

DE ORDENADOS Y DE DESORDENADOS

María Eugenia Costas Basín*

A la memoria de
Fernando Estrada González.

Durante la infancia, uno distingue intuitivamente los distintos estados de agregación: el humo que desprende un camión de carga es muy distinto del agua con la que nos bañamos, y nada tiene que ver con una buena barra de chocolate. En algún punto, nos enseñan que un gas adquiere el volumen del recipiente que lo contiene, que un líquido se queda en el fondo de un frasco, y que un sólido conserva su forma y tamaño independientemente de donde se coloca. Esto significa que existen diferencias en las propiedades físicas de estas fases, como por ejemplo la densidad y la viscosidad. Sin embargo, existe otra manera de distinguirlos, y ello requiere de un análisis a nivel microscópico de la materia. Esta forma de ver a la naturaleza nos lleva a una clasificación distinta de las fases, que se basa en el grado de orden molecular que presenta el estado de equilibrio estable. El orden en una fase depende de la correlación entre las partículas que la componen; es decir, de la influencia que cada una de ellas ejerce sobre las demás. Aquí mostraremos cómo esta nueva clasificación está relacionada con los tres estados que nos son más familiares (el gas, el líquido y el sólido), y con algunas otras fases estables que se encuentran en la naturaleza.

En un gas, las partículas se encuentran muy separadas entre sí, como se muestra esquemáticamente en la figura 1(a). Las partículas se mueven con una velocidad cuya magnitud y dirección está descrita por el vector que se ejemplifica en cada una de ellas. Existen dos distancias características en el sistema: σ , el diámetro de las partículas y r , la distancia típica entre las partículas, que depende de la temperatura y de la presión del gas. La relación entre estas dos magnitudes define al estado de agregación gaseoso: $r \gg \sigma$. Generalmente, σ es del orden de 1 Å y r del orden de 40 Å. Esta condición produce que las partículas no se "sientan" unas a otras, es decir, las fuerzas de repulsión o atracción que ejercen entre sí son prácticamente despreciables (no son nulas, pero sí muy pequeñas). Esto explica el hecho de que un gas sea altamente compresible: se requiere de una presión muy pequeña para producir un cambio apreciable en el volumen. Dadas

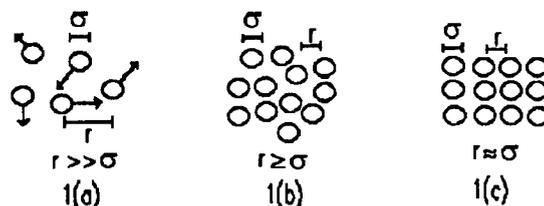


Figura 1.

estas condiciones, no esperamos que exista influencia alguna de cada partícula sobre las demás, es decir, no están correlacionadas entre sí. Por lo tanto, no podemos esperar orden alguno en las posiciones de las partículas, y el gas es una fase *completamente desordenada*.

La fase líquida presenta características distintas del gas; como se observa en la figura 1(b), la distancia interpartícula es comparable con el tamaño de las mismas, es decir, $r \geq \sigma$. Esto implica que cada molécula ejercerá fuerzas de interacción significativas sobre sus vecinas. Un líquido es poco compresible, ya que se requiere una presión muy alta para sobrepasar las fuerzas de repulsión, que toma su forma más sencilla como un volumen de exclusión: una partícula no puede encontrarse en el volumen de otra de ellas. Por otro lado, las fuerzas de atracción entre las partículas son responsables de que el líquido exista como una fase estable. Ahora analicemos si existe una relación entre las posiciones de las partículas, es decir, una correlación entre ellas. Supongamos que podemos observar a las partículas en un líquido desde su interior (Kivelson, 1991). Escogemos una partícula al azar, y la denominamos la partícula de prueba. Detectamos después la separación entre ésta y todas las demás: para la primera anotamos un valor de r' , para la segunda r'' y así sucesivamente. Después escogemos otra partícula de prueba y realizamos el mismo procedimiento, hasta detectar la separación de cada una de ellas con las demás. Para analizar todos estos datos, dividimos al eje de distancias en intervalos de tamaño Δr y registramos en cada intervalo el número de veces (frecuencia) que encontramos una distancia que corresponda a tal intervalo. El histograma que obtenemos es como el de la figura 2, en donde se muestran los valores de r que corresponden a $n\sigma$, con n entero.

