muestra el 5CB coloreado de acuerdo al parámetro de orden calculado, sobre él está la solución de ZnSO<sub>4</sub> 0.2 M, en donde, los iones Zn<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> están disueltos y se encuentran formando pares iónicos. El parámetro de

orden  $P_2$  en la interfase acuosa, es igual, en comparación con el agua pura, sin embargo, al alejarse de la interfaz 1-4 nm,  $P_2$  aumenta de manera pronunciada (Figura 4.12 B), hasta llegar a tener el mismo parámetro de orden que con el agua pura en la interfase con el vacío. Mientras tanto, el parámetro de orden escalar es muy similar con y sin iones en solución, en las regiones a granel como en las interfaces.

Tal vez la diferencia más notable sea el director nemático (Figura 4.12 D), en el agua pura el director nemático cambio linealmente, cruzando la componente  $n_x$  y  $n_{yz}$  aproximadamente a la mitad de la caja de simulación, a diferencia de la solución de  $\text{ZnSO}_4$ , donde el cruce de componentes se da más cerca de la interfase acuosa, esto significa que la transición de la configuración planar a homeotrópica se dio de manera abrupta y más cerca del  $\text{ZnSO}_4$ .



**Fig. 4.13:** Perfil orientacional de una película delgada de 5CB entre el vacío y una solución 2.0 M de  $\text{ZnSO}_4$  a 300 K. Perfil del parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  con iones (●) y sin iones (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar  $S$  con iones (●) y sin iones (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor  $Q$ . Componentes del director nemático con iones  $n_x$  (●),  $n_{yz}$  (●) y sin iones  $n_x$  (●),  $n_{yz}$  (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas.

En la Figura 4.13, se muestra el resultado de la simulación de una capa de 5CB, en condiciones de contorno híbridas con una solución más concentrada, 2.0 M de

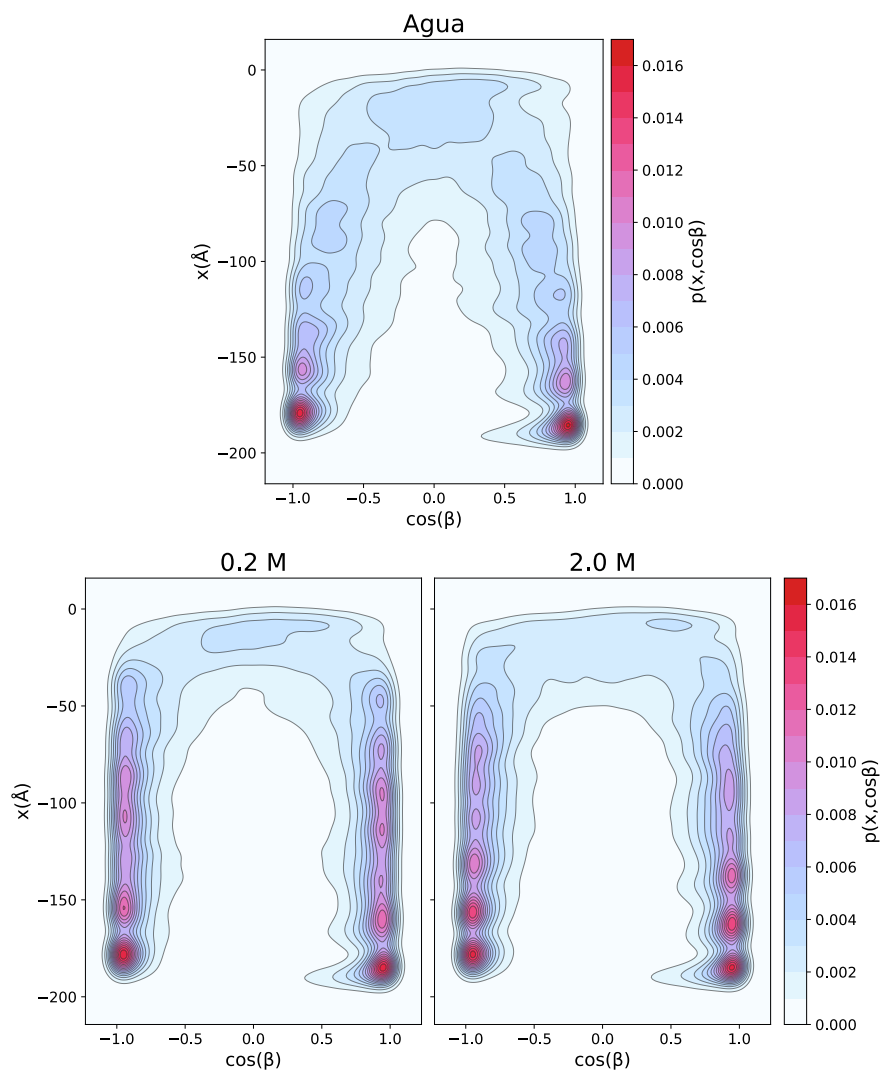
ZnSO<sub>4</sub>, a 300 K, y también se la compara con los resultados obtenidos en la Figura 4.7. Nuevamente, en la Figura 4.13 A se observa al 5CB coloreado de acuerdo al parámetro de orden, además, los iones del ZnSO<sub>4</sub> también se encuentran disueltos y formando pares iónicos. Pero esta vez se sitúan más cerca de la interfase, lo cual muestra una mayor interacción con el LC, en comparación con la concentración más baja analizada anteriormente.

El parámetro de orden  $P_2$  en la interfase acuosa (Figura 4.13 B), a diferencia del sistema con menor concentración de ZnSO<sub>4</sub>, es ligeramente mayor, además, comienza a aumentar inmediatamente después de la interfase. Después de esto  $P_2$  crece durante la región a granel hasta llegar a tener el mismo parámetro de orden que con el agua pura en la interfase con el vacío. Por otra parte, el parámetro de orden escalar es muy similar entre todos los sistemas estudiados y en cualquier lugar de la caja de simulación  $S$  está por encima de los 0.3, con lo cual el 5CB se alinea bien entre sí.

El director nemático de la Figura 4.13 D muestra características similares a la Figura 4.12 D, entre ellas, el cruce de componentes es más cercano a la interfase acuosa y por tanto, la transición de la configuración planar a homeotrópica se dio de manera abrupta. Una diferencia en comparación con la baja concentración de ZnSO<sub>4</sub>, es un director nemático con una componente en  $n_x$  más elevada en la interfase con el agua, esto prueba que a mayor concentración de ZnSO<sub>4</sub> la interfase con el agua se vuelve más homeotrópica.

En la Figura 4.14, comparamos los mapas bidimensionales (2D) de probabilidad  $P(x, \cos \beta)$ , entre el sistema con agua pura (Figura 4.14 parte superior), una solución de 0.2 M de ZnSO<sub>4</sub> (Figura 4.14 inferior izquierda), y una solución más concentrada 2.0 M de ZnSO<sub>4</sub> (Figura 4.14 inferior derecha). La principal diferencia que puede verse en las imágenes anteriores es en la interfase acuosa, al aumentar la concentración de ZnSO<sub>4</sub> la probabilidad de encontrar una molécula de 5CB orientada de forma paralela a la interface ( $\cos \beta = 0$ ) disminuye, pero en un rango de 5-10 Å se mantiene una zona con una polaridad positiva, indicando que el grupo ciano sigue estando hidratado y prefiere el contacto con la interface acuosa. Haciendo una comparación más extensa, la influencia de la fase acuosa en la parte izquierda de la Figura 4.14 es de aproximadamente 40 Å, al agregar una solución de 0.2 M de ZnSO<sub>4</sub>, esto, en la parte central de la Figura 4.14 la influencia de la fase acuosa disminuye a 20 Å y con la concentración más elevada de ZnSO<sub>4</sub> en la parte derecha de la Figura 4.14 baja aun más a tan solo 10 Å.

