# Caracterización de las propiedades termodinámicas y estructurales de fases de cristales líquidos mediante modelos moleculares rígidos

Alejandro Cuetos Menéndez

Área de Química-Física, Departamento de Ciencias Ambientales Universidad Pablo Olavide

14 de junio de 2004

# Índice general

# 1. Introducción

2.	Bases Termodinámicas y Mecánico-Estadísticas del Estudio de los Cristal Líquidos			$ m les \ 15$
	2.1.	Herrar	nientas Termodinámicas y Estadísticas	16
		2.1.1.	Relaciones termodinámicas básicas	16
		2.1.2.	Estabilidad termodinámica y transiciones de fase	18
		2.1.3.	Herramientas mecánico-estadísticas	21
	2.2.	Model	os Moleculares	29
		2.2.1.	Estrategias en el modelado de cristales líquidos	29
		2.2.2.	Potenciales rígidos de simetría elipsoidal	32
		2.2.3.	Modelos de Kihara	34
		2.2.4.	Una nueva propuesta de potencial rígido: el potencial de Gay-Berne- Kihara	39
	2.3.	Métod	os de Simulación	42
		2.3.1.	Método de Monte Carlo	44
		2.3.2.	Parámetros de orden y funciones de distribución	49

 $\mathbf{7}$ 

3.	Estudio de la Estabilidad de Mesofases en Modelos de Kihara					
	3.1.	Introducción				
	3.2.	Esferocilindro Blando Repulsivo (SRS)				
		3.2.1. Aproximación de Parsons para el modelo SRS utilizando un poten- cial HSC efectivo				
		3.2.2. Detalles de la simulación				
		3.2.3. Resultados y discusión				
	3.3.	Esferocilindro Duro con Pozo Cuadrado				
	3.4.	Comportamiento de Cristal Líquido del Potencial 12-6 de Kihara 8				
	3.5.	Potencial Gay-Berne-Kihara				
	3.6.	Conclusiones y Comentarios Finales				
4.	Diagrama de Fase de Mezclas Binarias de Esferocilindros y Esferas 117					
	4.1.	Introducción				
	4.2.	Teoría de Onsager para la Mezcla de Esferocilindros y Esferas 12				
	4.3.	Mezcla de Esferocilindros de Longitud Finita y Esferas				
		4.3.1. Teoría de Parsons para mezclas binarias esferocilindro/esferas $\ .\ .\ .\ 13$				
		4.3.2. Teoría de Vega-Lago y ecuaciones de estado para mezclas binarias esferocilindro/esferas				
		4.3.3. Métodos de simulación				
		4.3.4. Resultados y discusión				
	4.4.	Conclusiones				

## 5. Conclusiones

- A. Entropía Residual en las Transiciones de Fase de Cristal Líquido 195
- B. Algoritmo Genético para la Resolución de Sistemas de Ecuaciones No Lineales 201

# Capítulo 1

# Introducción

El esquema clásico de clasificación de los sistemas físicos en función de su estado de agregación ha sufrido una serie de revisiones a lo largo del siglo XX debido a la aparición de una fenomenología rica y variada, en materiales y sistemas con formas de organización estructural que no casan exactamente con las tradicionales fases sólidas, líquidas o gaseosas. Ejemplos de estas nuevas fenomenologías se pueden encontrar en sistemas como disoluciones coloidales, sistemas poliméricos, sistemas anfifílicos o cristales líquidos. Este conjunto de sistemas están siendo últimamente estudiados de una forma unificada, bajo el calificativo común de *Materia Blanda* [1, 2] y ha atraído mucha atención por parte de distintas ramas fundamentales de la ciencia, como son la física, la química o la biología. Sus aplicaciones tecnológicas nos rodean en la vida cotidiana en aspectos tan dispares como los tejidos, los alimentos elaborados o dispositivos electrónicos y ópticos. Por otra parte, en la comprensión de las propiedades de la materia viva cada vez son más necesarios los conceptos y técnicas desarrolladas para el estudio de la materia blanda.

Se denomina *Cristales Líquidos* a diversos estados de agregación de la materia que presentan propiedades híbridas entre los sólidos cristalinos y los líquidos. Los cristales líquidos se caracterizan por la presencia de algún nivel de orden parcial. Este orden será inferior al de los sólidos cristalinos, en los que las posiciones de las moléculas y sus orientaciones se repiten periódicamente en todas las direcciones del espacio. Por contra, los cristales líquidos tendrán niveles de orden mayor que los líquidos, en los cuales la correlación entre las posiciones y/o orientaciones de las partículas decae rápidamente con la distancia intermolecular. Esta situación intermedia, entre las propiedades de los líquidos y de los sólidos cristalinos, ha llevado a que a las fases de cristal líquido se les llame también *Mesofases* y a las moléculas capaces de formarlas, *Mesógenos* [3]. El botánico Fiedrich Reinitzer en 1888 fue el primero que avanzó la idea de la existencia de estados de agregación intermedios entre las fases líquida y sólida en el colesterol [1]<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>En realidad el primero que describe (o, más correctamente, imagina) un fenómeno natural que podría catalogarse como una fase de cristal líquido fue Edgar Allan Poe en "Narración de Arthur Gordon Pym"[4].

Los cristales líquidos se pueden clasificar en dos tipos: termotrópicos y liotrópicos. Los *Cristales Líquidos Termotrópicos* corresponden a mesógenos que forman fases de cristal líquido en un intervalo de temperatura determinado. Los cristales líquidos termotrópicos pueden ser sistemas tanto monocomponentes como polidispersos. Por otra parte, existe otra familia mesógenos cuyas fases de cristal líquido se forman en disolución. En esta familia se enmarcan tanto disoluciones coloidales de partículas con algún tipo de anisotropía en su forma, como moléculas con un acusado carácter anfifílico. Ejemplo de las primeras sería el Virus del Mosaico del Tabaco [5], mientras que en el segundo tipo incluiríamos a los lípidos de membrana [2, 6]. En este tipo de cristales líquidos el parámetro que se utiliza para controlar la transición de fase suele ser la concentración de los mesógenos que forman la disolución, por ello se les denomina *Cristales Líquidos liotrópicos*.

Como hemos mencionado anteriormente, las fases de cristal líquido o mesofases se caracterizan por la presencia de algún tipo de orden parcial, siendo el nivel de orden orientacional y/o posicional lo que define cada fase. Las monografías [3, 7] sobre la materia suelen clasificar las mesofases en tres grandes familias: fases Nemáticas (N), Esmécticas (Sm) y Columnares.

La fase nemática puede estar formada por moléculas prolatas (alargadas) u oblatas (planas o achatadas), se caracteriza por la ausencia total de orden traslacional, de forma que los centros de masa de las moléculas forman un fluido homogéneo. Sin embargo, esta fase posee un orden orientacional de largo alcance debido a que las moléculas se orientan de forma que exista una dirección privilegiada resultante de promediar las orientaciones de todas ellas. Esta dirección se caracteriza normalmente por un vector que se denomina *Vector Director* del fluido. En la figura 1.2 se representa un fluido de moléculas alargadas en la fase nemática, en la figura 1.1 se representa una fase isótropa, sin ningún tipo de orden orientacional o traslacional. Si la fase nemática esta formada por moléculas quirales (es decir, moléculas que no coinciden con su imagen especular, tipo no considerado en este trabajo.) la fase nemática será en general quiral. A este tipo de fase, nemática con una deformación helicoidal generada por la quiralidad de las moléculas, se le denomina fase colestérica, y se puede considerar un subtipo de la fase nemática [3].

Bajo la denominación de esmécticas se agrupa una familia de fases termodinámicas con características estructurales comunes, pero también con propiedades fisicoquímicas claramente diferenciadas. El atributo que caracteriza a todas ellas es la aparición de un orden traslacional parcial de largo alcance en una dimensión, de forma que las moléculas se ordenan en capas paralelas entre sí, a la vez que mantienen un orden orientacional en general más marcado que el de la fase nemática. La forma en que se disponen las moléculas dentro de cada capa es lo que distingue los distintos tipos de fases esmécticas. Así, la fase Esméctica A (Sm A) se caracteriza porque dentro de cada capa los centros de masa de las moléculas están desordenadas, comportándose cada capa como un fluido bidimensional, con correlaciones que decaen muy rápido con la distancia entre pares dentro de la capa. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de fase esméctica A. Por contra, en la fase Esméctica Hexática o Esméctica B (Sm B) existe un orden hexático local en el entorno de cada



Figura 1.1: Representación de un fluido en fase isótropa

molécula en el interior de la capa. Debido a la existencia de un gran número de defectos este orden no se propaga más allá de unos pocos centenares de diámetros moleculares [3]. La diferencia entre una fase Sm B y una fase sólida cristalina con simetría hexagonal es sutil, y sigue siendo motivo de cierta discusión el cómo diferenciar una de otra en estudios de simulación, y sobre el tipo de la transición entre ellas [3, 8]. En las fases esmécticas Sm A y Sm B las moléculas se orientan de tal manera que el vector director es, en promedio, perpendicular a las capas. En el caso en que el vector director no sea perpendicular a las capas, sino que sustente un ángulo distinto del recto con el plano de la capa, diremos que se trata de una fase Esméctica C (Sm C). También existe la posibilidad de que la fase Sm C sea quiral.

Un tercer tipo de orden parcial posicional sería la aparición de un orden bidimensional de largo alcance. Este es el caso de las fases *Columnares*, donde el orden posicional viene



Figura 1.2: Representación de un fluido en fase nemática

caracterizado por la agrupación de las moléculas, que mantienen el orden orientacional, en un conjunto de columnas ordenadas bidimensionalmente. Dependiendo de cómo sea la ordenación relativa de las columnas y del grado de orden de las moléculas dentro de cada columna también tendremos distintos tipos de fase columnar [2, 3].

Las mesofases descritas hasta ahora son las típicas de cristales líquidos termotrópicos y, por tanto, pueden darse en el caso de mesógenos puros, aunque también aparecen en sistemas multicomponentes. En el caso de los cristales líquidos liotrópicos, la fenomenología es más rica y variada, apareciendo nuevas fases [2, 6]. Ejemplos de estas nuevas fases son las micelares, caracterizadas por la formación por uno de los componentes de una capa cerrada que separa el espacio en dos regiones. Las micelas pueden formar superestructuras, ordenándose entre ellas. Otro tipo de mesofase es la fase *Lamelar*, que consiste en una fase esméctica en la que se alternan capas formadas por cada uno de los componentes. En



Figura 1.3: Representación de un fluido en fase esméctica A

el caso de una mezcla binaria donde uno de los componentes tenga carácter anfifílico y el otro componente actúe como disolvente, polar o apolar, se puede formar un tipo de fase lamelar en la que aparecen bicapas del componente anfifílico, de forma que la parte no polar de estas moléculas queda protegida del disolvente polar o viceversa. Este es el tipo de estructura que aparece en las membranas celulares, es por ello que se ha dicho que *la membrana lipídica es el cristal líquido preferido por la naturaleza* [9].

La formación de mesofases constituye un problema físico de muchos cuerpos, que consiste fundamentalmente en la aparición de un nivel de orden parcial como consecuencia de la maximización de la entropía del fluido. Esta afirmación podría resultar contradictoria con la idea de la entropía como una medida del desorden, pero se comprende mejor si analizamos los distintos factores que contribuyen a la misma [10]. Un término general de la entropía está relacionado con el espacio accesible a las partículas. Este término se maximiza cuando el volumen físico accesible a las partículas es máximo también. Otro término, éste para moléculas con forma no esférica, está relacionado con la orientación relativa de las partículas, y es máximo cuando no existe una orientación colectiva preferida. Otro término, que contribuye en caso de un sistema multicomponente, se maximiza cuando las distintas especies están mezcladas homogéneamente. Finalmente, existe otro término, éste para todo tipo de moléculas, que se maximiza cuando no existe ningún orden posicional para los centros de masa de las moléculas. La microestructura del sistema a nivel molecular, así como sus propiedades termodinámicas y transiciones de fase, están condicionados por el balance entre las distintas contribuciones de la entropía. A bajas densidades las partículas no tienen una orientación favorita y están mezcladas, ya que la pérdida de entropía en alinear (para partículas anisotrópicas) o en separar (en caso de mezclas) excede la ganancia en entropía translacional (relacionada con el volumen accesible) ganada. Sin embargo cuando la densidad aumenta esta situación cambia, y se hace posible la aparición de fases parcialmente ordenadas o de fenómenos de separación de fases.

Este escenario, que resume de forma muy cruda los factores clave para la formación de mesofases, ha atraído en los últimos tiempos el interés desde el campo de la biología [11], al estar tomando más fuerza la idea de que los procesos físico-químicos en el interior de las células están condicionados por la alta densidad que presenta el medio intracelular y el escaso volumen accesible con el que cuentan las macromoléculas biológicas presentes en él, Este fenómeno se denomina, en el campo de las ciencias de la vida, como Aglomeramiento Macromolecular (en inglés, Macromolecular Crowding) [12, 13]. Encontramos así que la entropía, uno de los conceptos más queridos en la física y a la vez uno de los más sutiles, se revela como fundamental a la hora de describir importantes fenómenos biológicos. De hecho, el balance entrópico actúa como fuente de orden y complejidad en los sistemas biológicos. La importancia que está tomando el fenómeno del aglomeramiento macromolecular ha hecho que recobren interés debates a nivel de fundamentos básicos, tales como qué aspectos de las regiones atractivas y repulsivas de las interacciones intermoleculares son más directamente responsables de la estabilidad de las distintas mesofases. Además, el estudio teórico de las propiedades de los cristales líquidos se ha constituido como un campo fronterizo entre la física, la química y la biología, tanto por los conceptos y herramientas que surgen de las dos primeras ramas de la ciencia, como por la aparición de mesofases en sistemas biológicos de interés [2, 6, 14].

Con el trabajo que presentamos en esta memoria pretendemos avanzar en la comprensión de la importancia que, junto con las contribuciones entrópicas, tienen los distintos atributos de los potenciales de interacción intermolecular en la formación de mesofases. Para ello hemos utilizado las herramientas que nos proporciona la Termodinámica y la Mecánica Estadística. La principal de estas herramientas en el desarrollo de este trabajo ha sido la simulación por ordenador, concretamente el método de Monte Carlo.

Los modelos de interacción molecular que hemos escogido para nuestro estudio son potenciales rígidos. Por potenciales rígidos nos referimos a modelos no reactivos desde el punto de vista químico, en los que no se consideran los grados de libertad internos de la molécula, con lo que se excluye la posibilidad de que la molécula vibre, se flexione, o cambie de forma. Aunque los grados internos de las moléculas pueden ser muy importantes para algunas propiedades de las mesofases (por ejemplo la flexibilidad de las moléculas de colesterol es uno de los factores que controla la viscosidad de la bicapa lipídica [15]) los modelos rígidos describen satisfactoriamente aspectos fundamentales de la formación de las mesofases. Dentro de los potenciales rígidos hemos escogido los que se relacionan con familias de moléculas que tienen forma alargada y se representan en particular por potenciales con simetría esferocilíndrica.

Esta memoria está organizada de la siguiente forma. El capítulo 2 lo dedicaremos a presentar las herramientas termodinámicas y estadísticas utilizadas, junto con los potenciales intermoleculares empleadosdos y trataremos de justificar su elección. El final del capítulo servirá para mostrar en detalle las técnicas de simulación por ordenador empleadas. A continuación, en el capítulo 3, profundizaremos en la influencia que tienen en el diagrama de fase los diferentes atributos del potencial, para ello cambiaremos el potencial esferocilíndrico duro (i) modificando la parte repulsiva para que tenga un carácter blando, (ii) añadiendo un pozo cuadrado atractivo para (iii) seguidamente estudiar el diagrama de fase de cristal líquido del potencial de 12-6 de Kihara [16]. Finalmente propondremos un nuevo potencial de interacción molecular, en el que la intensidad de la interacción dependerá de la orientación relativa de las moléculas. En este capitulo comprobaremos cómo la transición isótropo-nemático está principalmente controlada por factores entrópicos de volumen excluido, factores entrópicos que son modulados por la temperatura.

En el capítulo 4 estudiaremos la influencia que tiene sobre el diagrama de fase de cristal líquido del esferocilindro duro [17] la presencia de un componente esférico. Para ello extenderemos teorías que han sido ya aplicadas al caso monocomponenente (teoría de Onsager [18], aproximación de Parsons [19] y aproximación Vega-Lago [20]) para la mezcla binaria de esferocilindros y esferas. También presentaremos resultados de simulación mediante el método de Monte Carlo en el colectivo Isotermo-Isobaro para comprobar la validez de las propuestas teóricas desarrolladas. Finalmente presentaremos las conclusiones de este trabajo.

## <u>Introducción</u>

# Capítulo 2

# Bases Termodinámicas y Mecánico-Estadísticas del Estudio de los Cristales Líquidos

El estudio de la materia condensada se ha visto considerablemente impulsado por las herramientas y conceptos aportados por la *Termodinámica*, la *Mecánica Estadística* y la *Mecánica Cuántica*. La Termodinámica nos proporciona el marco conceptual preciso para el estudio de las consecuencias macroscópicas de los fenómenos que ocurren en los sistemas físicos a nivel microscópico, sin que las innumerables coordenadas que caracterizan estos niveles aparezcan explícitamente en la descripción del sistema. En este sentido, cabe destacar que la descripción termodinámica de un sistema obvia su composición microscópica, no siendo necesaria la consideración de ninguna hipótesis sobre ella. La Mecánica Cuántica se encarga de proporcionar hipótesis sobre esta naturaleza microscópica. La Termodinámica surgió históricamente como una ciencia experimental y continúa conservando ese carácter, de forma que sus desarrollos sistematizan variables experimentales y sus resultados son magnitudes que pueden ser medidas en el laboratorio [21, 22].

La Mecánica Estadística juega un papel complementario a la Termodinámica, tomando como punto de partida la naturaleza íntima del sistema, ésto es, las diversas formas de interacción entre las partículas que lo componen. A través de magnitudes de difícil o imposible determinación experimental proporciona resultados que sirven para ligar la naturaleza microscópica del sistema con las variables termodinámicas. De esta forma, la Mecánica Estadística nos permite obtener resultados termodinámicos susceptibles de ser comprobados experimentalmente a partir de modelos teóricos que describen el sistema a nivel molecular.

En este capítulo repasaremos las principales herramientas termodinámicas y mecánicoestadísticas utilizadas en el desarrollo de este trabajo. Dedicaremos la primera parte a describir los rasgos principales de la formulación termodinámica y estadística que vamos a utilizar en el contexto de las transiciones de fase de los cristales líquidos. Posteriormente nos detendremos en la definición y la justificación de los modelos moleculares utilizados. Finalmente, en la tercera sección de este capítulo se discutirán en detalle las técnicas de simulación por ordenador utilizadas.

# 2.1. Herramientas Termodinámicas y Estadísticas

### 2.1.1. Relaciones termodinámicas básicas

El estado termodinámico de un sistema puede ser descrito a partir de un pequeño número de variables. En el caso de ausencia de un campo externo, el primer principio de la Termodinámica para un sistema multicomponente se expresa como

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_i dN_i \tag{2.1}$$

Esta ecuación muestra como el cambio de la energía dU puede ser descompuesto en un cambio en la entropía dS, un cambio en el volumen dV y otro cambio en el número de partículas de cada especie  $dN_i$ . De esta manera obtenemos una ecuación que nos liga la variación de la energía interna del sistema con el cambio de las magnitudes extensivas y con los valores de las magnitudes intensivas asociadas (temperatura T, presión p y potenciales químicos de cada especie  $\mu_i$ ). A partir de esta ecuación podemos obtener las condiciones que deben cumplir las distintas variables termodinámicas para que el sistema se encuentre en equilibrio (principio de *entropía máxima* o de *energía mínima* [21]). Hablaremos de ello más adelante.

La entropía no es una variable fácilmente accesible de forma experimental, y existen asimismo existen las que es conveniente sustituir alguna de estas variables por sus variables intensivas conjugadas. Para ello se definen, mediante la trasformación de Legendre de la energía interna apropiada, los siguientes potenciales termodinámicos:

Entalpía

$$H = U + pV \tag{2.2}$$

Energía Libre de Helmholtz

$$F = U - TS \tag{2.3}$$

Energía Libre de Gibbs

$$G = U + pV - TS \tag{2.4}$$

La elección de un potencial u otro depende de cuáles sean las variables independientes más adecuadas para el sistema y situación a estudiar: S, V y  $N_i$  para U; T, V y  $N_i$  para F; S, p y  $N_i$  para H; y T, p,  $N_i$  para G. Otras expresiones de los potenciales termodinámicos que pueden ser útiles se obtienen aplicando el teorema de Euler [21]:

$$U(S, V, N_i) = TS - pV + \sum_i N_i \mu_i$$
(2.5)

$$H(S, p, N_i) = TS + \sum_i N_i \mu_i \tag{2.6}$$

$$F(V,T,N_i) = -pV + \sum_i N_i \mu_i \tag{2.7}$$

$$G(p, T, N_i) = \sum_i N_i \mu_i \tag{2.8}$$

Cualquiera de los potenciales termodinámicos puede ser considerado como ecuación fundamental del sistema, pudiendo calcularse a partir de ellos las distintas magnitudes termodinámicas, establecer las condiciones para las cuáles las fases del sistema serán estables o por contra bajo cuáles se produce una transición de fase. Por ejemplo, si partimos de la energía libre de Helzmhotz obtenemos las siguientes expresiones para la entropía, presión o potenciales químicos:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N_i} \tag{2.9}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_i} \tag{2.10}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} \tag{2.11}$$

La ecuación 2.10 es de especial interés en sistemas fluidos, ya que relaciona la presión, que es habitualmente una magnitud intensiva de fácil control, con las variables independientes más relevantes para estos sistemas (temperatura, volumen o densidad y número de partículas de cada especie). A esta ecuación es a la que nos referiremos de aquí en adelante cuando hablemos de *Ecuación de Estado*<sup>1</sup>, siendo uno de los objetivos de nuestro trabajo su caracterización mediante desarrollos teóricos o por simulación, para los sistemas físicos que describiremos en próximas secciones.

### 2.1.2. Estabilidad termodinámica y transiciones de fase

Se entiende como fase cada una de las partes del sistema que es homogénea (desde un punto de vista físico-químico macroscópico) y diferenciable de las demás. Todos los puntos materiales de la fase deben tener en promedio la misma composición y las mismas propiedades intensivas [22]. Ejemplos clásicos de fase para sistemas fluidos son el gas, el líquido o las distintas fases sólidas, aunque la materia puede exhibir fases muy diversas, como las fases de cristal líquido o mesofases que ya describimos en la introducción.

Para que un sistema físico se encuentre en equilibrio termodinámico es necesario que su ecuación fundamental satisfaga el principio extremal de máxima entropía (o de mínimo para cualquiera de los potenciales termodinámicos). Este principio se puede resumir en dos ecuaciones que dependerán de la representación escogida. Si nuestra ecuación fundamental es  $S = S(U, V, N_i)$  las condiciones de equilibrio y estabilidad serán las que corresponden a un máximo en la entropía:

$$dS = 0 \tag{2.12}$$

$$d^2 S \le 0 \tag{2.13}$$

En función de cualquiera de los potenciales termodinámicos dependiente de las variables independientes apropiadas en cada caso,  $B = B(x_i)$ , las condiciones de equilibrio y estabilidad son:

$$dB = 0 \tag{2.14}$$

$$d^2B \ge 0 \tag{2.15}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>En rigor las 3 ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11 se definen como ecuaciones de estado, y el conocimiento de la totalidad de estas ecuaciones equivale a conocer la ecuación fundamental del sistema [21].

Los anteriores conjuntos de ecuaciones indican las condiciones que deben cumplir los valores de las variables independientes para que el sistema permanezca en equilibrio. No existe sin embargo ninguna relación fundamental que garantice que para un conjunto determinado de valores de variables independientes el estado de equilibrio corresponda a un sistema homogéneo compuesto por una única fase. De esta manera, podemos encontrar situaciones en las que el sistema estará formado por varias fases (cada una de ellas homogénea física y químicamente de acuerdo con la definición) coexistiendo en equilibrio entre sí. Para que esta situación de equilibrio ocurra será necesario que todas las fases que coexistan en el sistema tengan la misma temperatura, ya que de no ser así se establecerían flujos netos de calor entre las distintas partes del sistema. Además es necesario que todas las fases tengan la misma presión, puesto que de no ser así se realizarían trabajos mecánicos sobre las superficies de separación entre las fases, algo incompatible con el estado de equilibrio. De cumplirse estas condiciones diremos que el sistema se encuentra en equilibrio térmico y en equilibrio mecánico. Finalmente, si el sistema tiene C componentes<sup>2</sup> se demuestra [21] que en el equilibrio es necesario que el potencial químico de cada componente sea igual en todas las fases, ya que en caso contrario aparecería un inestabilidad difusional. Las condiciones de equilibrio, en el caso de C componentes y r fases, serán entonces

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = \dots = p^{r}$$

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots = T^{r}$$

$$\mu_{1}^{\alpha} = \mu_{1}^{\beta} = \mu_{1}^{\gamma} = \dots = \mu_{1}^{r}$$

$$\mu_{2}^{\alpha} = \mu_{2}^{\beta} = \mu_{2}^{\gamma} = \dots = \mu_{2}^{r}$$

$$\vdots$$

$$\mu_{C}^{\alpha} = \mu_{C}^{\beta} = \mu_{C}^{\gamma} = \dots = \mu_{C}^{r}$$

$$(2.16)$$

De esta forma obtenemos C(r-1) ecuaciones para 2+r(C-1) incógnitas, por lo que el número de grados de libertad que tendrá la solución del sistema de ecuaciones 2.10 será

$$L = 2 + r(C - 1) - C(r - 1) = 2 + C - r$$
(2.17)

expresión que se conoce como *Regla de las Fases de Gibbs*. Esta condición nos dice el número de fases que pueden coexistir (para que el sistema de ecuaciones tenga algún tipo

 $<sup>^{2}</sup>$ El número de componentes C será igual al número de especies químicas menos el número de equilibrios químicos que se establecen entre ellas.



Figura 2.1: Diagrama de fase de una mezcla binaria a temperatura constante.  $x_i$  es la fracción molar de uno de los componentes de la mezcla con un rango de variación de 0 a 1 mientras que p es la presión. Ver el texto para una explicación de lo que representan los estados A,B y C.

de solución será necesario que  $r \leq (2 + C)$ ) pero también cuáles serán las características de la región de coexistencia. Por ejemplo, para un sistema monocomponente, el equilibrio entre dos fases se da a lo largo de una línea (L = 2 + 1 - 2 = 1), conocida como línea binodal [22, 23]. La coexistencia entre tres fases corresponde a un punto (L=0), conocido como el punto triple. En un sistema monocomponente no es posible la coexistencia de más de tres fases. Un caso de interés para el objeto de este trabajo es el caso de un sistema con dos componentes. En este caso, la coexistencia entre dos fases se da a lo largo de una superficie en el espacio de tres variables T, p y el número de partículas de uno de los componentes  $N_i$ , aunque es más habitual utilizar la fracción molar de uno de los componentes  $x_i = N_i/(N_1 + N_2)$ . Estas superficies deben ser de forma que tengan un número par de intersecciones con las rectas de temperatura constante o de presión constante, ya que la superficie corresponde al equilibrio entre dos fases en las que  $x_i$  no tiene por qué ser igual [24]. En la figura 2.1 representamos un corte a temperatura constante en un ejemplo del tipo más sencillo de diagrama de fases de una mezcla binaria, en función de la fracción molar de uno de los componente [24]. Si  $x_i = 0$  la presión a la que se produce la transición es un punto en este plano de T constante. A medida que  $x_i$  aumenta vemos como aparecen dos curvas de coexistencia y una región entre ellas. Estas curvas de coexistencia corresponden a una proyección sobre un plano a temperatura constante de las dos superficies en el espacio tridimensional  $x_i$ ,  $T \neq p$ . Dentro las regiones de estabilidad de la fase  $\alpha$  o  $\beta$ , las variables intensivas T,  $p \neq x_i$  pueden modificarse independientemente. Sin embargo, sobre las curvas de coexistencia sólo pueden modificarse dos variables de forma independiente (por ejemplo  $T \neq x_i$ ). La región entre las dos superficies de coexistencia (la región sombreada en la figura 2.1) es en realidad un estado de dos fases sin sentido físico, ya que los puntos con sentido físico corresponden a los que se encuentran sobre las superficies de coexistencia. Por ejemplo, en la figura 2.1 el punto C correspondería realmente a un estado en el que coexistirían la fase  $\alpha$  con la composición de A y la fase  $\beta$  con la composición de B [21, 24].

#### 2.1.3. Herramientas mecánico-estadísticas

En la sección anterior hemos visto como la Termodinámica nos proporciona toda una serie de principios y ecuaciones que relacionan las distintas magnitudes termodinámicas entre sí. Sin embargo en la Termodinámica no encontramos ninguna expresión que se fundamente sobre el comportamiento, la naturaleza y las interacciones del gran número de partículas que componen todo sistema macroscópico. Este objetivo le corresponde a la Mecánica Estadística, que describiremos brevemente en esta memoria utilizando su formulación clásica.

Supongamos que nos disponemos a estudiar un sistema macroscópico, donde cada partícula tiene un total de r grados de libertad. Para que el sistema pueda ser considerado como macroscópico es necesario que tenga un gran número de partículas, de orden del número de Avogadro $(N_A)$ . Por tanto, el número de ecuaciones que tendríamos que resolver si quisiéramos obtener una descripción mecánica del sistema sería también del orden del número de Avogrado, con lo que la resolución de estas ecuaciones resultaría inarbodable desde un punto de vista práctico. Sin embargo, ya hemos señalado que la descripción termodinámica del mismo sistema se sustenta en el uso de muy pocas variables. El hueco entre ambas descripciones fue cubierto por los trabajos de Maxwell, Boltzman y Gibbs. El estado físico del sistema de  $r \cdot N_A$  grados de libertad, en el contexto de la Física clásica, vendrá determinado en cada instante de tiempo por un punto del espacio de fases caracterizado por el conjunto de coordenadas generalizadas  $q_i$  que representan los distintos grados de libertad y por los impulsos generalizados  $p_i$  correspondientes. El espacio matemático definido por las variables  $\{q_i, p_i\}$  constituye el llamado Espacio de Fases y cada punto del espacio de fases representa una configuración microscópica del sistema. Con el tiempo el sistema evolucionará, y el punto del estado de fases que lo representa

cambiará describiendo una trayectoria fásica.

Las magnitudes termodinámicas, como la temperatura o la entropía, no dependen explícitamente de las coordenadas del sistema en el espacio de fases y por lo tanto no se podrán calcular directamente a partir de ellas. Para obtenerlas será necesario realizar promedios sobre un conjunto de estados representados por distintos puntos del espacio fásico, y que por tanto corresponden a distintos estados microscópicos, pero con magnitudes termodinámicas idénticas. A cada uno de estos conjuntos de puntos distintos del espacio de fase, o microestados, que corresponden a un estado macroscópico definido por una serie de variables termodinámicas comunes a todos los estados microscópicos se le denomina *Colectivo*. Por ejemplo, en caso de fijar el número de partículas, el volumen y la temperatura del sistema nos estaremos refiriendo al *Colectivo Canónico*. En dicho colectivo la *Función de Partición Clásica* para fluidos lineales se define como [25, 26, 27]:

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} Z_{N,rot} Z_N(V,T)$$
(2.18)

siendo  $\Lambda = h(2\pi m\kappa_B T)^{-1/2}$  la longitud de onda termal de de Broglie,  $Z_{N,rot}$  la función de partición orientacional [27, 28] y  $Z_N(V,T)$  la *integral de configuración*:

$$Z_N(V,T) = \int exp\left[-\beta V_N(\mathbf{1},\ldots,\mathbf{N})\right] d\mathbf{1}\ldots d\mathbf{N}$$
(2.19)

donde  $V_N(\mathbf{1},\ldots,\mathbf{N})$  es la energía potencial del sistema que dependerá de la posición y orientación de todas las partículas y  $d\mathbf{i} = d\mathbf{r}_i d\mathbf{\Omega}_i$  con  $\mathbf{r}_i$  el vector posición del centro de masas de la partícula i-ésima y  $\mathbf{\Omega}_i$  el conjunto de ángulos que definen su orientación.

A partir de la función de partición es posible calcular las ecuaciones fundamentales del sistema. Por ejemplo, la expresión para la energía libre es:

$$F = -\kappa_B T \ln\left(\frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Z_{N,rot} V^N\right) - \kappa_B T \ln\frac{Z_N(V,T)}{V^N}$$
(2.20)

expresión que con las ecuaciones 2.9 a 2.11 permite calcular la presión, entropía y potenciales químicos. De esta forma, la función de partición permite fundamentar las magnitudes termodinámicas en el tipo de moléculas que forman el sistema y la interacción entre ellas. La ecuación 2.20 se ha desarrollado de forma que aparezcan explícitamente la parte que corresponde a la contribución del gas ideal y la que depende de la interacción entre las partículas, correspondiendo el primer sumando a la energía libre del gas ideal y el segundo sumando a las contribuciones debidas a las interacciones entre las partículas que habitualmente se denomina energía libre de exceso  $F_{exc}$ .

Desgraciadamente, este planteamiento es sólo formal ya que el cálculo explícito de la función de partición es en general una tarea difícil, cuando no inabordable. Esto es así por que el cálculo de la función de partición implica una integral sobre todo el espacio de fases. Debido a esta dificultad se han desarrollado estrategias para soslayar el cálculo completo de la función de partición. En este trabajo hemos utilizado dos técnicas alternativas: el desarrollo del virial y la expansión en funciones de distribución. Una tercera vía, fundamental en esta memoria y de la que hablaremos en próximas secciones, es la simulación por ordenador.

El desarrollo del virial fue propuesto por Kamerling Onnes a principios del siglo XX como una corrección empírica a la ecuación del gas ideal, desarrollando la presión en potencias de la densidad. Este desarrollo tiene un fundamentación rigurosa tanto en el colectivo canónico [18] como en el gran canónico [25]. La aproximación más importante realizada para la fundamentación estadística del desarrollo del virial es la suposición de que el potencial es aditivo por pares, es decir:

$$V_N(\mathbf{1},\ldots,\mathbf{N}) = \sum_{\langle i,j \rangle} V_2(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j,\mathbf{\Omega}_i,\mathbf{\Omega}_j)$$
(2.21)

Al hacer esta aproximación estamos considerando que aquellas situaciones en las que tres partículas colisionen simultáneamente no son significativas o bien que la interacción entre cada par de partículas no se vea afectada por la presencia de terceras partículas. Evidentemente esta aproximación será cierta en el límite de densidades muy pequeñas pero perderá validez en regímenes de altas densidades. Para el caso de un sistema monoatómico puro obtenemos la siguiente expresión para la energía libre de exceso [18]:

$$F_{exc} = -\kappa_B T N \{ 1 - \ln \rho + 1/2 \,\beta_1 \,\rho + 1/3 \,\beta_2 \,\rho^2 + \cdots \}$$
(2.22)

donde se ha utilizado un desarrollo de la integral de configuración en función de las llamadas integrales de clusters irreducibles  $(\beta_1, \beta_2, \cdots)$  de la función de Mayer  $(\Phi)$ :

$$\Phi_{i,j} = e^{-V_2(i,j)/\kappa T}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int \Phi_{1,2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \qquad (2.23)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \int \Phi_{1,2} \Phi_{2,3} \Phi_{3,1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$
  
etc...