*Depto. de Física y
Química Teórica,
Facultad de Química,
UNAM

Recibido:
30 de junio de 1992

Aceptado:
11 de septiembre
de 1992

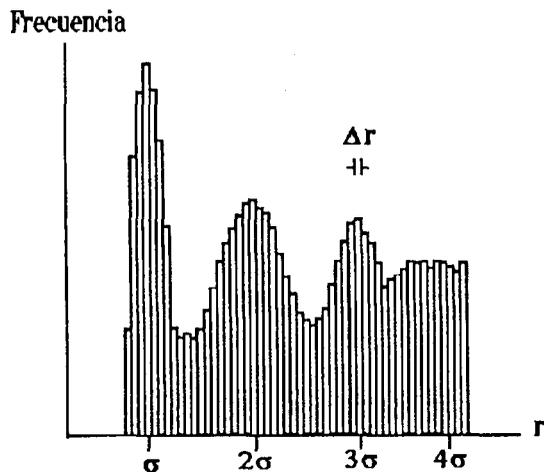


Figura 2.

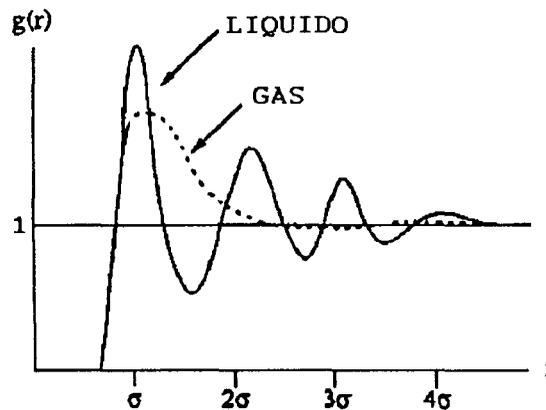


Figura 3.

Cuando se efectúa el mismo procedimiento con Δr muy pequeño, el histograma puede aproximarse por una curva continua, como se muestra en la figura 3. A esta función se le conoce como función de distribución radial $g(r)$ (Hill, 1986), y se ajusta multiplicando la frecuencia por una constante tal que cuando r es grande el valor de $g(r)$ es la unidad; la función de distribución radial está relacionada con la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de la partícula de prueba. Esta función es muy importante en la teoría de líquidos, ya que las propiedades macroscópicas de los fluidos pueden expresarse en términos de ella, y es posible obtenerla experimentalmente a partir de estudios de difracción de rayos X (McQuarrie, 1976). Cuando $r \ll \sigma$, la probabilidad es cero, ya que las partículas no pueden traslaparse; a distancias $r \gg \sigma$, la probabilidad es cercana a 1 ya que la forma y el tamaño de la partícula tienen muy poco efecto sobre la posición de vecinos tan distantes. El primer, segundo y tercer pico corresponden a la primera, segunda y tercera capa de coordinación, es decir al ordenamiento de las partículas vecinas alrededor de la partícula de prueba; los picos disminuyen de tamaño con la distancia, lo que significa que la correlación entre las partículas decae a medida que la distancia entre ellas aumenta. Esto implica que la función de distribución muestra estructura a corto alcance, es decir a distancias cercanas de cada partícula y por tanto, la fase líquida es más ordenada que la fase gaseosa; a este tipo de ordenamiento se le conoce como *orden a corto alcance* (que se escribe SRO por sus siglas en inglés). Si calculamos la función de distribución para un gas (curva discontinua de la figura 3), observamos que no presenta una estructura de este tipo: la función simplemente muestra un "agujero" para $r < \sigma$ y un "pico" en $r \geq \sigma$ (debido a las fuerzas atractivas muy débiles), y decrece rápidamente a la unidad para distancias mayores.