La razón por la que al aumentar la concentración de iones, la probabilidad de encontrar moléculas de 5CB paralelas a la interface con el agua disminuye, es que,



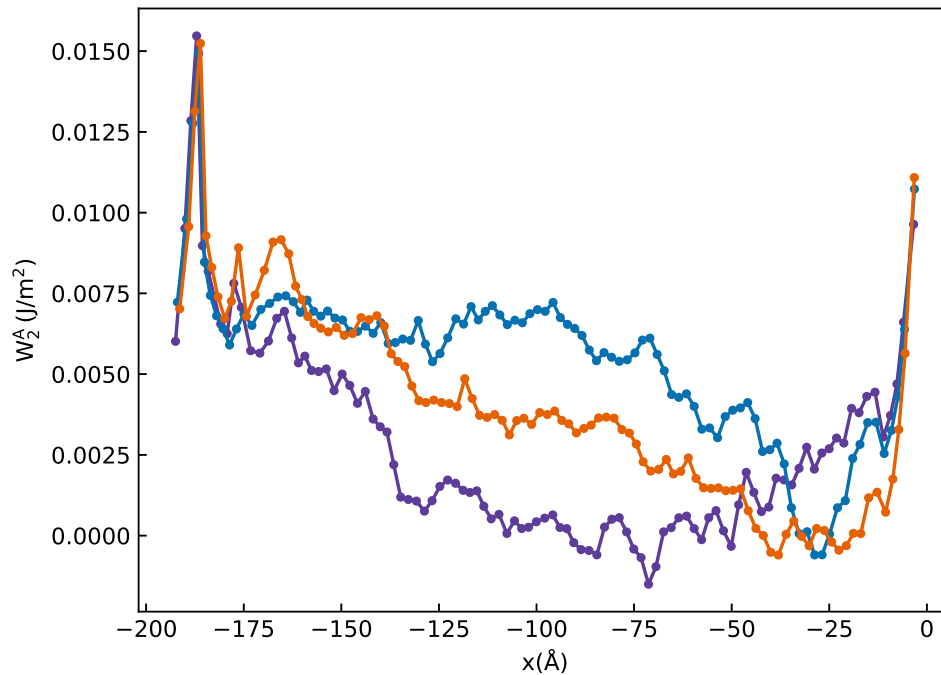
**Fig. 4.14:** Mapa de contorno de la función de distribución de probabilidad  $P(x, \cos \beta)$  para una capa de 5CB entre agua y el vacío a 300 K (panel superior), con 0.2 M de  $\text{ZnSO}_4$  a 300 K (inferior izquierda) y con una solución 2.0 M de  $\text{ZnSO}_4$  a 300 K (inferior derecha).

los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  al ser positivos atraen la parte mas electronegativa del 5CB, el grupo ciano, debilitando la fuerza de anclaje del agua sobre el cristal líquido.

### Fuerza de anclaje

En la Figura 4.15, comparamos la fuerza de anclaje, entre el sistema con agua pura, una solución de 0.2 M de  $\text{ZnSO}_4$ , y una solución mas concentrada 2.0 M de  $\text{ZnSO}_4$ ;

para los tres diferentes sistemas la fuerza de anclaje para el vacío y para la interfaz acuosa es la misma, la diferencia se aprecia al alejarse de la interfaz acuosa, al aumentar la concentración de  $\text{ZnSO}_4$  la fuerza de anclaje disminuye, esto concuerda con la pérdida de influencia de la interfaz acuosa en el cristal líquido.



**Fig. 4.15:** Perfiles de fuerza de anclaje  $W_2^A(x)$  de 5CB en interfaces con el vacío (izquierda) y agua (derecha) a 300 K (●), en una solución 0.2 M de  $\text{ZnSO}_4$  (●), y en una solución 2.0 M de  $\text{ZnSO}_4$  (●).

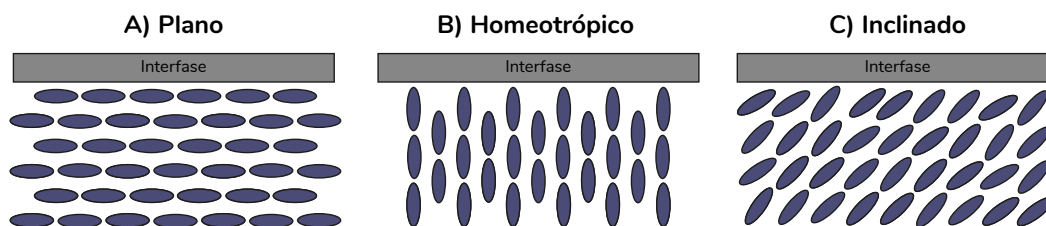
## 4.2. Experimentos

La microscopía de luz polarizada es una técnica experimental simple y ampliamente útil para caracterizar y cuantificar las orientaciones de los cristales líquidos. Antes de describir los resultados experimentales obtenidos con el sistema experimental que se muestra en la Figura 3.2, discutimos brevemente la interpretación de la apariencia óptica de los cristales líquidos en términos de su orientación.

El anclaje de cristales líquidos fuera del plano de una superficie a menudo se describe como homeotrópico (normal a la interfaz Figura 4.16 B), plano (paralelo a la interfaz Figura 4.16 A) o inclinado (en algún ángulo agudo a la interfaz Figura 4.16 C).



Estas condiciones se observan y se interpretan con facilidad cuando se colocan cristales líquidos entre polarizadores cruzados y el analizador y se observan en modo de transmisión con luz blanca. Los cristales líquidos son birrefringentes, es decir, poseen dos índices de refracción dependientes de la dirección y, dependiendo de la orientación del cristal líquido en relación con el plano de polarización de la luz. En consecuencia, los cambios en la apariencia óptica del cristal líquido son el resultado de cambios en el anclaje del cristal líquido en la interfase LC-agua, como se detalla a continuación.