De forma similar, para una mezcla que contiene  $N_1, N_2, \dots, N_s$  partículas de  $1, 2, \dots, s$  diferentes especies monoatómicas el desarrollo del virial de la energía libre de exceso sería:

$$F_{exc} = -\kappa_B T \{ \sum_{s} N_s (1 + \ln V/N_s) + \frac{1}{2V} \sum_{s,s'} \beta_1(s,s') N_s N_s' + \frac{1}{3V^2} \sum_{s,s',s''} \beta_2(s,s',s'') N_s N_{s'} N_{s''} + \cdots \}$$
(2.24)

Los argumentos de las funciones de Mayer  $\beta_1, \beta_2$ , etc indican la presencia implícita del potencial interatómico correspondiente al conjunto de partículas especificado.

Onsager [18] dedujo a partir de la ecuación anterior una expresión para el desarrollo del virial de la energía libre de exceso de un sistema monocomponente de moléculas lineales. Para ello consideró que las moléculas que tenían distinta orientación pertenecían a especies diferentes y trató el sistema como si se tratase de una mezcla:

$$F_{exc} = -\kappa_B T N \{1 + \ln (V/N) - \int f(\mathbf{a}) \ln (4\pi f(\mathbf{a})) d\Omega(\mathbf{a})$$

$$+ \frac{N}{2V} \int \beta_1(\mathbf{a}, \mathbf{a}') f(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}') d\Omega d\Omega'$$

$$+ \frac{N^2}{3V^2} \int \beta_2(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{a}'') f(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}') f(\mathbf{a}'') d\Omega d\Omega' d\Omega'' + \cdots \}$$
(2.25)

En esta expresión  $f(\mathbf{a})$  es la función de distribución angular de una partícula, la probabilidad de encontrar una partícula cuya orientación esté en un elemento de ángulo sólido

25

 $d\boldsymbol{\Omega}$ en torno al vector **a**. Esta función está normalizada de forma que se cumpla que

$$\int f(\mathbf{a}) \, d\mathbf{\Omega} = 1 \tag{2.26}$$

El desarrollo del virial ha sido una herramienta muy poderosa en la obtención de ecuaciones de estado para diversos sistemas [29]. Onsager, con el desarrollo descrito, fue capaz de predecir la transición isótropo-nemático en el caso de cilindros duros muy largos. Aún así, es un formalismo con serias limitaciones. La primera es su validez, limitada a la región de densidades bajas, de forma que se puedan despreciar aquellas colisiones que impliquen a más de dos partículas. Por otra parte, aunque con el formalismo del virial podemos avanzar bastante en el estudio de la Termodinámica del sistema, no obtenemos ninguna información acerca de la estructura del fluido.

Para el caso de un fluido monoatómico monocomponente se define la función de distribución genérica de n partículas  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  como la probabilidad de que cualquier partícula se encuentre en la posición definida por el volumen diferencial  $d\mathbf{r}_1$  en torno a  $\mathbf{r}_1$ , que cualquier otra se encuentre en  $d\mathbf{r}_2$  en  $\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{y}$  que cualquier partícula se encuentre en la posición  $d\mathbf{r}_n$  en  $\mathbf{r}_n$  [25, 30]:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{\int \cdots \int e^{-\beta V_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$
(2.27)

Definimos ahora la función de distribución de n partículas  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)$  tal que

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_n)$$
(2.28)

donde  $\rho = N/V$  es la densidad numérica de partículas. De especial interés es la función de distribución de dos partículas  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , ya que puede ser medida experimentalmente mediante difracción de rayos X o dispersión de neutrones por poner algunos ejemplos. Si el espacio es homogéneo todos los puntos del espacio de posiciones tienen la misma probabilidad de ser ocupados por el centro de masas de una partícula, entonces la función de distribución de dos partículas dependerá con toda generalidad del vector posición  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ . En caso de que el sistema tenga simetría esférica entonces la función de distribución de dos partículas dependerá únicamente del módulo de este vector. En este caso particular hablaríamos de la función de distribución radial g(r).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>D. A. McQuarrie [25] denomina a esta función función de correlación de n partículas. Sin embargo para el caso de n=2 en un fluido homogéneo la denominación habitual es función de distribución radial, por lo que optamos por denominar a este tipo de funciones de distribución, nomenclatura muy extendida en la literatura [30].

La función de distribución de dos partículas  $g(\mathbf{r})$  proporciona información de la estructura del sistema a nivel molecular. Así,  $\rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  es el número de moléculas en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  en torno a  $\mathbf{r}$  suponiendo que la primera molécula está situada en el origen de coordenadas. En caso de que el sistema sea un gas ideal, y por tanto sin estructura, la función de distribución de dos partículas será:

$$g(\mathbf{r}) = 1 - \frac{1}{N} \tag{2.29}$$

Para un sistema real a largas distancias, mayores que el alcance del potencial de interacción,  $g(\mathbf{r})$  deberá aproximarse al valor que tomaría para el gas ideal, por tanto se deberá cumplir que  $g(\mathbf{r}) \rightarrow 1$  cuando  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ . Debe quedar claro que la función de distribución de dos partículas no es estrictamente una distribución de probabilidad al no estar normalizada a la unidad. Por contra, se cumple que:

$$\rho \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N - 1 \approx N \tag{2.30}$$

Como ya hemos indicado,  $g(\mathbf{r})$  es de gran importancia ya que es directamente accesible de forma experimental. Otro motivo de su centralidad en el estudio de los líquidos es que es posible, con la única suposición de que el potencial de interacción sea aditivo por pares, escribir todas las propiedades termodinámicas en función de  $g(\mathbf{r})$  [30].

Así, la energía interna de exceso por partícula se puede calcular a partir de la función de distribución radial con la expresión

$$\frac{U^{exc}}{N} = \frac{\rho}{2} \int V_2(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$
(2.31)

donde para llegar a esta expresión es necesario considerar, además de la aditividad por pares del potencial, que el sistema es homogéneo. Con las mismas suposiciones se encuentra una expresión para la ecuación de estado:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{6}\beta\rho \int \mathbf{r} \cdot \nabla V_2(\mathbf{r})g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(2.32)

la cual se puede calcular alternativamente de la ecuación de la compresibilidad [25]

Hasta aquí hemos considerado el caso de líquidos monoatómicos o, de forma más general, fluidos en los que sus moléculas tienen simetría esférica. Sin embargo, en esta memoria presentamos resultados para fluidos de moléculas alargadas, que evidentemente no cumplen esta condición. Afortunadamente, la extensión formal a sistemas donde el potencial de interacción dependa de la orientación de las moléculas además de la posición de los centros de masa no es muy complicada [30]. En el caso de moléculas lineales además de las posiciones de los centros de masa es necesaria la orientación de las moléculas para describir el sistema desde un punto de vista mecánico. Dicha orientación queda descrita respecto a un sistema de referencia ligado al laboratorio por los ángulos  $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$ . Definimos ahora la función de distribución de dos partículas extendiendo las definiciones 2.27 y 2.28 para introducir las nuevas variables:

$$g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = \left(\frac{\Omega}{\rho}\right)^2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) \equiv g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$
(2.33)

donde  $\Omega \equiv \int d\Omega_i$ , de forma que en el caso de moléculas lineales  $\Omega = 4\pi$ .

El significado físico de la función de distribución de dos partículas en este caso es muy similar al que tenía para moléculas esféricas, ahora  $\rho g(\mathbf{r}, \Omega_1, \Omega_2)) d\mathbf{r} d\Omega_1 d\Omega_2$  será el número de moléculas en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  en torno a  $\mathbf{r}$  con una orientación  $d\Omega_2$  en torno a  $\Omega_2$ , de forma que una molécula esté situada en el origen del sistema de coordenadas con una orientación  $d\Omega_1$  en torno a  $\Omega_1$ . Una diferencia importante entre la función de distribución radial en el caso monoatómico y la función de distribución de dos partículas para moléculas lineales es que esta última no es accesible experimentalmente como era la función de distribución radial. De todas formas, es posible construir una función de distribución radial a partir de la función de distribución de dos partículas integrando las variables angulares relativas a la orientación de las moléculas:

$$g(\mathbf{r}) = (1/\Omega^2) \int \int g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2$$
(2.34)

Si el potencial intermolecular puede ser considerado aditivo por pares es posible extender las ecuaciones 2.31 y 2.32 al caso más general de moléculas no esféricas, donde el potencial de interacción dependerá de la orientación de las moléculas además de la posición relativa del centro de masa de las moléculas:

$$\frac{U^{exc}}{N} = \frac{\rho}{2\Omega^2} \int \int \int V_2(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) \, d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2 \tag{2.35}$$

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{6\Omega^2} \beta \rho \int \int \int \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V_2(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) g(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2$$
(2.36)

donde  $\nabla_{\mathbf{r}}$  significa el gradiente respecto al vector posición relativa manteniendo  $\Omega_1, \Omega_2$  constantes.

La extensión formal al caso de mezclas multicomponentes de estos resultados no presenta grandes dificultades. Para una mezcla binaria definiremos la función de distribución parcial de dos partículas,  $g_{i,j}(1,2)$ , donde i,j representan las especies de la mezcla, de forma similar a la definición 2.33, de manera que se cumpla que  $\rho g_{i,j}(\mathbf{r}_{i,j}\Omega_i,\Omega_j)d\mathbf{r}_{i,j}d\Omega_i d\Omega_j$  sea el número de moléculas de la especie j en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  en torno a  $\mathbf{r}$  con una orientación  $d\Omega_j$  en torno a  $\Omega_j$ , con una molécula de la especie i situada en el origen del sistema de coordenadas con una orientación respecto a unos ejes fijos en el espacio  $d\Omega_i$  en torno  $\Omega_i$ . En una mezcla binaria tendremos entonces la posibilidad de definir tres funciones de distribución:  $g_{1,1}, g_{1,2} = g_{2,1}$  y  $g_{2,2}$ . Con ésto, las ecuaciones para la energía libre de exceso y para la ecuación de estado quedan [25]:

$$\frac{U^{exc}}{N} = \frac{\rho}{2\Omega^2} \sum_{i,j} x_i x_j \int \int \int V_2(\mathbf{r}_{i,j}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) g_j(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j$$
(2.37)

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{6\Omega^2} \beta \rho \sum_{i,j} x_i x_j \int \int \int \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V_2(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) g_j(\mathbf{r}_{i,j}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j (2.38)$$

Una aplicación menos habitual de las funciones de distribución de n partículas es el desarrollo propuesto por Green y Nettleton [31] y por Wallace [32] para la entropía como una suma de integrales sobre las distintas funciones de distribución de n partículas. Este desarrollo, propuesto para un fluido monoatómico, fue generalizado para fluidos moleculares por Lazaridis y Paulatis [33, 34]:

$$s = s^{id} - \frac{1}{2}\kappa \frac{\rho}{\Omega^2} \int [g^{(2)} \ln g^{(2)} - g^{(2)} + 1] d\mathbf{r} d\Omega_1 d\Omega_2$$
  
$$- \frac{1}{3!}\kappa \frac{\rho^2}{\Omega^2} \int [g^{(3)} \ln \delta g^{(3)} - g^{(3)} + 3g^{(2)}g^{(2)} - 3g^{(2)} + 1] d\mathbf{r} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_2 + \cdots$$
  
$$= s^{id} + s_2 + s_3 + \cdots$$
(2.39)

donde  $g^{(2)}$  es la función de distribución de dos partículas,  $g^{(3)}$  la función de distribución de tres partículas,  $\delta g^{(3)}$  es una función necesaria para escribir  $g^{(3)}$  como un producto de  $g^{(2)}$  [33] y con la s minúscula nos referimos a la entropía por partícula s = S/N.  $\kappa$  es la constante de Boltzmann. Este desarrollo de la entropía no deja de ser un desarrollo formal de no mucha utilidad por el difícil manejo de las funciones de distribución de más de dos partículas. Sin embargo este desarrollo ha vuelto a atraer la atención de la

comunidad científica en los últimos tiempos a partir de la propuesta de Guiaquinta y sus colaboradores [35] de utilizar el primer término del desarrollo como un indicador del cambio de fase en el sistema. Estos autores han propuesto que la denominada *Entropía Residual de multipartícula* ERMP  $\Delta s = s_{exc} - s_2$ , donde  $s_{exc}$  es la entropía de exceso por partícula, toma un valor nulo en las inmediaciones de ciertas transiciones de fase. En el apéndice I presentamos con detalle la formulación relacionada con dicha propuesta (que tiene un carácter aproximado y en gran medida empírico), y en capítulos posteriores comprobaremos la validez de este criterio para los sistemas objeto de nuestro estudio.

# 2.2. Modelos Moleculares

### 2.2.1. Estrategias en el modelado de cristales líquidos

Hemos comprobado en la sección anterior como la Mecánica Estadística proporciona expresiones que relacionan las magnitudes termodinámicas con la naturaleza microscópica del sistema. En la descripción Mecánico-Estadística, al contrario que en la Termodinámica, intervienen las propiedades específicas del sistema a través de un elemento clave como es el potencial intermolecular. Poco hemos dicho hasta ahora sobre las condiciones que debe cumplir este potencial intermolecular, únicamente hemos considerado que sea aditivo por pares, aunque las expresiones que proporciona la Mecánica Estadística son generales para cualquier tipo de interacción. Por ello es necesario especificar el tipo de potenciales que han sido utilizados en el marco de nuestro trabajo. Antes de ello será preciso realizar unas consideraciones sobre el significado que encierra escoger un potencial determinado y cuáles son los argumentos en los que se basa la elección de un potencial u otro.

En la representación mecánico estadística el potencial intermolecular representa un modelo completo de la molécula, donde se refleja su forma, grados internos de libertad y las fuerzas intramoleculares. A la hora de escoger un modelo u otro se deberá tener en cuenta que los potenciales intermoleculares entre moléculas reales suelen no conocerse con detalle, y que aquéllos que dan una representación más realista de la molécula tienen un nivel de complejidad que dificulta, sino imposibilita, su tratamiento analítico y numérico a la hora de utilizar herramientas mecánico estadísticas. Una opción para soslayar esta restricción es utilizar la simulación por ordenador para obtener resultados termodinámicos a partir de los potenciales de interacción. Esta estrategia ha permitido en los últimos años trabajar con modelos moleculares suficientemente realistas para sistemas muy complejos y en nuestro trabajo ha sido ampliamente utilizada. A la hora de escoger un potencial intermolecular adecuado habrá que hacer un análisis en el que se sopese, por una parte, el nivel de detalle en el tratamiento de las interacciones y, por otra parte, el coste en términos computacionales y de cálculo a la hora de obtener los resultados termodinámicos deseados. Es complicado obtener un potencial de interacción manejable que modele todos los aspectos de la molécula en todas las situaciones y consiga reproducir todas las propiedades macroscópicas del fluido. El potencial deberá además incorporar, de forma efectiva, los efectos de varios cuerpos o la interacción asociada con el disolvente si éstas fueran relevantes. Una estrategia habitual es seleccionar una serie de propiedades moleculares y macroscópicas y adaptar los modelos de forma que se traten con más rigor los grados de libertad adecuados [36, 37].

A la hora de modelar fases de cristal líquido, liotrópicas o termotrópicas, debemos tener en cuenta que en general las moléculas capaces de formar estas fases pueden poseer con gran cantidad de grados de libertad. Ante la complejidad del sistema real surgen diversos niveles de simplificación en los que, dependiendo de las propiedades que queramos caracterizar, deberemos obviar alguno de los grados de libertad, externos y/o internos. No todas las variables que describen a una molécula tienen por qué ser importantes para el estudio de una determinada propiedad física. Habrá así que considerar si la propiedad de interés está sobre todo determinada por las características básicas de la estructura molecular, como pueden ser forma o tamaño, o si, por contra, es especialmente sensible a detalles específicos de esa estructura como pueden ser la flexibilidad o la presencia de grupos funcionales determinada propiedad molecular sobre las propiedades de un fluido o una disolución en el marco de un modelo sencillo puede ser de gran utilidad a la hora de diseñar nuevas moléculas [38].

Por todo ello, a la hora de modelar una molécula debemos escoger una estrategia que necesariamente pasa por congelar o simplificar el tratamiento de alguna de las variables. En este sentido, algunas de las aproximaciones más comunes son las siguientes [6, 39]:

- Congelar las variables traslacionales y rotacionales y adoptar variables que representen con realismo los grados de libertad interna. Esta estrategia se ha utilizado para el estudio de sistemas confinados como por ejemplo proteínas inmersas en una membrana lipídica [6, 40].
- Adoptar variables traslacionales aproximadas manteniendo una representación realista para los grados de libertad internos. Hablaríamos, por ejemplo, de modelos de red. [41]
- Considerar variables realistas para los grados de libertad externos (esto es, el movimiento molecular) y aproximadas para los grados de libertad internos. El ejemplo típico de este nivel de aproximación lo constituyen los modelos atomísticos que representan a la molécula como varios centros activos distribuidos a lo largo de la misma. Esta estrategia se ha adoptado habitualmente en el estudio de polímeros [42, 43, 44].
- Considerar variables traslacionales realistas y congelar los grados de libertad internos. Modelos de potencial con simetría esférica como el Lennard-Jones y otros de

#### MODELOS MOLECULARES

simetría no esférica como el Gay-Berne [45], el Kihara [16] o los sistemas duros esferocilíndricos [17] o elipsoidales [46, 47] cumplen esta definición. Es lo que entendemos como modelos moleculares rígidos

Como se señaló antes, la elección de una estrategia específica dependerá tanto del sistema objeto de estudio como de las propiedades físicas de interés o de los métodos de cálculo a utilizar. En el campo específico de la simulación por ordenador de cristales líquidos las dos estrategias más utilizadas son las dos últimas que hemos apuntado. Los modelos a nivel atomístico, sustituyen átomos o grupos de átomos por centros activos que interaccionan entre sí mediante algún potencial en general de simetría esférica (por ejemplo Lennard-Jones) mientras que sobre los enlaces intramoleculares actúa un potencial armónico en la mayoría de los modelos [42, 43, 44]. Una de las principales dificultades que presenta esta aproximación es el alto coste computacional que requieren sus simulaciones. El aumento de la capacidad de los ordenadores y la aparición de algoritmos de simulación en paralelo han ayudado a superar esta dificultad pero aún así sigue siendo un factor limitante en cuanto al tamaño del sistema y al intervalo de tiempo de evolución del sistema que se pueden abordar. Otro inconveniente que puede surgir en este tipo de modelos es el excesivo número de variables que requiere la descripción atomística de las interacciones, de forma que la interpretación física de los resultados a veces no es clara.

Como alternativa a los modelos atomísticos surgen los modelos rígidos, que en su forma más simplificada modelan toda la molécula como un único centro activo donde la interacción depende tanto del tamaño como de la forma de las moléculas. La viabilidad de los potenciales moleculares rígidos como sistemas capaces de describir mesofases ha sido comprobada ampliamente desde el trabajo teórico de Onsager [18]. Existen además evidencias de formación de mesofases en estudios basados en potenciales de interacción rígidos de simetría elipsoidal [45, 48], esferocilíndrica [17, 49, 50, 51] y otras [52]. La ventaja de modelar las moléculas sin entrar en el detalle de sus grados de libertad internos reside esencialmente en la substancial reducción del tiempo de computación que permite, por ejemplo, seguir la evolución de los sistemas a lo largo de escalas de tiempo mayores. Adicionalmente, este tipo de modelos son más accesibles para las distintas teorías que en la actualidad pretenden abordar la descripción de las fases de cristal líquido desde enfoques perturbativos, variacionales, de ecuaciones integrales, etc. El uso de potenciales de interacción rígidos permite seguir de cerca la influencia de características básicas de las moléculas sobre propiedades estructurales y dinámicas. Además, al no ser muy costosos desde un punto de vista computacional son muy atractivos para el estudio de interacciones más complejas, como interacciones multipolares, cuyo cálculo es de por sí complicado y requiere gran tiempo de computación. No hay que olvidar, sin embargo, que los modelos rígidos no son capaces de representar algunas propiedades moleculares fundamentales, como la flexibilidad de las moléculas, característica que se ha demostrado ser relevante tanto en el comportamiento del diagrama de fases [53, 54] como en el cálculo de diversas propiedades viscosas [55].

A la hora de describir los potenciales rígidos no esféricos, en el campo de los cristales líquidos, la literatura [39, 52] los suele clasificar en potenciales duros (discontinuos, con repulsiones finitas de corto alcance), considerándose en general partículas elipsoidales o esferocilíndricas, y potenciales blandos (continuos). Las referencias a potenciales blandos priman históricamente al modelo de solapamiento gaussiano [56] o su versión más desarrollada, el modelo de Gay-Berne [45], ambos de simetría elipsoidal. Hasta hace muy poco no se disponía de evidencias de mesofases para potenciales esferocilíndricos blandos. Recientemente [50], y en el marco de nuestro trabajo, ha quedado demostrado la capacidad como mesógenos de otros modelos moleculares, como los modelos de Kihara. En esta memoria hemos optado por clasificar los potenciales en función de la simetría del potencial intermolecular, considerando modelos elipsoidales y esferocilíndricos. Nuestro trabajo se restringe a la segunda categoría, aunque haremos a continuación una breve descripción de ambas categorías.

## 2.2.2. Potenciales rígidos de simetría elipsoidal

El más sencillo de los modelos capaces de generar fases de cristal líquido es posiblemente el elipsoide duro de revolución. En la medida de nuestro conocimiento, este modelo fue el primero con el que se demostró mediante simulación por ordenador la capacidad de potenciales exclusivamente repulsivos para formar mesofases, concretamente fases nemáticas [57]. Anterior en el tiempo, en 1972, Berne y Pechukas [56] propusieron un *Modelo de Solapamiento Gaussiano*, que representa cada molécula como una distribución gaussiana tridimensional, siendo el potencial de interacción entre dos moléculas proporcional al solapamiento de las gaussianas asociadas a cada molécula, lo que vendría a representar la interacción de las nubes electrónicas de ambas. La principal pega que tiene este modelo desde un punto de vista fundamental es que las interacciones de medio y largo alcance no son tratadas con el debido rigor.

Para superar las limitaciones del modelo de solapamiento gaussiano, J.G. Gay y B.J. Berne propusieron el modelo que se conoce con sus nombres: el *Modelo de Gay-Berne* [45]. El potencial de Gay-Berne representa el potencial de interacción como un elipsoide de revolución cuyas regiones atractivas y repulsivas vienen moduladas por cuatro parámetros  $(\kappa, \kappa', \mu, y \nu)$  que determinan la excentricidad del elipsoide y la dependencia de la interacción con la orientación relativa entre ambas moléculas. Bates y Luckhurst [58] han propuesto la notación GB $(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$ , siendo la expresión del potencial:

$$U_{GB}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \left[ \left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) + \sigma_0} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) + \sigma_0} \right\}^6 \right]$$
(2.40)

donde r es la distancia entre los centros de masa de las moléculas,  $\hat{\mathbf{u}}_i$ ,  $\hat{\mathbf{u}}_j$  y  $\hat{\mathbf{r}}$  son, respectivamente, dos vectores unitarios en la dirección del eje de cada una de las moléculas y un vector unitario en la dirección de la recta que une los dos centros de masas. La *distancia de contacto*, que dependerá de la orientación relativa y de  $\hat{\mathbf{r}}$ , tiene la expresión:

$$\sigma(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i - (\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} \right) \right]^{-1/2}$$
(2.41)

mientras que la intensidad del potencial, que también dependerá de la orientación relativa y de  $\hat{\mathbf{r}}$ , viene definida como:

$$\epsilon(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_{GO}^{\nu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \epsilon^{\prime \,\mu}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$$
(2.42)

$$\epsilon_{GO}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_0 \left[ 1 - \chi^2 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \right]^{-1/2}$$
(2.43)

$$\epsilon'(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i\hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i\hat{\mathbf{u}}_j)} \right)$$
(2.44)

En este modelo, la anisotropía en la forma de la molécula está determinada por  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ , donde  $\kappa = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  es la razón entre los dos ejes principales del elipsoide, mientras que  $\chi' = (\kappa'^{1/\mu} - 1)/(\kappa'^{1/\mu} + 1)$  recoge la anisotropía en la intensidad del potencial, al ser  $\kappa' = \epsilon_{ss}/\epsilon_{ee}$  la razón entre la energía de interacción cuando dos moléculas están paralelas una al lado de la otra (configuración paralela) y cuando están paralelas pero en contacto por sus extremos (configuración cabeza-cola).

La elección de los parámetros que caracterizan el potencial es un aspecto clave que requiere diversas consideraciones acerca del sistema físico que se pretende representar. El parámetro que tiene un sentido más claro es  $\kappa$ , correspondiendo a la razón entre la longitud y el grosor de la molécula. Los otros tres parámetros tienen un significado más sutil y un efecto relevante en el diagrama de fase del modelo. J.G. Gay y B.J. Berne [45] escogieron los parámetros de forma que la parte atractiva del potencial ajustara al resultante de cuatro centros activos Lennard-Jones (correspondiente a  $\kappa = 3$ ), de forma que con la notación antes descritas su modelo sería un GB(3,5,2,1). Por otra parte, el modelo Gay-Berne ha sido utilizado con diversos conjuntos de parámetros en el estudio de distintas propiedades y utilizando variedad de técnicas [52]. Por citar un ejemplo, Luckhurst y Simmonds [59] han ajustado los parámetros para reproducir las propiedades de la molécula de p-terfenil, obteniendo  $\kappa = 4.4, \kappa' = 39.6, \mu = 0.8$  y  $\nu = 0.74$ . En particular, el modelo de Gay-Berne ha sido de gran utilidad en el estudio de las transiciones de fase de cristal líquido, reproduciendo aceptablemente propiedades de distintos mesógenos [58]. Pese a ello, este potencial presenta algunas deficiencias. El primero a destacar, común a todos los potenciales rígidos, es que reproduce mal aquellas propiedades donde la flexibilidad de la molécula puede ser importante [55]. Otro aspecto importante es que este modelo no parece reproducir de forma muy realista la forma global de las moléculas, interpretada como la forma de la superficie donde  $U_{GB} = 0$ . Como se puede apreciar en la figura, 2.4 la simetría elipsoidal del GB(3,5,2,1) difiere del modelo atomístico 4SSLJ, que tiende a una forma esferocilíndrica, especialmente al aumentar el número de centros activos (nSSLJ) [60]. En general la forma esferocilíndrica parece más realista que la elipsoidal para representar la forma molecular de mesógenos reales. Pese a ello, el potencial Gay-Berne ha sido ampliamente utilizado para modelar mesógenos estudiada, demostrando capacidad de formar todo tipo de fases de cristal líquido y dando información de como las fuerzas atractivas influyen en ellas.

#### 2.2.3. Modelos de Kihara

Denominamos modelos de Kihara a aquellos que siguen la idea propuesta por Kihara [16] de forma que a cada molécula se le adscribe un núcleo rígido tal que la energía de interacción entre dos moléculas se expresa de forma general como  $U(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = U(d_m)$ , donde  $d_m = d_m(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$  es la distancia más corta entre los núcleos de las dos moléculas. En el caso más simple en que las moléculas son esferas el núcleo rígido será su centro geométrico. De tratarse de moléculas alargadas con forma prolata este núcleo se representa como una varilla de la longitud deseada, de forma que obtenemos potenciales con simetría esferocilíndrica, es decir moléculas con una parte central cilíndrica con dos semiesferas en los extremos. Estos dos tipos constituyen la parte central de este trabajo y nos centraremos en ellos a partir de ahora: moléculas esferocilíndricas prolatas y moléculas esféricas. En la figura 2.2 se representa geométricamente la distancia mínima entre los núcleo de dos partículas alargadas que interaccionan mediante un potencial de Kihara. Para caracterizar las moléculas hacen falta al menos dos parámetros: el diámetro de los cilindros  $\sigma$  y la



Figura 2.2: Distancia mínima entre los núcleos rígidos de dos esferocilindros.  $d_m(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$  depende del vector que une ambos los centros de masa  $\mathbf{r}$  y de las orientaciones de los esferocilindros  $\hat{\mathbf{u}}_i$  y  $\hat{\mathbf{u}}_j$ 

longitud de la varilla central L. En lo que sigue, cuando hablemos de la longitud de la molécula nos referiremos a la longitud de esta varilla.

Hasta muy recientemente no se había estudiado en profundidad la capacidad de los modelos de Kihara para formar fases de cristal líquido, probablemente debido al coste computacional que tenía calcular la distancia mínima entre dos varillas. Esta dificultad ha sido superada por la publicación de algoritmos eficientes para calcular esta distancia mínima [61, 62], lo que ha favorecido la utilización de esta familia de potenciales en los últimos años.

En la literatura se suele reservar la denominación de potencial de Kihara al modelo resultante de adoptar la una dependencia del potencial con la distancia mínima 12-6 similar al potencial de Lennard-Jones, como veremos más adelante. Sin embargo existen otras posibilidades de elección para la forma funcional en que el potencial depende de la distancia mínima. El caso más obvio es el suponer potenciales duros, esto es:

$$U_{HSC}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} \infty & d_m \le \sigma \\ 0 & d_m > \sigma \end{cases}$$
(2.45)

Como se indicó antes  $d_m$  es la distancia mínima entre los núcleos de las moléculas, mientras que  $\sigma$  representaría el diámetro de la molécula. El caso más sencillo de moléculas esféricas duras está ampliamente estudiado, habiéndose obtenido ecuaciones de estado precisas para un amplio intervalo de densidades [63]. El caso de esferocilindros prolatos duros (HSC) también ha recibido mucha atención en el campo de los cristales líquidos. Este modelo tiene gran importancia debido a su simplicidad, que le convierte en sistema de referencia para modelos más complejos. Pese a su sencillez el fluido HSC presenta una gran variedad de mesofases, habiéndose caracterizado mediante simulación fases isótropas, nemáticas, esmécticas, columnares y sólidas [17, 64]. Ya el trabajo pionero de Onsager [18] se refería a cilindros infinitamente largos, asimilables a esferocilindros en cuanto que la influencia de los extremos semiesféricos se puede despreciar en este caso. También se han propuesto diversas ecuaciones de estado para este sistema, apartir de ecuaciones basadas en el desarrollo del virial en desarrollos similares al propuesto por Onsager [65, 66], teorías de perturbaciones [67], resolución de ecuaciones integrales [68, 69] u otras basadas en las aproximaciones propuestas por Parsons [19] y Lee [70, 71] o por Vega y Lago [20]. En definitiva, es un modelo muy sencillo que recoge el aspecto más fundamental de la interacción: la "forma" de la molécula. Además es un modelo muy estudiado tanto desde un punto de vista teórico como por simulación por ordenador, con lo que constituye un sistema excelente para ser utilizado como referencia para el desarrollo de potenciales más realistas para la modelización de mesógenos alargados como los que consideramos en esta memoria y que se describen a continuación. Por otra parte, hemos destinado algunas de nuestras investigaciones a estudiar cómo se modifica el diagrama de fase del esferocilindro duro en mezclas binarias con esferas duras (ver capítulo 4).

El potencial esferocilíndrico duro presenta limitaciones cualitativas en cuanto que no recoge aspectos que son importantes a la hora de explicar propiedades relevantes de los cristales líquidos. Por ejemplo, en este modelo la temperatura no juega ningún papel, por lo que no sirve para estudiar muchas de las propiedades de los cristales líquidos termotrópicos. Además no considera ningún tipo de interacción atractiva, que aunque parece que tienen menos importancia que las repulsivas en el comportamiento de los cristales líquidos, no por ello dejan de tener relevancia. Finalmente el que sea un potencial que sólo toma valores de infinito o cero parece demasiado artificial, además de que la no derivabilidad de su expresión matemática limita la aplicación de Dinámica Molecular para estudiar propiedades dinámicas.

Uno de los objetivos de nuestro trabajo, como ya se indicó en la introducción, es avanzar en la caracterización del efecto que los distintos atributos del potencial tienen en el diagrama de fase de cristal líquido. Para ello, tomando como referencia los datos del diagrama de fase del esferocilindro duro [17], se han añadido atributos al modelo con el objeto de estudiar tanto la importancia de las fuerzas atractivas como de la suavidad en la parte repulsiva del potencial. En el capítulo 3 se presentarán resultados de estudios teóricos y de simulación para diversas modificaciones del potencial HSC. Se considerará la presencia de un pozo cuadrado atractivo y se explorará el caso de un esferocilindro puramente repulsivo pero con un potencial blando. Finalmente se estudiará el diagrama de cristal
#### MODELOS MOLECULARES

líquido del potencial de 12-6 de Kihara y se introducirá un nuevo modelo que tiene en cuenta la dependencia de la interacción con la interacción con la orientación relativa de las moléculas.

Un primer atributo del potencial que se pretende estudiar es la suavidad en la parte repulsiva de corto alcance, para lo cual hemos escogido el *modelo esferocilíndrico blando repulsivo* (SRS), resultante de truncar y desplazar el modelo 12-6 de Kihara:

$$U_{SRS}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ (\sigma/d_m)^{12} - (\sigma/d_m)^6 + 1/4 \right] & d_m \le \sqrt[6]{2} \sigma \\ 0 & d_m > \sqrt[6]{2} \sigma \end{cases}$$
(2.46)

Este tipo de potenciales puramente repulsivos pero blandos han sido objeto de atención como posibles modelos para describir las interacción entre coloides cargados rodeados de una nube de contraiones [72, 73]. Además es el potencial utilizado como referencia en teorías de perturbación tipo Weeks-Chandler-Adams (WCA) [74, 75], dando buenos resultados para moléculas con diversas geometrías [76, 77, 78, 79]. En capítulos posteriores de esta memoria se profundizará en el comportamiento como mesógeno de este modelo, que también ha sido estudiado por diversos autores [50, 80, 49, 81].