Si unimos con una curva los máximos en la función de distribución para un líquido (como se muestra en la figura 4a), encontramos que ésta decae exponencial-

mente como $\exp(-r/\xi_p)$, donde ξ_p es la longitud de correlación posicional. Esta distancia característica indica el alcance de las interacciones con respecto a cada partícula, es decir, cuál es la distancia donde ya no se "sienten". La importancia de las interacciones repulsivas en esta fase se refleja en el hecho de que un líquido es poco compresible: se requiere de una presión muy grande para producir un cambio significativo en su volumen.

El comportamiento de una fase sólida cristalina debe ser mucho más parecido al de la fase líquida que al de la fase gaseosa. La densidad del sólido es generalmente mayor que la densidad del líquido, y la distancia interpartícula es similar a la que se encuentra en un líquido. En un sólido cristalino, las partículas se encuentran colocadas en una malla regular, lo que de principio le confiere orden en la posición de las partículas (figura 1c). La relación entre las distancias características es en este caso $r \approx \sigma$; un sólido es muy poco compresible, ya que se requiere de una fuerza grande para sobrepasar las fuerzas de repulsión que se detectan a las distancias a las que se encuentran las partículas. Las correlaciones son aún más fuertes que en un líquido, y por tanto la función de distribución radial (figura 4b) presenta mayor estructura que en el caso de un líquido (figura 4a). Los picos que se observan en $g(r)$ son significativamente más altos y estrechos; para un cristal, el máximo a $r = \sigma$ corresponde a un grado de orden posicional mayor en la primera capa de vecinos que en el caso de un líquido. Este ordenamiento es el que produce un segundo pico estrecho, y que excluye a las partículas en la región entre las dos capas; el mismo comportamiento se repite en el sólido de capa a capa. Como una consecuencia, las correlaciones persisten a distancias grandes (macroscópicas) en un sólido cristalino. El orden que presenta un sólido cristalino se conoce como *orden a largo alcance* (LRO), y ello le confiere el mayor grado de orden entre las tres fases descritas. Si conectamos de nuevo los máximos de la función de distribución para un sólido, observamos que su valor se conser-

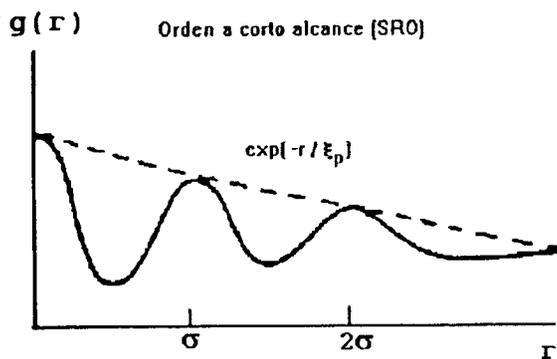


Figura 4a.

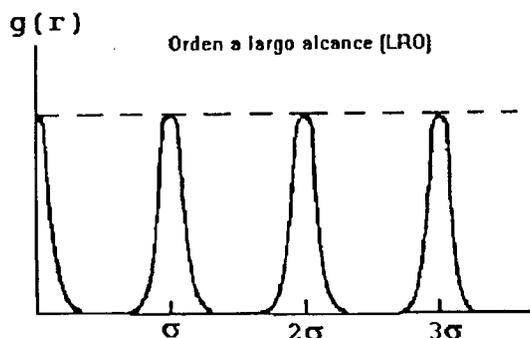


Figura 4b.

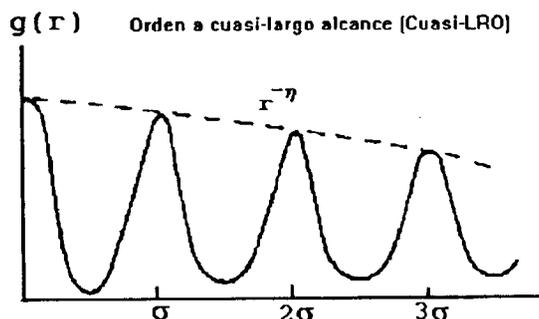


Figura 4c.

va constante en función de la distancia (figura 4b).