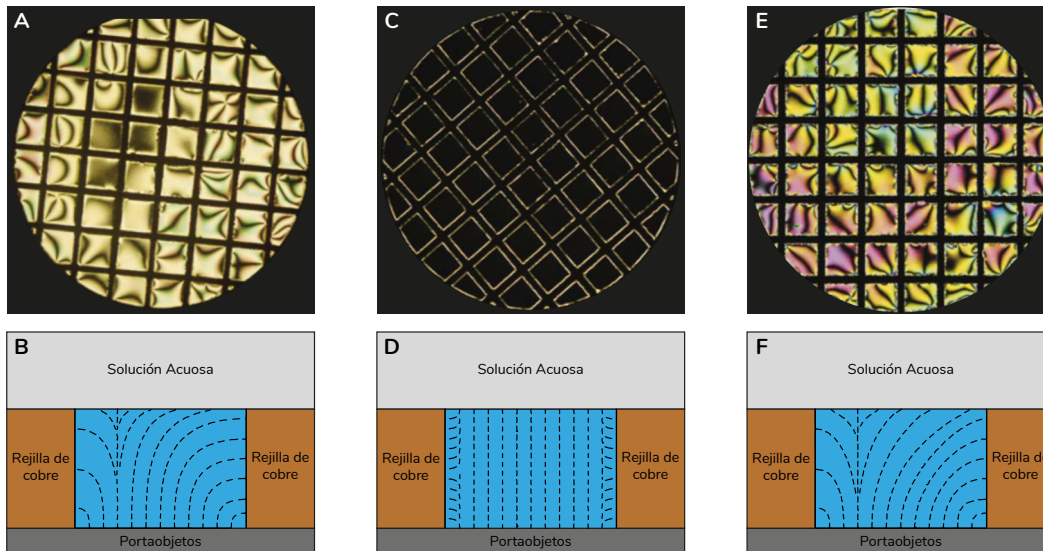
**Fig. 4.16:** Tipos de anclaje del LC con la interfase.

### Anclaje plano

En ausencia de adsorbatos en la interfaz de LC-agua, muchos cristales líquidos (incluido el 5CB nemático) asumirán una orientación que es localmente paralela a la interfaz. Además, las interacciones entre el cristal líquido y las superficies verticales de la rejilla metálica de confinamiento dan lugar a un perfil director radial dirigido hacia adentro que es evidente en la Figura 4.17 B. Cuando se ve con iluminación de luz blanca entre polares cruzados, un cristal líquido con la distribución de orientaciones que se muestra en la Figura 4.17 B adquirirá una apariencia óptica brillante (como se muestra en la Figura 4.17 A). La apariencia óptica brillante es el resultado de la birrefringencia en el plano del cristal líquido. La presencia de pinceles oscuros que emanan de puntos a lo largo de los bordes o cerca del centro de cada cuadrado de la cuadrícula resulta de la variación de la orientación azimutal (radial) del cristal líquido dentro de cada compartimento de la cuadrícula. El cristal líquido aparece oscuro cuando la orientación azimutal del cristal líquido es paralela al polarizador o al analizador.

### Anclaje homeotrópico

Si los adsorbatos (por ejemplo, los tensioactivos) en la interfaz de LC-agua hacen que el cristal líquido se oriente de manera normal a la interfaz (anclaje homeotrópico),



**Fig. 4.17:** Apariencia y orientación de cristales líquidos con diferentes condiciones de anclaje superficial. Imágenes ópticas [55] (polares cruzadas, A, C, E) e ilustraciones esquemáticas de los perfiles directores (B, D, F) del cristal líquido 5CB alojado en una rejilla de oro y en condiciones que conducen a plano (A–B), homeotrópico (C–D) y anclaje inclinado (E–F) en la interfaz de cristal líquido-acuoso.

el cristal líquido aparecerá oscuro cuando se vea con polares cruzados (Figura 4.17 C). En contraste con el caso del anclaje plano que se describió en la sección anterior, un cristal líquido nemático alineado homeotrópicamente en las interfaces acuosa y sólida del soporte no experimentará ninguna variación en la orientación a lo largo del espesor de la película de cristal líquido (ver Figura 4.17 D para una ilustración esquemática del perfil del director). Como solo un índice de refracción del cristal líquido (el llamado índice de refracción ordinario) interactuará con la luz transmitida a través del cristal líquido, se conservará la polarización de la luz y el cristal líquido aparecerá oscuro entre los polos cruzados.

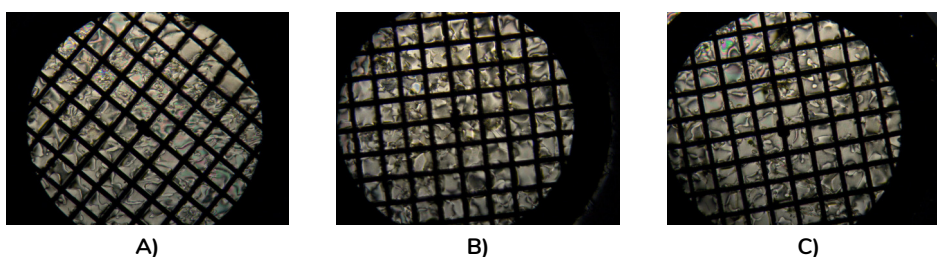
La inspección de la Figura 4.17 C revela que cuando los cristales líquidos están confinados en rejillas de oro y anclados homeotrópicamente en la interfaz de LC-agua, cada uno de los cuadrados oscuros de la rejilla está enmarcado por una región brillante a lo largo de los bordes de la rejilla (Figura 4.17 C). Este marco brillante es el resultado del cobre que ancla el cristal líquido perpendicular a la superficie vertical de la rejilla (que se muestra esquemáticamente en la Figura 4.17 D). Esta distorsión cercana a la superficie del cristal líquido hace girar la luz polarizada para producir una apariencia brillante en polares cruzados en regiones cercanas a la superficie de la rejilla.

## Anclaje inclinado

La presencia de una orientación inclinada del cristal líquido en la interfaz LC-agua (Figura 4.17 E) dará lugar a una imagen óptica brillante (cuando se ve entre polares cruzados) que es cualitativamente similar al caso del anclaje plano (como se muestra en la Figura 4.17 A). Sin embargo, a un espesor constante de la película de cristal líquido, la presencia de la inclinación conducirá a un retardo óptico más bajo en comparación con la situación correspondiente al anclaje plano. El retardo más bajo conducirá a una coloración intensa cuando se vea en polares cruzados (Figura 4.17 E; observe la diferencia de color en relación con el anclaje plano de la Figura 4.17 A). Por lo tanto, los colores de interferencia se pueden utilizar para proporcionar información cuantitativa sobre la orientación (incluido el ángulo de inclinación) de los cristales líquidos en las interfaces de LC-agua. La variación en el color del cristal líquido en diferentes lugares de la rejilla (Figura 4.17 E) es el resultado de ligeras variaciones en el espesor de la película de cristal líquido.

### 4.2.1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

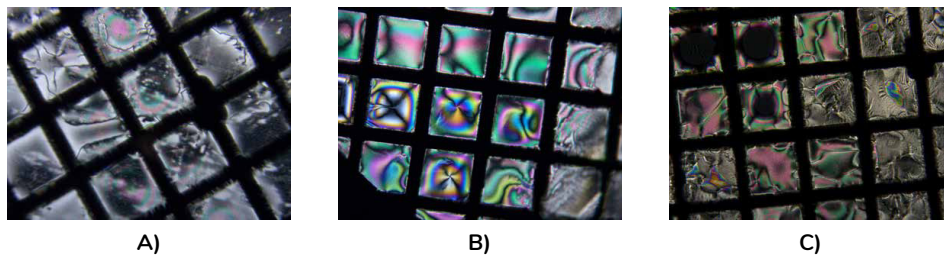
En la Figura 4.18 A, B y C, se muestran las micrografías obtenidas del microscopio de luz polarizada para concentraciones de 25, 50 y 75 ppm de sulfato de cromo en una solución acuosa. Como se puede observar, la micrografía muestra un comportamiento del cristal líquido con orientación planar, lo que indica que no se presenta una concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  lo suficientemente alta para inducir un cambio de la orientación del cristal líquido cerca de la interfase.