El modelo esferocilíndrico duro con un pozo cuadrado atractivo (SWSC) es el modelo más sencillo para estudiar la importancia de las fuerzas atractivas en moléculas prolatas. Pese a su sencillez y a la importancia que ha tenido el potencial equivalente en el caso de simetría esférica en el desarrollo de la Mecánica Estadística [82], sorprendentemente el fluido SWSC no ha sido demasiado estudiado. Willianson y del Río investigaron la transición isótropa-nemática tanto desde un punto de vista teórico como por simulación [51], mientras que Willianson y Guevara [83] y Martínez-Haya y colaboradores [84] han establecido el comportamiento de la transición líquido-vapor en función de la longitud del esferocilindro. La expresión matemática para este potencial es:

$$U_{SWSC}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} \infty & d_m \le \sigma \\ -\epsilon & \sigma \le d_m \le \lambda \\ 0 & d_m > \lambda \end{cases}$$
(2.47)

donde  $\sigma$  vuelve a ser el diámetro de la molécula,  $\lambda$  el alcance del pozo atractivo y  $\epsilon$  la intensidad de la interacción atractiva.

Un modelo clásico de Kihara, del cual se ha investigado su posible comportamiento como mesógeno en el marco de este trabajo, ha sido el potencial que mantiene una dependencia 12-6 del potencial con la distancia mínima entre los núcleos de las partículas, al que en



Figura 2.3: Dependencia de la energía de interacción con la distancia mínima para los modelos esferocilíndrico duro (HSC), esferocilindro duro con pozo cuadrado (SWSC), esferocilindro blando repulsivo (SRS) y potencial de Kihara.

la literatura normalmente se denomina potencial de Kihara y que para evitar confusión denotaremos como *potencial 12-6 de Kihara* (KIH):

$$U_{KIH}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 4\epsilon \left[ \left( \sigma/d_m \right)^{12} - \left( \sigma/d_m \right)^6 \right]$$
(2.48)

Este modelo ha sido ampliamente utilizado para investigar la termodinámica, estructura y propiedades de transporte de fluidos de moléculas lineales, como hidrocarburos y otras [85]. Por otra parte, es un modelo muy usado en desarrollos de teorías de perturbaciones ya que proporciona expresiones relativamente sencillas [86]. Pese a haber sido utilizado en el estudio de moléculas de longitud moderada [76, 87, 88, 89], hasta donde sabemos no había sido investigada la capacidad de este potencial para formar fases de cristal líquido, siendo los resultados que se presentaran en los siguientes capítulos el primer estudio de esta aplicación para este modelo. La dependencia de la energía con la distancia mínima en los cuatro modelos con simetría esferocilíndrica descritos hasta ahora (HSC, SWSC, SRS y KIH) se muestra en la figura 2.3. Como ya comentamos antes, estos modelos representan mejor que los de simetría elipsoidal la forma de las moléculas. Sin embargo, otros aspectos de la interacción molecular no son tratados con mucho realismo por los modelos de Kihara.

Concretamente, en los modelos de Kihara la intensidad de la interacción a una distancia mínima dada entre los núcleos es independiente de la orientación y posición relativa de las moléculas. Esto contrasta con las interacciones entre mesógenos reales, en los cuáles las fuerzas dispersivas tienden a ser mayores en configuraciones paralelas que en las que no lo son. Esta tendencia es reproducida por ejemplo por potenciales construidos por cadenas rígidas de n centros activos Lennard-Jones [60] y está introducida de forma implícita en el modelo de Gay-Berne. Para intentar conjugar los aspectos más realistas de los potenciales tipo Gay-Berne y Kihara en la próxima sección proponemos un nuevo modelo de interacción molecular.

## 2.2.4. Una nueva propuesta de potencial rígido: el potencial de Gay-Berne-Kihara

Proponemos un nuevo modelo de interacción intermolecular que asuma los aspectos más realistas de los modelos de Kihara y del modelo de Gay-Berne: de los primeros el nuevo modelo mantiene la simetría esferocilíndrica del potencial de interacción, asimilable a la forma molecular, y del potencial de Gay-Berne la dependencia con la orientación de la intensidad de las fuerzas dispersivas. Una forma de conseguir un potencial con estas características sería usar un modelo de n sitios activos Lennard-Jones (nSSLJ). Sin embargo, aunque este potencial ha sido utilizado en el estudio de fases de cristal líquido [39, 60], su uso está limitado por el coste computacional asociado al elevado número de centros activos en cada molécula necesarios para poder reproducir de formar realista los mesógenos. El camino alternativo que aquí hemos escogido es el de introducir la dependencia orientacional de las interacciones dispersivas del modelo de Gay-Berne en el potencial de Kihara. Para poder conseguir este objetivo, de forma que tengamos un potencial matemáticamente sencillo y fácilmente reconocible, hemos construido un potencial híbrido, multiplicando el potencial de Kihara por el mismo prefactor orientacional que aparece en el modelo de Gay-Berne. Este factor, (ecuación 2.42) depende explícitamente de las correlaciones entre los vectores directores de las moléculas  $(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_i)$  y del vector unitario intermolecular  $\hat{\mathbf{r}}$ , mientras que en el potencial de Kihara estas variables aparecen únicamente de forma implícita a través de la distancia mínima entre los núcleos moleculares  $d_m(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$ . Denominaremos a este nuevo modelo como modelo de Gay-Berne-Kihara (GB-K), y está definido por el siguiente conjunto de expresiones:

$$U_{GB-K}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_{GB}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) U_K(d_m)$$
(2.49)

$$U_K(d_m) = 4\epsilon \left[ (\sigma/d_m)^{12} - (\sigma/d_m)^6 \right]$$
(2.50)

$$\epsilon_{GB}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_{GO}^{\nu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \epsilon^{\prime \, \mu}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$$
(2.51)



Figura 2.4: Panel superior: superficies equipotenciales para los modelos GB-K((6,5,2,1) (A), potencial de Kihara con núcleo duro de longitud 5 (B), y GB((6,5,2,1) (C). Panel inferior: dependencia del potencial GB-K((6,5,2,1) con la distancia mínima para las configuraciones paralelas, cruzadas, cabeza-cola y en forma de T.



Figura 2.5: Dependencia del potencial GB-K(6,5,2,1) con la distancia entre los centros de masa para las configuraciones paralelas (a), cruzadas (b), cabeza-cola (c) y en forma de T (d).

$$\epsilon_{GO}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_0 \left[ 1 - \chi^2 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \right]^{-1/2}$$
(2.52)

$$\epsilon'(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} \right)$$
(2.53)

Una notación adecuada para este potencial podría ser la misma que se eligió para el modelo de Gay-Berne, de forma que el potencial de Gay-Berne-Kihara quedará totalmente definido por GB-K( $\kappa, \kappa', \mu, \nu$ ), donde  $\kappa$  está relacionada con la longitud de la varilla rígida que actúa como núcleo duro,  $\kappa = L/\sigma + 1$ . Así mismo, de igual forma que en el modelo de Gay-Berne,  $\kappa'$  se relaciona con la anisotropía de la parte atractiva del potencial y, como se puede observar en las figuras 2.4 y 2.5, la profundidad del pozo en la configuración paralela es  $\kappa'$  veces más profunda que en la configuración cabeza-cola.

Las figuras 2.4 y 2.5 ilustran algunas de las principales características del modelo Gay-Berne-Kihara con los parámetros GB-K(6,5,2,1). La parte superior de la figura 2.4 muestra las superficies equipotenciales para el modelo GB-K en el caso de dos partículas paralelas  $(\hat{\mathbf{u}}_i = \hat{\mathbf{u}}_j)$  (fig 2.4-A), también se muestran las superficies equipotenciales en el caso del modelo de Kihara (fig 2.4-B) y del Gay-Berne con los mismos parámetros (fig 2.4-C). Rápidamente se comprueba como en el caso del GB-K(6,5,2,1) la parte atractiva del potencial es significativamente más importante en la configuración paralela ( $\theta = 0^{\circ}$ ) que en la configuración cabeza-cola ( $\theta = 90^{\circ}$ ). Por el contrario, para el potencial de Kihara el pozo es uniforme alrededor de la parte repulsiva del potencial. La comparación entre el modelo GB-K y el modelo GB para el mismo conjunto de parámetros nos muestra la diferencia entre la simetría de ambos modelos, esferocilíndrica para el potencial GB-K y elipsoidal para el GB.

En la parte inferior de la figura 2.4 hemos representado el potencial GB-K(6,5,2,1) en función de la distancia mínima para cuatro orientaciones, configuración paralela, en cruz, cabeza-cola y en forma de T. En la figura 2.5 se representan la dependencia para el modelo respecto a la distancia entre los centros de masa las mismas configuraciones. Es importante tener en cuenta que en la formulación escogida para el GB-K se asigna una profundidad unidad (en unidades reducidas) para el potencial en la configuración en cruz.

## 2.3. Métodos de Simulación

La dificultad de la resolución de las expresiones mecánico estadísticas presentadas en secciones anteriores para modelos realistas ha encumbrado a la simulación por ordenador como una herramienta fundamental en el estudio de sistemas complejos, como pueden serlo en general los líquidos densos y los cristales líquidos. La simulación por ordenador es un método de cálculo que utiliza de forma rigurosa los principios de la Mecánica Estadística y proporciona resultados termodinámicos y estructurales exactos para un modelo molecular determinado. De esta forma, en la jerarquía de la validez del conocimiento generado por el método científico la simulación por ordenador tiene un papel intermedio entre teoría y experimento y un marcado carácter mixto. Un desacuerdo entre teoría y simulación nos indica que la teoría desarrollada para el modelo en cuestión es deficiente. En este sentido podríamos decir que la simulación por ordenador cumple una función similar a la de los experimentos reales a la hora de comprobar propuestas teóricas. Por otra parte, la no coincidencia entre los resultados experimentales y los obtenidos por simulación nos indica que el modelo molecular propuesto no es válido para estudiar la propiedad físico-química medida [90].

Las potencialidades y ventajas de la simulación por ordenador como medio para profundizar en el conocimiento de los líquidos densos son numerosas. Cabe destacar el bajo coste económico de los ordenadores en comparación con otras técnicas experimentales, así como el aumento de la capacidad de cálculo que año a año tienen los sistemas informáticos. Esto hace que hoy en día sea mucho más económico realizar experimentos virtuales mediante simulación por ordenador que experimentos reales, aunque en última instancia siempre habrá que recurrir al experimento real para establecer el grado de validez del modelo molecular. Por su relativo bajo coste económico la simulación por ordenador se utiliza profusamente como herramienta para comprobar teorías o como medio para obtener gran cantidad de datos "experimentales" que permitan ganar intuición sobre la base física del problema planteado. Otra utilidad de la simulación por ordenador es la realización de experimentos virtuales no accesibles a los laboratorios actuales, o el estudio de las propiedades de nuevos materiales aún no fabricados, o con propiedades moleculares *a la carta*.

Un resultado importante para entender las vías que se nos abren para utilizar la simulación es el concepto de ergodicidad. Para que un sistema sea ergódico es necesario que en su evolución temporal el sistema acceda en un tiempo finito a cualquier microestado compatible con las ligaduras externas del sistema [91]. No es sencillo demostrar la ergodicidad de un sistema, hasta tal punto que el único caso significativo para el que se ha demostrado en determinadas condiciones es el fluido de esferas duras [26]. Por contra existen ejemplos de sistemas o estados no ergódicos, como pueden ser los estados metaestables o los vidrios [90]. Pese a ello, por sus importantes consecuencias, para los sistemas en los que se emplea la simulación normalmente se supone la ergodicidad como una hipótesis de trabajo. La principal consecuencia de que un sistema sea ergódico es que el promedio temporal de cualquier magnitud termodinámica es equivalente al promedio sobre el colectivo compatible con las ligaduras termodinámicas. Cuando medimos una magnitud macroscópica el sistema durante el tiempo de medida describe una travectoria por el espacio de fases, de forma que el valor al que realmente accedemos es el promedio temporal en el tiempo de medida. Por ejemplo, para una magnitud  $f = f(q_i, p_i)$  el observable medido macroscópicamente será [92]:

$$f_{obs} = \lim_{t_{obs} \to \infty} \langle f(q_i, p_i) \rangle_t = \lim_{t_{obs} \to \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} f(q_i, p_i) dt$$
(2.54)

Asumir la hipótesis ergódica nos permite considerar que este límite será igual al promedio sobre el colectivo de configuraciones microscópicas

$$\lim_{t \to \infty} \langle f \rangle_t = \lim_{m \to \infty} \langle f \rangle_m \tag{2.55}$$

donde m es el número de microestados compatibles con las ligaduras termodinámicas.

La ecuación 2.55 nos indica las dos alternativas que tenemos a la hora de calcular variables termodinámicas mediante simulación por ordenador. Por una parte, está la posibilidad de simular la evolución temporal del sistema, que es la vía empleada en la técnica de *Dinámica* 

Molecular (MD), o bien se pueden reproducir los posibles microestados compatibles para el sistema, hablaríamos entonces del  $M\acute{e}todo \ de \ Monte \ Carlo(MC)$ .

En Dinámica Molecular se resuelven las ecuaciones de Newton, para reproducir el movimiento de las partículas del sistema acorde con dichas ecuaciones. Estas ecuaciones son resueltas en instantes de tiempo sucesivos separados por intervalos de tiempo muy pequeños, de forma que, en cada instante, a partir de las posiciones y velocidades de todas las partículas se calculan las fuerzas y momentos que actúan sobre cada una de las partículas, para a continuación calcular las posiciones y velocidades en el instante siguiente. En función de los sistemas y propiedades estudiadas esta tarea puede llegar a ser muy costosa en tiempo de computación, lo que hace que la Dinámica Molecular requiera computadores de gran prestación y vea limitado el tamaño del sistema o los intervalos de tiempo al que puede ser aplicado. Con las nuevas técnicas de simulación en paralelo estas dificultades van siendo menos importantes. Otra limitación de la Dinámica Molecular es que, al ser necesario conocer las fuerzas sobre las partículas, esta técnica no se puede aplicar directamente a potenciales no derivables como pueden ser los potenciales duros. Entre las ventajas de esta técnica es que es apropiada para el cálculo simultáneo de propiedades estructurales, termodinámicas y dinámicas. Además, es posible utilizarla para el estudio de sistemas fuera del equilibrio.

El método de Monte Carlo, que recibe ese nombre porque se basa en la generación de números aleatorios, se fundamenta en construir configuraciones compatibles con las ligaduras termodinámicas a partir de una configuración previa, siguiendo una cadena Markoviana. Las propiedades de interés se promedian sobre todas las configuraciones exploradas. En este método el tiempo no juega ningún papel, y el sistema no sigue ninguna trayectoria temporal en el espacio de fases. Es un método más sencillo que la Dinámica Molecular y en general más eficiente, además es más fácil adaptarlo a distintos colectivos estadísticos y puede ser utilizado con potenciales duros. Por contra, no es adecuado para sistemas fuera del equilibrio (ya que no se cumpliría la ecuación 2.55) ni para calcular propiedades de transporte ni otras propiedades dinámicas.

El utilizar una técnica u otra dependerá de los medios de cálculo disponibles y del tipo de propiedades que queramos estudiar. En este trabajo hemos utilizado el Método de Monte Carlo y a él nos vamos a referir a partir de ahora.

## 2.3.1. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo se fundamenta en el cálculo de promedios de propiedades termodinámicas sobre un conjunto de microestados compatibles con las ligaduras del sistema. En el colectivo canónico el promedio de una magnitud puede escribirse de forma general como

$$\langle f \rangle_m = \frac{\int f(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) \exp\left[-\beta V_N(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})\right] d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N}}{\int \exp\left[-\beta V_N(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})\right] d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N}}$$
(2.56)

Donde el denominador es la función de partición configuracional  $Z_N$  (ecuación 2.19). Una vía para calcular este promedio sería utilizando la rapidez de los computadores para generar al azar un número suficientemente grande (pero en todo caso finito) de configuraciones y sustituir las integrales por sumatorios [30]:

$$\langle f \rangle_m \simeq \frac{\sum_m f(m) \exp\left[-\beta V_N(m)\right]}{\sum_m \exp\left[-\beta V_N(m)\right]} \tag{2.57}$$

donde m va desde 1 hasta el número total de configuraciones  $N_c$ . Esta forma de cálculo es muy poco eficiente ya que la mayoría de las configuraciones generadas tendrán un factor de Boltzmann muy pequeño, lo que significa que, aunque sean posibles, serán configuraciones poco probables y con bajo peso en los promedios. Para poder realizar cálculos con el método de Monte Carlo será necesario aumentar la eficiencia del muestreo en el espacio de fases. Una solución a este problema fue propuesta por Metrópolis y sus colaboradores [93]. Estos autores encontraron la forma de realizar un muestreo eficiente, no tanto para calcular cada uno de los términos de la ecuación 2.57 como de la división completa.

Teniendo en cuenta que la probabilidad de encontrar el sistema en un microestado correspondiente a las coordenadas  $(1, 2, \dots, N)$  del espacio de fases viene dado por el cociente entre el factor de Boltzmann y la función de partición configuracional

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \cdots, \mathbf{N}) = \frac{exp[-\beta V_N(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \cdots, \mathbf{N})]}{Z_N}$$
(2.58)

siendo P una cantidad definida positiva. Si generamos microestados en el espacio de fase de forma aleatoria pero de acuerdo con esta distribución de probabilidad el promedio de microestados generados en un elemento de volumen diferencial centrado en el punto  $(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})$  sera  $n_i = P(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) \cdot N_c$  donde  $N_c$  es el número total de puntos generados [90]. Teniendo esto en cuenta, la ecuación 2.57 se transforma en

$$\langle f \rangle_m \simeq \frac{1}{N_c} \sum_{m=1}^{N_c} f(m) P(m) \tag{2.59}$$

El método de Metropolis consiste en construir una cadena de Markov, de tal forma que a partir de una configuración inicial construyamos otra cercana en el espacio de fases, para a continuación evaluar la probabilidad de que esta transición entre la configuración inicial y final se produzca. Para definir esta probabilidad de transición de tal forma que la distribución de probabilidad generada converja a la probabilidad de distribución canónica (ecuación 2.58) será necesario que se cumpla la *condición de reversibilidad microscópica*, que establece que si tanto el estado inicial como el final son compatibles con las ligaduras termodinámicas del sistema, en el equilibrio el número de veces que se acepte el paso desde el estado inicial al final debe ser igual al número de veces que se acepte el paso de la configuración final a la inicial [90]. La expresión matemática de este enunciado es:

$$P(i)\Pi_{i\to j} = P(j)\Pi_{j\to i} \tag{2.60}$$

donde  $\Pi_{i\to j}$  es la probabilidad de transición desde el microestado *i* al microestado *j* y P(i) es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado *i*. La ecuación 2.60 puede satisfacerse para muchas elecciones de la matriz de probabilidad de transiciones  $\Pi_{i\to j}$ . La elección propuesta en el trabajo de Metropolis es:

$$\Pi_{i \to j} = \frac{P(j)}{P(i)} = \exp\left[-\beta(V_N(j) - V_N(i))\right] \quad si \quad P(j) \le P(i)$$

$$\Pi_{i \to j} = 1 \qquad si \quad P(j) \ge P(i)$$

$$(2.61)$$

De forma general, el algoritmo para hacer evolucionar al sistema a través de la cadena de Markov consistirá en, escoger una partícula al azar de una configuración inicial (i) y provocar sobre ella un desplazamiento, también al azar, generando así una nueva configuración (j). Se evalúa a continuación la cantidad  $\Pi_{i\to j} = \exp(-\beta\Delta V_N)$  y esta cantidad se compara con un número aleatorio generado en el intervalo [0, 1]. En caso de que dicho número aleatorio sea menor que  $\Pi_{i\to j}$  se acepta el cambio de configuración, y en caso contrario se rechaza. En ambos casos, con la configuración original o con la que hemos creado, se vuelve a repetir el procedimiento. De esta forma se van explorando las regiones del espacio de fase compatibles con las ligaduras externas.

Como indicamos antes, una de las ventajas del método de Monte Carlo frente a la Dinámica Molecular es que es mucho más sencillo de adaptar a otros colectivos. Hasta ahora hemos descrito los rasgos generales del método de Monte Carlo en el Colectivo Canónico (MC-NVT) (número de partículas, volumen y temperatura constante). Sin embargo, no ha sido éste el Colectivo en el que se han realizado las simulaciones que se van a presentar en los próximos capítulos, sino que hemos utilizado el *Colectivo Isotermo-Isobaro* o MC-NPT (número de partículas, presión y temperatura constante), más apropiado para la simulación de cristales líquidos que el NVT. Esto es así por varias razones, primero porque parece un colectivo más natural a la hora de comparar con experimentos reales, que se suelen realizar a presión y temperatura constante. Además, nos permite fijar la presión y obtener el volumen por simulación, lo cual es de gran utilidad para potenciales duros en los que no se puede aplicar la ecuación del virial para el cálculo de la presión [92]. Gran parte de los inconvenientes de la simulación a volumen constante están relacionados con el hecho de que, por definición, la densidad no puede cambiar. Esto puede hacer por ejemplo que en fases densas aparezcan cavidades, al necesitar la fase cristalina del sistema densidades mayores, o que el sistema no se funda correctamente, incluso a temperaturas relativamente altas [58]. Especialmente relevante para nuestro trabajo es que las fases de cristal líquido con un nivel de orden espacial más alto (fases esmécticas, o sólidas) pueden no resultar descritas correctamente al tener que adaptarse el sistema a unas dimensiones fija de la caja de simulación, provocando que las componentes del tensor de presiones sean diferentes, con lo que no se establecen correctamente los límites de estabilidad estas fases [94]. Por todo ello hemos realizado nuestras simulaciones en el Colectivo NPT.

La simulación por Monte Carlo en el Colectivo NPT incluye para construir la cadena de Markov, además del desplazamiento de partículas descrita en el apartado anterior, cambios aleatorios de volumen del sistema. Para obtener la expresión de aceptación de un cambio de volumen nos hará falta la expresión de la función de partición configuracional en el Colectivo NPT [90]:

$$Z_N(p,T) = \beta p \int V^{N+1} exp(-\beta p V) d(lnv) \int exp\left[-\beta V_N(\mathbf{1},\dots,\mathbf{N})\right] d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} \quad (2.62)$$

De igual forma que en el método MC-NVT, esta ecuación será clave en el desarrollo de la regla de aceptación para los cambios de volumen, ya que ahora la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración equivalente al punto del espacio de fases (1, ..., N) con un volumen V será

$$P_V(V; \mathbf{1}, \mathbf{2}, \cdots, \mathbf{N}) = \frac{V^{N+1} \exp\left(-\beta p V\right) \exp\left[-\beta V_N(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \cdots, \mathbf{N})\right]}{Z_N(p, T)}$$
(2.63)

Siguiendo un esquema similar al propuesto en la ecuación 2.61 la probabilidad de aceptar un cambio desde una configuración en el que el logaritmo del volumen de la configuración inicial es lnV y el de la final lnV' será:

$$\Pi_{V \to V'} = \frac{P_V(V';m)}{P_V(V;m)} = \exp\left[-\beta(V_N(m,V') - V_N(m,V)) + (2.64)\right]$$

$$p(V' - V) - (N+1)\beta^{-1}\ln(V'/V) \int si P_V(V';m) \le P_V(V;m)$$
$$\Pi_{V \to V'} = 1 si P_V(V';m) \ge P_V(V;m)$$

Otra posibilidad es cambiar las unidades de longitud, reescalando el tamaño de las partículas. En este caso la regla de aceptación será [96]

$$\Pi_{V,V'} = \frac{P_V(V';m)}{P_V(V;m)} = \exp\left[-\beta(V_N(m,V') - V_N(m,V)) + p(V'-V) - (3N+4)\beta^{-1}\ln(\sigma'/\sigma)\right] \quad si \ P_V(V';m) \le P_V(V;m)$$

$$\Pi_{V,V'} = 1 \ si \ P_V(V';m) \ge P_V(V;m)$$
(2.65)

El algoritmo básico de una simulación MC-NPT consistirá en realizar una serie de intentos de desplazamientos de partículas como los que fueron descritos al hablar del método MC-NVT, combinados con intentos de cambio de volumen de acuerdo con la probabilidad descrita en las ecuaciones 2.64 o 2.65. Existen varias opciones para llevar a cabo los cambios de volumen. Una, la más clásica, es modificar todos los lados de la caja de simulación en igual proporción, de manera que ésta no se deforme a lo largo de la simulación. Este método es válido para la simulación de fases isótropas y nemáticas, pero puede presentar problemas en el caso de las fases esmécticas, en la que el utilizar una forma fija para la caja de simulación puede llevar a que las capas esmécticas no se adapten correctamente a las condiciones de contorno escogidas, acentuándose este fenómeno si se escogen cajas cúbicas [58, 95]. Además también se han encontrado que las tres componentes del tensor de presiones pueden no ser iguales, al igual que en el caso de simulación a volumen constante [94]. Es por ello que se ha propuesto que el cambio de volumen se produzca por la modificación independiente de cada lado de la caja de simulación. En este método, y en caso de que se modifiquen independientemente los logaritmos de los lados de la caja de simulación, la probabilidad de aceptar un cambio es la igual a la ecuación 2.64 [95].

Indicábamos anteriormente que la simulación por ordenador proporcionaba resultados termodinámicos (dentro de la precisión estadística correspondiente) exactos para un modelo de interacción molecular dado. Esta afirmación debe ser matizada, ya que cuando simulamos en un ordenador, utilizando el método de Monte Carlo o cualquier otra técnica, debemos trabajar con un número reducido de partículas. Este número, con el aumento de la potencia de los ordenadores, va siendo cada vez mayor, típicamente del orden de  $10^3 - 10^4$ , pero en todo caso está lejos del número de partículas que componen un sistema macroscópico real. Esto hace que si queremos simular sistemas grandes, en los que podamos despreciar fenómenos de superficie, será necesario considerar algún tipo de aproximación, siendo la más habitual la aplicación de *condiciones periódicas de contorno* [90, 92]. Esta técnica consiste en replicar el sistema en todas las direcciones, de forma que las partículas que estén en las cercanías del límite de la caja de simulación se encuentren rodeadas de réplicas de otras partículas que se encuentren cerca del límite opuesto. Para evitar que una partícula interaccione simultáneamente con otra partícula y con la imagen de ésta se aplica el *criterio de imagen mínima*, que consiste en que la partícula interaccionará con la replica que esté más cerca, y no necesariamente con la que se encuentra en la caja central.

Para acelerar la simulación se consideran sólo las interacciones entre partículas que estén más cerca que una distancia determinada (radio de corte  $r_c$ ), considerando que más allá de esa distancia el valor del potencial de interacción será despreciable. Habrá que tener cuidado que  $r_c$  sea menor que la mitad de la longitud del lado menor la caja. Otras técnicas, como el uso de *listas de vecinos de Verlet* [90], también ayudan a hacer más rápidas las simulaciones. Existen otros detalles técnicos que hay que considerar a la hora de realizar simulaciones con el método de Monte Carlo y hablaremos de ellas en los próximos capítulos a medida que presentemos los resultados de las simulaciones realizadas sobre los distintos modelos de fluidos propuestos.

### 2.3.2. Parámetros de orden y funciones de distribución

Uno de los principales objetivos de esta tesis es ver como influye en el diagrama de fase de cristal líquido la incorporación de distintos atributos al potencial de interacción. Es por ello que uno de los aspectos técnicos claves en el desarrollo de las simulaciones necesarias serán las herramientas que determinan y caracterizan la mesofase en la que se encuentra el sistema. Las transiciones de cristal líquido son transiciones de fase de primer orden, por lo que una forma de caracterizarlas será el estudio de magnitudes como la energía, la entropía, la densidad, etc, analizando las posibles discontinuidades que presenten. La caracterización de las fases de cristal líquido requiere el uso de herramientas de diagnóstico adicionales. Nuestro campo de estudio son los cristales líquidos, que como hemos indicado en la introducción se caracterizan por la presencia de algún nivel de orden parcial. Las herramientas que utilizaremos para establecer en que fase se encuentra el sistema aprovecharan y exploraran esta posible existencia de algún tipo de orden parcial. Las agrupamos en dos familias:

parámetros de orden

#### funciones de distribución

La elección de parámetros de orden utilizados y de funciones de distribución adecuadas permite caracterizar las propiedades estructurales del sistema en las distintas fases de cristal líquido, así como detectar las distintas transiciones de fase a partir de los cambios bruscos que sufren las mismas

Una característica general de las mesofases de cristal líquido es la existencia de algún nivel de orden orientacional. Este orden se caracteriza en el caso moléculas prolatas por que el eje de las moléculas se orienta en torno a una dirección determinada definida por el denominado vector director. Para caracterizar este orden orientacional definimos el Parámetro de Orden Nemático  $S_2$ :

$$S_2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{1}^{N} P_2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) \right\rangle \tag{2.66}$$

donde N es el número de partículas,  $\langle \cdot \cdot \rangle$  significa promedio estadístico sobre configuraciones,  $\hat{\mathbf{u}}_i$  y  $\hat{\mathbf{n}}$  son, respectivamente, vectores unitarios en la dirección de cada molécula y el vector director.  $P_2$  denota el polinomio de Legendre de segundo orden. En el caso de una mezcla se puede definir un parámetro de orden por cada una de las moléculas con forma asimétrica (uniaxiales en el caso de los sistemas estudiados).

La definición del parámetro de orden de la ecuación 2.66 requiere el conocimiento previo del vector director del fluido. Bajo ciertas condiciones la dirección del vector viene fijada la presencia de un campo o ligadura externa. Sin embargo, en ausencia de campos externos el vector director puede quedar definido por la ruptura de la simetría orientacional del sistema durante la transición de fase, no estando las mayoría de las veces determinado a priori. En estos casos, un método habitual es obtener  $S_2$  a partir del denominado *Tensor Parámetro de Orden* **Q** [38]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{1}^{N} (3\hat{\mathbf{u}}_{i\alpha} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \right\rangle$$
(2.67)

donde  $\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kronecker y  $\alpha$  y  $\beta$  indican las componentes de los vectores. El tensor **Q** es diagonalizable, y el parámetro de orden nemático es el mayor de los autovalores de **Q**, siendo el vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  el autovector correspondiente. El valor de  $S_2$  será cercano a cero en la fase isótropa mientras que se aproximará a valores cercanos a la unidad en fases con orden orientacional.

Otro de los parámetros de orden que hemos utilizado en este trabajo es el *Parámetro de Orden Hexático H*<sub>6</sub>. Este parámetro se utiliza para determinar si, una vez se han formado las capas características de las fases esmécticas, existe algún nivel de orden posicional dentro de cada capa. Para calcularlo utilizaremos la expresión [97]:

$$H_6 = \left| \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j} \frac{1}{n_b^j} \sum_{\langle kl \rangle} \exp(6i\theta_{kl}) \right\rangle \right|$$
(2.68)

donde  $n_b^j$  es el número de pares de próximos vecinos de la molécula j,  $\langle kl \rangle$  implica la suma sobre todos los pares, y  $\theta_{kl}$  es el ángulo entre las proyecciones en el plano perpendicular al director de los vectores que unen los centros de masa de la molécula j con los de las moléculas k y l. Esta definición del Parámetro de orden Hexático se puede generalizar a otras simetrías distintas de la hexagonal (por ejemplo cuadrada) sin más que sustituir el 6 de la exponencial por el número de próximos vecinos previstos.

Finalmente, para detectar la posibilidad de separación de fases en el caso de mezclas, hemos usado el cuadrado del radio de giro de la distribución de centros de masa de los componentes de la mezcla [98], definido como:

$$R_{gi}^2 = \frac{1}{N_i} \sum_{k} (\mathbf{r_k} - \mathbf{r_{i0}})^2$$
(2.69)

donde *i* denota el componente de la mezcla para el que estemos calculando  $R_{gi}^2$  y la suma es sobre las partículas de dicho componente.  $\mathbf{r_k}$  es el centro de masa de la partícula *k* y  $\mathbf{r_{i0}}$  es el centro de masa de la distribución de partículas de la especie elegida:

$$\mathbf{r}_{i0} = \frac{1}{N_i} \sum_k \mathbf{r}_k \tag{2.70}$$

En caso de tener una distribución homogénea de partículas el valor de  $R_{gi}^2$  tenderá a  $1/12(L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$  siendo  $L_x, L_y$  y  $L_z$  el tamaño de los lados de la caja de simulación. Valores significativamente menores que éste indican que se está produciendo una agregación de las partículas del componente en cuestión dentro de la caja de simulación, lo que sería indicativo de la posibilidad de que se esté produciendo una separación de fases.

Otra herramienta fundamental que hemos utilizado para caracterizar las fases son un conjunto de *funciones de distribución*. Estas funciones de distribución exploran la existencia de algún tipo de orden posicional u orientacional y, además de ayudar a determinar la fase en la que se encuentra el sistema, proporcionan información estructural de gran utilidad. La primera de estas funciones de distribución es la que definíamos como función de distribución de dos partículas (ecuación 2.28),  $g(\mathbf{r})$ , relacionada con el número de partículas que estarían en promedio en la posición  $\mathbf{r}$  situando el origen de coordenadas en una de las moléculas. Tal y como ha sido definida en el caso tridimensional  $g(\mathbf{r})$  depende de tres variables. Habitualmente se suele trabajar con la función resultante de integrar  $g(\mathbf{r})$  en los ángulos polar y azimutal, obteniendo la *función de distribución radial* g(r). El significado físico de está función de distribución es similar a la anterior:  $4\pi r^2 \rho g(r) dr$  es el número de partículas que en promedio cada partícula tendrá a una distancia entre r y r + dr.

En analogía con la función de distribución radial se definen una amplia serie de funciones de distribución con el objeto de estudiar distintos aspectos estructurales del fluido. La características comunes que tienen todas ellas es que son proporcionales a la probabilidad de encontrar una partícula en una zona del espacio, con una orientación dada si es el caso (que dependerá de la función que estemos definiendo), estando situada otra partícula de referencia en el origen de coordenadas. Otra característica común es que, al igual que la función de distribución radial, en el límite termodinámico su valor se acercará asintóticamente a la unidad a distancias largas. La función de distribución radial es un observable en los experimentos de simulación que puede ser comparado con un observable al que accedemos a través de experimentos reales. Sin embargo el resto de funciones de distribución que definiremos son magnitudes accesibles mediante simulación pero no a través de experimentos reales, aunque diversos observables pueden estar íntimamente relacionadas con las mismas.