Quizás ahora, después de analizar la estructura microscópica de estas tres distintas fases, y de clasificarlas según el orden posicional que presentan las partículas que los componen, no nos extrañaría encontrar una plétora de fases con orden intermedio entre el gas y el sólido cristalino. Existen muchas que han sido completamente caracterizadas; entre ellas quizá las más famosas son los cristales líquidos termotrópicos, fases intermedias entre el líquido y el sólido (y por ello también llamadas mesofases) que aparecen ante una variación de la temperatura y cuyas propiedades han sido aprovechadas con frecuencia a nivel tecnológico (Chandrasekhar, 1977).

Las mesofases de cristal líquido fueron descubiertas hace poco más de un siglo por el botánico austriaco Reinitzer cuando estudiaba las propiedades del benzoato de colesterilo: esta sustancia presentaba dos puntos de fusión bien definidos, y entre ellos encontró un fluido birrefringente que ahora se conoce como cristal líquido colestérico. Hoy en día es común encontrar compuestos que muestran una cascada de mesofases de cristal líquido en función de la temperatura; sin embargo, no es costumbre referirse a estos cambios como "puntos de fusión", excepto por la transición a más baja temperatura, a la que la malla del sólido cristalino desaparece. Todas las sustancias que presentan mesofases tienen una característica común: sus moléculas son altamente anisótropas, es decir, tienen forma de barras elongadas y son rígidas al menos en su cuerpo central (Special Issue, 1982).

El estudio de las mesofases de cristal líquido bajo la clasificación propuesta anteriormente, implica que la definición de orden debe ser más flexible. Las características esenciales de la estructura de una fase están descritas en términos de unos pocos parámetros simples, que están relacionados con el orden posicional, el orden orientacional de enlace, y la orientación molecular. En la descripción anterior, definimos el orden posicional, es decir, aquella correlación que guardan las partículas en la fase con la distancia; hablamos de orden posicional a corto alcance (cuando la función de distribución radial decae exponencialmente con la distancia) y orden a largo alcance como en el caso de un cristal. El análisis de la estructura de los cristales líquidos requiere de la definición de otro tipo de orden posicional: el orden a cuasi-largo alcance. La figura 4c muestra la función de distribución radial característica de un sistema que presenta este tipo de orden: el decaimiento es algebraico, $r^{-\eta}$ (de Gennes, 1974), donde el valor del exponente depende de la temperatura y está relacionado con las propiedades elásticas del medio.

Sin embargo, el orden posicional no es suficiente para describir a la mayoría de las mesofases: el concepto de orden orientacional de enlace (el término enlace no se refiere aquí a un enlace químico, sino a la asignación de primeros vecinos de acuerdo a alguna construcción geométrica en particular) ha cobrado importancia en años recientes a partir del estudio teórico y experimental de películas delgadas de cristal líquido en dos dimensiones. El orden orientacional de los enlaces puede presentarse a corto, cuasi-largo y largo alcance, al igual que el orden posicional.

El orden orientacional a largo alcance puede existir sin que se presente orden posicional a largo alcance, esto es, que la dirección de los ejes de la malla se conserve mientras que la periodicidad a largo alcance se pierde. La figura 5 muestra cualitativamente los conceptos de orden posicional y orientacional; pensemos que las moléculas se encuentran colocadas en los puntos de la malla, y que las líneas representan a los

“enlaces” de cada una con sus primeros vecinos. En la figura 5a (Brock, 1989), se muestra un sistema con orden posicional y orientacional ambos a largo alcance; las moléculas se encuentran en una malla regular y las orientaciones de los enlaces con sus primeras vecinas están representadas por un ángulo constante θ . En la figura 5b el sistema muestra orden posicional a corto alcance y orden orientacional a largo alcance; las posiciones de las moléculas en una distancia ξ_p se encuentran ordenadas, pero desordenadas más allá de ella. Finalmente, la figura 5c muestra el caso de orden posicional y orientacional a corto alcance; las orientaciones de los enlaces se encuentran desordenadas después de una distancia característica ξ_p . También se puede definir una longitud de correlación orientacional que es similar a la correspondiente al orden posicional: es la distancia a la que desaparecen las correlaciones orientacionales entre las moléculas.