**Fig. 4.18:** Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celdas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 25 ppm, B) 50 ppm y C) 75 ppm de cromo.

Para el caso de una solución de 100 ppm y 250 ppm, se observó un comportamiento distinto (Figura 4.19 B y C). Como se puede observar, cuando se tiene una concentración de al menos 100 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ , las celdas ópticas presentan un comportamiento distinto comparado con la celda de control (0 ppm), como se muestra en la Figura 4.19 A. Puede verse la diferencia de color en relación con el anclaje plano de la

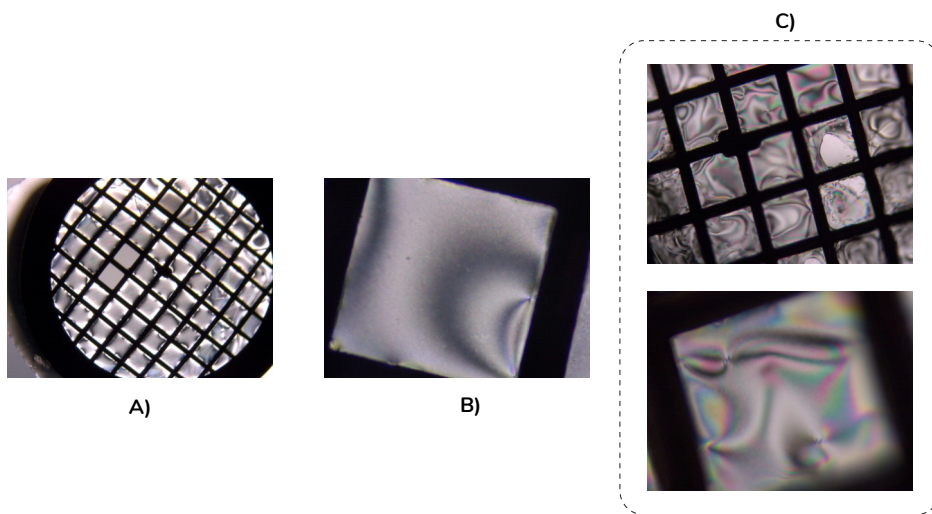
Figura 4.19 A, esta coloración demuestra que aun para bajas concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$ , el cristal líquido 5CB es capaz de interactuar y cambiar su orientación.



**Fig. 4.19:** Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celdas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 0 ppm, B) 100 ppm y C) 250 ppm de cromo.

#### 4.2.2. $\text{ZnSO}_4$

En la Figura 4.20 A, B y C, se muestran las micrografías obtenidas del microscopio de luz polarizada para concentraciones de 75, 100 y 200 ppm de sulfato de Zinc en una solución acuosa. Como se puede observar en la Figura 4.20 A, la micrografía muestra un comportamiento del cristal líquido con orientación planar, lo que indica que no se presenta una concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  lo suficientemente alta para inducir un cambio de la orientación del cristal líquido cerca de la interfase.



**Fig. 4.20:** Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celdas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 75 ppm, B) 100 ppm y C) 200 ppm de Zinc.

Para el caso de una solución de 100 ppm y 200 ppm, se observó un comportamiento distinto (Figura 4.20 B y C). Como se puede observar, cuando se tiene una concentración de al menos 100 ppm de  $\text{Zn}^{2+}$ , aparecen defectos topológicos, como se muestra

en la Figura 4.20 B. En la Figura 4.20 C, están las micrográficas de una solución de 200 ppm, en las que aparecen mas pinceles oscuros que emanan de puntos a lo largo de los bordes o cerca del centro de cada cuadrado en la rejilla, además de una coloración.



## Conclusiones

La elección de un campo de fuerza es un paso crucial que determina el poder de predicción del modelo utilizado para reproducir con precisión el comportamiento de fase del sistema 5CB. Se necesita un campo de fuerza óptimo. Es por eso que en este trabajo utilizamos y validamos el modelo de referencia [37]. No sólo se reproducen correctamente la densidad experimental y el estado LC nemático a 300 K y 1 atm, sino que también se estudia la temperatura de transición de fase nemática a isotrópica (NI), así como los coeficientes de difusión. Existe una excelente consistencia entre estas propiedades analizadas y los resultados experimentales. Esto demuestra que el modelo utilizado es válido para las siguientes simulaciones, al menos para el rango de temperaturas que estudiamos.

Los resultados de las simulaciones 5CB-agua presentadas en este trabajo son acordes con las observaciones experimentales, las moléculas de 5CB adoptan una alineación perpendicular en la interfaz libre, y en la fase nemática, aparecen dos bicapas distintas antiparalelas. En la fase isotrópica del 5CB, sólo se forma una única bicapa antiparalela. En la interfase con el agua, el 5CB asume una orientación inclinada-paralela. El grupo ciano polar permanece hidratado. Además, en concordancia con los experimentos, se observa que la fuerza de anclaje es mayor para el vacío que para el agua. Por todo esto, se ofrece una imagen detallada de la estructura molecular, la orientación y el empaquetamiento del 5CB en las interfaces de agua y vacío.

Se ha presentado la simulación atomística del anclaje y de la organización molecular para un cristal líquido nemático cerca de una solución de  $\text{ZnSO}_4$ . Más explícitamente se han estudiado dos películas del cristal líquido 5CB nemático, confinadas en una de sus caras por soluciones 0.2 M y 2.0 M de  $\text{ZnSO}_4$ , y por el vacío en la otra. Al agregar  $\text{ZnSO}_4$ , este se disuelve e interactúa con el CL y al aumentar la concentración se agrupa en la interface con el cristal líquido, y provoca que la transición de la configuración planar (en la fase acuosa) a homeotrópica (en la fase libre) se dé de manera más abrupta y más cercana a la interface acuosa. Además, al aumentar la concentración, la probabilidad de encontrar moléculas de 5CB orientadas de forma planar disminuye, esto se debe a que la fuerza de anclaje también disminuye a concentraciones altas de  $\text{ZnSO}_4$ . Estos resultados son de importancia para las aplicaciones en la detección de agentes en películas de cristal líquido.

Los resultados experimentales en este informe demuestran que en las interfaces definidas por un cristal líquido y una fase acuosa inmisible, se observan diversos fenómenos que pueden ser estudiados por el sencillo sistema experimental mostrado en la Figura 3.2. En conclusión, el 5CB se alinea de forma planar en la interfaz LC/acuosa, lo que conduce a una textura óptica brillante. En presencia de iones  $\text{Cr}^{3+}$ , se observó una textura brillante y colorida, que corresponde a la orientación inclinada de 5CB en la interfaz LC/acuosa. El límite de detección del sensor fue de 100 ppm para los iones  $\text{Cr}^{3+}$ , la detección es en tiempo real y sin especificidad hacia cualquier ion metálico. Esto último queda demostrado utilizando distintas disoluciones de  $\text{ZnSO}_4$ ; a 200 ppm de  $\text{Zn}^{2+}$  aparecen defectos topológicos coloridos, manifestando nuevamente una orientación inclinada de 5CB en la interfaz LC/acuosa.