En una simulación por ordenador, en el caso de un sistema monocomponente, la forma de calcular las diversas funciones de distribución de interés se puede resumir en la siguiente expresión:

$$g_{\zeta}(r_{\zeta}) = \frac{N_H(\zeta)}{\rho N N_c V(\zeta)} \tag{2.71}$$

Esta función genérica multiplicada por la densidad sería el promedio sobre las partículas y sobre las configuraciones exploradas del número de partículas que se encuentran en el volumen  $V(\zeta)$  en torno a la posición  $r_{\zeta}$ , estando situada otra partícula en el origen de coordenadas.  $N_H$  es el número total de partículas que se han contabilizado dentro del volumen  $V(\zeta)$  en torno a la posición  $r_{\zeta}$ ,  $\rho$  es la densidad del sistema, N el número total de partículas y  $N_c$  el número total de configuraciones muestreadas. En la tabla 2.1 se indica la definición de  $V(\zeta)$  y de  $r_{\zeta}$  para cada una de las funciones de distribución más relevantes utilizadas en nuestro trabajo. La figura 2.6 representa esquemáticamente estas definiciones.

Cada una de las funciones definidas tienen interés para caracterizar algún nivel de orden parcial o algún aspecto de la estructura del sistema. En la figura 2.7 representamos alguna



Figura 2.6: Representación en dos dimensiones de  $r_{\zeta}$  y V( $\zeta$ ) para las distintas funciones de distribución utilizadas. En el panel superior g(r). En el panel intermedio  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ .  $g_{\perp}(r_{\perp})$  se representa en el panel inferior, en esta figura la zona sombreada representa el volumen utilizado para  $g_{\perp}^{0}(r_{\perp}^{0})$ .

Tabla 2.1: Elementos necesarios para el cálculo de las distintas funciones de distribución utilizadas. R es la semilongitud del lado menor de la caja de simulación y L el espesor que se considera para la capa.  $\Delta r_{\zeta}$  es la anchura del elemento de volumen  $V_{\zeta}$  en torno a la posición  $r_{\zeta}$ . Ver el texto para más detalles.

	$r_{\zeta}$	$V(\zeta)$
g(r)	$r =  \mathbf{r} $	$\frac{4\pi}{3}((r+\Delta r/2)^3 - (r-\Delta r/2))$
$g_{\parallel}(r_{\parallel})$	$r_{\parallel} = {f r} \cdot {f n}$	$\pi \left( R^2 \Delta r_{\parallel} - 1/3 ((r_{\parallel} + \Delta r_{\parallel}/2)^3 - (r_{\parallel} - \Delta r_{\parallel}/2)^3) \right)$
$g_{\perp}(r_{\perp})$	$r_{\perp} =  \mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} $	$4\pi/3\left((R^2 - (r_{\perp} + \Delta)^2)^{\frac{3}{2}} - (R^2 - r_{\perp}^2)^{\frac{3}{2}}\right)$
$g^0_\perp(r^0_\perp)$	$r_{\perp} =  \mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} $	$\pi((r_{\perp} + \Delta r_{\perp})^2 - r_{\perp}^3)L$
	$\cos  \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}  < L$	

de las utilizadas. La función de distribución radial g(r) (panel superior de la figura 2.7) refleja, en las fases isótropa y nemática, una serie de máximos para valores pequeños de  $r/\sigma$ , que indican la existencia de cierto orden en la situación de los próximos vecinos. En estas fases no aparece ninguna estructura en g(r) para valores de  $r/\sigma$  mayores. Sin embargo en las fases esmécticas se observa una oscilación para distancias largas que, como veremos en próximos capítulos, es debida a la formación de capas. En el panel intermedio de la figura 2.7 observamos como la Función de Distribución Paralela  $q_{\parallel}(r_{\parallel})$ toma como valor la unidad en todas las posiciones en el caso de que no se formen capas (fases isótropa y nemática), en el caso de la aparición de capas (fases esmécticas)  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ adopta una estructura con máximos para los valores de  $r_{\parallel}$  donde se encuentran las capas y mínimos en los huecos entre ellas. Otras funciones, de las cuales se mostrarán ejemplos en los capítulos posteriores, nos proporcionan información de aspectos más particulares de la estructura del fluido. Así, la Función de Distribución Perpendicular  $g_{\perp}(r_{\perp})$  nos informa del orden dentro de una capa una vez que ésta se ha formado. En el caso de que las capas carezcan de orden interno la forma de  $g_{\perp}(r_{\perp})$  es similar a la de g(r) en el caso isótropo, con alguna oscilación de corto alcance, que indica la presencia de los primeros vecinos, y una rápida tendencia a uno. En el caso de algún tipo de orden como puede ser un orden hexático la función presenta más estructura. La Función de Distribución Perpendicular en la Propia Capa  $q_{\perp}^0(r_{\perp}^0)$  tiene un significado parecido a la anterior con la diferencia que se refiere únicamente a la capa donde se encuentra el origen de coordenadas. En la figura 2.7 se muestra a modo de ejemplo el aspecto de las funciones de distribución utilizadas en las distintas mesofases.

En nuestro estudio, junto con las funciones de distribución definidas, también hemos utilizado la siguiente

$$g_2(r) = \langle P_2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j) \rangle \tag{2.72}$$

 $g_2(r)$  está definida como el promedio, para cada distancia intermolecular, del segundo polinomio de Legendre. Esta función tiende a tomar, para moléculas alargadas a distancias muy próximas a  $r = \sigma$ , valores cercanos a la unidad. Sin embargo a distancias medias y largas presenta comportamientos distintos en fases con orden orientacional y en fases sin este tipo de orden. En la fase isótropa  $g_2(r)$  tiende rápidamente a cero, mientras que en las fases nemáticas y esmécticas tiende a valores distintos de cero. En el panel inferior de la figura 2.7 se muestra un ejemplo del comportamiento típico de  $g_2(r)$  en las fases isótropa, nemática y esméctica A.

La extensión de las funciones de distribución definidas al caso de mezclas binarias es sencilla, aunque ahora habrá que tener en cuenta que podremos definir funciones de distribución parciales de una especie respecto a la otra con un significado análogo a las referidas para el caso puro. Por ejemplo, la función de distribución radial parcial  $g_{ij}(r_{ij})$ es proporcional a la probabilidad de que, estando situada una partícula de la especie i en el origen, encontremos otra partícula de la especie j a una distancia  $r_{ij}$ . De esta forma, podremos definir tres funciones de distribución radial parciales  $g_{ii}, g_{jj} \ge g_{ji}$ La expresión general para calcular las distintas funciones de distribución parciales será similar a la ecuación 2.71:

$$g_{ij,\zeta}(r_{\zeta}) = \frac{N_H(\zeta)}{\rho_i N_j N_m V(\zeta)}$$
(2.73)

siendo  $\rho_i$  la densidad de partículas de la especie molecular  $i \ge N_j$  el número total de partículas de la especie j.

Hasta aquí la presentación de las herramientas que hemos utilizado en nuestro trabajo para estudiar y caracterizar las distintas mesofases y sus límites de estabilidad mediante simulación por ordenador. En los próximos capítulos se estudiará en detalle su aplicación tanto a sistemas monocomponentes como a mezclas binarias.



Figura 2.7: Ejemplos del comportamiento en las distintas fases de algunas de las funciones de distribución utilizadas en este trabajo Panel superior g(r), panel intermedio  $g_{||}(r_{||})$ , panel inferior  $g_2(r)$ . Todas están tomadas de un fluido SRS de  $L^* = L/\sigma = 5$  para  $T^* = \kappa T/\sigma^3 = 3$ .

# Capítulo 3

# Estudio de la Estabilidad de Mesofases en Modelos de Kihara

# 3.1. Introducción

Dedicamos este capítulo a estudiar la estabilidad de las distintas fases de cristal líquido en los modelos de Kihara que hemos presentado en el capítulo 2 de esta memoria. En dicho capítulo ya precisamos que se denominan modelos de Kihara [16] a aquéllos en los que el potencial de interacción intermolecular es una función de la distancia mínima entre los núcleos duros asociados a cada molécula. La utilización de este tipo de potenciales como herramientas para modelar mesógenos no ha sido tan extensa como pueda parecer, salvo en su versión más simple, el esferocilindro duro, para el cuál existen diversos estudios teóricos [18, 20, 65, 66] y de simulación [17, 47, 99]. Por otra parte, los modelos de Kihara sí que han sido utilizados ampliamente para otras fases y sistemas [78].

A la hora de estudiar la influencia del potencial de interacción en el diagrama de cristal líquido, la mayor parte de las investigaciones realizadas se han centrado en otro tipo de modelos, especialmente en el potencial de Gay-Berne [45]. El modelo de Gay-Berne, del que ya se describieron sus principales características en el capítulo 2, ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las propiedades de fluidos moleculares, especialmente en el campo de los cristales líquidos [52, 58, 100], teniéndose hoy en día una imagen relativamente completa de su diagrama de fases [101]. Sin embargo en el capítulo 2 ya comentábamos que el potencial de Gay-Berne no parecía reproducir de forma realista la forma de las moléculas reales. El potencial de Gay-Berne asigna a las moléculas una forma elipsoidal, menos adecuada que la forma esferocilíndrica, representada por los modelos de Kihara, para describir la forma de las moléculas reales (ver la figura 2.4). Es por ello que es interesante tener un conocimiento más profundo sobre el comportamiento de estos modelos en regímenes en los que sea posible la aparición de mesofases.

Partiendo de la forma molecular esferocilíndrica de los modelos de Kihara, en nuestro trabajo hemos intentado aislar las distintas características del potencial intermolecular (parte atractiva, suavidad de las regiones repulsiva y atractiva, dependencia orientacional de la interacción,..), para al ir activándolas de forma gradual y caracterizar su efecto sobre el diagrama del cristal líquido. Para ello, hemos tomado como referencia el diagrama de cristal líquido del esferocilindro duro (HSC) de longitud  $L^* = L/\sigma = 5$ , calculado por McGrother et al mediante el método de simulación de Monte Carlo [17]. Con el objeto de investigar la influencia de la suavidad de la parte repulsiva, hemos estudiado la estabilidad de las fases de cristal líquido en el potencial esferocilindro repulsivo blando (SRS). A continuación le hemos añadido al esferocilindro duro una parte atractiva en forma de pozo cuadrado, obteniendo el potencial de esferocilindro duro con pozo cuadrado (SWSC). Seguidamente, para comprobar ambos factores simultáneamente (presencia de una parte atractiva y la suavidad de la parte repulsiva), hemos estudiado el potencial 12-6 de Kihara. Finalmente, hemos considerado un nuevo modelo de potencial, el potencial de Gay-Berne-Kihara (GB-K). Como ya se explicó en el capítulo 2, este modelo mantiene la forma molecular esferocilíndrica e introduce una dependencia orientacional en el potencial de interacción.

En este capítulo estudiaremos sucesivamente los cuatro modelos, SRS, SWSC, Kihara y GB-K. La herramienta fundamental que hemos utilizado ha sido simulación mediante el método de Monte Carlo en el colectivo Isobaro-Isotermo (MC-NPT) descrito en el capítulo 2. Al referirnos a cada potencial introduciremos los aspectos técnicos que de forma particular se han utilizado en las simulaciones para cada modelo. En la sección dedicada al modelo SRS presentaremos también una primera aproximación teórica a su diagrama de fases y ecuaciones de estado. Finalmente, intentaremos conseguir una visión de conjunto de la influencia de los distintos atributos del potencial sobre las fases de cristal líquido en una sección dedicada a conclusiones.

## 3.2. Esferocilindro Blando Repulsivo (SRS)

Comenzamos el estudio del efecto de los posibles atributos del potencial fijando nuestra atención en el modelo esferocilíndrico blando (SRS). El potencial SRS, al igual que el potencial esferocilíndrico duro (HSC), carece de parte atractiva. La variación continua de la energía (que es a lo que nos referimos cuando hablamos de interacción blanda) en el modelo SRS nos permite aproximarnos de forma más realista a la interacción entre mesógenos, introduciendo de forma natural en la descripción de las mesofases una magnitud tan importante como la temperatura, la cual no juega ningún papel explícito en el fluido HSC. Otra ventaja que presenta el potencial SRS es que es derivable en todo su dominio, siendo por tanto apto para ser utilizado en estudios con Dinámica Molecular. El potencial que hemos denominado SRS en el presente trabajo se obtiene de truncar el potencial 12-6 de Kihara y desplazarlo a la altura del mínimo. La expresión matemática del potencial es de la forma:

$$U_{SRS}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ (\sigma/d_m)^{12} - (\sigma/d_m)^6 + 1/4 \right] & d_m \le \sqrt[6]{2} \sigma \\ 0 & d_m > \sqrt[6]{2} \sigma \end{cases}$$
(3.1)

Donde  $d_m$  es la distancia mínima entre las varillas centrales de las moléculas, que tendrán una longitud L,  $\sigma$  es una medida del grosor de la molécula y  $\epsilon$  de la intensidad de la interacción (en el potencial 12-6 de Kihara  $\epsilon$  representa la profundidad del pozo atractivo).

El modelo SRS ha atraído atención por su utilidad como modelo de referencia en teorías de perturbaciones tipo Weeks-Chandler-Anderson (WCA) [74, 75] para moléculas no polares alargadas. De esta forma, este potencial se ha utilizado en el desarrollo de teorías para el potencial 12-6 de Kihara que han dado buenos resultados en el cálculo de diversas propiedades termodinámicas de fluidos moleculares con distintas geometrías [76, 77, 78], así como en el estudio de la coexistencia líquido-vapor [87]. Posteriormente estas teorías se han extendido para añadirle interacciones multipolares [102, 103]. Con este modelo también se ha resuelto la ecuación integral de Percus-Yevick, obteniéndose información sobre sus propiedades estructurales [79]. Los modelos repulsivos blandos, como el SRS, también han cobrado interés por su capacidad para modelar suspensiones coloidales de partículas alargadas cargadas rodeadas de la correspondiente nube de contraiones [72, 73].

Sorprendentemente, existen pocos estudios sobre la capacidad de este potencial de formar fases de cristal líquido. Aoki y Akiyama [49, 80] han encontrado, mediante dinámica molecular, las fases nemática y esméctica en el caso de moléculas no demasiado largas  $(L^* = L/\sigma = 2 \text{ y } 3)$ . Por otra parte, Earl et al han realizado un estudio detallado del comportamiento como mesógeno del fluido SRS de  $L^*=4$  [50]. Otros autores han utilizado este modelo para estudiar la interfase entre la fase isótropa y la nemática [81].

Debido a la posibilidad de utilizar este modelo como referencia para el desarrollo de teorías para potenciales más realistas, es interesante tener un conocimiento más profundo de las propiedades termodinámicas y estructurales del fluido SRS. La sencillez del modelo hace que sea una herramienta útil para cálculos donde la forma de las moléculas requiera una representación más realista que el potencial duro. Intentaremos en esta sección avanzar en el conocimiento de este potencial, comparándolo con el modelo HSC. En primer lugar plantearemos una aproximación teórica para el modelo SRS, basada en la aproximación de Parsons [19], consistente en suponer que podemos representar al esferocilindro blando por un esferocilindro duro con un diámetro efectivo, y aplicar las ecuaciones obtenidas por McGrother et al [17]. A continuación presentaremos los resultados obtenidos mediante simulación y compararemos con los predicciones teóricas.

## 3.2.1. Aproximación de Parsons para el modelo SRS utilizando un potencial HSC efectivo

McGrother et al [17] han obtenido la siguiente expresión para la energía libre en el caso de un fluido de esferocilindros duros

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \mu_0 + \ln(\rho) + \sigma[f] + \frac{\hat{f}(\eta)}{8} \left[ (2bg[f] + v_{ce}) \right]$$
(3.2)

donde  $\rho$  es la densidad,  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento que se calcula con la expresión  $\eta = \rho v_m$ , siendo  $v_m$  el volumen de las partículas y b,  $v_{ce}$  son dos parámetros geométricos con dimensiones de volumen de la forma

$$b = \frac{\pi}{4}\sigma L^2$$

$$v_{ce} = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 + 2\pi\sigma^2 L$$

$$(3.3)$$

Por otra parte,  $\hat{f}(\eta)$  viene dado por

$$\hat{f}(\eta) = \frac{1}{v_m} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$
(3.4)

mientras que  $\sigma[f]$  y g[f] son dos funcionales de la función de distribución orientacional de una partícula  $f(\mathbf{\Omega})$ . Sus expresiones son:

$$\sigma[f] = \int f(\mathbf{\Omega}) \,\ln\left(4\pi \, f(\mathbf{\Omega})\right) d\mathbf{\Omega} \tag{3.5}$$

$$g[f] = \frac{4}{\pi} \int |\sin\gamma| f(\mathbf{\Omega}) f(\mathbf{\Omega}') \, d\mathbf{\Omega} d\mathbf{\Omega}' \tag{3.6}$$

Debido a la simetría axial de las moléculas, la función de distribución angular de una partícula depende de un solo ángulo  $(f(\mathbf{\Omega}) = f(\theta))$ . La función de distribución angular toma el valor  $f(\theta) = 1/(4\pi)$  en la fase isótropa y forma una distribución centrada en  $\theta = 0^{\circ}$  en la fase nemática. Para calcular dicha distribución minimizamos la ecuación (3.2) respecto a  $f(\theta)$ , obteniendo

$$\ln\left(4\pi f(\mathbf{\Omega})\right) = \lambda - 1 - \frac{2b}{v_m \pi} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \int |sen\gamma(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}')| f(\mathbf{\Omega}') d\mathbf{\Omega}'$$
(3.7)

En el capítulo 4, donde resolveremos la aproximación de Parsons para la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras, presentaremos detalladamente la resolución de esta ecuación integral y el método utilizado para calcular  $f(\theta)$ .

Con la expresión de la energía libre es posible calcular las diferentes magnitudes termodinámicas, como por ejemplo la presión

$$\beta p = -\left(\frac{\partial\beta F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= \frac{\eta}{v_m} + \frac{1}{4v_m} \eta^2 \frac{d\hat{f}}{(d\eta)} B_2$$
(3.8)

donde  $2B_2 = (2bg[f] + v_{ce})$ , o el potencial químico

$$\beta \mu = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$= \ln \rho + \sigma[f] + \frac{\hat{f}(\eta)}{4}B_2 + \frac{B_2}{4v_m}\frac{d\hat{f}}{d\eta}\eta$$
(3.9)

Con estas expresiones para la presión y el potencial químico se puede calcular los estados de coexistencia entre la fase isótropa y la fase nemática, que deberán satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$p^{I} = p^{N}$$

$$\mu^{I} = \mu^{N}$$

$$(3.10)$$

donde la presión y el potencial químico en la fase isótropa  $(p^I \ y \ \mu^I)$  resultan de considerar en las ecuaciones (3.8) y (3.9) con  $f(\theta) = 1/(4\pi)$ , mientras que para la fase nemática  $(p^N \ y \ \mu^N) f(\theta)$  tendrá que ser calculado.

Hasta aquí un breve resumen de las ecuaciones obtenidas para el fluido de esferocilindros duros por McGrother et al. Nosotros pretendemos aplicar esta teoría para el modelo SRS. Para poder aplicar los resultados de McGrother et al hemos supuesto que la molécula definida por el modelo SRS es equivalente a un esferocilindro duro de diámetro efectivo  $\sigma_{ef}$ :

$$\sigma_{ef} = \int_0^\infty \left(1 - \exp\left[-\beta U_{SRS}(d_m)\right]\right) d(d_m) \tag{3.11}$$

donde se integra sobre la distancia mínima entre las varillas centrales de las moléculas. Esta elección del diámetro efectivo, propuesta por Boublik [104] como una extensión de la teoría de Barker-Henderson [105] a fluidos moleculares, es la habitual en el desarrollo de teorías de perturbación [87]. Una vez que tenemos definido el diámetro efectivo podemos aplicar la aproximación de Parsons desarrollada por McGrother et al al modelo SRS.

Debe señalarse que en el integrando de la expresión 3.11 no aparece la dependencia angular del potencial, lo que tiene como consecuencia que el diámetro efectivo definido sólo dependa de la temperatura (además de la forma funcional del potencial), siendo independiente de la longitud de la molécula. En la figura 3.1 se representa este diámetro efectivo en función de la temperatura. Para  $T^* = 0$  el diámetro vale  $\sigma_{ef}^* = \sigma_{ef}/\sigma = 2^{1/6}$ , que es la distancia a la que se trunca el potencial de Kihara desplazado para construir el modelo SRS. Esto indica que para  $T^* = 0$  las moléculas son impenetrables y se comportarían de hecho como un fluido HSC con  $\sigma_{ef}^* = 2^{1/6}$ . El valor  $\sigma_{ef}^* = 1$  (para el que cabría esperar un comportamiento similar en los fluidos SRS y HSC) se alcanza para  $T^* \approx 1.465$ , mientras que a medida que aumenta la temperatura los valores de este diámetro efectivo disminuyen lentamente.

### 3.2.2. Detalles de la simulación

Con el objeto de profundizar en el comportamiento del fluido SRS como mesógeno, y para comprobar la utilidad de la aproximación de Parsons propuesta para este sistema, hemos realizado simulaciones a distintas temperaturas utilizando el método de Monte Carlo en el colectivo Isotermo-Isobaro (MC-NPT). Las características generales de esta técnica ya fueron descritas en el capítulo 2, así que reseñaremos únicamente los aspectos particulares de este caso.

Las simulaciones han sido realizadas sobre un conjunto de  $N_p = 768$  partículas. El pro-



Figura 3.1: Diámetro efectivo  $\sigma_{ef}^* = \sigma_{ef}/\sigma$  (ecuación (3.11)) en función de la temperatura reducida  $T^* = \kappa T/\epsilon$  para el potencial SRS. La línea discontinua horizontal representa el valor  $\sigma_{ef}^* = 1$ .

cedimiento para la obtención de las distintas isotermas es como sigue: para una de las temperaturas  $(T^* = \kappa T/\epsilon = 20)$  hemos comenzado desde a una presión muy baja  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T = 0.1)$  con las moléculas situadas en una red. Siguiendo en parte el procedimiento descrito por McGrother et al [17], hemos construido una red hexagonal con la dirección [111] en el eje z y con la distancia entre los planos [111] consecutivos escalada  $con (1 + L^*)$ . La celda unidad de la red ha sido escogida de forma que las razones entre los lados de la caja de simulación, que se mantienen constantes a lo largo de la simulación, sean  $L_y/L_x = 1,15$  y  $L_z/L_x = 1.94$ . Esta configuración inicial ha sido equilibrada, y posteriormente comprimida hasta la fase esméctica A. La compresión se ha realizado mediante sucesivas simulaciones con presión cada vez mayor, utilizando la configuración final de una simulación a una presión determinada como configuración inicial de la simulación con presión mayor. Una vez alcanzada el estado esméctico A esta configuración fue expandida con un proceso inverso al anterior para comprobar la posibilidad de que hubiera algún fenómeno de histéresis. El estado esméctico A de alta presión  $(p^* = 2.1)$  obtenido para  $T^* = 20$  ha sido utilizado como estado inicial para otras temperaturas iniciales ( $T^* = 5, 3, 3$ ) 2, 1, 1,5 y 0,8). Para cada una de ellas se ha seguido un proceso de expansión mediante simulaciones sucesivas cada vez a menor presión, hasta alcanzar la fase isótropa.

Como comentábamos en el capítulo 2, se han descrito algunos inconvenientes para esta forma de llevar a cabo las simulaciones MC-NPT (manteniendo constante la forma de la caja de simulación al realizar los cambios de volumen). Ello es debido a que las capas esmécticas no se adaptarían a las condiciones de contorno, con lo que podrían evaluarse incorrectamente las transiciones que implicaran fases esmécticas [58, 95]. Una de las soluciones que se ha planteado para evitar este tipo de efectos es realizar simulaciones MC-NPT donde los cambios en el volumen se realicen variando independientemente cada uno de los lados de la caja de simulación. Este es el método que hemos seguido para el potencial 12-6 de Kihara y el modelo GB-K, y en las secciones dedicadas a estos potenciales se describen con detalle sus aspectos técnicos. Con el objeto de comprobar la diferencia entre de los resultados obtenidos por ambos métodos, y así poder establecer la validez de las simulaciones realizadas con el método descrito en el párrafo anterior, hemos repetido los cálculos en el fluido SRS para  $T^*=3$ , realizando los cambios de volumen modificando independientemente los lados de la caja de simulación. Para ello hemos comenzado desde una configuración correspondiente a la fase Sm A, y hemos realizado simulaciones sucesivas, cada vez a una presión inferior, siguiendo un procedimiento similar al ya descrito, hasta la fase isótropa.

Para obtener las propiedades termodinámicas en cada estado (en los procesos de expansión o de compresión) se han calculado los promedios sobre colectivos a lo largo de las simulaciones de MC-NPT. Una simulación típica de MC-NPT consta típicamente de 10<sup>5</sup> ciclos para equilibrar el sistema más en torno a 10<sup>6</sup> para calcular los promedios. Dependiendo de la convergencia de las propiedades termodinámicas en algunos casos se llevó a cabo un número mayor de ciclos. Cada ciclo consta de  $N_p$  intentos de desplazar y/o rotar alguna de las partículas más un intento de cambiar el volumen de la caja. El cambio del volumen de la caja se realiza reescalando el valor del diámetro molecular  $\sigma$ . Las transiciones de fase han sido caracterizadas a partir de los parámetros de orden y funciones de distribución que se describieron en el capítulo 2. También hemos utilizado el criterio entrópico propuesto por Giaquinta y colaboradores [35] cuya formulación matemática se expone en el apéndice I con detalle. Con este procedimiento determinamos de forma aproximada las regiones de estabilidad de las fases, no determinando la coexistencia entre las fases. Para ello habría que utilizar técnicas como el método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs [106], o técnicas de integración termodinámica como el método de integración de Gibbs-Duhem [107]. De todas formas, como veremos a continuación, aunque nuestra metodología no es rigurosa, los efectos de histéresis encontrados son pequeños y cabe esperar que nuestros estados frontera estén muy próximos a los de coexistencia.

### 3.2.3. Resultados y discusión

En la tabla 3.1 y en las figuras 3.2 y 3.3 se presentan los datos obtenidos sobre la estabilidad de las distintas mesofases encontradas para el modelo SRS mediante simulación MC-NPT en el marco de este trabajo. El primer aspecto destacable es la existencia para todas

Tabla 3.1: Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas, en los estados frontera de las fases isótropa, nemática y esméctica observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  para el potencial SRS. Se incluyen también los datos para el esferocilindro duro (HSC) tomados de la referencia [17].

		I–N				N–Sm A		
$T^*$	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_{Sm}^*$	$ ho_{Sm}^*$
0.8	1.15	0.090(1)	1.20	0.092(1)	1.45	0.103(1)	1.50	0.109(1)
1.0	1.15	0.090(1)	1.20	0.093(1)	1.45	0.103(1)	1.50	0.111(1)
1.5	1.15	0.092(1)	1.20	0.095(1)	1.45	0.105(1)	1.50	0.112(1)
2.0	1.15	0.093(1)	1.20	0.096(1)	1.50	0.108(1)	1.55	0.116(1)
3.0	1.15	0.096(1)	1.20	0.099(1)	1.50	0.111(1)	1.55	0.117(1)
5.0	1.15	0.099(1)	1.20	0.103(1)	1.60	0.119(1)	1.65	0.125(1)
20	1.20	0.112(1)	1.25	0.156(1)	1.85	0.145(1)	1.90	0.147(1)
HSC	1.18	0.0914	1.20	0.0932	1.52	0.1061	1.55	0.1095

las temperaturas estudiadas de las fases isótropa, nemática y esméctica A. No se ha encontrado en el marco de nuestras investigaciones ninguna evidencia de que el modelo SRS presente transiciones a la fase esméctica B o sólida, aunque cabría esperar que al menos la fase sólida apareciese a densidades mayores que las contempladas.

Como se observa en las figuras 3.2 y 3.3 a medida que aumenta la temperatura se produce un desplazamiento hacia densidades mayores de las transiciones de fase I-N y N-Sm A. Este efecto viene además acompañado de un aumento del intervalo de densidades en el que las fases isótropa y nemática son estables. Es interesante constatar a partir de nuestras simulaciones la estabilidad a baja temperatura de la fase nemática y la ausencia en el fluido SRS de un punto triple I-N-Sm A, al menos para  $T^* \ge 0.8$ . Como veremos más adelante, la presencia de dicho punto sí se observa en los potenciales con parte atractiva (12-6 de Kihara y GB-K), así como en el modelo GB [60, 100, 108]. En cuanto a la presión reducida a la que se produce la transición, se comprueba en la tabla 3.1 como es relativamente independiente de la temperatura. Esta independencia es más acusada en la transición isótropo-nemático que en la nemático-esméctico A. En las figuras 3.4 y 3.5 presentamos los resultados para la coexistencia entre la fase isótropa y la nemática según la aproximación de Parsons que se desarrolló en la sección anterior. En esta aproximación se supuso que las moléculas modeladas según el potencial SRS eran equivalentes a esferocilindros duros con un diámetro efectivo dado por la ecuación 3.11 para cada temperatura. En estas figuras se representa la solución de la coexistencia (sistema de ecuaciones 3.10) para  $L^* = 5$ (figura 3.4) y para  $L^* = 4$  (figura 3.5). También aparecen en esta figura los datos sobre la estabilidad de las fases isótropa y nemática calculados por simulación para  $L^* = 5$  en el marco de este trabajo, así como los obtenidos por Earl et al [50] mediante Dinámica Molecular para  $L^* = 4$ .



Figura 3.2: Temperatura reducida  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  frente a densidad reducida  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  para los estados frontera de cada mesofase observados en las simulaciones MC-NPT para el fluido SRS. La figura representa, para cada temperatura, la densidad en los estados isótropos de mayor densidad (cuadrados negros), en los estados nemáticos de menor densidad (cuadrados blancos), en los estados nemáticos de mayor densidad (círculos negros) y en los estados esmécticos A de menor densidad (círculos blancos). Las líneas continuas aparecen a título indicativo.

De la figura 3.4 se desprende que la teoría desarrollada reproduce bastante bien el comportamiento cualitativo de la transición isótropo-nemático para  $L^* = 5$ , en todo el intervalo de temperaturas estudiado. El buen comportamiento cualitativo de la teoría puede servir para explicar algunas de las características encontradas por simulación para el fluido SRS. Para ello podemos considerar que el modelo SRS a una temperatura determinada es equivalente a un esferocilindro duro de longitud efectiva  $L_{ef}^* = L/\sigma_{ef}$ . Para el esferocilindro duro está establecido que la fase nemática deja de ser estable para longitudes  $L^* < 4$ , habiéndose observado para  $L^* \leq 3.5$  una transición I-Sm A [17]. Es decir, al representar las fracciones de empaquetamiento de los estados frontera de las fases I, N y Sm A en función de la longitud molecular del fluido HSC, aparece un punto triple I-N-Sm A localizado dentro del intervalo  $L^* \in [3.5, 4.0]$ . Si tenemos en cuenta que el fluido HSC equivalente al fluido SRS tendrá una longitud efectiva, que aumentará con la temperatura, en el intervalo  $[L/1.12,\infty]$ , concluimos que siempre que  $L_{ef}^*(T^* = 0) = L/1.12>4$  la estabilidad de



Figura 3.3: Detalle de la figura 3.2 a baja temperatura. Las líneas horizontales discontinuas son la densidad de los estados frontera en las fases isótropa, nemática y esméctica para el fluido de esferocilindros duros obtenidos por McGrother et al [17].

la fase nemática está garantizada a cualquier  $T^*$ . Como para el fluido SRS con  $L^*=5$  se tiene que  $L^*_{ef}(T^*=0) = 4.46$  no cabe esperar en este caso un punto triple I-N-Sm A.

En la tabla 3.1 se comprueba que para el fluido SRS con  $L^* = 5$  la transición I-N ocurre a densidades más bajas que en caso del esferocilindro duro con igual longitud para  $T^* < 1.5$ , mientras que para  $T^* \ge 1.5$  esta transición ocurre a densidades mayores. En todo caso, la densidad a la que ocurre esta transición aumenta con la temperatura. Siguiendo una línea argumental similar a la del párrafo anterior, podemos encontrar una explicación a este fenómeno, teniendo en cuenta que la magnitud relevante para las transiciones de cristal líquido no es tanto la densidad como la fracción de empaquetamiento  $\eta = \rho v_m$ , siendo  $v_m$  el volumen molecular. Como hemos comentado, al aumentar la temperatura en el fluido SRS disminuy el diámetro efectivo de las moléculas, y por lo tanto el volumen efectivo de las mismas, cumpliéndose que para  $T^* < 1.45$ ,  $v_m^{ef} > v_{HSC}$ , mientras que para  $T^* > 1.45$ ,  $v_m^{ef} < v_{HSC}$ , con lo que deberá aumentar la densidad en este último caso para conseguir empaquetamientos equivalentes.

Por otra parte, vemos en la figura 3.5 que para  $L^* = 4$ , aunque se reproducen las princi-



Figura 3.4: Temperatura frente a densidad para la coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la fase nemática (línea discontinua) según la teoría basada en la aproximación de Parsons para el caso  $L^* = 5$ . Se incluyen también los datos sobre la estabilidad de las fases isótropa (círculos negros) y nemática (círculos blancos) encontrados por simulación para  $L^* = 5$  en el marco de este trabajo.

pales características de la transición I-N (en especial el desplazamiento a mayores densidades cuando aumenta la temperatura), los resultados teóricos proporcionan densidades significativamente mayores para los estados frontera que los encontrados por simulación. El hecho de que la teoría desarrollada no funcione bien en el caso de  $L^*=4$  estudiado por Earl et al puede estar relacionado con la proximidad de esta longitud a la región del punto triple I-N-Sm A del fluido HSC, en el que la fase nemática deja de ser estable. De hecho la fase nemática en el fluido HSC con  $L^* \simeq 4$  es estable dentro de un intervalo muy reducido de densidades que además es muy sensible al valor de  $L^*$  (para  $L^* =3.5$  la fase nemática ya no es estable) [17], por lo que no debe extrañar el desacuerdo encontrado en la analogía HSC/SRS que exploramos aquí. Este es un dato importante, ya que es necesario conocer una expresión adecuada de la energía libre del potencial SRS para poder desarrollar teorías de perturbación basadas en la aproximación WCA [74]. Estas aproximaciones se han empleado con éxito en el desarrollo de teorías de perturbación para el potencial 12-6 de Kihara [78], y por ello sería de interés mejorar los resultados presentados en esta memoria.