Finalmente, algunas de las fases de cristal líquido están caracterizadas por la tendencia de las moléculas a alinearse en la dirección paralela a lo largo de sus ejes de simetría. Aún cuando el efecto de esta orientación molecular resulta ser muy pequeño para la mayoría de los compuestos, se ha observado que puede aparecer un ordenamiento adicional asociado con las correlaciones en la polaridad de las orientaciones de las moléculas a lo largo de sus ejes de simetría.

La transformación de un sólido cristalino en un líquido isótropo, visitando los estados de cristal líquido, implica la pérdida gradual del orden posicional y orientacional que caracteriza al cristal. Cuando se calienta un sólido cristalino, en algunos casos se obtiene una mesofase que conserva muchas características del orden cristalino; las lamelas (o capas) de moléculas persisten, pero ahora pueden deslizarse una sobre otra, de forma que no existe orden entre cualesquiera dos capas sucesivas de moléculas. Las moléculas en cada lamela no conservan orden posicional a largo alcance, pero sí cierto grado de orden a corto alcance, equivalente al que se observa en un líquido. Cada capa puede considerarse como un líquido bidimensional, y la fase resultante tiene una viscosidad muy alta. A esta mesofase se le conoce como *cristal líquido esméctico*. Se han caracterizado doce distintos tipos de esmécticos; la figura 6 muestra dos de ellos, el esméctico A y el esméctico C. En cada capa, las moléculas se encuentran alineadas preferentemente en una dirección dada por el director n , y sus centros de masa se encuentran desordenados posicionalmente a la manera de un líquido. En el esméctico A las moléculas se encuentran normales al plano (en promedio) y el tamaño de cada capa es del orden de la longitud de la molécula; en el esméctico C, las moléculas se encuentran inclinadas con respecto al plano (a veces el ángulo es hasta de $\pi/4$), así que el tamaño promedio de cada capa es menor que el tamaño molecular. Los demás tipos de esmécticos son variaciones de la estructura de estas dos fases.

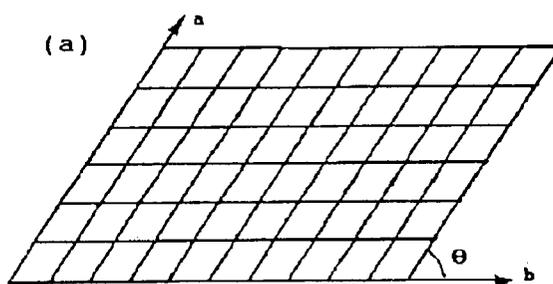


Figura 5a.

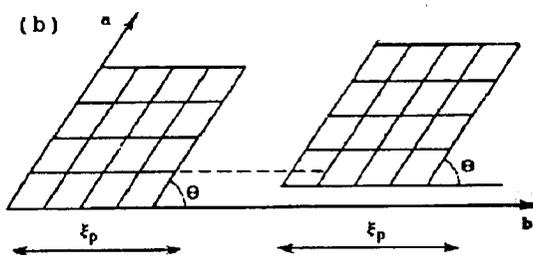


Figura 5b.

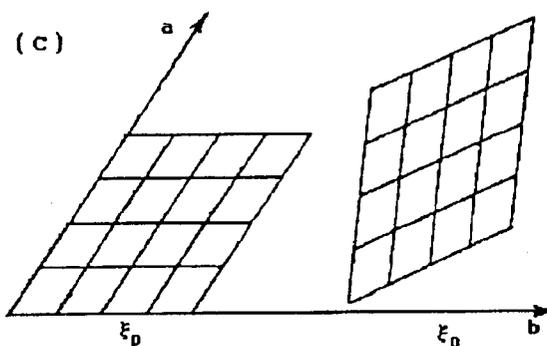
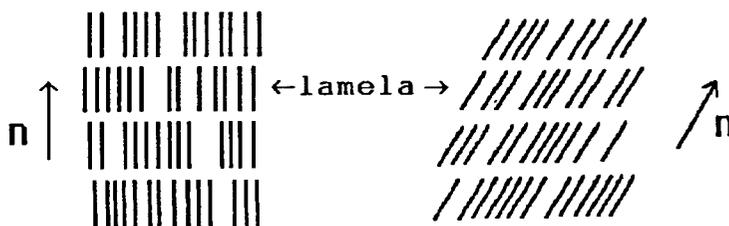


Figura 5c.