# Bibliografía

- [1]Friedrich Reinitzer. “Beitrage zur Kenntniss des Cholesterins”. En: *Monatshefte fur Chemie - Chemical Monthly* 9.1 (dic. de 1888), págs. 421-441 (vid. págs. 2, 4).
- [2]Hans Kelker y Peter M. Knoll. “Plenary Lecture. Some pictures of the history of liquid crystals”. En: *Liquid Crystals* 5.1 (jul. de 1989), págs. 19-42 (vid. págs. 3).
- [3]O. Lehmann. “Uber fliessende Krystalle”. En: *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 4.1 (ene. de 1889) (vid. págs. 4).
- [4]S. Chandrasekhar. “Recent developments in the physics of liquid crystals”. En: *Contemporary Physics* 29.6 (nov. de 1988), págs. 527-558 (vid. págs. 4).
- [5]G. Friedel. “Les etats mesomorphes de la matiere”. En: *Annales de Physique* 9.18 (1922), págs. 273-474 (vid. págs. 4).
- [6]Atsuo Fukuda, Geoffrey Luckhurst y David A Dunmur. *Physical properties of liquid crystals*. The Institution of Engineering y Technology, 2007 (vid. págs. 5).
- [7]Hadi Ramezani-Dakhel, Monirosadat Sadati, Mohammad Rahimi et al. “Understanding Atomic-Scale Behavior of Liquid Crystals at Aqueous Interfaces”. En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 13.1 (dic. de 2016), págs. 237-244 (vid. págs. 5, 41, 47).
- [8]Monirosadat Sadati, Hadi Ramezani-Dakhel, Wei Bu et al. “Molecular Structure of Canonical Liquid Crystal Interfaces”. En: *Journal of the American Chemical Society* 139.10 (mar. de 2017), págs. 3841-3850 (vid. págs. 5, 41).
- [9]Daniel R. The venot, Klara Toth, Richard A. Durst y George S. Wilson. “Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification1International Union of Pure and Applied Chemistry: Physical Chemistry Division, Commission I.7 (Biophysical Chemistry) Analytical Chemistry Division, Commission V.5 (Electroanalytical Chemistry).1”. En: *Biosensors and Bioelectronics* 16.1-2 (ene. de 2001), págs. 121-131 (vid. págs. 10).
- [10]Rui Duan, Yanzeng Li, Bojian Shi, Hanyang Li y Jun Yang. “Real-time, quantitative and sensitive detection of urea by whispering gallery mode lasing in liquid crystal microdroplet”. En: *Talanta* 209 (mar. de 2020), págs. 120513 (vid. págs. 10).
- [11]Xiuxia Su, Wenjing Huo, Dong Yang, Chonglin Luan y Jia Xu. “Label-free liquid crystal immunosensor for detection of HBD-2”. En: *Talanta* 203 (oct. de 2019), págs. 203-209 (vid. págs. 10).
- [12]Lubin Qi, Qiongzhen Hu, Qi Kang y Li Yu. “Fabrication of Liquid-Crystal-Based Optical Sensing Platform for Detection of Hydrogen Peroxide and Blood Glucose”. En: *Analytical Chemistry* 90.19 (sep. de 2018), págs. 11607-11613 (vid. págs. 10).

- [13]Piotr Popov, Lawrence W. Honaker, Edgar E. Kooijman, Elizabeth K. Mann y Antal I. Jáklí. “A liquid crystal biosensor for specific detection of antigens”. En: *Sensing and Bio-Sensing Research* 8 (mayo de 2016), págs. 31-35 (vid. pág. 10).
- [14]Huihui Ren y Chang-Hyun Jang. “A Simple Liquid Crystal-based Aptasensor Using a Hairpin-shaped Aptamer for the Bare-Eye Detection of Carcinoembryonic Antigen”. En: *BioChip Journal* 13.4 (nov. de 2019), págs. 352-361 (vid. pág. 10).
- [15]Yi Wang, Qiongzhen Hu, Yongxian Guo y Li Yu. “A cationic surfactant-decorated liquid crystal sensing platform for simple and sensitive detection of acetylcholinesterase and its inhibitor”. En: *Biosensors and Bioelectronics* 72 (oct. de 2015), págs. 25-30 (vid. pág. 10).
- [16]Lele Zhou, Qi Kang, Ming Fang y Li Yu. “Label-free, rapid, and sensitive detection of carboxylesterase using surfactant-doped liquid crystal sensor”. En: *Journal of Molecular Liquids* 296 (dic. de 2019), pág. 111921 (vid. pág. 10).
- [17]Yanyang Liu y Kun-Lin Yang. “Applications of metal ions and liquid crystals for multiplex detection of DNA”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* 439 (feb. de 2015), págs. 149-153 (vid. pág. 10).
- [18]Hyeong Jin Kim y Chang-Hyun Jang. “Imaging DNA single-strand breaks generated by reactive oxygen species using a liquid crystal-based sensor”. En: *Analytical Biochemistry* 556 (sep. de 2018), págs. 1-6 (vid. pág. 10).
- [19]Lubin Qi, Shuya Liu, Yifei Jiang et al. “Simultaneous Detection of Multiple Tumor Markers in Blood by Functional Liquid Crystal Sensors Assisted with Target-Induced Dissociation of Aptamer”. En: *Analytical Chemistry* 92.5 (feb. de 2020), págs. 3867-3873 (vid. pág. 10).
- [20]Eduardo Zapp, Eduard Westphal, Hugo Gallardo, Bernardo de Souza y Iolanda Cruz Vieira. “Liquid crystal and gold nanoparticles applied to electrochemical immunosensor for cardiac biomarker”. En: *Biosensors and Bioelectronics* 59 (sep. de 2014), págs. 127-133 (vid. pág. 10).
- [21]Jiyu Fang, Wu Ma, Jonathan V. Selinger y R. Shashidhar. “Imaging Biological Cells Using Liquid Crystals”. En: *Langmuir* 19.7 (ene. de 2003), págs. 2865-2869 (vid. pág. 10).
- [22]Gyeo-Re Han, Yoon-Jae Song y Chang-Hyun Jang. “Label-free detection of viruses on a polymeric surface using liquid crystals”. En: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 116 (abr. de 2014), págs. 147-152 (vid. pág. 10).
- [23]Xiaoxue Du, Yanjun Liu, Fei Wang et al. “A Fluorescence Sensor for Pb<sup>2+</sup> Detection Based on Liquid Crystals and Aggregation-Induced Emission Luminogens”. En: *ACS Applied Materials Interfaces* 13.19 (mayo de 2021), págs. 22361-22367 (vid. pág. 10).
- [24]Gyeo-Re Han y Chang-Hyun Jang. “Detection of heavy-metal ions using liquid crystal droplet patterns modulated by interaction between negatively charged carboxylate and heavy-metal cations”. En: *Talanta* 128 (oct. de 2014), págs. 44-50 (vid. pág. 10).