Figura 3.5: Temperatura frente a densidad para la coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la fase nemática (línea discontinua) según la teoría basada en la aproximación de Parsons para el caso  $L^* = 4$ . Se incluyen también los datos sobre la estabilidad de las fases isótropa (círculos negros) y nemática (círculos blancos) encontrados por simulación para  $L^* = 4$  por Earl et al [50] para  $L^* = 4$ 

En las tablas 3.2 a 3.10 se presentan algunos de los parámetros termodinámicos ys estructurales más relevantes obtenidos por simulación MC-NPT para las distintas isotermas estudiadas ( $T^* = \kappa T/\epsilon = 0.8, 1, 2, 3, 5 \text{ y } 20$ ) del fluido SRS con  $L^* = 5$ , a partir de la expansión del sistema desde un estado esméctico A. La única excepción es la tabla 3.9 donde se presentan los datos obtenidos comprimiendo el sistema desde un estado en la fase isótropa para  $L^* = 20$ , con el objeto de discutir la posible aparición de fenómenos de histéresis. Los datos que aparecen en las tablas son la presión reducida ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ), la densidad reducida ( $\rho^* = \rho\sigma^3$ ), la fracción de empaquetamiento ( $\eta = \rho v_{HS}$ ), donde  $v_{HS}$  es el volumen de un esferocilindro de la misma longitud y diámetro  $\sigma = 1$  y el parámetro de orden nemático  $S_2$ . En estas tablas los números entre paréntesis denotan el error estadístico (una desviación estándar) de la última cifra decimal. Además se incluye la fase a la que pertenece cada uno de los estados. Para facilitar la discusión, algunos de los datos se representan en las figuras 3.6 a 3.8.

En las tablas 3.9 y 3.10 se observa que no existen grandes diferencias entre los resultados

Tabla 3.2: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido
SRS de longitud $L^* = 5$ a la temperatura $T^* = \kappa T/\epsilon = 0.8$ . Los datos han sido obtenidos
expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$ ho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.50	0.065(1)	0.288(2)	0.33(2)	0.04(2)	Ι
0.70	0.073(1)	0.326(2)	0.42(2)	0.05(2)	Ι
0.90	0.080(1)	0.358(3)	0.52(3)	0.07(2)	Ι
1.00	0.084(1)	0.373(3)	0.56(3)	0.08(2)	Ι
1.10	0.087(1)	0.388(2)	0.61(2)	0.18(3)	Ι
1.15	0.090(1)	0.400(3)	0.63(3)	0.24(5)	Ι
1.20	0.092(1)	0.410(3)	0.59(3)	0.59(3)	Ν
1.30	0.096(1)	0.427(3)	0.69(3)	0.73(2)	Ν
1.40	0.100(1)	0.443(3)	0.73(3)	0.80(2)	Ν
1.45	0.103(1)	0.459(3)	0.75(3)	0.85(2)	Ν
1.50	0.109(1)	0.485(3)	0.74(3)	0.905(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.60	0.115(1)	0.510(3)	0.79(3)	0.956(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.70	0.117(1)	0.522(3)	0.82(3)	0.960(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.80	0.120(1)	0.532(3)	0.85(3)	0.962(3)	$\operatorname{Sm}A$

obtenidos en la compresión del sistema y los obtenidos con la expansión para  $T^* = 20$ . Encontramos un pequeño efecto de histéresis, que desplaza las transiciones en la compresión a densidades y presiones algo mayores. El hecho de que hayamos escogido en las demás temperaturas procesos de expansión en vez de compresión se basa en nuestra experiencia de que en la compresión del fluido existe una mayor tendencia a que el sistema acceda a estados metaestables en el entorno de una transición a una fase de mayor orden interno, especialmente en las simulaciones a bajas temperaturas.

En las tablas 3.6 y 3.7 se presentan los resultados obtenidos en simulaciones en las que se mantiene constante la forma de la caja de simulación (tabla 3.6) y los obtenidos utilizando el método en el que los cambios de volumen se realizan permitiendo variar independientemente cada uno de los lados de la caja de simulación (tabla 3.7). Ambas series de datos corresponden a  $T^* = 3$  y han sido obtenidas expandiendo el sistema desde el mismo estado de la fase esméctica A ( $p^* = 2.10$ ). Comprobamos como no existen grandes diferencias entre ambas series de datos, siendo los resultados para la mayoría de los estados coincidentes dentro del error estadístico. Tanto la transición I-N como la N-Sm A presentan ligeras diferencias cuando se comparan ambas series de datos. Pero estas diferencias, que no presentan ningún comportamiento sistemático, parecen ser consecuencia más de las fluctuaciones estadísticas propias del método de simulación de ordenador, que de un efecto debido a la caja de simulación. Con ello concluimos que para las transiciones estudiadas en este sistema (entre las fases isótropa, nemática y esméctica A) parece ser válida la técnica de simulación utilizada de forma general para el modelo SRS, en la que se mantiene constante la forma de la caja de simulación a lo largo de la simulación. De todas formas no

Tabla 3.3: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.50	0.065(1)	0.290(3)	0.43(3)	0.04(2)	Ι
0.60	0.070(1)	0.311(2)	0.49(3)	0.05(2)	Ι
0.70	0.074(1)	0.330(2)	0.55(3)	0.05(2)	Ι
0.90	0.081(1)	0.362(3)	0.68(3)	0.07(3)	Ι
1.00	0.085(1)	0.377(3)	0.74(3)	0.09(3)	Ι
1.10	0.088(1)	0.393(2)	0.79(4)	0.18(3)	Ι
1.15	0.090(1)	0.399(2)	0.82(2)	0.21(5)	Ι
1.20	0.093(1)	0.416(3)	0.85(2)	0.62(4)	Ν
1.30	0.097(1)	0.431(3)	0.90(4)	0.71(2)	Ν
1.40	0.101(1)	0.448(3)	0.96(4)	0.79(2)	Ν
1.45	0.103(1)	0.458(3)	0.82(4)	0.82(4)	Ν
1.50	0.111(1)	0.494(3)	0.97(4)	0.920(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.60	0.116(1)	0.515(3)	1.03(4)	0.952(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.70	0.119(1)	0.528(3)	1.06(4)	0.958(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.80	0.121(1)	0.538(3)	1.10(4)	0.961(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.123(1)	0.546(3)	1.15(4)	0.960(4)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
2.00	0.125(1)	0.556(3)	1.19(4)	0.960(5)	$\operatorname{Sm} A$
2.10	0.127(1)	0.566(3)	1.23(4)	0.960(5)	$\operatorname{Sm}\mathcal{A}$

Tabla 3.4: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido
SRS de longitud $L^* = 5$ a la temperatura $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5$ . Los datos han sido obtenidos
expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.70	0.075(1)	0.336(2)	0.90(5)	0.06(2)	Ι
0.90	0.083(1)	0.369(3)	1.09(5)	0.05(2)	Ι
1.00	0.086(1)	0.384(3)	1.19(5)	0.08(2)	Ι
1.10	0.090(1)	0.400(2)	1.28(5)	0.15(3)	Ι
1.15	0.092(1)	0.408(2)	1.33(5)	0.14(4)	Ι
1.20	0.095(1)	0.422(3)	1.37(6)	0.49(2)	Ν
1.30	0.100(1)	0.443(3)	1.45(6)	0.74(3)	Ν
1.40	0.103(1)	0.457(3)	1.54(6)	0.78(3)	Ν
1.45	0.105(1)	0.467(3)	1.58(6)	0.82(2)	Ν
1.50	0.112(1)	0.500(3)	1.57(6)	0.904(8)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.60	0.117(1)	0.520(3)	1.62(6)	0.923(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.70	0.121(1)	0.537(3)	1.70(6)	0.951(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.80	0.123(1)	0.549(3)	1.76(6)	0.952(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.125(1)	0.558(3)	1.82(6)	0.95(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.00	0.128(1)	0.569(3)	1.89(6)	0.949(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.130(1)	0.579(3)	1.97(7)	0.959(5)	Sm A

Tabla 3.5: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.90	0.084(1)	0.375(3)	1.52(7)	0.07(3)	Ι
1.00	0.088(1)	0.391(3)	1.65(7)	0.08(3)	Ι
1.10	0.091(1)	0.407(2)	1.78(7)	0.18(7)	Ι
1.15	0.093(1)	0.415(2)	1.85(8)	0.19(1)	Ι
1.20	0.096(1)	0.429(3)	1.90(7)	0.52(4)	Ν
1.30	0.101(1)	0.448(3)	2.03(7)	0.68(4)	Ν
1.40	0.105(1)	0.466(3)	2.14(8)	0.78(1)	Ν
1.50	0.108(1)	0.481(3)	2.24(8)	0.82(2)	Ν
1.55	0.116(1)	0.518(4)	2.22(8)	0.92(1)	Ν
1.60	0.119(1)	0.529(4)	2.27(8)	0.937(6)	Sm A
1.70	0.122(1)	0.545(3)	2.35(8)	0.945(6)	Sm A
1.80	0.125(1)	0.557(3)	2.42(8)	0.945(6)	Sm A
1.90	0.128(1)	0.568(3)	2.53(9)	0.946(9)	Sm A
2.00	0.130(1)	0.580(3)	2.63(9)	0.955(8)	Sm A
2.10	0.133(1)	0.591(3)	2.73(9)	0.955(7)	Sm A
Tabla 3.6: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido					
---					
SRS de longitud $L^* = 5$ a la temperatura $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ . Los datos han sido obtenidos					
expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.					

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.90	0.086(1)	0.384(3)	2.4(1)	0.07(2)	Ι
1.00	0.090(1)	0.400(3)	2.6(1)	0.08(3)	Ι
1.10	0.094(1)	0.417(2)	2.8(1)	0.11(2)	Ι
1.15	0.096(1)	0.426(2)	2.9(1)	0.15(6)	Ι
1.20	0.099(1)	0.440(3)	3.0(1)	0.53(2)	Ν
1.30	0.103(1)	0.460(3)	3.2(1)	0.69(2)	Ν
1.40	0.107(1)	0.476(3)	3.4(1)	0.76(1)	Ν
1.50	0.111(1)	0.495(3)	3.6(1)	0.83(1)	Ν
1.55	0.117(1)	0.520(1)	3.6(1)	0.90(1)	$\operatorname{Sm}A$
1.60	0.120(1)	0.532(1)	3.6(1)	0.905(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.70	0.125(1)	0.558(1)	3.7(1)	0.937(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.129(1)	0.572(3)	3.8(1)	0.941(9)	$\operatorname{Sm} A$
1.90	0.131(1)	0.585(3)	4.0(1)	0.952(7)	$\operatorname{Sm} A$
2.00	0.134(1)	0.598(3)	4.1(1)	0.954(8)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.137(1)	0.609(3)	4.3(1)	0.955(7)	Sm A

Tabla 3.7: Resultados de la simulación MC-NPT permitiendo que los lados de la caja de simulación varíen independientemente en los cambios de volumen, para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.90	0.086(1)	0.384(3)	2.4(1)	0.09(1)	Ι
1.00	0.090(1)	0.401(3)	2.6(1)	0.11(1)	Ι
1.10	0.094(1)	0.419(2)	2.8(1)	0.22(1)	Ι
1.15	0.097(1)	0.434(3)	2.9(1)	0.49(3)	Ν
1.20	0.100(1)	0.443(3)	3.0(1)	0.60(1)	Ν
1.30	0.105(1)	0.467(3)	3.2(1)	0.78(2)	Ν
1.40	0.111(1)	0.493(4)	3.3(1)	0.88(7)	Ν
1.50	0.113(5)	0.503(3)	3.5(1)	0.82(1)	Ν
1.55	0.116(1)	0.518(4)	3.5(1)	0.92(1)	Ν
1.60	0.119(1)	0.529(3)	3.6(1)	0.91(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.70	0.124(2)	0.552(9)	3.7(2)	0.922(1)	$\operatorname{Sm} A$
2.00	0.135(1)	0.602(4)	4.2(1)	0.965(3)	$\operatorname{Sm} A$
2.10	0.138(1)	0.614(3)	4.3(1)	0.960(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$

Tabla 3.8: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor en la fase esméctica A.

$p^*$	$ ho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
1.00	0.093(1)	0.414(3)	4.6(2)	0.127(5)	Ι
1.10	0.097(1)	0.431(3)	4.9(2)	0.135(4)	Ι
1.15	0.099(1)	0.440(3)	5.1(2)	0.209(5)	Ι
1.20	0.103(1)	0.457(3)	5.2(2)	0.566(4)	Ν
1.25	0.105(1)	0.467(3)	5.4(2)	0.623(4)	Ν
1.30	0.108(1)	0.480(3)	5.6(2)	0.731(4)	Ν
1.35	0.109(1)	0.486(3)	5.7(2)	0.739(4)	Ν
1.40	0.111(1)	0.496(3)	5.9(2)	0.776(3)	Ν
1.50	0.115(1)	0.512(3)	6.2(2)	0.821(3)	Ν
1.60	0.119(1)	0.530(4)	6.5(2)	0.862(3)	Ν
1.65	0.125(1)	0.558(5)	6.4(2)	0.908(3)	$\operatorname{Sm} A$
1.70	0.128(1)	0.570(4)	6.5(2)	0.924(3)	$\operatorname{Sm} A$
1.75	0.130(1)	0.580(4)	6.6(2)	0.929(3)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.133(1)	0.591(4)	6.7(2)	0.936(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.85	0.135(1)	0.599(4)	6.8(2)	0.942(3)	$\operatorname{Sm}A$
1.90	0.137(1)	0.608(4)	6.9(2)	0.933(3)	$\operatorname{Sm} A$
2.00	0.139(1)	0.620(4)	7.2(2)	0.862(3)	$\operatorname{Sm} A$
2.10	0.142(1)	0.631(4)	7.5(2)	0.942(3)	$\operatorname{Sm}A$

Tabla 3.9: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 20.0$ . Los datos han sido obtenidos comprimiendo el fluido desde el estado de menor densidad en la fase isótropa.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
0.01	0.008(1)	0.035(2)	0.4(4)	0.03(1)	Ι
0.02	0.013(1)	0.060(2)	0.8(4)	0.03(1)	Ι
0.05	0.025(1)	0.111(2)	2.0(4)	0.03(1)	Ι
0.10	0.037(1)	0.164(2)	3.2(4)	0.03(1)	Ι
0.20	0.052(1)	0.232(2)	5.6(4)	0.03(1)	Ι
0.30	0.063(1)	0.279(3)	7.6(4)	0.04(1)	Ι
0.40	0.071(1)	0.315(3)	9.6(4)	0.04(1)	I
0.50	0.078(1)	0.345(3)	11.6(4)	0.04(1)	Ι
0.70	0.089(1)	0.395(3)	14.8(4)	0.05(1)	I
0.80	0.094(1)	0.417(3)	16.4(4)	0.06(1)	Ι
0.90	0.098(1)	0.437(3)	18.0(4)	0.06(1)	I
1.00	0.103(1)	0.456(3)	19.2(4)	0.07(1)	Ι
1.10	0.107(1)	0.474(3)	20.8(8)	0.13(2)	I
1.15	0.109(1)	0.484(3)	21.6(8)	0.11(2)	Ι
1.20	0.112(1)	0.497(3)	22.0(8)	0.30(2)	I
1.25	0.116(1)	0.515(3)	22.8(8)	0.54(2)	Ν
1.30	0.120(1)	0.534(4)	23.2(8)	0.72(2)	Ν
1.35	0.122(1)	0.541(4)	24.0(8)	0.73(2)	Ν
1.40	0.124(1)	0.552(4)	24.8(8)	0.76(2)	Ν
1.45	0.126(1)	0.560(4)	25.2(8)	0.76(2)	Ν
1.50	0.128(1)	0.570(4)	26.0(8)	0.80(2)	Ν
1.55	0.130(1)	0.580(4)	26.4(8)	0.82(2)	Ν
1.60	0.132(1)	0.587(4)	27.2(8)	0.83(4)	N
1.65	0.134(1)	0.596(4)	28.0(8)	0.84(3)	Ν
1.70	0.136(1)	0.605(4)	28.4(8)	0.86(3)	N
1.75	0.137(1)	0.610(4)	29.2(8)	0.86(3)	Ν
1.80	0.140(1)	0.622(5)	29.6(8)	0.88(4)	N
1.85	0.145(1)	0.644(5)	29.6(8)	0.915(3)	N
1.90	0.147(1)	0.655(5)	30.0(8)	0.920(3)	Sm A
1.95	0.151(1)	0.673(6)	30.0(8)	0.937(2)	Sm A
2.00	0.153(1)	0.681(5)	30.4(8)	0.940(3)	Sm A
2.10	0.158(1)	0.702(5)	31.6(8)	0.950(3)	Sm A

Tabla 3.10: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 20.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$s_2$	Fase
1.00	0.106(1)	0.456(3)	19.2(4)	0.06(1)	Ι
1.10	0.107(1)	0.475(3)	20.8(8)	0.10(1)	Ι
1.20	0.112(1)	0.498(4)	22.0(8)	0.27(1)	Ι
1.25	0.116(1)	0.515(4)	22.8(8)	0.50(1)	Ν
1.30	0.120(1)	0.532(4)	23.3(8)	0.70(1)	Ν
1.35	0.122(1)	0.543(4)	24.0(8)	0.72(1)	Ν
1.40	0.124(1)	0.552(4)	24.8(8)	0.74(1)	Ν
1.50	0.129(1)	0.572(4)	26.0(8)	0.80(1)	Ν
1.60	0.132(1)	0.589(4)	27.2(8)	0.83(1)	Ν
1.65	0.134(1)	0.598(4)	28.0(8)	0.82(1)	Ν
1.70	0.137(1)	0.610(4)	28.4(8)	0.86(1)	Ν
1.75	0.139(1)	0.617(4)	29.2(8)	0.88(1)	Ν
1.80	0.143(1)	0.637(5)	29.6(8)	0.904(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.85	0.147(1)	0.652(5)	30.0(8)	0.931(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.149(1)	0.664(6)	30.8(8)	0.938(3)	Sm A
2.00	0.156(1)	0.693(6)	31.2(8)	0.953(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.158(1)	0.702(5)	31.6(8)	0.950(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$



Figura 3.6: Ecuación de estado para las isotermas  $T^* = 1.5$  (cuadrados blancos),  $T^* = 5$  (triángulos negros) y  $T^* = 20$  (triángulos blancos) para el fluido SRS de longitud  $L^* = 5$ . Se incluye también la ecuación de estado del esferocilindro duro con  $L^* = 5$  (círculos negros) [17].

se puede descartar que a otras temperaturas se observen diferencias mayores entre ambas técnicas, o que la técnica utilizada de forma general presente problemas para el estudio de fases más ordenadas, como pueden ser la fase esméctica B o las fases sólidas,

En la figura 3.6 se representa la presión en unidades reducidas frente a la densidad para algunas de las isotermas ( $T^* = 1.5, 5, 20$ ). Se incluye también la ecuación de estado del esferocilindro duro [17] para comparar. En esta figura se observa que, junto al esperado aumento de la presión con la densidad en cada isoterma, las presiones reducidas ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) disminuyen al aumentar la temperatura para una densidad dada. Ha de notarse que en caso de representar p en lugar de  $p^*$  se encuentra el comportamiento opuesto, aumentando p con la temperatura como cabe esperar. También destaca el parecido del comportamiento de la presión reducida para la isoterma  $T^*=1.5$  con la correspondiente al fluido HSC en las fases isótropa y nemática. En la fase esméctica A sin embargo la diferencia entre ambas presiones se hace apreciable. Para la explicación de estos comportamientos volvemos a la idea de un esferocilindro duro equivalente al fluido SRS de longitud efectiva dependiente de la temperatura. Como decíamos anteriormente, esta lon-



Figura 3.7: Comparación de la ecuación de estado calculada mediante la ecuación 3.8 (línea continua fase isótropa, línea discontinua fase nemática) con los resultados obtenidos por simulación MC-NPT (símbolos con relleno fase isótropa, símbolos sin relleno fase nemática) para  $T^* = 1.5$  (cuadrados) y  $T^* = 20.0$  (triángulos).

gitud efectiva es aproximadamente igual a la longitud de la varilla central de la molécula SRS para  $T^* = 1,46$  (donde  $\sigma_{ef} \approx 1$ ), lo cual explicaría el parecido comportamiento observado entre los fluidos SRS y HSC a  $T^* = 1.5$ . A medida que aumenta la temperatura disminuye el diámetro efectivo, y por tanto también el volumen efectivo de la partícula, con lo que la presión reducida necesaria para mantener el sistema a una densidad determinada será menor.

En la figura 3.7 se compara la ecuación de estado en la fase isótropa y nemática obtenida mediante la aproximación de Parsons (ecuación 3.8) con los resultados de simulación para dos isotermas ( $T^* = 1.5$  y 20, con  $\sigma^* = 0.999$  y 0.874, respectivamente). En esta figura vemos como la teoría reproduce muy bien la ecuación de estado a bajas densidades en la fase isótropa así como el comportamiento general del fluido en las fases I y N. Sin embargo a medida que aumenta la densidad, tanto en la fase isótropa cerca de la transición I-N como en la fase nemática, la teoría sobreestima las presiones reducidas obtenidas mediante simulación.



Figura 3.8: Energía por partícula en unidades reducidas en las isotermas  $T^* = 1,5$  (cuadrados blancos),  $T^* = 5$  (círculos negros), y T = 3 (triángulos negros) para el fluido SRS de longitud  $L^* = 5$ 

En la figura 3.8 mostramos la evolución de la energía por partícula cuando aumenta la densidad para distintas isotermas del fluido SRS. En este fluido la energía viene determinada por la interpenetración de las partículas en la zona repulsiva del potencial. El acceso a la región repulsiva se verá favorecida por el aumento de la temperatura y/o de la densidad, por lo que resulta lógico el aumento de la energía con ambas magnitudes que muestra la figura 3.8.

La figura 3.9 muestra la dependencia del parámetro de orden nemático  $S_2$  con la densidad para una de las isotermas ( $T^* = 20$ ). El comportamiento en las otras isotermas es similar. El parámetro de orden nemático toma valores menores que  $S_2 \approx 0.25$  en la fase isótropa, donde varía de una forma suave, mientras que sufre un cambio brusco en la transición a la fase nemática, alcanzando valores por encima de  $S_2 \approx 0.40$ . En la fase nemática,  $S_2$  aumenta su valor de forma continua al aumentar la densidad del fluido. En la fase esméctica A,  $S_2$  toma valores por encima de 0.9, variando más lentamente su valor al aumentar la densidad. Este comportamiento de  $S_2$  es indicativo de la evolución del orden orientacional, que aumenta bruscamente al pasar de la fase isótropa a la nemática, no viéndose afectado tan significativamente en la transición N-Sm A, que es sobre todo de



Figura 3.9: Dependencia del parámetro de orden nemático con la densidad para el fluido SRS a lo largo de la isoterma  $T^* = 20$ . Las líneas discontinuas verticales indican los límites de la estabilidad de las fases isótropa, nemática y esméctica A encontradas en el marco de este trabajo por MC-NPT.

carácter posicional.

En la figura 3.10 se representa la función de distribución radial, g(r), para distintos estados de la isoterma  $T^* = 3$  del fluido SRS. Los estados presentados son típicos de las fases isótropa, nemática y esméctica A y su comportamiento cualitativo es similar para otras temperaturas. La función de distribución radial presenta pocos cambios estructurales en las fases isótropa y nemática, aumentando únicamente los máximos asociados a las correlaciones de corto alcance. Esta situación cambia en la fase esméctica A, donde además de tener muy marcados los picos correspondientes al primer y segundo vecino, presenta oscilaciones de largo alcance, que están relacionadas con la aparición del orden posicional asociado a la estructura en capas propia de esta fase. La aparición de la estructura en capas en la fase esméctica A se refleja asimismo en el comportamiento de la función de distribución paralela  $g_{||}(r_{||})$ . En la figura 3.11 se muestra  $g_{||}(r_{||})$  para los mismos estados de la figura anterior. La función  $g_{||}(r_{||})$  en la fase nemática (como en la isótropa) toma un valor aproximadamente igual a la unidad para todo el intervalo de  $r_{||}$ . Recordamos que  $r_{||}$  es la proyección del vector posición intermolecular sobre el vector director del fluido.



Figura 3.10: Funciones de distribución radial para el fluido SRS de  $L^* = 5$  a  $T^* = 3$  para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.10$ ,  $\rho = 0.094$ , línea continua), en la fase nemática ( $p^* = 1.50$ ,  $\rho = 0.111$ , línea discontinua) y en la fase esméctica ( $p^* = 2,00$ ,  $\rho = 0.134$ , línea discontinua con puntos).

Sin embargo, en la fase esméctica A se observa la aparición de máximos y mínimos en  $g_{||}(r_{||})$ . Este comportamiento nos indica la formación de capas perpendiculares al director, de forma que la distancia entre capas es la distancia entre los distintos máximos de la función.

Una propiedad interesante de las funciones de distribución radial del fluido SRS frente a las del HSC es que toman valores distintos de cero para distancias menores que  $r^* = 1$ como resultado de la penetración de las moléculas en la parte repulsiva del potencial. En la figura 3.12 se muestra la dependencia de la función g(r) con la temperatura para estados con densidades parecidas en la fase isótropa. Observamos cómo efectivamente, a medida que aumenta la temperatura, g(r) toma valores distintos de cero hasta valores de  $r^*$  cada vez menores, a la vez que el máximo correspondiente al primer vecino se va ensanchando. Este comportamiento es consistente con la idea de un diámetro molecular efectivo dependiente de la temperatura.

Como comentábamos en el capítulo 2, otra herramienta que hemos utilizado para caracterizar las distintas transiciones de fase es el criterio entrópico propuesto por Giaquinta



Figura 3.11: Funciones de distribución paralelas para el fluido SRS de  $L^* = 5$  a  $T^* = 3$  para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.10$ ,  $\rho = 0.094$ , línea continua), en la fase nemática ( $p^* = 1.50$ ,  $\rho = 0.111$ , línea discontinua) y en la fase esméctica ( $p^* = 2,00$ ,  $\rho = 0.134$ , línea discontinua con puntos).

y sus colaboradores [35, 109]. En el apéndice I se desarrolla en detalle la formulación matemática necesaria para la aplicación de este criterio. Aquí nos limitaremos a presentar las características principales de las distintas entropías definidas allí. En la figura 3.13 se representan la evolución con la densidad de la entropía de exceso, de par y residual,  $s_{ex}$ ,  $s_2$ y  $\Delta s$  respectivamente, para una isoterma particular ( $T^* = 20$ ) del fluido SRS con  $L^* = 5$ . En la figura se pueden observar las principales características del comportamiento de los distintos términos:  $s_{ex}$  tiene un comportamiento monótono decreciente en todo el intervalo de densidades;  $\Delta s$  tiene un comportamiento similar a bajas densidades, que corresponden a la fase Isótropa. Esta última magnitud sufre un cambio brusco en la transición isótroponemático, cambiando su carácter a creciente cruzando hacia valores positivos. El criterio propuesto por Giaquinta [35] y aplicado por Costa et al [109] consiste en asignar a la densidad en la que  $\Delta s = 0$  como límite de estabilidad de la fase isótropa.

Un análisis de los factores que componen  $\Delta s$  nos hace ver que la modificación en el comportamiento de esta magnitud es debido a un cambio brusco en  $s_2$ , que pasa de ser suavemente decreciente a tener una variación brusca a valores más negativos, mientras  $s_{ex}$  varía suavemente. Un aspecto que creemos importante resaltar es que la variación



Figura 3.12: Dependencia con la temperatura de la función de distribución radial g(r) para el fluido SRS de  $L^* = 5$ . Se representan estados con densidad parecida en la fase isótropa. En el recuadro interior se muestra un detalle para valores de  $r/\sigma$  para los que g(r) se hace cero.

súbita en el comportamiento de  $s_2$  resulta ser un efecto propio de la transición. En los trabajos tanto de Giaquinta y colaboradores como de Costa et al se apuntaba que se trataba de un efecto pretransicional (el corte  $\Delta s = 0$  ocurriría a densidades cercanas a la transición I-N pero inferiores), algo que nuestras observaciones no parecen confirmar, salvo por aquellos efectos pretransicionales artificiales relacionados con el tamaño finito del sistema de simulación.

## 3.3. Esferocilindro Duro con Pozo Cuadrado

El siguiente modelo del que nos ocuparemos es el potencial esferocilíndrico duro con pozo cuadrado (SWSC). Este potencial posee una parte atractiva consistente en una zona de energía potencial negativa de intensidad constante y alcance finito. Esta es la forma más sencilla posible de introducir interacciones atractivas en la familia de fluidos moleculares de Kihara y servirá para investigar el papel de este atributo del potencial en la estabilidad



Figura 3.13: Entropía de exceso  $s_{ex}$  (círculos blancos), entropía de par  $s_2$  (círculos negros) y entropía residual de multipartícula  $\Delta s = s_{ex} - s_2$  (triángulos blancos) en función de la densidad a lo largo de la isoterma  $T^* = 20$  para el fluido SRS con  $L^* = 5$ , ver apéndice I para definiciones de estas magnitudes. Todas las entropías son por partícula. Las líneas discontinuas verticales indican la transición I-N en este caso

de las mesofases. La expresión matemática para el potencial es de la forma

$$U_{SWSC}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} \infty & d_m \le \sigma \\ -\epsilon & \sigma \le d_m \le \lambda \\ 0 & d_m > \lambda \end{cases}$$
(3.12)

donde  $\sigma$  es el diámetro del esferocilindro,  $\lambda$  es la anchura del pozo y  $\epsilon$  su profundidad.  $d_m$  representa la distancia mínima entre las varillas centrales de los esferocilindros.

Los fluidos con pozo cuadrado han sido objeto de numerosos estudios, ya que incorporan interacciones atractivas y repulsivas de la forma más sencilla posible y pueden ser utilizados como sistemas de referencia en el desarrollo de teorías para modelos más complejos. Williamson y del Río [83] han explorado la capacidad del fluido SWSC de formar mesofases, demostrando la existencia de fase nemática para distintas temperaturas en el caso de longitud del esferocilindro  $L^* = 5$  y han probado la validez de diversas aproximaciones Tabla 3.11: Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon = 5)$  para el potencial SWSC DE  $L^* = 5$ . Se incluyen también los datos para el esferocilindro duro (HSC) tomados de la referencia [17] y los obtenidos en el marco de este trabajo para el modelo SRS, ambos con  $L^* = 5$ .

Modelo	I–N			N-Sm A				
	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_{SM}^*$	$ ho_{SM}^*$
SWSC	1.30	0.097(1)	1.35	0.099(1)	1.65	0.110(1)	1.70	0.117(1)
SRS	1.15	0.099(1)	1.20	0.103(1)	1.60	0.119(1)	1.65	0.125(1)
HSC	1.18	0.0914	1.20	0.0932	1.52	0.1061	1.55	0.1095

teóricas para este modelo. Por otra parte, se han caracterizado diversas propiedades del fluido SWSC para longitudes menores, como la coexistencia líquido-vapor [51, 84].

En el marco de este trabajo hemos realizado simulaciones en el colectivo isotermo-isobaro para el caso de  $L^* = 5$  y  $\lambda = 1.5\sigma$  centrándonos en una única temperatura  $T^* = 5$ . Los detalles de la simulación y el procedimiento para explorar esta isoterma han sido los mismos que se describieron para el modelo SRS. En las tablas 3.11 a 3.13 y en las figuras 3.14 y 3.15 se presentan algunos de los resultados más relevantes obtenidos. Lo primero que tenemos que comentar comparando las tablas 3.12 y 3.13 es que los fenómenos de histéresis siguen siendo poco relevantes, aunque un poco mayores que en el caso del fluido SRS. De hecho, los niveles de histéresis observados en el modelo SWSC han sido los mayores que hemos encontrado en los diversos modelos que se estudian en esta memoria, y son similares a los encontrados por McGrother et al para el fluido HSC [17]. El siguiente aspecto relevante es que a esta temperatura el fluido SWSC con  $L^* = 5$  presenta fases isótropa, nemática y esméctica A, en el intervalo de densidades estudiado.

En cuanto a las transiciones de fase, comprobamos cómo en el fluido SWSC éstas ocurren a densidades intermedias entre las del esferocilindro duro y las del fluido SRS de igual longitud. Centrándonos en la comparación con el fluido HSC observamos en la figura 3.14 cómo las presiones en el fluido SWSC y en el HSC son coincidentes a densidades suficientemente altas, por encima de  $\rho^* \approx 0.09$ , con la única diferencia relevante del desplazamiento a densidades mayores en las transiciones para el caso del SWSC. Una explicación de este fenómeno la encontramos en la figura 3.15, donde se puede observar como la energía desciende tomando valores cada vez más negativos a medida que aumenta la densidad, hasta valores cercanos a  $\rho^* \approx 0.09$ , a partir de los cuáles la energía cambia muy poco, manteniéndose en valores en torno a  $U^* \approx -6$ . Esto parece indicar que la contribución energética a la estabilización de las mesofases llega a estar saturada a partir de cierta densidad, llegando a estar las partículas suficientemente cerca unas de otras en promedio como para que la distancia con los vecinos cercanos sea siempre menor que el alcance del pozo. La

Tabla 3.12: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SWSC de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos comprimiendo el fluido desde el estado de menos densidad en la fase isótropa.

$p^*$	$\rho^*$	η	$U^*$	$S_2$	Fase
0.05	0.025(1)	0.109(2)	-1.25(4)	0.032(1)	Ι
0.10	0.036(1)	0.160(2)	-2.00(4)	0.032(1)	Ι
0.20	0.049(1)	0.220(2)	-2.98(5)	0.033(1)	Ι
0.30	0.058(1)	0.258(2)	-3.66(5)	0.036(1)	Ι
0.40	0.065(1)	0.287(2)	-4.20(5)	0.037(1)	Ι
0.50	0.070(1)	0.311(3)	-4.63(6)	0.042(1)	Ι
0.60	0.074(1)	0.330(2)	-4.97(5)	0.040(1)	Ι
0.70	0.077(1)	0.344(2)	-5.21(5)	0.049(1)	Ι
0.80	0.082(1)	0.363(2)	-5.52(5)	0.042(1)	Ι
0.90	0.085(1)	0.376(2)	-5.69(5)	0.060(1)	Ι
1.00	0.088(1)	0.390(2)	-5.89(5)	0.060(1)	Ι
1.10	0.091(1)	0.405(2)	-6.02(5)	0.072(1)	Ι
1.20	0.093(1)	0.415(2)	-6.13(5)	0.088(2)	Ι
1.25	0.095(1)	0.422(2)	-6.18(5)	0.068(2)	Ι
1.30	0.096(1)	0.427(2)	-6.20(5)	0.115(1)	Ι
1.35	0.098(1)	0.436(2)	-6.21(4)	0.233(1)	Ι
1.40	0.099(1)	0.442(2)	-6.18(6)	0.290(1)	Ι
1.45	0.102(1)	0.452(2)	-6.20(5)	0.486(2)	Ν
1.50	0.103(1)	0.459(2)	-6.13(5)	0.533(2)	Ν
1.55	0.105(1)	0.466(1)	-6.08(4)	0.665(2)	Ν
1.60	0.107(1)	0.474(1)	-6.05(4)	0.719(2)	Ν
1.65	0.109(1)	0.483(2)	-5.98(4)	0.784(1)	Ν
1.70	0.113(1)	0.504(3)	-5.79(4)	0.882(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.75	0.114(1)	0.510(2)	-5.80(5)	0.890(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.80	0.115(1)	0.513(2)	-5.86(5)	0.852(1)	$\operatorname{Sm} A$
1.85	0.118(1)	0.525(2)	-5.81(5)	0.880(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.120(1)	0.535(2)	-5.77(5)	0.905(3)	$\operatorname{Sm} A$
1.95	0.123(1)	0.545(3)	-5.73(5)	0.914(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.00	0.124(1)	0.552(2)	-5.74(5)	0.915(3)	$\operatorname{Sm} A$
2.05	0.125(1)	0.557(2)	-5.77(5)	0.906(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.126(1)	0.562(2)	-5.81(6)	0.906(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.15	0.127(1)	0.566(2)	-5.82(5)	0.917(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.20	0.128(1)	0.572(2)	-5.82(5)	0.920(3)	Sm A

Tabla 3.13: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SWSC de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.