A temperaturas mayores, el orden de las lamelas se destruye y se obtiene una fase de cristal líquido que presenta un alto grado de orden orientacional, pero completamente desordenada posicionalmente. Esta mesofase se conoce como *cristal líquido nemático*

Figura 6.



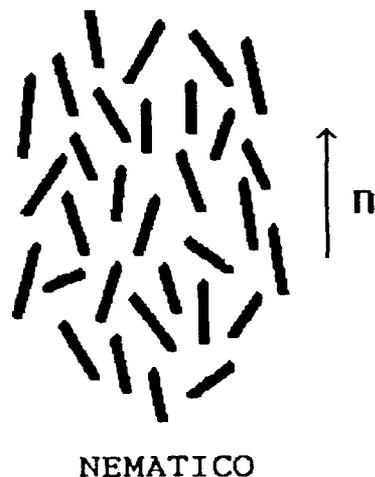


Figura 7.

(figura 7). Las moléculas se orientan en promedio a lo largo de una dirección preferencial dada por el director n ; esta fase presenta un alto grado de fluidez, muchas veces comparable con la de un líquido isotrópico, básicamente debido al desorden molecular posicional que muestran. La orientación de las moléculas en un nemático puede controlarse por medios muy sutiles, característica que se ha aprovechado en aplicaciones tecnológicas de este tipo de cristal líquido: la existencia de un campo eléctrico o magnético débil produce un cambio en la orientación hacia la dirección del campo aplicado. Cuando se somete simultáneamente al nemático a dos influencias directivas contradictorias, las moléculas escogen un arreglo más ventajoso desde el punto de vista energético, es decir, el arreglo que minimiza los esfuerzos y las tensiones internas del sistema. Los despliegues ópticos utilizados hoy en día en infinidad de aparatos electrónicos (como relojes y calculadoras) funcionan gracias a estas propiedades de los nemáticos. Los despliegues consisten esencialmente de una capa delgada de nemático colocada entre dos sustratos conectados a electrodos conductores; uno de los electrodos es transparente y en general se rayan para alinear las moléculas sobre la superficie. En ausencia de campo eléctrico, las moléculas se alinean a lo largo del rayado del sustrato; una vez que se aplica un campo eléctrico en la dirección

normal al sustrato, las moléculas cambian de dirección para alinearse al campo, aunque las que se encuentran cercanas al sustrato conservan su dirección original (figura 8); las propiedades ópticas de los dos arreglos son distintas, y es por ello que se observan de distinto "color" o "contraste" en las pantallas.

Existe una variedad de la fase nemática conocida como *cristal líquido colestérico*, que presentan sistemas en los que las moléculas son en general altamente asimétricas. Esta característica produce que las moléculas que se encuentran en un mismo plano formen un ángulo pequeño con las del plano adyacente; esto se repite de una capa a la otra, lo que en el límite de un ángulo infinitesimalmente pequeño produce una estructura helicoidal caracterizada por la distancia entre dos capas que presentan una misma dirección. En la figura 9 se muestra un esquema de esta fase, donde mostramos sólo algunas de las direcciones de las moléculas indicadas por el vector director n . Así, estas fases presentan un grado de orden posicional, y un alto grado de orden orientacional. La estructura periódica de la fase colestérica le confiere propiedades ópticas muy especiales; la fuerte modulación del índice de refracción debido a la estructura helicoidal causa una dispersión de varios colores de la luz. Esta dispersión depende de la temperatura, y por tanto, los colestéricos pueden cambiar de color en un intervalo de unos pocos grados. Esta propiedad ha sido utilizada en la detección de puntos calientes en microcircuitos, localización de tumores y fracturas en seres humanos, termómetros, etcétera.

El número de compuestos que presentan mesofases de cristal líquido es sorprendente. Algunos de ellos sólo muestran una o dos fases intermedias entre el sólido y el líquido; otras, una cascada de transiciones. En la figura 10 presentamos cuatro ejemplos de estos compuestos y sus respectivas fases estables, así como las temperaturas a las que se observan los cambios de fase. Hay que notar que en muchos casos las mesofases son estables en intervalos grandes de temperatura.