- [25]Indu Verma, Manisha Devi, Diksha Sharma, Rajib Nandi y Santanu Kumar Pal. “Liquid Crystal based Detection of Pb(II) Ions Using Spinach RNA as Recognition Probe”. En: *Langmuir* 35.24 (mayo de 2019), págs. 7816-7823 (vid. pág. 10).
- [26]Congcong Hu, Ping Li, Zhaoyang Wu et al. “A novel liquid crystal sensing platform for highly selective UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> detection based on a UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-specific DNAzyme”. En: *Analytical Methods* 13.40 (2021), págs. 4732-4738 (vid. pág. 10).
- [27]Yi Wang, Qiongzhen Hu, Tongtong Tian y Li Yu. “Simple and sensitive detection of pesticides using the liquid crystal droplet patterns platform”. En: *Sensors and Actuators B: Chemical* 238 (ene. de 2017), págs. 676-682 (vid. pág. 10).
- [28]Lele Zhou, Qiongzhen Hu, Qi Kang y Li Yu. “Construction of liquid crystal droplet-based sensing platform for sensitive detection of organophosphate pesticide”. En: *Talanta* 190 (dic. de 2018), págs. 375-381 (vid. pág. 10).
- [29]Lukas Pschyklenk, Thorsten Wagner, Alexander Lorenz y Peter Kaul. “Optical Gas Sensing with Encapsulated Chiral-Nematic Liquid Crystals”. En: *ACS Applied Polymer Materials* 2.5 (abr. de 2020), págs. 1925-1932 (vid. pág. 10).
- [30]M. Vistak, O. Sushynskyi, Z. Mykytyuk, O. Aksimentyeva e Y. Semenova. “Sensing of carbon monoxide with porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intercalated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-doped liquid crystal”. En: *Sensors and Actuators A: Physical* 235 (nov. de 2015), págs. 165-170 (vid. pág. 10).
- [31]Wei-Long Chen, Tsung Yang Ho, Jih-Wei Huang y Chih-Hsin Chen. “Continuous monitoring of pH level in flow aqueous system by using liquid crystal-based sensor device”. En: *Microchemical Journal* 139 (jun. de 2018), págs. 339-346 (vid. pág. 10).
- [32]Ju-Hyun Jang y Soo-Young Park. “pH-responsive cholesteric liquid crystal double emulsion droplets prepared by microfluidics”. En: *Sensors and Actuators B: Chemical* 241 (mar. de 2017), págs. 636-643 (vid. pág. 10).
- [33]Devesh Mistry, Maryam Nikkhou, Thomas Raistrick et al. “Isotropic Liquid Crystal Elastomers as Exceptional Photoelastic Strain Sensors”. En: *Macromolecules* 53.10 (mayo de 2020), págs. 3709-3718 (vid. pág. 10).
- [34]Ye Ji Heo, Kyo Tae Kim, Sang-Hee Nam et al. “Development of a liquid-crystal-based real-time radiation dosimeter based on electro optical light modulation”. En: *Journal of the Korean Physical Society* 69.5 (sep. de 2016), págs. 858-862 (vid. pág. 10).
- [35]Shuangxiong Dai, Yudai Zhou, Haoli Zhang et al. “Turn-on and color-switchable red luminescent liquid crystals based on pyrrolopyrrole derivatives”. En: *Journal of Materials Chemistry C* 8.32 (2020), págs. 11177-11184 (vid. pág. 10).
- [36]Linda Reichl. *A modern course in statistical physics*. Wiley-VCH, 2016 (vid. pág. 16).
- [37]J. G. Vilhena, Leandro Greff da Silveira, Paolo Roberto Livotto, Ivo Cacelli y Giacomo Prampolini. “Automated Parameterization of Quantum Mechanically Derived Force Fields for Soft Materials and Complex Fluids: Development and Validation”. En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 17.7 (jun. de 2021), págs. 4449-4464 (vid. págs. 18, 19, 27, 61).

- [38] Vincent Zoete, Michel A. Cuendet, Aurélien Grosdidier y Olivier Michielin. “SwissParam: A fast force field generation tool for small organic molecules”. En: *Journal of Computational Chemistry* 32.11 (mayo de 2011), págs. 2359-2368 (vid. pág. 18).
- [39] Pengfei Li, Benjamin P. Roberts, Dhruva K. Chakravorty y Kenneth M. Merz. “Rational Design of Particle Mesh Ewald Compatible Lennard-Jones Parameters for 2 Metal Cations in Explicit Solvent”. En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 9.6 (mayo de 2013), págs. 2733-2748 (vid. pág. 18).
- [40] J. L. F. Abascal y C. Vega. “A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005”. En: *The Journal of Chemical Physics* 123.23 (dic. de 2005), pág. 234505 (vid. pág. 27).
- [41] Giovanni Bussi, Davide Donadio y Michele Parrinello. “Canonical sampling through velocity rescaling”. En: *The Journal of Chemical Physics* 126.1 (ene. de 2007), pág. 014101 (vid. pág. 28).
- [42] M. Parrinello y A. Rahman. “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”. En: *Journal of Applied Physics* 52.12 (dic. de 1981), págs. 7182-7190 (vid. pág. 28).
- [43] Berk Hess, Henk Bekker, Herman J. C. Berendsen y Johannes G. E. M. Fraaije. “LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations”. En: *Journal of Computational Chemistry* 18.12 (sep. de 1997), págs. 1463-1472 (vid. pág. 28).
- [44] Johnny Deschamps, J. P. Martin Trusler y George Jackson. “Vapor Pressure and Density of Thermotropic Liquid Crystals: MBBA, 5CB, and Novel Fluorinated Mesogens”. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 112.13 (mar. de 2008), págs. 3918-3926 (vid. págs. 33, 34).
- [45] Giustiniano Tiberio, Luca Muccioli, Roberto Berardi y Claudio Zannoni. “Towards in Silico Liquid Crystals. Realistic Transition Temperatures and Physical Properties for Cyanobiphenyls via Molecular Dynamics Simulations”. En: *ChemPhysChem* 10.1 (ene. de 2009), págs. 125-136 (vid. pág. 33).
- [46] Mark T. Sims, Laurence C. Abbott, Robert M. Richardson, John W. Goodby y John N. Moore. “Considerations in the determination of orientational order parameters from X-ray scattering experiments”. En: *Liquid Crystals* 46.1 (mar. de 2018), págs. 11-24 (vid. págs. 35, 36).
- [47] S. V. Dvinskikh e I. Furó. “Anisotropic self-diffusion in the nematic phase of a thermotropic liquid crystal by 1H-spin-echo nuclear magnetic resonance”. En: *The Journal of Chemical Physics* 115.4 (jul. de 2001), págs. 1946-1950 (vid. pág. 39).
- [48] Biswaroop Mukherjee, Christine Peter y Kurt Kremer. “Dual translocation pathways in smectic liquid crystals facilitated by molecular flexibility”. En: *Physical Review E* 88.1 (jul. de 2013) (vid. pág. 41).
- [49] Marina Ruths y Bruno Zappone. “Direct Nanomechanical Measurement of an Anchoring Transition in a Nematic Liquid Crystal Subject to Hybrid Anchoring Conditions”. En: *Langmuir* 28.22 (mayo de 2012), págs. 8371-8383 (vid. pág. 41).