$p^*$	$\rho^*$	η	$U^*$	$S_2$	Fase
1.00	0.0881(6)	0.392(3)	-5.87(7)	0.085(1)	Ι
1.10	0.0905(4)	0.403(2)	-6.03(5)	0.084(1)	Ι
1.20	0.0930(4)	0.414(2)	-6.11(5)	0.146(2)	Ι
1.25	0.0953(6)	0.424(3)	-6.15(5)	0.175(2)	Ι
1.30	0.0968(6)	0.431(3)	-6.17(5)	0.215(2)	Ι
1.35	0.0993(4)	0.442(2)	-6.02(5)	0.557(2)	Ν
1.40	0.1007(4)	0.448(2)	-6.04(5)	0.609(2)	Ν
1.45	0.1027(8)	0.457(4)	-5.98(6)	0.691(2)	Ν
1.50	0.1043(6)	0.464(3)	-5.99(5)	0.716(2)	Ν
1.55	0.1058(6)	0.471(3)	-5.97(5)	0.772(3)	Ν
1.60	0.1078(6)	0.480(3)	-6.00(5)	0.789(3)	Ν
1.65	0.1099(5)	0.489(3)	-5.92(5)	0.824(3)	Ν
1.70	0.1155(6)	0.514(3)	-5.67(3)	0.907(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.75	0.1171(5)	0.521(3)	-5.70(3)	0.913(3)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
1.80	0.1189(4)	0.529(2)	-5.70(5)	0.911(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.1218(4)	0.542(2)	-5.72(4)	0.915(3)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
2.00	0.1243(6)	0.553(3)	-5.80(5)	0.915(3)	Sm A
2.10	0.1263(4)	0.562(2)	-5.81(5)	0.926(3)	Sm A
2.20	0.1285(4)	0.572(2)	-5.82(5)	0.920(3)	Sm A



Figura 3.14: Ecuación de estado (presión reducida  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  frente a densidad reducida  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ) para el fluido SWSC de  $L^* = 5$  a  $T^* = 5$  (cuadrados blancos) obtenida expandiendo el sistema desde la fase esméctica A. También se incluye la ecuación de estado para el esferocilindro duro (círculos negros) y el fluido SRS (triángulos negros) con a la misma temperatura .

consecuencia de esto es que al variar la densidad no varía la energía, siendo la entropía el único factor que controla la termodinámica del sistema. Bajo esta suposición, a densidades suficientemente altas, el fluido SWSC se comporta como un esferocilindro duro. El único efecto relevante que parece tener la presencia del pozo cuadrado a densidades intermedias es la estabilización de la fase isótropa sobre la nemática y de está sobre la esméctica A. Este efecto deberá desaparecer a medida que aumenta la temperatura, ya que en el límite de  $T^* \to \infty$  el diagrama de fase del fluido SWSC debe tender al del HSC.

Comentamos brevemente por último algunos aspectos de la estructura en las distintas fases del fluido SWSC. En la figura 3.16 presentamos las funciones de distribución radial g(r) para estados típicos de la fase isótropa, nemática y esméctica A. En esta figura se observan las características generales que ya habíamos observado en el caso del fluido SRS. De esta forma se comprueba, el aumento de estructura a corto alcance a medida que aumenta la densidad y se produce la transición de la fase isótropa a la nemática, así como la aparición de la oscilación para valores grandes de  $r^*$  asociado con las capas



Figura 3.15: Evolución de la energía potencial por partícula  $U^* = U/\epsilon$  con la densidad reducida para el fluido SWSC de  $L^* = 5$  a  $T^* = 5$ .

propias de la fase esméctica A. Una diferencia importante entre estas distribuciones y las del fluido SRS es que en el caso del modelo SWSC la función g(r) toma valor estrictamente nulos para  $r^* < 1$ . Ello es debido al carácter duro de la parte repulsiva del potencial. El comportamiento de la función de distribución paralela  $g_{||}(r_{||}^*)$  es similar al descrito en el caso del fluido SRS por lo que no mostramos esta función gráficamente aquí de nuevo. También son análogos a los resultados encontrados para el fluido SRS los obtenidos al aplicar el criterio entrópico definido en el apéndice I al fluido SWSC.

## 3.4. Comportamiento de Cristal Líquido del Potencial 12-6 de Kihara

En las secciones anteriores hemos visto la influencia sobre la estabilidad de las mesofases de moléculas alargadas de dos atributos del potencial. Por una parte el que la parte repulsiva sea blanda (con el fluido SRS), lo que permite que las moléculas tengan cierta probabilidad de solapar en mayor o menor medida dependiendo de la presión y temperatura. También



Figura 3.16: Funciones de distribución radial para el fluido SWSC de  $L^* = 5$  a  $T^* = 5$  para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.00$ ,  $\rho = 0.088$ , línea continua), en la fase nemática ( $p^* = 1.55$ ,  $\rho = 0.105$ , línea discontinua) y en la fase esméctica ( $p^* = 2.00$ ,  $\rho = 0.124$ , línea punteada).

hemos visto la influencia de la parte atractiva del potencial, modelándola de la forma más sencilla posible, esto es con un pozo cuadrado (fluido SWSC). Damos en esta sección un paso más, estudiando la formación de mesofases por el potencial 12-6 de Kihara, al que habitualmente se denomina potencial de Kihara sin más. Este potencial, muy utilizado para el estudio de diversas propiedades físico-químicas de moléculas prolatas de longitud corta [77, 87, 77, 89], incorpora la forma de la parte repulsiva que ya habíamos visto en el fluido SRS, y también considera la existencia de una parte atractiva, modelándola de forma más realista que en el caso SWSC, a partir de una funcionalidad tipo Lennard-Jones.

El potencial de Kihara, que como hemos dicho ha sido un potencial muy utilizado, por lo que sabemos no había sido estudiado en el intervalo de longitudes moleculares en el que pudiese formar mesofases. Para investigar esta posibilidad, hemos realizado simulaciones por Monte Carlo en el colectivo isobaro-isotermo (MC-NPT) para distintas temperaturas con fluidos de Kihara de  $L^* = 5$ . La forma del potencial que hemos utilizado en las simulaciones ha sido

$$U_{KIH}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ (\sigma/d_m)^{12} - (\sigma/d_m)^6 \right] & d_m \le 3\sigma \\ 0 & d_m > 3\sigma \end{cases}$$
(3.13)

donde  $\sigma$  es una medida del diámetro de la molécula,  $\epsilon$  la profundidad del pozo atractivo, y  $d_m$  vuelve a ser la distancia entre las varillas centrales de los esferocilindros. Por motivos de economía de tiempo de cálculo, para este trabajo hemos optado por truncar el potencial para la distancia mínima  $d_C = 3\sigma$ , que corresponde a distancias entre los centros de masa de las moléculas entre  $r = 3\sigma$  y  $r = 8\sigma$ , dependiendo de la orientación relativa.

El método de simulación utilizado para este potencial difiere en algunos aspectos del utilizado en los casos anteriores. Para los potenciales SRS y SWSC la variación del volumen en el algoritmo de Monte Carlo se realizó manteniendo constante la forma de la caja. Como comentábamos en el capítulo 2, esta técnica es totalmente satisfactoria para estudiar las fases isótropas y nemáticas, pero puede presentar problemas para transiciones a fases esmécticas. Ello es debido a que las capas esmécticas no se adapten correctamente a las condiciones de contorno [58, 95]. Aunque ya vimos en el fluido SRS que, al menos para  $T^* = 3$ , para las transiciones estudiadas los resultados obtenidos manteniendo fija la forma de la caja de simulación y modificándola parecen coincidentes, encontrando que las transiciones ocurren a densidades similares en ambos casos. Por ello en las simulaciones realizadas para estudiar el potencial de Kihara se ha optado por modificar el volumen de la caja muestreando independientemente el logaritmo de la longitud de cada lado de la caja de simulación. Para evitar que en ningún caso la distancia a la que truncamos el potencial sea menor que un lado de la caja de simulación se ha impuesto la limitación que ningún lado podrá tomar una longitud menor que  $16\sigma$ . Hemos constatado que al dejar evolucionar libremente el tamaño de los lados de la caja en estas condiciones llegamos unas relaciones entre los lados de la caja del tipo  $L_y/L_x \approx 1$  y  $L_z/L_x > 1$  (típicamente  $L_z/L_x \approx 1.5-2$ , similares a las utilizadas en nuestras simulaciones anteriores con geometría de caja fija). Las simulaciones MC-NPT se han realizado con un sistema de mayor tamaño con  $N_p = 1080$  partículas para cuatro temperaturas ( $T^* = \kappa/\epsilon = 1.5, 2, 3 \neq 5$ ). Una simulación típica consta de  $5 \cdot 10^5$  ciclos de Monte Carlo para equilibrar el sistema, seguidos de  $10^6$  ciclos de Monte Carlo donde se promedian las propiedades termodinámicas y estructurales. Un ciclo de Monte Carlo consta de  $N_p$  intentos de desplazar y/o rotar al azar una partícula elegida aleatoriamente, además de un intento de modificar el volumen de la caja de simulación. En el intento de cambio de volumen puede modificarse el tamaño de uno, de dos o de los tres lados de la caja de simulación.

El proceso para obtener los datos en cada una de las isotermas es similar al descrito para el fluido SRS: partiendo de un estado esméctico A de alta densidad debidamente equilibrado se ha expandido progresivamente el sistema hasta la fase isótropa. Las transiciones de fase han sido caracterizadas utilizando las herramientas descritas con anterioridad:

Tabla 3.14: Presiones (en unidades reducidas  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) y densidades  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante ( $T^* = \kappa T/\epsilon$ ) para el modelo 12-6 de Kihara.

		I–Sm A						
	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p^*_{SMA}$	$ ho_{SMA}^*$				
T*=1.5	1.70	0.113(1)	1.80	0.132(1)				
T*=2.0	1.65	0.112(1)	1.70	0.125(1)				
		I–N					N–SmA	
	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p^*_{SMA}$	$ ho_{SMA}^*$
T*=3.0	1.40	0.108(1)	1.45	0.111(1)	1.70	0.119(1)	1.75	0.130(1)
T*=5.0	1.30	0.107(1)	1.35	0.110(1)	1.75	0.128(1)	1.80	0.135(1)

Tabla 3.15: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5$ .

$p^*$	$ ho^*$	$\eta$	$U^*$	$S_2$	Fase
1.40	0.104(1)	0.466(2)	-4.79(6)	0.09(1)	Ι
1.50	0.108(1)	0.481(4)	-4.76(6)	0.20(1)	Ι
1.60	0.111(1)	0.493(3)	-4.70(7)	0.21(2)	Ι
1.70	0.113(1)	0.519(2)	-4.72(6)	0.21(1)	Ι
1.80	0.132(1)	0.589(2)	-4.23(5)	0.94(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.135(1)	0.601(3)	-4.24(6)	0.95(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.00	0.137(1)	0.610(2)	-4.23(6)	0.95(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.140(1)	0.623(3)	-4.22(6)	0.96(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$

parámetros de orden, funciones de distribución y criterio entrópico, encontrando fases isótropa, nemática y esméctica A. Adelantamos que no se ha hallado ninguna evidencia de la formación de fases con orden hexático.

En las tabla 3.14 y en la figura 3.17 se resumen los datos termodinámicos de los estados frontera de las distintas mesofases para el fluido 12-6 de Kihara a las temperaturas reducidas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5, 2, 3$  y 5. Además, en las tablas 3.15 a 3.18 y en las figuras 3.18 y 3.20 se presentan los datos termodinámicos a lo largo de las isotermas estudiadas. Como se puede comprobar, a la temperatura más alta estudiada,  $T^* = 5$ , el fluido 12-6 de Kihara presenta fases isótropa, nemática y esméctica A. Para  $T^* = 3$  el comportamiento es cualitativamente similar, encontrando la misma secuencia de fases. Sin embargo a esta temperatura comprobamos como el intervalo de estabilidad de la fase nemática es menor, aumentando la estabilidad de la fase esméctica A. Esto significa que para  $T^* = 3$  la transición I-N ocurre a densidades y presiones menores que en el caso  $T^* = 5$ . Sin embargo la transición I-Sm A no se ve afectada apreciablemente por el descenso en la temperatura

$p^*$	$\rho^*$	η	$U^*$	$S_2$	Fase
0.50	0.077(1)	0.343(2)	-3.57(5)	0.04(1)	Ι
0.60	0.082(1)	0.363(2)	-3.75(6)	0.04(1)	Ι
0.80	0.088(1)	0.392(4)	-3.95(6)	0.04(1)	Ι
1.00	0.095(1)	0.422(1)	-4.04(7)	0.06(1)	Ι
1.30	0.103(1)	0.459(1)	-3.98(7)	0.13(1)	Ι
1.40	0.106(1)	0.472(2)	-4.00(8)	0.12(1)	Ι
1.50	0.109(1)	0.484(2)	-3.91(7)	0.12(1)	Ι
1.60	0.111(1)	0.495(3)	-3.8(1)	0.14(3)	Ι
1.65	0.112(1)	0.499(3)	-3.9(1)	0.18(1)	Ι
1.70	0.125(1)	0.558(4)	-3.4(1)	0.90(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.75	0.130(1)	0.572(4)	-3.2(9)	0.932(7)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.133(1)	0.593(5)	-3.2(1)	0.944(8)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.85	0.135(1)	0.602(3)	-3.3(1)	0.955(4)	$\operatorname{Sm} A$
1.90	0.137(1)	0.607(3)	-3.3(1)	0.954(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.00	0.138(1)	0.614(3)	-3.3(1)	0.954(4)	$\operatorname{Sm}A$
2.10	0.139(1)	0.619(5)	-3.4(1)	0.954(1)	Sm A

Tabla 3.16: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2.0$ .

93

Tabla 3.17: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ .

$p^*$	$\rho^*$	η	$U^*$	$S_2$	Fase
0.80	0.088(1)	0.392(1)	-3.0(1)	0.03(3)	Ι
1.00	0.095(1)	0.422(1)	-2.9(1)	0.07(3)	Ι
1.20	0.102(1)	0.453(1)	-2.8(1)	0.20(3)	Ι
1.30	0.104(1)	0.465(3)	-2.7(1)	0.19(5)	Ι
1.40	0.108(1)	0.479(2)	-2.6(1)	0.17(1)	Ι
1.45	0.111(1)	0.494(2)	-2.4(1)	0.60(1)	Ν
1.50	0.113(1)	0.501(3)	-2.3(1)	0.60(1)	Ν
1.55	0.114(1)	0.508(3)	-2.2(1)	0.67(1)	Ν
1.60	0.116(1)	0.516(3)	-2.1(1)	0.72(2)	Ν
1.65	0.118(1)	0.524(5)	-2.1(1)	0.74(3)	Ν
1.70	0.119(1)	0.528(2)	-2.0(1)	0.75(1)	Ν
1.75	0.130(1)	0.580(6)	-1.8(1)	0.919(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.80	0.134(1)	0.596(4)	-1.8(2)	0.920(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.85	0.135(1)	0.600(1)	-1.8(1)	0.924(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.137(1)	0.609(3)	-1.9(1)	0.945(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.00	0.139(1)	0.617(3)	-1.8(1)	0.945(5)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.144(1)	0.630(3)	-1.6(1)	0.94(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$

$p^*$	$\rho^*$	$\eta$	$U^*$	$S_2$	Fase
1.10	0.100(1)	0.444(3)	-0.7(1)	0.11(2)	Ι
1.20	0.103(1)	0.460(2)	-0.5(1)	0.15(2)	Ι
1.25	0.104(1)	0.466(3)	-0.4(2)	0.20(4)	Ι
1.30	0.107(1)	0.476(3)	-0.3(2)	0.23(5)	Ι
1.35	0.110(1)	0.488(4)	-0.1(1)	0.56(3)	Ν
1.40	0.113(1)	0.502(4)	0.1(1)	0.67(3)	Ν
1.50	0.115(1)	0.513(7)	0.3(1)	0.71(1)	Ν
1.60	0.112(1)	0.533(3)	0.7(2)	0.77(1)	Ν
1.65	0.123(1)	0.541(3)	0.8(1)	0.80(2)	Ν
1.70	0.124(1)	0.550(4)	1.0(1)	0.81(2)	Ν
1.75	0.128(1)	0.571(5)	1.1(1)	0.88(1)	Ν
1.80	0.135(1)	0.602(4)	1.0(1)	0.93(7)	Sm A
1.85	0.137(1)	0.609(5)	1.1(2)	0.932(6)	Sm A
1.90	0.139(1)	0.620(6)	1.2(1)	0.94(2)	Sm A
2.00	0.142(1)	0.633(4)	1.3(1)	0.943(1)	Sm A
2.10	0.147(1)	0.653(5)	1.6(2)	0.958(2)	Sm A

Tabla 3.18: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ .

en este intervalo.

Para temperaturas inferiores tenemos un comportamiento cualitativo distinto. Comprobamos cómo para las temperaturas  $T^* = 2$  y 1.5 desaparece la fase nemática, apareciendo una transición isótropo-esméctico A. Este tipo de transición implica una diferencia mayor en las densidades de los estados frontera en cada fase, con un carácter más marcado de transición de primer orden, siendo esta diferencia mayor para  $T^* = 1.5$  que para  $T^* = 2$ . Este último aspecto ha sido observado en el fluido de Gay-Berne [60, 110, 111], y parece ser característico de sistemas en los que el punto triple I-N-Sm A está por encima de la temperatura crítica, (que en el fluido 12-6 de Kihara es significativamente menor que  $T^* = 1$  [84]). Con los datos obtenidos podríamos estimar que la temperatura del punto triple I-N-Sm A para el caso de  $L^*= 5$  se encontraría en el intervalo [2,3].

Es el momento de comparar los resultados obtenidos para el fluido 12-6 de Kihara con su contraparte repulsiva, el fluido SRS. La primera diferencia entre ambos fluidos es la aparición de transiciones I-Sm A en el fluido 12-6 de Kihara y la existencia de un punto triple I-N-Sm A, fenómeno que no se da en el fluido SRS. Un detalle que hay que tener en cuenta es que el modelo SRS que hemos estudiado está truncado y desplazado. Debido a este desplazamiento, a una temperatura determinada el tamaño efectivo de las moléculas es mayor si se considera la interacción repulsiva SRS (ver figura 2.3). Esto explica el otro fenómeno que se puede apreciar si se comparan las tablas 3.1 con la 3.13: si nos fijamos en estados con  $T^* \geq 3$  (para los que ambos fluidos tienen la misma secuencia de fases) obser-



Figura 3.17: Límites de la estabilidad de las distintas fases de cristal líquido calculadas mediante MC-NPT a distintas temperaturas para el potencial 12-6 de Kihara. El cuadrado blanco es una estimación del punto triple I-N-Sm A.

vamos como en el fluido 12-6 de Kihara las transiciones están desplazadas hacia mayores densidades y presiones, si se comparan con las del fluido SRS. Esta justificación, basada en las diferencias del tamaño molecular, es consistente con nuestras argumentaciones anteriores a la hora de comparar la estabilidad de las mesofases en el fluido SRS y en el HSC.

Adicionalmente, si comparamos en la figura 3.19 las ecuaciones de estado encontradas para el fluido SRS y el 12-6 de Kihara a la misma temperatura ( $T^* = 5$ ), observamos un comportamiento similar al observado al comparar el fluido HSC con el SWSC. Vemos como efectivamente existe un desplazamiento hacia densidades y presiones más altas en el caso del modelo que cuenta con parte atractiva (el fluido 12-6 de Kihara en este caso). Comprobamos además cómo, fase a fase, el comportamiento de ambas ecuaciones de estado es muy similar. En este caso, a diferencia de la comparación entre el HSC y el SWSC, en la fase esméctica A la diferencia entre los fluidos SRS y 12-6 de Kihara se acentúa, siendo mayor la presión en el caso del fluido SRS.



Figura 3.18: Ecuaciones de estado ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  vs  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ) para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5, 2, 3$  y 5 del fluido 12-6 de Kihara con  $L^* = 5$ . Las líneas verticales denotan las densidades de los estados frontera en las transiciones isótropo-nemático (I-N), nemático-esméctico A (N-Sm A) o isótropo-esméctico A (I-Sm A).



Figura 3.19: Ecuaciones de estado  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T \text{ vs } \rho^* = \rho\sigma^3)$  para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5$  del fluido 12-6 de Kihara (círculos negros) y el fluido SRS (cuadrados blancos), ambos con  $L^* = 5$ .

Estas últimas consideraciones nos hacen pensar que, aunque el mecanismo que controla las transiciones de cristal líquido en los fluidos 12-6 de Kihara es sobre todo de origen entrópico, parte energética de la energía libre cumple un papel más sutil, pero claramente relevante. A bajas temperaturas la influencia de los factores energéticos resulta especialmente importante, contribuyendo decisivamente a la estabilización de las fases isótropa y esméctica A sobre la nemática que llega a desaparecer. Este aspecto no había sido explorado para moléculas con simetría esferocilíndrica, pero está bien caracterizado para el modelo Gay-Berne [58, 60, 110, 111].

La figura 3.20, en la que representamos la evolución de la energía potencial por partícula para el modelo 12-6 de Kihara en las distintas isotermas aporta más información sobre el papel de las contribuciones energéticas a la estabilidad de las distintas mesofases. Aquí vemos como el comportamiento cualitativo del fluido 12-6 de Kihara para  $T^* = 5$  es muy similar al encontrado para el fluido SRS a la misma temperatura. En ambos casos la energía crece monótonamente con la densidad, excepto en la transición nemático-esméctico A, donde decrece suavemente. Este comportamiento cualitativo cambia a bajas temperaturas en el fluido 12-6 de Kihara, donde en la fase esméctica A la energía decrece cuando aumenta la densidad. De esta forma la estabilidad de la fase esméctica A es favorecida



Figura 3.20: Energía potencial por partícula  $(U^* = U/\epsilon)$  en función de  $\rho^*$  para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5, 2, 3 \text{ y} 5$  del fluido 12-6 de Kihara con  $L^* = 5$ . Se incluye también la energía del fluido SRS de  $L^* = 5$  para  $T^* = 5$  para comparar.

a baja temperatura por la contribución de la energía a la energía libre. De hecho, este aumento de la estabilidad de la fase esméctica A contribuye a la desaparición de la fase nemática para temperaturas menores que  $T^* = 2$ . Otra tendencia global que se observa en la figura 3.20 es la disminución de la energía por partícula a medida que disminuye la temperatura, algo que ya habíamos observado para el fluido SRS.

## 3.5. Potencial Gay-Berne-Kihara

A lo largo de este capítulo hemos expuesto algunas características del comportamiento como mesógenos de alguno de los modelos de Kihara, como son el fluido SRS, el SWSC o el potencial 12-6 de Kihara, además del fluido HSC que nos ha servido de referencia [17]. Todos estos potenciales tienen en común la forma esferocilíndrica del potencial de interacción. Un aspecto poco realista de estos modelos es que, para una distancia mínima dada, asignan una energía de interacción que es independiente de la orientación relativa de las moléculas. Esto contrasta con las interacciones usuales en los sistemas reales, para los que interacción molecular tiende a ser más intensa en configuraciones donde las moléculas estén paralelas que en otras configuraciones (por ejemplo en una configuración en forma de T<sup>1</sup>.) Como comentábamos en el capítulo 2, proponemos un nuevo modelo de interacción intermolecular que, manteniendo la forma esferocilíndrica de la forma molecular, introduzca una dependencia explícita de la orientación relativa en la intensidad de la interacción. Para ello hemos optado por incorporar al potencial 12-6 de Kihara el prefactor multiplicativo que en el modelo de Gay-Berne modula la interacción en función de la orientación molecular. Hemos denominado a este nuevo modelo potencial de Gay-Berne-Kihara (GB-K). La formulación matemática y descripción del modelo fueron expuestas con detalle en el capítulo 2 de esta memoria (ecuaciones 2.49 a 2.53).

Con el objeto de comprobar la capacidad del modelo Gay-Berne-Kihara como mesógeno hemos llevado a cabo simulaciones MC-NPT para el potencial GB-K con los parámetros  $\kappa = 6$  (lo que implica  $L^* = 5$ ),  $\kappa' = 5$ ,  $\mu = 2$ , y  $\nu = 1$ . Estos tres últimos valores son unos de los más utilizados para el estudio del modelo Gay-Berne. Con la notación definida en el capítulo 2 podemos reseñar este modelo como potencial GB-K(6,5,2,1). Con el objeto de mejorar la eficiencia computacional, hemos truncado el potencial para una distancia mínima  $d_C = 3\sigma$  que, como en el caso del potencial 12-6 de Kihara, corresponde a distancias entre los centros de masa en el intervalo entre  $r = 3\sigma$  y  $r^* = 8\sigma$ , dependiendo de la orientación relativa entre las moléculas. Además hemos desplazado el potencial para asegurar su continuidad, de forma que el potencial que hemos utilizado en la simulación

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Las distintas configuraciones moleculares, que ya fueron definidas en el capítulo 2, son de la siguiente forma: paralela,  $\mathbf{u}_i || \mathbf{u}_j || \mathbf{x}_{ij}$  y ambos perpendiculares a  $\mathbf{r}_{ij}$ ; cabeza cola,  $\mathbf{u}_i || \mathbf{u}_j || \mathbf{r}_{ij}$ ; forma de T,  $\mathbf{u}_j || \mathbf{r}_{ij}$  y ambos perpendiculares a  $\mathbf{u}_i$ ; en cruz, los tres vectores perpendiculares.

 $\mathbf{es}$ 

$$U_{GB-K}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \begin{cases} \epsilon_{GB}(U_K(d_m) - U_K(d_C)) & d_m \le 3\sigma \\ 0 & d_m > 3\sigma \end{cases}$$
(3.14)

donde  $U_K$  es el potencial 12-6 de Kihara y  $\epsilon_{GB}$  se define como en la ecuación 2.50:

$$\epsilon_{GB}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_{GO}^{\nu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \epsilon^{\prime \, \mu}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$$
(3.15)

 $\operatorname{con}$ 

$$\epsilon_{GO}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \epsilon_0 \left[ 1 - \chi^2 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \right]^{-1/2}$$
(3.16)

у

$$\epsilon'(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left( \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_i - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{u}}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j)} \right)$$
(3.17)

donde 
$$\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$$
 y  $\chi' = (\kappa'^{1/\mu} - 1)/(\kappa'^{1/\mu} + 1)$ .

Hemos realizado simulaciones MC-NPT a lo largo de tres isotermas ( $T^* = \kappa T/\epsilon = 2, 3$  y 5), en un sistema con 1080 partículas. El método de simulación es similar al descrito para el potencial 12-6 de Kihara. Como allí, hemos optado por modificar independientemente los lados de la caja al cambiar el volumen, de forma que no se mantiene constante la forma de la caja y hemos impuesto  $16\sigma$  como límite inferior para la longitud de los lados. Las transiciones de fase han sido caracterizadas utilizando las mismas herramientas que hemos utilizado en otros sistemas: parámetros de orden, funciones de distribución y criterio entrópico. Como veremos a continuación, hemos encontrado fases isótropas, nemáticas y esmécticas A. En el intervalo de densidades que se ha explorado no se ha hallado ninguna evidencia de fases con algún nivel de orden hexático.

Tabla 3.19: Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  para el modelo GB-K(6,5,2,1).

		I–Sm A						
	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p^*_{SMA}$	$ ho_{SMA}^*$				
T*=2.0	0.70	0.086(1)	0.75	0.104(1)				
		I–N					N–SmA	
	$p_I^*$	$ ho_I^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p_N^*$	$ ho_N^*$	$p^*_{SMA}$	$ ho_{SMA}^*$
T*=3.0	1.10	0.100(1)	1.15	0.104(1)	1.40	0.112(1)	1.45	0.123(1)
T*=5.0	1.30	0.107(1)	1.35	0.110(1)	2.35	0.137(1)	2.40	0.141(1)

Tabla 3.20: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2.0$ .

$p^*$	$\rho^*$	$U^*$	$S_2$	Fase
0.40	0.070(1)	-1.74(5)	0.04(1)	Ι
0.50	0.077(1)	-1.91(5)	0.05(1)	Ι
0.60	0.082(1)	-2.06(6)	0.06(2)	Ι
0.70	0.086(1)	-2.22(7)	0.07(2)	Ι
0.75	0.104(1)	-5.7(2)	0.924(1)	Sm A
0.80	0.106(1)	-6.1(1)	0.928(1)	Sm A
0.90	0.112(1)	-6.4(1)	0.933(1)	Sm A
1.00	0.115(1)	-6.8(1)	0.94(2)	Sm A
1.10	0.117(1)	-6.7(1)	0.92(2)	Sm A
1.20	0.119(1)	-7.1(1)	0.961(1)	Sm A
1.30	0.121(1)	-7.3(2)	0.96(1)	Sm A
1.40	0.124(1)	-7.2(1)	0.93(3)	Sm A

Tabla 3.21: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuaci<br/>n de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura <br/>  $T^*=\kappa T/\epsilon$ =3.0.

$p^*$	$\rho^*$	$U^*$	$S_2$	Fase
0.80	0.089(1)	-1.2(1)	0.05(1)	Ι
0.90	0.093(1)	-1.2(1)	0.11(1)	Ι
1.00	0.096(1)	-1.2(1)	0.10(2)	Ι
1.05	0.099(1)	-1.3(1)	0.21(4)	Ι
1.10	0.100(1)	-1.3(1)	0.26(4)	Ι
1.15	0.104(1)	-1.7(3)	0.60(2)	Ν
1.20	0.105(1)	-1.8(2)	0.64(2)	Ν
1.30	0.109(1)	-2.0(2)	0.77(2)	Ν
1.35	0.110(1)	-1.9(1)	0.74(3)	Ν
1.40	0.112(1)	-2.1(1)	0.77(1)	Ν
1.45	0.123(1)	-5.4(1)	0.95(2)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
1.50	0.123(1)	-5.0(3)	0.95(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.60	0.130(1)	-5.6(1)	0.97(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.70	0.131(1)	-5.7(2)	0.97(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.75	0.133(1)	-5.8(2)	0.97(4)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.132(1)	-6.0(1)	0.97(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.135(1)	-6.0(1)	0.979(7)	$\operatorname{Sm} A$
2.00	0.136(1)	-6.0(1)	0.977(4)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.10	0.137(1)	-6.1(1)	0.978(7)	$\operatorname{Sm} A$
2.20	0.139(1)	-6.1(1)	0.978(7)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
2.25	0.140(1)	-6.1(1)	0.978(7)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$

Tabla 3.22: Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura  $T^*=\kappa T/\epsilon$ =5.0.

$p^*$	$\rho^*$	$U^*$	$S_2$	Fase
1.00	0.101(1)	1.3(2)	0.10(1)	Ι
1.10	0.102(1)	1.2(2)	0.07(2)	Ι
1.20	0.104(1)	1.4(2)	0.07(2)	Ι
1.30	0.107(1)	1.4(2)	0.11(4)	Ι
1.35	0.110(1)	1.3(1)	0.44(5)	Ν
1.40	0.113(1)	1.1(2)	0.69(1)	Ν
1.50	0.116(1)	1.3(2)	0.71(3)	Ν
1.60	0.119(1)	1.3(2)	0.78(3)	Ν
1.70	0.122(1)	1.5(2)	0.78(2)	Ν
1.80	0.124(1)	1.7(2)	0.83(2)	Ν
1.90	0.127(1)	1.8(2)	0.86(3)	Ν
2.00	0.130(1)	2.0(3)	0.88(3)	Ν
2.10	0.132(1)	2.1(2)	0.90(3)	Ν
2.20	0.134(1)	2.1(2)	0.88(2)	Ν
2.25	0.135(1)	2.2(2)	0.92(7)	Ν
2.30	0.136(1)	2.4(2)	0.90(1)	Ν
2.35	0.137(1)	2.0(4)	0.93(2)	Ν
2.40	0.141(1)	-0.8(3)	0.955(1)	$\operatorname{Sm}A$
2.50	0.144(1)	-0.7(2)	0.964(2)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.60	0.146(1)	-0.9(2)	0.971(3)	$\operatorname{Sm}A$
2.70	0.148(1)	-0.9(2)	0.972(1)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
2.80	0.149(1)	-0.7(4)	0.972(1)	$\operatorname{Sm}\mathcal{A}$



Figura 3.21: Límites de la estabilidad de las distintas fases de cristal líquido calculadas mediante MC-NPT a distintas temperaturas para el potencial Gay-Berne-Kihara GB-K(6,5,2,1).

La tabla 3.18 y la figura 3.21 resumen las propiedades termodinámicas de los estados frontera que marcan el límite de la estabilidad de las distintas mesofases, para el fluido GB-K(6,5,2,1), según los resultados de nuestro estudio. En las tablas 3.20 a 3.22 y en las figuras 3.22 y 3.23 se presentan con más detalle datos sobre la ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas en cada isoterma.

Observamos que el fluido GB-K presenta, al igual que en el caso del potencial 12-6 de Kihara, dos comportamientos distintos a altas y a bajas temperaturas. De esta forma, comprobamos como a las temperaturas más altas estudiadas ( $T^* = 5 \text{ y } 3$ ) el fluido presenta una fase nemática estable, con transiciones I-N y N-Sm A. Sin embargo para  $T^* = 2$  desaparece la la fase nemática, produciéndose una transición I-Sm A. Por lo tanto, el fluido GB-K(6,5,2,1) presenta un punto triple I-N-Sm A, a una temperatura intermedia entre  $T^* = 3$  y  $T^* = 2$ , fenómeno que también encontrábamos en el fluido 12-6 de Kihara pero no en el fluido SRS de la misma longitud. De nuevo, la desaparición de la fase nemática para temperaturas menores que  $T^* = 3$  parece ser una consecuencia de la desestabilización de esta fase a medida que disminuye la temperatura, viéndose favorecida la fase Sm A. Por otra parte, comprobamos como al bajar de  $T^* = 5$  a  $T^* = 3$  la transición



Figura 3.22: Ecuaciones de estado  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T$  frente a  $\rho^* = \sigma^3)$  para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2, 3$  y 5 de los fluidos GB-K(6,5,2,1) (cuadrados negros) y 12-6 de Kihara (cuadrados blancos) con longitud  $L^* = 5$ .