La clasificación de los estados de agregación que presentamos en este trabajo por medio del concepto de orden molecular es muy útil, en especial cuando las propiedades de las fases que se describen son tan parecidas. El grado de orden molecular, definido primordialmente a través del orden a nivel posicional y orien-

Figura 8.

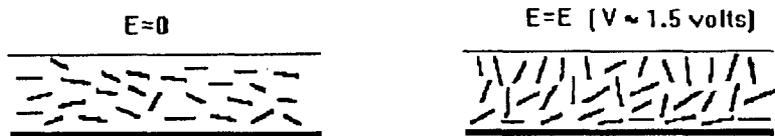


Figura 9.



Figura 10a.

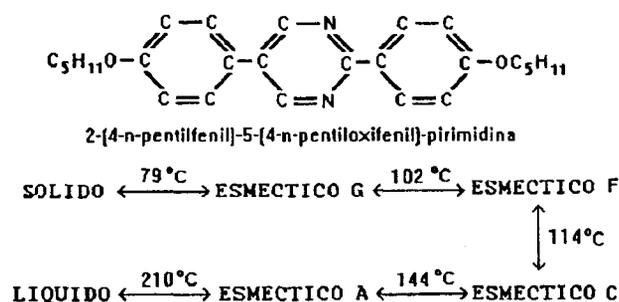


Figura 10b.

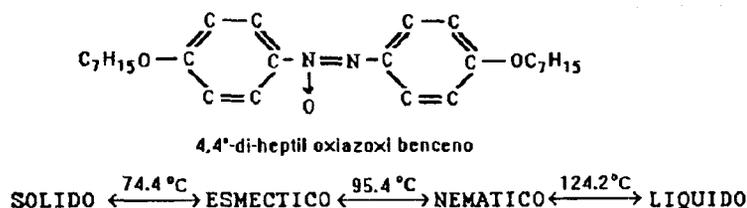


Figura 10c.

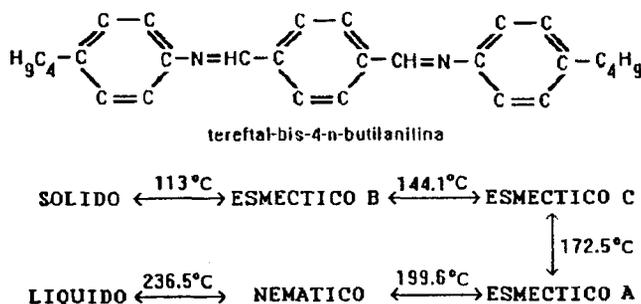
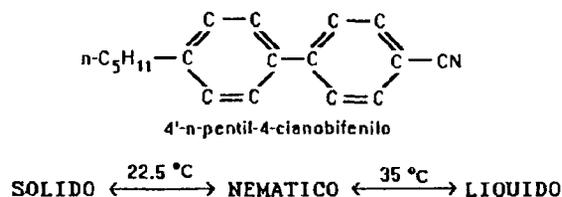


Figura 10d.



tacional, es una de las maneras más precisa y correcta de definir a la multitud de fases que nos otorga la naturaleza.

EXTRAS

Agradezco la lectura interesada, las sugerencias y los valiosos comentarios de Rodolfo Acevedo Chávez y Vicente Talanquer Artigas.

BIBLIOGRAFÍA

Brock J.D., Birgeneau R.J., Litster J.D., Aharony A., *Contemporary Physics*, 30, 321 (1989).
 Chandrasekhar S., *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, (1977).

de Gennes P.G., *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1974).

Hill T., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover (1986).

Kivelson D., Knobler C.M., Gelbart W.M., *Notas del curso de Química General*, Universidad de California, Los Angeles, (1991).

Leadbetter A.J. en *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, editado por G.R. Luckhurst y G.W. Gray, Academic Press, Cap. 8 (1979).

McQuarrie D.A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row Pub., (1976).

Special Issue: Liquid Crystals, *Physics Today*, Mayo de 1992.