- [50]A. J. Leadbetter, R. M. Richardson y C. N. Colling. “The structure of a number of nematogens”. En: *Le Journal de Physique Colloques* 36.C1 (mar. de 1975), págs. C1-37-C1-43 (vid. pág. 41).
- [51]Otello Maria Roscioni, Luca Muccioli, Raffaele Guido Della Valle et al. “Predicting the Anchoring of Liquid Crystals at a Solid Surface: 5-Cyanobiphenyl on Cristobalite and Glassy Silica Surfaces of Increasing Roughness”. En: *Langmuir* 29.28 (mayo de 2013), págs. 8950-8958 (vid. pág. 41).
- [52]A. Šarlah y S. Žumer. “Equilibrium structures and pretransitional fluctuations in a very thin hybrid nematic film”. En: *Physical Review E* 60.2 (ago. de 1999), págs. 1821-1830 (vid. pág. 42).
- [53]O. Madelung, ed. *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer-Verlag, 1991 (vid. pág. 46).
- [54]A. Bogi y S. Faetti. “Elastic, dielectric and optical constants of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl”. En: *Liquid Crystals* 28.5 (mayo de 2001), págs. 729-739 (vid. pág. 46).
- [55]N LOCKWOOD, J GUPTA y N ABBOTT. “Self-assembly of amphiphiles, polymers and proteins at interfaces between thermotropic liquid crystals and aqueous phases”. En: *Surface Science Reports* 63.6 (jun. de 2008), págs. 255-293 (vid. pág. 56).



# Índice de figuras

1.1	Transición de fase de un cristal líquido. . . . .	6
1.2	Clasificación de los cristales líquidos. . . . .	8
1.3	Ejemplo de moléculas calamíticas, discóticas, bowl-shaped y banana-shaped. . . . .	9
2.1	Molécula de 5CB y los tipos de átomos empleados en el campo de fuerza.	18
2.2	Molécula de ZnSO <sub>4</sub> y los tipos de átomos empleados en el campo de fuerza. . . . .	19
3.1	A) Ejemplificación de los materiales utilizados. B) Rejilla de cobre de 3 mm. C) Rejillas utilizadas en el portaobjetos. . . . .	30
3.2	Preparación de la interfase acuosa/LC en una rejilla de cobre. . . . .	31
4.1	Comparación entre la densidad experimental [44] (◆) y la simulada (●) en función de la temperatura. (--) La línea representa la temperatura de transición experimental $T_{NI}$ . . . . .	34
4.2	Promedio de los parámetros de orden simulados $\langle P_2 \rangle$ (▲) y $\langle P_4 \rangle$ (△). Parámetros de orden $\langle P_2 \rangle$ experimentales obtenidos de dispersión de rayos X [46] usando el método Kratky/LM (●) y el método LN (◆), y la temperatura de transición nemática-isotrópica $T_{NI}$ (--) experimental.	35
4.3	Histogramas de los valores instantáneos del parámetro de orden nemático $\langle P_2 \rangle$ para todas las configuraciones obtenidas en cada corrida de producción de temperatura. . . . .	36
4.4	Distribución radial entre los centros de masa de 5CB en función de la temperatura, calculadas a 290, 293, 295, 298, 300, 303, 305, 310, 320, 340, 350, 360 y 380 K. El inserto destaca los cambios en el segundo pico, indicativo de la estructura de largo alcance. . . . .	37
4.5	Coefficientes de difusión $D_{iso}$ (■) $D_{\perp}$ (●) $D_{\parallel}$ (▲) experimentales [47] y $D_{iso}$ (■) $D_{\perp}$ (●) $D_{\parallel}$ (▲) simulados. . . . .	39

4.6	Definición de la orientación de una molécula de 5CB con respecto al eje normal a la superficie. El ángulo de inclinación $\beta$ , se define como el ángulo entre el vector largo de la molécula $\hat{u}$ que pasa por el centro de masas hacia el nitrógeno y la normal a la superficie $\hat{x}$ . . . . .	40
4.7	Perfil orientacional de una película delgada de 5CB nemática entre el vacío y una capa acuosa a 300 K. Perfil del parámetro de orden $\langle P_2 \rangle$ (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar $S$ (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor $Q$ . Componentes del director nemático $n_x$ (●) y $n_{yz}$ (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas. . . . .	42
4.8	Perfil orientacional de una película delgada de 5CB isotrópica entre el vacío y una capa acuosa a 313.15 K. Perfil del parámetro de orden $\langle P_2 \rangle$ (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar $S$ (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor $Q$ . Componentes del director nemático $n_x$ (●) y $n_{yz}$ (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas. . . . .	43
4.9	Mapa de contorno de la función de distribución de probabilidad $P(x, \cos \beta)$ para una capa de 5CB entre agua y el vacío a 300 K (panel izquierdo) y 313.15 K (panel derecho). La película delgada de 5CB se expande ligeramente debido a la menor densidad de la fase isotrópica. . . . .	44
4.10	Perfil de orientación molecular $\langle \overline{\cos \beta} \rangle$ en una película delgada de 5CB entre agua y el vacío, nemático (●) e isotrópico (●). Este gráfico muestra la orientación neta más frecuente a lo largo de la coordenada $\hat{x}$ , así podemos saber por ejemplo, hacia qué dirección apunta el grupo ciano. . . . .	46
4.11	Perfiles de fuerza de anclaje $W_2^A(x)$ de 5CB en interfases de vacío (izquierda) y agua (derecha) en las fases nemática (●) e isotrópica (●). La fuerza de anclaje de vacío LC oscila y decae rápidamente a medida que aumenta la distancia desde la interfaz. . . . .	49
4.12	Perfil orientacional de una película delgada de 5CB entre el vacío y una solución 0.2 M de $ZnSO_4$ a 300 K. Perfil del parámetro de orden $\langle P_2 \rangle$ con iones (●) y sin iones (●), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar $S$ con iones (●) y sin iones (●) obtenido a partir de la diagonalización del tensor $Q$ . Componentes del director nemático con iones $n_x$ (●), $n_{yz}$ (●) y sin iones $n_x$ (●), $n_{yz}$ (●) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas. . . . .	50



4.13	Perfil orientacional de una película delgada de 5CB entre el vacío y una solución 2.0 M de ZnSO <sub>4</sub> a 300 K. Perfil del parámetro de orden $\langle P_2 \rangle$ con iones (●) y sin iones (○), al cual le corresponde un color del gradiente a la izquierda de la caja de simulación. Perfil del parámetro de orden escalar $S$ con iones (●) y sin iones (○) obtenido a partir de la diagonalización del tensor $Q$ . Componentes del director nemático con iones $n_x$ (●), $n_{yz}$ (●) y sin iones $n_x$ (○), $n_{yz}$ (○) en función de la distancia desde el vacío y las interfaces acuosas. . . . .	51
4.14	Mapa de contorno de la función de distribución de probabilidad $P(x, \cos \beta)$ para una capa de 5CB entre agua y el vacío a 300 K (panel superior), con 0.2 M de ZnSO <sub>4</sub> a 300 K (inferior izquierda) y con una solución 2.0 M de ZnSO <sub>4</sub> a 300 K (inferior derecha). . . . .	53
4.15	Perfiles de fuerza de anclaje $W_2^A(x)$ de 5CB en interfaces con el vacío (izquierda) y agua (derecha) a 300 K (●), en una solución 0.2 M de ZnSO <sub>4</sub> (●), y en una solución 2.0 M de ZnSO <sub>4</sub> (●). . . . .	54
4.16	Tipos de anclaje del LC con la interfase. . . . .	55
4.17	Apariencia y orientación de cristales líquidos con diferentes condiciones de anclaje superficial. Imágenes ópticas [55] (polares cruzadas, A, C, E) e ilustraciones esquemáticas de los perfiles directores (B, D, F) del cristal líquido 5CB alojado en una rejilla de oro y en condiciones que conducen a plano (A-B), homeotrópico (C-D) y anclaje inclinado (E-F) en la interfaz de cristal líquido-acuoso. . . . .	56
4.18	Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 25 ppm, B) 50 ppm y C) 75 ppm de cromo. . . . .	57
4.19	Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 0 ppm, B) 100 ppm y C) 250 ppm de cromo. . . . .	58
4.20	Imágenes ópticas (polares cruzadas), para celas de 5CB interactuando con una fase acuosa con A) 75 ppm, B) 100 ppm y C) 200 ppm de Zinc. . . . .	58