Figura 3.23: Energía potencial por partícula  $U^* = U/\epsilon$  para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2$ , 3 y 5 de los fluidos GB-K(6,5,2,1) (cuadrados negros) y 12-6 de Kihara (cuadrados blancos) con longitud  $L^* = 5$ .

N-Sm A ocurre a menores densidades y presiones reducidas.

Comparando los límites de estabilidad de las mesofases para los fluidos 12-6 de Kihara (figura 3.17 y tabla 3.14) con los resultados obtenidos para el fluido GB-K(6,5,2,1) (figura 3.21 y tabla 3.19) vemos que ambos coinciden en los principales aspectos de su comportamiento, de forma que los dos parecen alcanzar el punto triple I-N-Sm A en una temperatura y densidad muy aproximada. De todas formas existen diferencias significativas entre ambos fluidos, las cuales habrá que atribuir a la anisotropía de las fuerzas dispersivas en el modelo GB-K. Una de las diferencias es que, a medida que disminuye la temperatura, las transiciones de fase ocurren en el modelo GB-K a una presión y densidad reducidas significativamente menores. En contraste con este comportamiento, los límites de las fases en el modelo 12-6 de Kihara son menos dependientes de la temperatura (con la excepción de la transición N-Sm A debido a la inestabilidad de la fase nemática). Una primera conclusión que extraemos de estas propiedades es que el modelo GB-K favorece la formación de mesofases, especialmente de la fase Sm A. De hecho, la fase isótropa aparece más inestable que en el fluido 12-6 de Kihara, especialmente a bajas temperaturas. Por ejemplo, a  $T^* = 2$  la densidad del último estado isótropo A en el fluido de GB-K(6,5,2,1) es  $\rho^* = 0.086$ , mientras que en el fluido 12-6 de Kihara alcanza el valor de  $\rho^* = 0.1126$ . Este comportamiento se puede entender como una consecuencia de la anisotropía de interacción del modelo GB-K, en el que son energéticamente más favorables las configuraciones de esferocilindros donde éstos se encuentran paralelos (figura 2.5).

La figura 3.22 compara en detalle la ecuación de estado para los fluidos GB-K y 12-6 de Kihara a lo largo de las isotermas  $T^* = 2, 3 \text{ y} 5$ . Lo primero que debemos resaltar es que las isotermas de los dos modelos convergen hacia valores similares a densidades bajas. Con el aumento de la temperatura es de esperar que el comportamiento del fluido sea menos sensible a los detalles de las fuerzas dispersivas, efecto que a  $T^*$  suficientemente alta se debe extender hasta densidades relativamente altas. Efectivamente, para  $T^*=5$  la coincidencia entre la ecuación de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) y el 12-6 de Kihara se mantiene de forma satisfactoria hasta estados de la fase nemática. Para densidades mayores sin embargo, aparecen diferencias substanciales entre ambos potenciales. Para  $T^* = 5$ , la presión reducida en la fase esméctica A para estados con densidades similares es mayor en el caso del fluido GB-K(6,5,2,1) que en el potencial 12-6 de Kihara. Curiosamente, esta tendencia se invierte a bajas temperaturas y para  $T^* = 2$  la presión en los estados correspondientes al potencial 12-6 de Kihara es mayor que para estados con la misma densidad en el modelo GB-K(6,5,2,1). Una explicación de esta modificación del comportamiento a bajas y altas temperaturas la volvemos a encontrar en el valor del prefactor dependiente de las orientaciones relativas en el modelo GB-K(6,5,2,1). Este prefactor hace aumentar la intensidad de la parte repulsiva del potencial en la configuración paralela, a la vez que incrementa la profundidad de la parte atractiva del potencial. A altas temperaturas, la parte repulsiva del potencial tiene más peso en la energía del sistema que el pozo atractivo, lo cual trae consigo un aumento de la presión reducida en el modelo GB-K(6,5,2,1)respecto al fluido 12-6 de Kihara. A bajas temperaturas, el aumento de la intensidad de la fuerza atractiva para configuraciones paralelas, especialmente en la fase esméctica A,

hace que la presión en el modelo GB-K(6,5,2,1) sea menor.

Un hecho que parece contradecir lo comentado en los párrafos anteriores es que para  $T^* = 5$ la fase nemática presenta en el fluido GB-K(6,5,2,1) un intervalo de estabilidad mayor que en el fluido 12-6 de Kihara, estando la transición N-Sm A desplazada a mayores densidades en el fluido GB-K(6,5,2,1). También se observa que a esta temperatura la diferencia entre las densidades de los estados frontera correspondientes a la fase nemática y esméctica en el fluido GB-K(6,5,2,1) es inferior al caso del fluido 12-6 de Kihara. Una explicación a esta característica se puede encontrar en la mayor compresibilidad del potencial GB-K(6,5,2,1)debido a la menor intensidad de la parte repulsiva del potencial para configuraciones distintas que la paralela. En la figura 2.5 se puede apreciar como para distancias cortas la parte repulsiva del potencial es menor que la correspondiente al potencial 12-6 de Kihara para configuraciones moleculares cabeza-cola y en forma de T. Sin embargo, la parte repulsiva del potencial aumenta su intensidad para la configuración paralela, que es la configuración típica de la fase esméctica A. Todo ello parece contribuir para hacer dominar a altas temperaturas a los factores entrópicos, que favorecen la aparición de una fase nemática más compresible (ya que en esta fase las configuraciones moleculares distintas a la paralela son relevantes). A bajas temperaturas, donde la parte atractiva del potencial tiene más peso, las configuraciones paralelas y por tanto las fases esmécticas son favorecidas por los factores energéticos.

De la información obtenida a partir de las ecuaciones de estado y de los límites de estabilidad de las distintas mesofases para los modelos GB-K(6,5,2,1) y 12-6 de Kihara parece desprenderse que, aunque los efectos estéricos debidos al volumen excluido son el principal mecanismo a la hora de controlar las transiciones de cristal líquido, la contribución energética a la energía libre juega un importante papel que no puede despreciarse, por lo que es necesaria una descripción adecuada de las fuerzas dispersivas a la hora de modelar mesógenos reales con precisión. Apoyando estas consideraciones, la figura 3.23 muestra la dependencia de la energía potencial por partícula  $(U^* = U/\epsilon)$  con la densidad para las tres isotermas que estamos considerando de forma común para los modelos 12-6 de Kihara y GB-K(6,5,2,1), apareciendo importantes diferencias cualitativas. En el fluido 12-6 de Kihara la energía crece monótonamente con la densidad, con la única excepción de la transición a la fase esméctica A desde la nemática a altas temperaturas, donde se produce un débil descenso. De esta forma, como ya comentamos antes, el comportamiento de la energía para el fluido 12-6 de Kihara no se diferencia mucho del encontrado para el fluido SRS. Sin embargo el comportamiento es distinto para el fluido GB-K(6,5,2,1)debido a la anisotropía en el potencial, disminuyendo la energía a medida que aumenta la densidad, de forma que la energía ayuda a estabilizar la fase nemática sobre la isótropa, y a la esméctica A sobre la nemática y sobre la isótropa. La caída de la energía en la transición N-Sm A (para  $T^* = 3 \text{ y } 5$ ) y en la transición I-Sm A (para  $T^*=2$ ) destaca por su magnitud. Esta discontinuidad en la energía en las transiciones es más débil en los fluidos SRS, SWSC o 12-6 de Kihara, y es consecuencia de que el modelo GB-K(6,5,2,1)favorece energéticamente la configuración paralela, característica de la fase esméctica, lo cual se traduce en una estabilización energética de la fase esméctica A sobre las demás.
Al presentar los resultados del fluido SRS exponíamos la aplicación del método entrópico propuesto por Giaquinta y sus colaboradores para la localización de transiciones de fase. Comprobábamos allí su conveniencia para estudiar transiciones que implican un cambio en el orden orientacional, como es la transición I-N. Una cuestión que allí no se trató en suficiente profundidad es qué ocurre cuando las transiciones implican cambios en el orden posicional. Esta posibilidad ya ha sido estudiada por Costa et al [112] para un fluido de esferocilindros duros con longitud  $L^* = 3.2$ , sistema que presenta una transición entre la fase isótropa y la esméctica A. Para corroborar estos resultados y comprobar la eficiencia del criterio entrópico para potenciales no duros y con parte atractiva, presentamos aquí los resultados para el modelo GB-K(6,5,2,1). Los resultados para el potencial 12-6 de Kihara son similares cualitativamente y no se muestran.

En las figuras 3.24 y 3.25 presentamos los cálculos de las distintas entropías configuracionales para el modelo GB-K(6,5,2,1). En la figura 3.24 se muestran los resultados para  $T^* = 5$ . En el intervalo de densidades que abarca la figura 3.24 se presentan tanto la fase Isótropa (hasta  $\rho^* = 0.087$ ), Nemática (desde  $\rho^* = 0.10$  hasta  $\rho^* = 0.12$ ). En el panel superior de esta gráfica podemos observar el cambio de comportamiento ya descrito para la entropía de par,  $s_2$ , que repentinamente cae a valores mucho más negativos. Este cambio se corresponde con un paso de valores negativos a positivos de la entropía residual,  $\Delta s$ , observando que estos cambios bruscos corresponden a las densidades donde la fase isótropa deja de ser estable y aparece la fase nemática. De esta forma nos encontramos un comportamiento similar al que habíamos descrito para el fluido SRS. En el panel inferior de la figura 3.24 comprobamos el cambio brusco en el comportamiento de  $s_2$  es debido a que la entropía orientacional,  $s_2^{or}$ , cambia también su pendiente de forma brusca, mientras que la entropía traslacional,  $s_2^{tra}$ , evoluciona suavemente sin discontinuidades. En este panel también podemos observar como la entropía traslacional sufre un cambio brusco de comportamiento a la densidad en la que la fase nemática deja de ser estable, apareciendo la fase esméctica: al producirse la transición,  $s_2^{tra}$  desciende a valores mucho más negativos. Esta modificación del comportamiento, aunque inferior al que presenta  $s_{2}^{or}$ en la transición isótropo-nemático, parece indicar la utilidad del estudio de los distintos factores de la entropía para detectar este tipo de transiciones.

El comportamiento de los distintos factores de la entropía para el sistema GB-K(6,5,2,1) en la transición I-Sm A se puede estudiar a partir de los resultados para  $T^* = 2$ . En la figura 3.25 (panel superior) observamos como tanto  $s_2$  como  $\Delta s$  presentan una evolución similar a la encontrada en otros casos para la transición I-N. Así, se puede apreciar una caída brusca de  $s_2$ , que es acompañada por un cambio en la tendencia de  $\Delta s$ , que pasa de forma repentina de decreciente a creciente pasando de valores negativos a positivos tras alcanzar un mínimo. Estas modificaciones repentinas en el comportamiento de las dos magnitudes coinciden con las observadas para la transición isótropo-nemático En el panel inferior de la figura 3.25 se representan  $s_2^{or}$  y  $s_2^{tra}$ . Se comprueba que, al igual que en casos anteriores, la entropía orientacional sufre una modificación brusca y de gran intensidad, pasando su pendiente a tomar valores mucho más negativos. Observamos además con más claridad que la entropía traslacional también se ve substancialmente afectada por la transición,



Figura 3.24: Entropías configuracionales para el fluido GB-K(6,5,2,1) a  $T^* = 5$ . Panel superior: entropía de exceso  $s_{ex}$  (círculos blancos), entropía de par  $s_2$  (círculos negros) y entropía residual de multipartícula  $\Delta s$  (triángulos blancos) frente a densidad reducida  $\rho^* = \rho/\sigma$ . Panel inferior: entropía orientacional  $s_2^{or}$  y traslacional  $s_2^{tra}$  frente a densidad reducida. En ambos paneles las líneas discontinuas verticales representan el último punto de la fase isótropa y el primero de la nemática encontrados por simulación mediante el método de Monte Carlo.



Figura 3.25: Entropías configuracionales para el fluido GB-K(6,5,2,1) a  $T^* = 2$ . Panel superior: entropía de exceso  $s_{ex}$  (círculos blancos), entropía de par  $s_2$  (círculos negros) y entropía residual de multipartícula  $\Delta s$  (triángulos blancos) frente a densidad reducida  $\rho^* = \rho/\sigma$ . Panel inferior: entropía orientacional  $s_2^{or}$  y traslacional  $s_2^{tra}$  frente a densidad reducida, en el gráfico interior se amplia una región de la figura para ver con más detalle el comportamiento de la entropía traslacional . En ambos paneles las líneas discontinuas verticales representan el último punto de la fase Isótropa y el primero de la Esméctica A encontrados por simulación mediante el método de Monte Carlo.

aunque de nuevo con menor intensidad que en el caso de la entropía orientacional. En la transición I-Sm A se produce, por tanto, una alteración del comportamiento, tanto en la parte orientacional de  $s_2$  como en la traslacional como corresponde al cambio brusco de estructura interna del fluido.

Este comportamiento es similar al encontrado por Costa et al [112] para un sistema de esferocilindros duros de  $L/\sigma = 3.2$ , modelo que también presenta una transición isótropoesméctico A, con lo que podría concluirse que el criterio entrópico propuesto por Giaquinta es aplicable a transiciones donde la fase más densa tuviese orden traslacional. Sin embargo, este resultado hay que considerarlo con cierta prudencia ya que, como se indica en el Apendice I, la formulación usada se obtiene con la suposición de que el sistema es homogéneo, condición que por definición no se da en una fase esméctica. En todo caso, podemos considerar la extensión a la fases esmécticas como válida de forma empírica, ya que de todas formas en la formulación utilizada existen más aproximaciones que también carecen de justificación teórica rigurosa.

Un problema adicional de nuestros cálculos se refiere a la convergencia de largo alcance de q(r). Las ecuaciones A.5 y A.7 presentadas en el apéndice I implican integrales sobre la distancia intermolecular desde 0 a  $\infty$ . Para la realización práctica de estas integrales será necesario truncar para algún valor de r, y para que el cálculo sea preciso será necesario que el integrando haya convergido suficientemente a un valor límite, que vendrá condicionado por la convergencia efectiva  $q(r) \rightarrow 1$ . En la figura 3.26 se muestra el comportamiento de la función de distribución radial para el sistema GB-K(6,5,2,1) a  $T^* = 2$ . En ella observamos como en la fase isótropa, aunque existe una estructura de corto alcance debida a los próximos vecinos, q(r) tiende rápidamente a la unidad, con lo que los integrandos de las ecuaciones A.5 y A.7 se puede considerar que están suficientemente convergidos. Este comportamiento es similar al que se encuentra en la fase nemática. Sin embargo, en la función de distribución correspondiente a la fase esméctica A observamos como, además de la estructura propia de los próximos vecinos, aparece una oscilación de largo alcance. Esta oscilación es debida a la presencia de las capas propias de la fase esméctica A, y provoca que la función de distribución radial converja más lentamente [2]. En consecuencia, para garantizar que los cálculos de  $s_2^{tra}$  (y de  $s_2^{or}$ ) son correctos sería necesario conocer los valores de q(r) para r mayores, lo que requeriría aumentar el tamaño de la caja de simulación y por tanto el número de partículas.

#### 3.6. Conclusiones y Comentarios Finales

Hemos pretendido en este capítulo obtener una visión global de los efectos de los distintos atributos del potencial de interacción intermolecular sobre la estabilidad de las fases de cristal líquido, así como su influencia sobre las propiedades termodinámicas y estructurales en las mesofases estudiadas. Para ello hemos estudiado las propiedades de



Figura 3.26: Función de distribución radial para un fluido GB-K(6,5,2,1) a  $T^* = 2$ . La línea continua la correspondiente a un estado de la fase isótropa ( $\rho = 0.082$ ), mientras que la línea discontinua corresponde a un estado en la fase esméctica A ( $\rho^* = 0.129$ ).

distintos modelos de Kihara (SWSC, SRS y potencial 12-6 de Kihara) para moléculas lineales. Finalmente hemos propuesto un nuevo modelo de interacción molecular, resultante de modificar el potencial 12-6 de Kihara introduciendo una dependencia de la orientación relativa en la intensidad de la interacción.

La primera conclusión que extraemos es que, en los modelos de Kihara, el principal factor para explicar su comportamiento como mesógenos es de origen entrópico. De nuestro estudio se desprende que la estabilidad de las distintas mesofases viene gobernada por efectos estéricos de volumen excluido. Sin embargo la introducción de la temperatura se hace necesario para estudiar muchos aspectos de las fases que nos ocupan. En el caso de potenciales blandos (como el SRS y el 12-6 de Kihara) el volumen excluido pasa a ser un factor dinámico, dependiendo de la temperatura. De esta forma la contribución entrópica a la energía libre, que como hemos dicho parece dominante, viene modulada por la contribución energética de la parte repulsiva del potencial de interacción molecular.

Este hecho viene apoyado por los buenos resultados que obtenemos en el fluido SRS para valores de  $T^*$  suficientemente alejados del punto triple I-N-Sm A con la aproximación de

Parsons para el fluido HSC, suponiendo un diámetro efectivo dependiente de la temperatura. Está aproximación teórica es una visión sencilla del modelo SRS, que da buenos resultados y nos permite tener una visión del significado de las distintas propiedades del fluido. Teniendo en cuenta el interés que tiene disponer de una expresión de la energía libre precisa para el fluido SRS, con el objeto de utilizarla posteriormente en el desarrollo de teorías de perturbaciones para el fluido 12-6 de Kihara, parece conveniente desarrollar una teoría más sofisticada para este modelo que mejore los resultados para elongaciones menores que la contemplada en nuestro estudio.

114

En cuanto a la parte atractiva del potencial, comparando el fluido SWSC con el HSC, y el 12-6 de Kihara con el SRS, vemos que estabiliza las fases menos ordenadas sobre las que tienen un nivel de orden mayor. De esta forma, en el fluido 12-6 de Kihara las transiciones I-N y N-Sm A ocurren a mayor densidad que en el fluido SRS para  $T^* =$ 3 y 5. En ambos fluidos el intervalo de estabilidad de la fase nemática disminuye al disminuir la temperatura. Sin embargo mientras en el fluido SRS la fase nemática no llega a desaparecer (al menos para  $T^* \geq 0.8$ ) en el fluido 12-6 de Kihara para  $T^* \leq 2$  no está presente, produciéndose una transición I-Sm A. La aparición de un punto triple I-N-Sm A es posiblemente el efecto cualitativo más relevante asociado con la introducción de una parte atractiva en el potencial. Sería interesante comprobar la generalidad de este fenómeno realizando simulaciones con el fluido SWSC a menores temperaturas para la posible existencia de un punto triple I-N-Sm A en este fluido. Para este fluido Williamson y del Río [51] han reseñado la no existencia de fase nemática a bajas temperaturas.

El papel de las contribuciones energéticas a la estabilidad de las mesofases gana importancia en el fluido GB-K. En este modelo, al favorecerse energéticamente unas configuraciones sobre otras (con los parámetros que hemos escogido para este estudio la configuración paralela sobre las demás) se potencia la posibilidad de que aparezcan niveles de orden de largo alcance y por lo tanto la formación de mesofases. Así, hemos encontrado que el fluido GB-K(6,5,2,1) tiene un comportamiento similar al potencial 12-6 de Kihara a bajas densidades, especialmente a temperaturas altas. Sin embargo, la situación cambia sustancialmente al aumentar la densidad. En regímenes densos, a bajas temperaturas, la dependencia orientacional de la parte atractiva del potencial favorece la estabilización de fases ordenadas. Este efecto lleva a que la fase nemática desaparezca al aumentar el intervalo de estabilidad de la fase esméctica A para  $T^* \leq 2$ . A temperaturas más altas, donde la parte atractiva del potencial tiene menos peso, la disminución en la intensidad de las fuerzas repulsivas hace que aumente la estabilidad de la fase nemática. Hemos de remarcar que esta fenomenología es consecuencia del modelo GB-K utilizado (en nuestro caso GB-K(6,5,2,1)), ya que con la elección de otros parámetros esta situación podría modificarse. En definitiva, consideramos que el potencial GB-K tiene características que le hacen muy atractivo para su uso para modelar mesógenos y estudiar las propiedades de los cristales líquidos así como el comportamiento en regímenes diluidos, donde los potenciales de Kihara han demostrado ser de gran utilidad [77, 87, 88, 89].

Para cerrar el capítulo es necesario mencionar que en ninguno de los modelos estudia-

dos han aparecido evidencias de la existencia de fases esmécticas con orden hexático en las capas, es decir, fases esmécticas B, para los intervalos de temperaturas y presiones estudiadas. Teniendo en cuenta que este tipo de fases tampoco ha sido encontrada en el fluido esferocilindro duro [17], y que hemos comprobado como el fluido SRS se puede tratar razonablemente utilizando un esferocilindro duro con un diámetro efectivo dependiente de la temperatura, era de esperar que en el fluido SRS no se encontraran fases Sm B. Una vez estudiada la influencia de los factores energéticos cuando se introduce una parte atractiva al potencial, y su comparación con el potencial equivalente sin la parte atractiva, nos inclinamos a pensar que en los fluidos SWSC y 12-6 de Kihara tampoco se formarán fase Sm B. La fase Sm B es habitual en los diagramas de cristal líquido del fluido Gay-Berne, siendo responsable de su formación precisamente la anisotropía en la parte atractiva del potencial [52, 58, 100, 101]. El fluido GB-K es un híbrido entre el potencial 12-6 de Kihara y el fluido de Gay-Berne, por lo que sí era de esperar la aparición de fases con orden hexático para este sistema. Será necesario ampliar las investigaciones hacia mayores densidades para comprobar si en el fluido GB-K se forma o no la fase Sm B. Otra puerta que dejamos abierta es la necesidad de tener datos de simulación para el sistema GB-K y el GB con los mismos parámetros para poder ampliar el conocimiento que la forma molecular tiene en la formación de mesofases. Para el fluido de Gay-Berne se ha comprobado 111 que estos parámetros controlan la posición relativa del punto triple y del punto crítico.

#### 116 Estudio de la Estabilidad de Mesofases en Modelos de Kihara

## Capítulo 4

# Diagrama de Fase de Mezclas Binarias de Esferocilindros y Esferas

#### 4.1. Introducción

Los modelos de potencial intermolecular duros puramente repulsivos han sido ampliamente utilizados, tanto para el desarrollo de propuestas teóricas y metodológicas como para representar moléculas reales. Esto ha sido debido por una parte a su sencillez y manejabilidad, que permite su utilización en tratamientos teóricos, así como por el hecho de que el diagrama de fase y la estructura de los fluidos densos están en gran medida determinados por efectos entrópicos de volumen excluido, controlados por las fuerzas repulsivas entre las moléculas [38].

Una clasificación habitual para los cuerpos duros está basada en una propiedad geométrica. Se denominan *Cuerpos Duros Convexos* (HCB en sus siglas en ingles) a aquellos en que dos puntos cualesquiera interiores del cuerpo pueden ser unidos por una línea recta que no corta la superficie del mismo. Existen diversas teorías que describen las propiedades de este tipo de sistemas basándose en unas pocas características geométricas [67]. En este capítulo afrontaremos el estudio de una mezcla de cuerpos duros convexos, esferocilindros prolatos y esferas, centrándonos en tamaños de los componentes que permiten la aparición de fases de cristal líquido. Este régimen no ha sido estudiado en profundidad en pasado, aunque tanto el estudio de las propiedades termodinámicas y estructurales de sistemas formados por alguno de los componentes, como la mezcla de ambos en otros intervalos de tamaños han atraído la atención de gran número de autores, como veremos a continuación.

El fluido de esferas duras (HS) ha sido históricamente el primer sistema con el que se han comprobado todo tipo de teorías. Su diagrama de fase es bien conocido [113, 114], presen-

tando una fase fluida por debajo de  $\eta = 0.494$  y una fase sólida por encima de  $\eta = 0.545$ . La fracción de empaquetamiento  $\eta$  es la fracción del volumen del sistema ocupado por las partículas, en el caso de un fluido monocomponente se calcula con la expresión  $\eta = \rho \cdot v_o$ , siendo  $\rho$  la densidad de partículas y  $v_o$  el volumen de las moléculas.

El fluido de esferocilindros duros prolatos (HSC) también ha sido estudiado en profundidad, tanto por simulación como por métodos teóricos [67, 69, 115, 116]. Su capacidad para formar mesofases ha sido demostrada mediante estudios de simulación por ordenador, encontrando que este sistema no presenta fase nemática para longitudes iguales o más cortas que  $L^* = L/\sigma = 3.5$ , donde L es la longitud del eje del cilindro y  $\sigma$  su diámetro [17, 47, 99, 117]. Para longitudes más cortas se han realizado diversas simulaciones con el objeto de estudiar su ecuación de estado (ver referencias en [67]). En cuanto a aproximaciones teóricas para este sistema, hay que destacar en primer lugar el trabajo pionero de Onsager [18]. La teoría de Onsager permite determinar la transición isótropo-nemático y proporciona ecuaciones de estado tanto para la fase isótropa como para la fase nemática. Esta teoría es exacta para esferocilindros infinitamente largos, pero falla para elongaciones finitas, a efectos prácticos por debajo de  $L/\sigma \approx 1000$  [118]. La metodología propuesta por Onsager ha sido reexaminada por Odijk [65] y por Vroege y Lekkerkeker [66], que han estudiado las diversas vías para minimizar la energía libre respecto a la orientación de las partículas. Otras aproximaciones teóricas para el estudio del diagrama de fase de cristal líquido de los esferocilindros duros, son las propuestas independientemente por Parsons [19] y Lee [71] y aplicada al caso de esferocilindros duros por McGrother y colaboradores [17], o la planteada por Vega y Lago [20]. Estas teorías en basan en el escalamiento de la energía libre de exceso del fluido HSC con la de diversos sistemas de referencia. Mc-Grother et al han utilizado como sistema de referencia el fluido HS, mientras que Vega y Lago han optado por el propio fluido HSC en la fase isótropa. También se han propuesto ecuaciones de estado teóricas generales para todos los Cuerpos Duros Convexos que funcionan relativamente bien para esferocilindros prolatos. Boublík y Nezbeda han obtenido diversas ecuaciones de estado utilizando modificaciones de la Teoría de Escalamiento de Partículas [67]. Otros intentos han sido los realizados por Vega y colaboradores [119], o las propuestas más recientes de Solana y colaboradores [120, 121].

Las mezclas binarias de esferas duras y esferocilindros duros (fluido HSC-HS) han sido objeto de gran cantidad de estudios en los últimos tiempos, tanto teóricos y de simulación como experimentales. El interés por este tipo de sistemas hay que enmarcarlo dentro de la atención que han provocado las mezclas binarias de moléculas con formas y tamaños muy distintos, siendo pioneros en este campo los estudios sobre separación de fases en mezclas de esferas de tamaño muy diferente de Asakura y Oosawa [122, 123]. Este tipo de mezclas binarias puede presentar un diagrama de fases muy rico, apareciendo tanto fenómenos de separación de fase como también la formación de mesofases que no se dan en sistemas monocomponentes. De esta forma, se han estudiado mezclas de esferas de tamaño relativo distinto (para un resumen de los resultados publicados sobre este asunto ver [114]), mezclas de esferocilindros de distinto radio y longitud [125, 124, 126] o mezclas de partículas con forma de varilla con otras con forma de disco [127, 128, 129, 130, 131]. En el caso de la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras podemos clasificar los estudios realizados en dos grupos dependiendo de los tamaños relativos de ambas especies. De esta forma, en el caso en el que  $D >> L >> \sigma$ , donde D es el diámetro de las esferas y L y  $\sigma$  la longitud y el diámetro de los esferocilindros, se observa la cristalización de las esferas a concentraciones relativamente bajas de éstas cuando se incrementa la fracción molar de esferocilindros. Este fenómeno, análogo al que se observa cuando se añaden esferas pequeñas a una disolución de partículas esféricas mayores, es de un gran interés en el campo de la cristalización de proteínas y ha sido investigado por diversos autores utilizando todo tipo de técnicas. De esta forma, existe una amplia bibliografía que recoge trabajos de simulación [132, 133], propuestas de potenciales efectivos con origen entrópico [134, 135, 136, 137], diversas aproximaciones teóricas [133, 138, 139, 140] y estudios experimentales [136, 141, 142]. Este grupo de estudios sobre mezclas de esferas mucho más grandes que los esferocilindros no detectan la aparición de fases.

Otro grupo de estudios, más escaso, se refiere a la modificación del diagrama de cristal líquido de partículas con forma de varilla al introducir un componente esférico, y se centra en el caso de  $L > D > \sigma$ . Adams y colaboradores [143, 144] han investigado experimentalmente la influencia sobre el diagrama de fases del virus del mosaico del tabaco (VMT) de la adición de partículas esféricas, como pueden ser proteínas globulares u otros coloides esféricos. Entre los fenómenos más interesantes que se detectaron se encuentra la aparición de una fase lamelar en la que las partículas esféricas se insertan entre las capas de las partículas en forma de varilla (partículas de VMT). Estos autores han contestado que esta fase lamelar desaparece si el tamaño de las esferas es suficientemente grande. Otro efecto encontrado en este tipo de mezclas es la formación de cadenas de esferas en la fase nemática con la misma orientación de las partículas de VMT, favorecida la formación de estas cadenas por el aumento del tamaño de las esferas. Estos resultados experimentales han provocado que en los últimos tiempos haya surgido interés por este intervalo de tamaños  $(L > D > \sigma)$  entre teóricos y expertos en simulación. Por una parte, se han propuesto potenciales de interacción efectivos, de origen entrópico, que explican en la fase nemática la formación de cadenas de esferas por la ganancia de volumen accesible para los esferocilindros [145, 146]. Por otra parte, Koda et al [147] han desarrollado una teoría para la transición nemático-esméctico A en el caso de una mezcla de esferas con esferocilindros perfectamente paralelos. Esta teoría, que se basa en un desarrollo del virial de la energía libre hasta el segundo orden, predice una estabilización de la fase esméctica A por la adición del componente esférico. Dogic et al [148] han comprobado mediante simulación que, cualitativamente, esta predicción es correcta para una longitud de  $L/\sigma = 20$  de los esferocilindros y esferas de igual diámetro que los esferocilindros. En todo caso, existen sorprendentemente pocos estudios de simulación para este tipo de mezclas en el intervalo de tamaños que permitirían la aparición de mesofases. Junto con el trabajo ya mencionado de Dogic et al, realizado para cilindros perfectamente paralelos, sólo tenemos conocimiento del trabajo de Urakami et al [98], que mediante simulación han investigado la dependencia de la estabilidad de la fase nemática con el tamaño del componente esférico.

Un fenómeno de interés en este tipo de mezclas es la competencia entre la formación de mesofases miscibles con la tendencia a que se produzca una separación en dos fases puras, por una parte de esferas y por otra de esferocilindros. Perera y colaboradores [149, 150] han estudiado la posibilidad de separación de fase mediante la Aproximación Geométrica para la Función de Correlación Directa, encontrando que la separación de fases puede ocurrir antes que la formación de la fase nemática para esferas con diámetro mayor que el de los esferocilindros pero menor que la longitud de estos  $(L > D > \sigma)$ . Otros autores han estudiado esta posibilidad de separación de fases, bien mediante simulación [151], o bien mediante desarrollos del virial de la energía libre de Gibbs [152]. Todos estos trabajos encuentran que para determinados tamaños relativos de los componentes de la mezcla se produce antes la separación de fases que la transición a alguna mesofase, siendo favorecida esta separación de fases por la diferencia de tamaño y formas entre los componente. En un contexto distinto Abreu et al [153] han utilizado el sistema binario HSC/HS para estudiar la segregación de mezclas de partículas granulares de forma distinta. En dicho estudio se estudian partículas de polvo de tamaño mesoscópico, con lo que también se considera el campo gravitatorio.

En este capítulo presentamos un estudio de las fases de cristal líquido en mezclas de esferocilindros duros de dimensiones  $L^* = L/\sigma = 5$  y esferas duras con  $D^* = D/\sigma = 1$  y  $D^* = 3$ . Primero dedicamos la sección 4.2 a desarrollar la teoría de Onsager para la transición isótropo-nemático en estas mezclas. En la sección 4.3 estudiaremos el caso en el que la longitud de los cilindros sea mayor que el diámetro de las esferas, pero de su mismo orden de magnitud, donde la aproximación de Onsager no será válida. Investigaremos la influencia de la adición de esferas desarrollando propuestas teóricas para la transición isótropo-nemático y comprobando estos desarrollos teóricos mediante comparación con los resultados de simulación.

### 4.2. Teoría de Onsager para la Mezcla de Esferocilindros y Esferas

Los trabajos de Lars Onsager en los años 40 del siglo XX [18, 154] tienen la cualidad de ser los primeros que estudiaron la posibilidad de que sistemas puramente repulsivos fuesen capaces de formar mesofases. Otro mérito de su trabajo fue aplicar a sistemas de cilindros infinitamente largos una teoría del virial hasta segundo orden. Este tipo de teorías no es, en general, muy adecuado para altas densidades, sin embargo en el caso de cilindros muy largos funciona aceptablemente bien, debido a que las transiciones de fase ocurren a empaquetamientos muy bajos, siendo exacta en el límite  $L^* = L/\sigma \rightarrow \infty$ . El estudio de Onsager para cilindros muy largos ha sido replanteado por diversos autores [124, 155, 156] y recopilado en los artículos de Odijk [65] y Vroege y Lekkerkerker [66]. Este tipo de desarrollo también ha sido aplicado a mezclas de cilindros de distinto tamaño [124, 152, 157, 158], discos infinitamente delgados [3] y mezclas de cilindros y discos [130, 159], por poner algunos ejemplos. En esta sección aplicaremos un desarrollo similar al de Onsager para la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras, una mezcla para la cual, hasta donde conocemos, no se ha extendido este tipo de teorías.