# Índice de Tablas

2.1	Parámetros intermoleculares de 5CB, $\sigma$ (Å), $\varepsilon$ (kJ/mol) y $q$ ( $e^-$ ). . . . .	20
2.2	Parámetros intermoleculares de ZnSO <sub>4</sub> , $\sigma$ (Å), $\varepsilon$ (kJ/mol) y $q$ ( $e^-$ ). . . . .	20
2.3	Parámetros de estiramiento intramolecular de 5CB: las distancias de equilibrio $r_0$ están en Å y las constantes de fuerzas $k_r$ en kJ/(mol Å <sup>2</sup> ). Las etiquetas de los átomos se refieren a la Figura 2.1. . . . .	23
2.4	Parámetros de estiramiento intramolecular de ZnSO <sub>4</sub> : las distancias de equilibrio $r_0$ están en Å y las constantes de fuerzas $k_r$ en kJ/(mol Å <sup>2</sup> ). Las etiquetas de los átomos se refieren a la Figura 2.2. . . . .	23
2.5	Parámetros de flexión intramolecular de 5CB: los ángulos de equilibrio $\theta_0$ están en grados y la constante de fuerza $k_\theta$ en kJ/(mol rad <sup>2</sup> ). . . . .	23
2.6	Parámetros de flexión intramolecular de ZnSO <sub>4</sub> : los ángulos de equilibrio $\theta_0$ están en grados y la constante de fuerza $k_\theta$ en kJ/(mol rad <sup>2</sup> ). . . . .	24
2.7	Parámetros intramoleculares 5CB para torsiones rígidas: los ángulos diedros de equilibrio $\phi_0$ están en grados y las constantes de fuerza $k_\phi$ en kJ/(mol rad <sup>2</sup> ). . . . .	24
2.8	Parámetros intramoleculares 5CB para torsiones flexibles: número de cosenos $n$ , $\psi_0$ (grados) y constantes de fuerza $k_\psi$ en kJ/mol. . . . .	24
2.9	Parámetros de 5CB para interacciones intramoleculares no enlazadas: $\sigma_{ij}^{intra}$ (Å), $\varepsilon_{ij}^{intra}$ (kJ/mol). . . . .	25
4.1	Comparación de coeficientes de difusión entre simulaciones atómicas y valores experimentales para el sistema 5CB. . . . .	39
4.2	Constante dieléctrica de diferentes materiales, y temperatura a la cual fue medida. Para el caso específico del vacío, su constante dieléctrica es definida como 1 por convención [53, 54]. . . . .	46





**Asunto:** Carta conformidad  
Tesis Licenciatura

León, Gto., 30 de enero de 2022.

Dr. David Yves Ghislain Delepine  
Director de la División de Ciencias e Ingenierías  
Universidad de Guanajuato, Campus León  
P R E S E N T E

Estimado Dr. Delepine,

Por este conducto me permito comunicarle que, en relación con la tesis: **“EXPERIMENTACIÓN y DINÁMICA MOLECULAR: Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB”**, que presenta el estudiante Emilio Alvizo Velázquez, para obtener el grado Licenciado en Ingeniería Química Sustentable, he leído detenidamente el documento, retroalimentándolo con sugerencias, correcciones, y discutido su contenido con el estudiante.

Después de lo anterior expreso mi conformidad con su contenido considerando el documento del nivel requerido para un trabajo de licenciatura, no teniendo inconveniente en que el mencionado trabajo sea defendido por el interesada cuando a él le convenga.

Sin otro particular, aprovecho la presente para enviarle cordiales saludos.

---

Dra. Susana Figueroa Gerstenmaier  
Profesora Titular

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS QUÍMICA, ELECTRONICA Y BIOMEDICA,  
DIVISION DE CIENCIAS E INGENIERÍAS, CAMPUS LEÓN

Loma del Bosque 103, Fracc. Lomas del Campestre C.P. 37150 León, Gto., C.P. 37000 Tel. (477) 788-5100 ext 8416  
e-mail: sfigueroa@ugto.mx, <http://www.dci.ugto.mx>

UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO



León Guanajuato a 12 de diciembre del 2022.

Dr. David Yves Ghislain Delepine  
Director  
División de Ciencias e Ingenierías  
Campus León  
Universidad de Guanajuato

Estimado Dr. Delepine:

Por medio de la presente me permito informarle que he leído la tesis EXPERIMENTACIÓN y DINÁMICA MOLECULAR. Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB, escrita por el alumno Emilio Alvizo Velázquez inscrito a la licenciatura en Ingeniería Química Sustentable en la Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica.

Después de haber revisado la tesis y dado al alumno algunas sugerencias para mejorarla, considero que la tesis está lista para ser defendida oralmente por el alumno.

Sin más por el momento,

ATENTAMENTE

Una firma manuscrita en azul que parece decir "ALB".

---

Dra. Ana Laura Benavides Obregón



León, Guanajuato, 17 de mayo de 2023

Dr. David Yves Ghislain Delepine  
Director División de Ciencias e Ingenierías  
Campus León

PRESENTE:

Por medio de este documento hago constar que una vez revisado el trabajo de Tesis titulado: **“Estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5CB: Experimentación y Dinámica Molecular”**, que presenta el C. Emilio Alvizo Velázquez para obtener el título de Ingeniero Químico, lo encuentro satisfactorio y considero que cumple con los criterios de originalidad y calidad que exige nuestra institución, por lo que avalo se realice la defensa pública de esta tesis, para obtener el grado mencionado.

Atentamente  
“La verdad os hará libres”

Una firma manuscrita en tinta azul que parece ser la del Dr. Carlos Villaseñor Mora.

Dr. Carlos Villaseñor Mora  
Profesor – Investigador Titular A



Asunto: Revisión de Tesis de Licenciatura  
León, Gto., 30 de Marzo de 2023

DR. DAVID YVES GHISLAIN DELEPINE  
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍAS  
CAMPUS LEÓN  
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

### PRESENTE

Por este medio de la presente, hago constar que he revisado la tesis de Licenciatura del estudiante Emilio Alvizo Velázquez titulada **“Experimentación y dinámica molecular estudio de la interacción molecular de iones con cristal líquido 5cb”**, dando mi aprobación a la misma. Este trabajo se sustentará para obtener el grado de Ingeniero Químico Sustentable. Por tal motivo, sugiero que le permita realizar la defensa de su trabajo de investigación.

Sin más por el momento, agradezco de antemano su amable atención.

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "Mendoza" con un símbolo de verificación.

---

Dra. María de los Ángeles Mendoza  
Profesor- Investigador Asociado C  
Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica  
División de Ciencias e Ingenierías, Campus León  
Universidad de Guanajuato