Nuestro punto de partida será el desarrollo del virial de la energía libre de exceso para una mezcla que contiene  $N_1, N_2, \dots, N_s$  partículas de  $1, 2, \dots, s$  especies diferentes (ecuación 2.24). De esta ecuación retenemos los términos hasta el segundo orden:

$$F_{exc} = -\kappa_B T \left\{ \sum_{s} N_s (1 + \ln V/N_s) + \frac{1}{2V} \sum_{s,s'} \beta_1(s,s') N_s N_s + \cdots \right\}$$
(4.1)

Onsager, en su estudio para cilindros [18], consideró que las partículas que tenían la misma orientación pertenecían a la misma especie, para obtener la expresión de la energía libre para un sistema monocomponente de cilindros (ecuación 2.23). De la misma forma, para el caso de la mezcla de cilindros y esferas vamos a considerar que tenemos una mezcla de s especies de cilindros distintas. Cada una de ellas estará caracterizada por la orientación del eje de los cilindros en la dirección determinada por un ángulo sólido  $\Delta\Omega$  en torno a una dirección definida por un vector **a**. Además consideraremos que tenemos una especie más (el componente s + 1) correspondiente a las esferas. Con ello podemos reescribir la ecuación 4.1 de la forma:

$$F_{exc} = -\kappa_B T \left\{ \sum_{s'=1}^{s} N_{s'} (1 + \ln V/N_{s'}) + N_{s+1} ((1 + \ln V/N_{s+1})) + \frac{1}{2V} \sum_{s'=1,s''=1}^{s} \beta_1(s', s'') N_{s'} N_{s''} + \frac{1}{2V} \sum_{s'=1}^{s} \beta_1(s', s+1) N_{s'} N_{s+1} + \frac{1}{2V} \beta_1(s+1, s+1) N_{s+1} N_{s+1} + \cdots \right\}$$

$$(4.2)$$

En esta ecuación,  $N_{s'}$  corresponde al número de partículas de la especie s' y  $\beta(s', s'')$  es una integral de la función de Mayer extendida a todo el espacio de la forma

$$\beta_1(s', s'') = \frac{1}{V} \int \{ \exp\left[-\beta V_2(s', s'')\right] - 1 \} d\mathbf{r}_{s'} d\mathbf{r}_{s''}$$
(4.3)

donde  $V_2(s', s'')$  es el potencial de interacción entre las partículas de la especie s' y la s'', que de forma general dependerá tanto de la posición como de la orientación de las partículas.

Utilizando una metodología similar a la planteada originariamente por Onsager, suponemos que la probabilidad de encontrar un esferocilindro con una orientación  $d\Omega$  en torno a una

dirección definida por un vector **a** viene determinada por la función de distribución angular  $f(\mathbf{a})$  ya introducida en el capítulo 2. De esta forma, el número de esferocilindros en  $d\Omega$  será  $N_c f(\mathbf{a}) d\Omega$  Sustituyendo en la ecuación 4.2 obtenemos una expresión para la energía libre de la mezcla de esferocilindros (que pueden rotar libremente) y esferas de la forma:

$$F_{exc} = -\kappa_B T \left[ N_c \left( 1 + \ln \frac{V}{N_c} - \int f(\mathbf{a}) \ln \left( 4\pi f(\mathbf{a}) \right) d\Omega \right) + N_s \left( 1 + \ln \frac{V}{N_s} \right) + \frac{N_c^2}{2V} \int \beta_1(c, c'; \mathbf{a}, \mathbf{a}') f(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}') d\Omega d\Omega' + 2 \frac{N_c N_s}{2V} \beta_1(c, s) + \frac{N_s^2}{2V} \beta_1(s, s) + \cdots \right]$$

$$(4.4)$$

donde los subíndices c y s se refieren respectivamente a esferocilindros y a esferas, y  $N_c$  y  $N_s$ son, respectivamente, el número total de cilindros y de esferas.  $\beta_1(c, c'; \mathbf{a}, \mathbf{a}')$  es la integral definida en la ecuación 4.3 para dos esferocilindros, que dependerá de la orientación de ambos.  $\beta_1(c, s)$  tiene el mismo significado pero ahora para un esferocilindro y una esfera que, como se verá más adelante, no depende de la orientación del esferocilindro. La integral para dos esferas,  $\beta_1(s, s')$ , evidentemente no depende de ninguna orientación relativa.

Como estamos trabajando con partículas duras, la función de Mayer ( $\Phi = (\exp([-\beta V(s, s')] - 1))$  valdrá -1 si las partículas están solapando, y 0 en cualquier otro caso. Por ello, de forma general podemos escribir:

$$\beta_1(s',s'') = \frac{1}{V} \int \{ \exp\left[-\beta V(s',s'')\right] - 1 \} d\mathbf{r}_{s'} d\mathbf{r}_{s''} = \int_{solape} (-1) d\mathbf{r}_{s',s''} = -v_{excl}(\mathbf{\Omega}',\mathbf{\Omega}'')(4.5)$$

donde  $v_{excl}(\Omega', \Omega'')$  es el volumen mutuamente excluido entre cada par partículas s' y s'', es decir, el volumen alrededor de una de las partículas no accesible para el centro de masa de la otra partícula. Este volumen dependerá de forma genérica de la orientación de ambas partículas, aunque en nuestro caso tal dependencia solo se dará cuando ambas partículas sean esferocilindros.

Utilizando argumentos geométricos podemos calcular entonces las integrales irreducibles que aparecen en la ecuación 4.4. Así para el caso de dos esferocilindros de longitud L<sup>1</sup> y diámetro  $\sigma$  cuyos vectores directores forman un ángulo  $\gamma$  será [66]:

$$-\beta_1(c,c';\mathbf{a},\mathbf{a}') = 2L^2\sigma|sen\gamma| + 2\pi\sigma^2L + 4/3\pi\sigma^3$$
(4.6)

 $<sup>^1{\</sup>rm Como}$ se indicó anteriormente, utilizamos la convención de considerar que la longitud del esferocilindro, L, es la longitud de la varilla que actúa como núcleo duro del cuerpo

Para el caso de un esferocilindro como el anterior y una esfera de diámetro D el volumen excluido, que será independiente de la orientación del esferocilindro, será otro esferocilindro de longitud L y diámetro  $D + \sigma$ :

$$-\beta_1(c,s) = \pi \left[ \frac{(D+\sigma)^3}{6} + \frac{(D+\sigma)^2}{4} L \right]$$
(4.7)

Finalmente, en el caso de dos esferas el volumen excluido es el de otra esfera con diámetro la suma de los diámetros de ambas esferas:

$$-\beta_1(s,s') = \frac{4}{3}\pi D^3 \tag{4.8}$$

Con todo ello, podemos escribir una expresión más compacta para la energía libre en el caso de la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras:

$$F_{exc} = -\kappa_B T N \left[ 1 - \ln \rho - (x_c \ln x_c + x_c \sigma[f]) - x_s \ln x_s - \frac{\rho}{2} \left[ x_c^2 (2bg[f] + v_{ce}) + 2x_c x_s v_{cs} + x_s^2 v_{ss} \right] \cdots \right]$$
(4.9)

donde  $x_c$  es la fracción molar de esferocilindros y  $x_s$  la de esferas. En esta ecuación,  $f = f(\mathbf{a})$  es la distribución de probabilidad de orientación de los esferocilindros que, como se especificó en el capítulo 2, está normalizada de forma que la integral a todas las orientaciones es la unidad (ecuación 2.26). En la fase isótropa donde todas las orientaciones son equiprobables,  $f(\mathbf{a}) = 1/4\pi$ .

El funcional  $\sigma[f]$  está relacionado con la entropía orientacional, y se calcula a partir de la expresión

$$\sigma[f] = \int f(\mathbf{a}) \, \ln\left(4\pi \, f(\mathbf{a})\right) d\mathbf{\Omega} \tag{4.10}$$

g[f] también tiene un carácter entrópico; para un sistema monocomponente de cilindros duros  $-\rho g[f]$  es la entropía de empaquetamiento, relacionada con el volumen excluido.

$$g[f] = \frac{4}{\pi} \int |\sin\gamma| f(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}') \, d\mathbf{\Omega} d\mathbf{\Omega}' \tag{4.11}$$

Para el cálculo de los funcionales  $\sigma[f]$  y g[f] es preciso conocer la función de distribución angular correspondiente, que será aquélla que minimice la energía libre, cuestión que abordaremos más adelante. En todo caso, en la fase isótropa es  $f(\mathbf{a}) = 1/4\pi$  y es fácil comprobar que en dicha fase

$$\sigma_{iso} = 0 \quad g_{iso} = 1 \tag{4.12}$$

El resto de los parámetros que aparecen en la ecuación 4.9 se definen como:

$$b = \frac{\pi}{4}L^{2}\sigma$$

$$v_{ce} = 2\pi\sigma^{2}L + \frac{4}{3}\pi\sigma^{3}$$

$$v_{cs} = \frac{\pi}{4}(D+\sigma)^{2}L + \frac{\pi}{6}(D+\sigma)^{3}$$

$$v_{ss} = \frac{4}{3}\pi D^{3}$$
(4.13)

Una forma análoga de llegar a la ecuación 4.9 es considerar el desarrollo del virial de una mezcla de cuerpos convexos duros [67]. Particularizando para el caso de esferas duras y esferocilindros duros tendremos:

$$F_{exc} = \kappa_B T N \left[ \ln \rho - 1 + (x_c \ln x_c + x_c \sigma[f]) + x_s \ln x_s + B_2 \rho + \frac{1}{2} C_3 \rho^2 \cdots \right]$$
(4.14)

donde

$$B_{2} = \sum x_{i}x_{j} B_{ij}$$

$$C_{3} = \sum x_{i}x_{j}x_{k} C_{ijk}$$

$$(4.15)$$

 $B_{ij}$  denota el segundo coeficiente del virial introduciendo en la ecuación de Mayer el potencial entre la especie *i* y la *j*.  $C_{ijk}$  significa lo mismo pero ahora con el tercer coeficiente del virial. Si consideramos que el segundo coeficiente del virial en el caso de cuerpos duros es igual a la mitad del volumen excluido recuperamos la ecuación 4.9 hasta segundo orden.

Antes de comenzar a extraer información de la ecuación 4.9 sobre las propiedades termodinámicas del sistema es interesante comprobar la validez de esta teoría de Onsager

Tabla 4.1: Comportamiento asintótico de los distintos términos de la ecuación 4.16 en el límite  $L^* \to \infty$  en el supuesto de que  $L^* = L/\sigma$  sea mucho mayor que  $D^* = D/\sigma$ , ver texto para detalles sobre el cálculo.

Coeficiente del virial	Sumando	Comportamiento en $L \to \infty$
$B_2/B_{cc}$	$B_{cc}/B_{cc}$	1
	$B_{sc}/B_{cc}$	$(D^* + 1)^2 / L^*$
	$B_{ss}B_{cc}$	$D^{*3}/L^{*2}$
$C_{3}/B_{cc}^{2}$	$C_{ccc}/B_{cc}^2$	$ln(L^*)/L^*$
	$C_{sss}/B_{cc}^2$	$D^{*6}/L^{*4}$
	$C_{ssc}/B_{cc}^2$	$D^{*4}/L^{*2}$
	$C_{ccs}/B_{cc}^2$	$D^{*2}/L^{*}$

extendida a una mezcla binaria. En su trabajo original, Onsager [18] demostró que para el caso de un sistema monocomponente de cilindros infinitamente largos la teoría es exacta. Estimaciones posteriores [118, 160] concluyen que las correcciones debidas a órdenes superiores en el desarrollo del virial son importantes para esferocilindros con longitud reducida menor que  $L^* = L/\sigma \approx 1000$ . Para estudiar la validez en el caso de la mezcla binaria de esferocilindros y esferas escribimos la ecuación 4.14 de la forma

$$F_{exc} = \kappa_B T N \left[ \ln \rho - 1 + (x_c \ln x_c + x_c \sigma[f]) + x_s \ln x_s + \frac{B_2}{B_{cc}} B_{cc} \rho + \frac{1}{2} \frac{C_3}{B_{cc}^2} (B_{cc} \rho)^2 \cdots \right]$$
(4.16)

Vamos a comprobar la tendencia de los distintos términos de los sumatorios definidos en 4.15 cuando la longitud de los esferocilindros se hace grande. En esta ecuación  $B_{cc}$  es el segundo coeficiente del virial para esferocilindros puros.

En la tabla 4.1 mostramos el comportamiento asintótico de los distintos sumandos de la ecuación 4.15 en el límite de  $L^* \to \infty$ , con  $L^* = L/\sigma$  mucho mayor que el diámetro de las esferas. Para los sumandos que forman parte del segundo coeficiente del virial hemos tenido en cuenta las expresiones 4.6 a 4.8. Para estimar el comportamiento de los términos que implican al tercer coeficiente del virial utilizaremos la expresión del mismo deducida para la mezcla de cuerpos duros convexos por Kihara et al [67, 161]:

$$C_{ijk} = \frac{1}{3} [V_i V_j + V_j V_k + V_k V_i + V_i (R_j S_k + R_k S_j) + V_j (R_k S_i + R_i S_k) + V_k (R_j S_i + R_j S_i) + 1/4\pi G_{ijk}]$$

$$(4.17)$$

 $\operatorname{con}$ 

$$S_i S_j S_k \le G_{ijk} \le (4\pi)^2 (R_i R_j R_k)^2 \tag{4.18}$$

Para este factor Boublik ha propuesto la siguiente expresión [162]:

$$G_{ijk} = (4\pi/3)(R_i^2 S_j S_k + R_j^2 S_j S_i + R_k^2 S_j S_i)$$
(4.19)

 $R_i, S_i$  y  $V_i$  son respectivamente la curvatura media integral del cuerpo salvo un factor  $1/4\pi$ , su superficie y su volumen, que para esferocilindros y esferas son [67, 163]:

$$R_{s} = D/2 \qquad S_{s} = \pi D^{2} \qquad V_{s} = \pi/6D^{3} R_{c} = 1/4(L+2\sigma) \qquad S_{c} = \pi(L+\sigma)\sigma \qquad V_{c} = \pi(L/4\sigma^{2}+\sigma^{3}/6)$$
(4.20)

Para estimar el comportamiento de  $C_3/B_{cc}^2$  cuando L se hace grande estudiamos los distintos sumandos que lo componen. De esta forma el término  $C_{ccc}/B_{cc}^2$  fue estimado por Onsager [18] utilizando argumentos geométricos, llegando a la conclusión que  $C_{cc}/B_{cc}^2 \sim 1/L^* \ln(L^*)$ .

Para calcular el comportamiento asintótico del sumando  $C_{sss}/B_{cc}$  hemos multiplicado y divido por  $B_{ss}^2$ , reescribiendo este término como  $C_{sss}/B_{ss}^2$  ( $B_{ss}^2/B_{cc}^2$ ). Teniendo en cuenta que para esferas duras  $C_{sss}/B_{ss}^2 = 0.625$  [67, 164] y el resultado que aparece en la tabla 4.1 tenemos finalmente una estimación para el valor asisintótico de  $C_{sss}/B_{cc}$ . Los sumandos que consideran interacciones cruzadas entre especies nos obligan a recurrir a las expresiones 4.17 a 4.20.

Con toda esta información, que resumimos en la tabla 4.1, se llega a la conclusión de que  $C_3/B_{cc}^2$  tenderá a cero cuando  $L/\sigma$  tome valores grandes, en el caso de que el diámetro de las esferas  $(D^*)$  sea mucho menor que  $L^*$ . El razonamiento que hemos desarrollado hasta ahora se restringe a la fase isótropa. Para la fase nemática, el término  $C_{ccc}/B_{cc}^2$  también se hace pequeño cuando  $L^*$  crece [66]. Para el resto de los términos, por lo que sabemos, no existen estimaciones de su valor en la fase nemática. De todas formas es de esperar que los sumandos del tercer coeficiente que se ven afectados por la orientación relativa de los esferocilindros también disminuyan en esta fase, al disminuir el volumen excluido entre esferocilindros al aumentar el orden orientacional. Por todo ello, parece razonable afirmar que, para valores pequeños de  $\rho B_{cc}$  y en el caso de esferocilindros muy largos, la teoría de Onsager para el fluido HSC-HS dará resultados precisos, de igual forma que ocurría para el fluido monocomponente de cilindros duros. Esta validez se pierde si el diámetro de la esfera crece, por lo que el modelo sólo será apropiado si el diámetro de las esferas no es mucho mayor que el diámetro de los esferocilindros.

El mecanismo que controla la transición isótropo-nemático en nuestro sistema es la competición entre dos términos entrópicos en la ecuación 4.9: por una parte  $\sigma[f]$ , que expresa la entropía orientacional y por otra parte el término de volumen excluido  $x_c^2(2bg[f] + v_{ce}) + 2x_cx_sv_{cs} + x_s^2v_{ss}$ . Para bajas concentraciones la parte orientacional de la entropía domina y es maximizada con una distribución isótropa de la orientación de los esferocilindros. Cuando aumenta la concentración el término de volumen excluido disminuye con la orientación colectiva de los esferocilindros, favoreciendo la aparición de la fase nemática. Para encontrar cual de las dos fases es estable para una densidad dada debemos calcular la función de distribución angular que minimiza la energía libre. En la literatura encontramos dos caminos para realizar esta minimización.

La técnica original utilizada por Onsager [18] fue escoger una función de prueba para  $f(\Omega)$  con uno o varios parámetros variacionales, para insertar esta función en la ecuación 4.9 y minimizar respecto a dichos parámetros. La función de prueba escogida por Onsager era de la forma:

$$f(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi senh\alpha} \cosh(\alpha \cos\theta) \tag{4.21}$$

donde se considera que  $f(\mathbf{\Omega})$  sólo depende del ángulo entre la orientación de la molécula y el vector director de la fase nemática, puesto que el sistema tiene simetría axial  $(f(\mathbf{\Omega}) = f(\theta))$ .  $\alpha$  es el parámetro respecto al cual se minimiza la energía libre.

Otra opción para la función de prueba es la distribución gaussiana propuesta por Odijk [65]:

$$f(\theta) = C(\alpha) \exp(-1/2\alpha\theta^2) \qquad 0 \le \theta < \pi/2 \qquad (4.22)$$
$$= C(\alpha) \exp(-1/2\alpha(\pi - \theta)^2) \qquad \pi/2 \le \theta < \pi$$

siendo  $C(\alpha)$  una constante de normalización.

La vía que hemos escogido en este trabajo para minimizar la energía libre es considerar a ésta como un funcional de  $f(\Omega)$ , minimizando la energía libre con respecto a variaciones de la función de distribución angular [66]:

$$\frac{\delta}{\delta f(\mathbf{\Omega})} \left( \frac{F_{exc}}{\kappa_B T N} \right) = \lambda \tag{4.23}$$

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Lagrange asociado al problema, que se determinará aplicando la condición de normalización de la función de distribución angular (ecuación 2.26). Como resultado de realizar la derivada funcional de la ecuación 4.9 obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln\left(4\pi f(\mathbf{\Omega})\right) = \lambda - 1 - \frac{8x_c\rho b}{\pi} \int |sen\,\gamma(\mathbf{\Omega},\mathbf{\Omega}')| f(\mathbf{\Omega}')\,d\mathbf{\Omega}$$
(4.24)

donde  $\gamma(\Omega, \Omega')$  es, como se indicó antes, el ángulo entre dos esferocilindros, cuya orientación viene definida respectivamente por los conjuntos de ángulos  $\Omega$  y  $\Omega'$  respecto a un sistema de referencia determinado. La expresión obtenida es similar para la del caso monocomponente de esferocilindros, salvo que en aquel caso no aparece la fracción molar de esferocilindros multiplicando a la densidad [66]. Esta ecuación tiene siempre como solución  $f(\Omega) = 1/4\pi$ , que corresponde a la fase isótropa.

Lakatos [165] y Kayser y Ravache [155] han desarrollado una técnica alternativa para resolver la ecuación integral 4.24. Para ello utilizaron el desarrollo de  $sen\gamma$  en polinomios de Legendre [166] que, por simetría, contiene sólo coeficientes pares:

$$sen\gamma = \frac{\pi}{4} - \sum_{n=1}^{\infty} d_{2n} P_{2n}(\cos\gamma) \tag{4.25}$$

 ${\rm donde}$ 

$$d_{2n} = \frac{\pi (4n+1)(2n-3)!!(2n-1)!!}{2^{2n+2}n!(n+1)!}$$
(4.26)

Si escogemos el sistema de referencia de forma que la dirección de los esferocilindros venga determinada por los vectores  $\mathbf{a} = (sen\theta, 0, cos\theta)$  y  $\mathbf{a}' = (sen\theta'cos\phi, sen\theta'sen\phi, cos\theta')$ , entonces  $cos\gamma = \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}' = sen\theta sen\theta'cos\phi + cos\theta cos\theta'$ . Utilizando esta expresión y la formula de adición de los polinomios de Legendre:

$$P_{2n}(\cos\gamma) = P_{2n}(\cos\theta)P_{2n}(\cos\theta') + 2\sum_{m=1}^{n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta)P_n^m(\cos\theta')\cos m\phi \quad (4.27)$$

llegamos a una expresión para el  $sen\gamma$  en función de las variables angulares sobre las que se integra. Introduciendo esta expresión en la ecuacion 4.24, y considerando que al tener el sistema simetría axial  $f(\mathbf{\Omega}) = f(\theta)$  obtenemos, tras alguna manipulación, la siguiente expresión para la función de distribución angular:

$$f(\theta) = K \exp\left[-16x_c \rho b \int \sum_{n=0}^{\infty} d_{2n} P_{2n}(\cos\theta) P_{2n}(\cos\theta') f(\theta') d\theta'\right]$$
(4.28)

donde K es la constante de normalización. Teniendo en cuenta los argumentos de la integral, parece apropiado proponer un desarrollo de la función de distribución angular en función de los polinomios de Legendre. Considerando la ortogonalidad de estos polinomios [166], en el desarrollo de la función de distribución angular aparecerán únicamente los términos pares. Este desarrollo, que fue propuesto por Lasher [167], es de la forma:

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} P_{2n}(\cos\theta) \tag{4.29}$$

Unido a la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre

$$\int P_l(\cos\theta) P_m(\cos\theta) d\theta = \delta_{lm} \frac{2}{2l+1}$$
(4.30)

la expresión 4.28 se simplifica bastante

$$f(\theta) = K \exp\{-16x_c \rho b \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{2(2n)+1} a_{2n} d_{2n} P_{2n}(\cos\theta)\}$$
(4.31)

donde

$$a_{2n} = \frac{2(2n)+1}{2} \int f(\theta) P_{2n}(\cos\theta) d(\cos\theta)$$

$$(4.32)$$

Con este desarrollo, es inmediato obtener el parámetro de orden nemático  $S_2 = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ , que está relacionado con el segundo coeficiente del desarrollo:

$$S_2 = 2\pi \frac{2}{5}a_2 \tag{4.33}$$

Para calcular  $f(\theta)$  a una densidad y fracción molar determinada hemos seguido el siguiente procedimiento. Partiendo de un conjunto de coeficientes  $a_{2n}^i$  iniciales calculamos  $f(\theta)$ , utilizando la ecuación 4.31, . A partir de esta función de distribución angular calculamos un nuevo juego de coeficientes  $a_{2n}^{i+1}$  mediante la expresión 4.32. Repetimos este proceso de forma iterativa hasta obtener un nivel de convergencia tal que  $\sqrt{\sum_n (a_{2n}^{i+1} - a_{2n}^i)} < 10^{-9}$ . Para garantizar la validez de este algoritmo es necesario comprobar que el desarrollo 4.31 esté suficientemente convergido para el n en el cual trunquemos. En la tabla 4.2 presentamos los valores que toman algunas magnitudes (cuyo cálculo se explicará a continuación)

Tabla 4.2: Convergencia de diversas magnitudes en la coexistencia I-N para un fluido HSC-HS con  $L/\sigma = 10^6$ , y  $D = \sigma$  en función del orden al que se trunque el desarrollo de  $f(\theta)$  en función de los polinomios pares de Legendre. Se muestra la densidad en la fase isótropa  $(\rho^I b)$ , densidad en la fase nemática  $(\rho^N b)$ , parámetro de orden nemático  $(S_2)$ ,  $\sigma[f] y g[f]$ . b es un parámetro geométrico definido en el texto.

n	$\rho^I b$	$ ho^N b$	$S_2$	$\sigma[f]$	g[f]
1	3.935	4.303	0.5735	0.7563	0.7944
3	3.757	4.600	0.7775	1.523	0.5848
7	3.741	4.735	0.8134	1.725	0.5331
9	3.740	4.744	0.8153	1.737	0.5302
10	3.740	4.745	0.8155	1.738	0.5299
11	3.740	4.745	0.8155	1.738	0.5299
12	3.740	4.745	0.8155	1.738	0.5299

para la coexistencia entre la fase isótropa y nemática en una mezcla de esferocilindros de longitud  $L/\sigma = 10^6$  y esferas de igual diámetro  $(D = \sigma)$ , con una fracción molar de cilindros en la fase isótropa  $x_c = 0.9$ . El cálculo lo hemos realizado truncando el desarrollo 4.31 para n = 1, 3, 7, 9, 10, 11 y 12. Comprobamos que para  $n \ge 10$  los valores de las distintas magnitudes (y de otras que no se muestran en la tabla) son estables. Teniendo en cuenta este resultado hemos realizado nuestros cálculos truncando el desarrollo de  $f(\theta)$ en n = 10, lo que implica que el polinómio de mayor orden incluido es  $P_{20}(\cos\theta)$ .

A partir de la expresión de la energía libre (ecuación 4.9) podemos calcular las diversas magnitudes termodinámicas de interés. Por ejemplo, la presión utilizando la expresión 2.10:

$$\beta p = -\left(\frac{\partial\beta F}{\partial V}\right)_{T,N_c,N_s} = \rho + \frac{\rho^2}{2} \left[x_c^2 (2bg[f] + v_{ce}) + 2x_c x_s v_{cs} + x_s^2 v_{ss}\right]$$
(4.34)

o los potenciales químicos de esferocilindros y esferas, utilizando 2.11

$$\beta\mu_c = \left(\frac{\partial\beta F}{\partial N_c}\right)_{T,V,N_s} = \ln\rho + \ln x_c + \sigma[f] + \frac{\rho}{2} \left[2x_c(2bg[f] + v_{ce}) + x_s v_{cs}\right]$$
(4.35)

$$\beta \mu_s = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_c} = \ln \rho + \ln x_s + \frac{\rho}{2} \left[x_c v_{cs} + 2x_s v_{ss}\right]$$
(4.36)

Para determinar la coexistencia entre las fases isótropas y nemática debemos resolver el

siguiente sistema de ecuaciones

$$p^{I} = p^{N}$$

$$\mu_{c}^{I} = \mu_{c}^{N}$$

$$\mu_{s}^{I} = \mu_{s}^{N}$$

$$(4.37)$$

donde los superíndices I y N indican fase isótropa y nemática respectivamente. Este es un sistema de tres ecuaciones, que tendrá como incógnitas la densidad de la fase isótropa,  $\rho^{I}$ , la densidad de la fase nemática  $\rho^{N}$  y la fracción molar de esferocilindros en una de las fases  $(x_{c}^{I} \circ x_{c}^{N})$ .

El sistema de ecuaciones 4.37 es no lineal, por lo que hay que recurrir a métodos numéricos para su resolución. Hemos utilizado el método de Newton-Raphson de resolución de sistemas de ecuaciones no lineales [168]. En cada paso se calculan nuevos valores de  $\rho^{I}$ ,  $\rho^{N}$  y  $x_{c}^{N}$  o  $x_{c}^{I}$ , dependiendo de cuales sean las incógnitas del problema<sup>2</sup>. Teniendo en cuenta que la función de distribución angular  $f(\theta)$  depende de  $\rho^{N}$  y  $x_{c}^{N}$  (ecuación 4.28), en cada paso del algoritmo será necesario recalcular los coeficientes  $a_{2n}$  del desarrollo de  $f(\theta)$  en polinomios de Legendre, utilizando el método descrito anteriormente. El criterio para determinar la convergencia del cálculo que hemos utilizado es que, una vez hayan convergido los  $a_{2n}$  con el criterio definido con anterioridad, se debe cumplir la desigualdad

$$\sqrt{\sum_{n} (a_{2n}^{i+1} - a_{2n}^{i}) + (\Delta \rho^{I})^{2} + (\Delta \rho^{N})^{2} + (\Delta x_{c})^{2}} < 10^{-9}$$
(4.38)

donde con  $\Delta \xi$  indica la diferencia entre los valores de la incógnita  $\xi$  al principio y al final de cada ciclo en el algoritmo, y  $x_c$  es la fracción molar de esferocilindros de la fase isótropa o de la nemática dependiendo de cual estemos fijando como incógnita y cual como variable independiente.

En las gráficas 4.1 y 4.2 presentamos la resolución de la teoría de Onsager para la mezcla binaria de esferocilindros y esferas. Al ser válida la teoría de Onsager para esferocilindros infinitamente largos nos hemos centrado en el caso de  $L/\sigma = 10^6 D = \sigma$ , longitud y diámetros para los que es de esperar la aproximación de Onsager tenga suficiente validez. En la figura 4.1 se representa la presión de coexistencia entre la fase isótropa y la fase nemática en función de la fracción molar de esferas,  $x_s$ , para este sistema. La figura 4.2 representa la densidad en la que se produce la coexistencia para ambas fases. A lo largo de esta sección utilizaremos por conveniencia las cantidades adimensionales  $b\rho = bN/V$  y

 $<sup>^{2}</sup>$ Una de las dos fracciones molares de esferocilindros en la coexistencia (la de la fase isótropa o la de la fase nemática) actúa como incógnita, la otra como parámetro



Figura 4.1: Coexistencia isótropo-nemático según la teoría de Onsager para el fluido HSC-HS con  $L^* = L/\sigma = 10^6$  y  $D = \sigma$ . Se representa la presión de coexistencia en unidades reducidas,  $bp = bp/\kappa T$ , frente a fracción molar de esferas,  $x_s = N_s/N$ . En el gráfico interior se muestra un detalle del comportamiento a bajas fracciones molares de esferas. En ambas gráficas la línea continua representa la presión de coexistencia para la fase isótropa, mientras que la línea discontinua es la presión de coexistencia en la fase nemática

 $bp = bp/\kappa T$ , donde *b* es un parámetro geométrico definido en la ecuación 4.13, en lugar de las densidades y presiones reducidas que se han definido en otra parte de esta memoria. Somos así consistentes con la notación que han utilizado otros autores [65, 66]. Además, dada la gran longitud de los esferocilindros, las densidades y presiones toman valores muy pequeños, con lo que la adimensionalización utilizada nos permite trabajar con valores numéricos más razonables.

En la figura 4.1 mostramos el diagrama de fases según la teoría de Onsager para el fluido HSC-HS que estamos estudiando. En el recuadro interior de esta figura se muestra un detalle a bajas fracciones molares de esferas. Como puede observarse, al aumentar la fracción molar de esferas la fase isótropa se vuelve paulatinamente más estable, desplazándose la coexistencia a presiones mayores. También observamos cómo las curvas de coexistencia



Figura 4.2: Coexistencia isótropo-nemático según la teoría de Onsager para el fluido HSC-HS con  $L^* = L/\sigma = 10^6$  y  $D = \sigma$ . Representamos la densidad en unidades reducidas,  $b\rho = bN/V$ , frente a fracción molar de esferas,  $x_s = N_s/N$ . En el gráfico interior detalle del comportamiento a bajas fracciones molares de esferas. En ambas gráficas la línea continua representa la densidad de coexistencia para la fase isótropa, mientras que la línea discontinua es la densidad de coexistencia en la fase nemática. En el panel interior las flechas unen estados de coexistencia I-N.

presentan un comportamiento asintótico para fracciones de esfera grandes. Es de esperar que exista un valor de  $x_s$  a partir del cual, debido al pequeño número de esferocilindros, no se forme la fase nemática. Observando la figura 4.2, la teoría de Onsager parece predecir que esto ocurrirá para  $x_s > 0.9$ , aunque debemos tener en cuenta que a fracciones de esferas muy cercanas a la unidad (y por tanto fracciones de esferocilindros muy pequeñas) la teoría pierde validez, por lo que esa zona del diagrama de fase debe ser observada con prevención. Si aceptamos como válidos los valores proporcionados en la zona en que tanto la presión como la densidad presentan una variación suave (comparada con el crecimiento brusco de la zona en que  $x_s$  se aproxima a la unidad) podríamos afirmar que en esta mezcla la fase nemática permanece estable para fracciones de esferas muy altas, de al menos  $x_s = 0.7$ .

Cuando comparamos dos estados que coexisten en el equilibrio (que corresponderán a los dos cortes de las curva de coexistencia entre la fase isótropa y la nemática con una recta de presión constante) se observa que el estado isotrópico tiene sistemáticamente una mayor fracción molar de esferas. Es interesante observar además que a medida que aumenta la fracción molar de esferas en el todo el sistema se produce una mayor asimetría entre los coeficientes de reparto de los estados isótropo y nemático en la coexistencia, observándose una mayor tendencia de los esferocilindros a situarse en el estado correspondiente a la fase nemática.

La figura 4.2 ilustra la coexistencia I-N predicha por la teoría de Onsager en un diagrama densidad-fracción molar. En el recuadro interior de la figura, que amplía la zona de fracción de esferas bajas, observamos como la transición se retrasa cada vez a densidades mayores a medida que aumenta la fracción de esferas. Pero también observamos como la diferencia entre la densidad de coexistencia para la fase isótropa y la fase nemática a una fracción molar de esferas determinada aumenta. Recordamos que estas densidades no corresponden a dos estados que se encuentren coexistiendo en equilibrio. Cada uno de ellos estará en equilibrio con otro estado que tendrá otra composición, que tenga la misma presión y los mismos potenciales químicos de esferas y de esferocilindros respectivamente. En el panel interior de esta figura unimos con flechas a modo de ejemplo algunos estados que coexisten. Podemos comprobar como la diferencia de densidad entre estos estados disminuye al aumentar la fracción molar de esferas en la fase isótropa.

La teoría de Onsager proporciona, a partir de la ecuación 4.34, la ecuación de estado de la mezcla. En la figura 4.3 se representan ecuaciones de estado (presión frente a densidad, ambas en unidades reducidas) a fracción molar constante para diversos valores de  $x_s$ . El primer efecto que observamos, junto con el esperado aumento de la presión cuando aumenta la densidad del sistema, es que, a una presión determinada, la densidad aumenta dentro de la misma fase cuando se incrementa la fracción molar de esferas. Esto sucede tanto en la fase isótropa como en la nemática y es consecuencia del menor volumen de las esferas en comparación con el de los esferocilindros, por lo que al aumentar su fracción molar manteniendo constante la presión el sistema tenderá a comprimirse.

En la figura 4.4 se representa la evolución del parámetro de orden en la rama nemática de la coexistencia en función de la fracción molar. Observamos como la teoría de Onsager predice que para valores de  $x_s$  menores que 0.5 esta magnitud es en gran medida independiente de la composición del sistema. En la región  $x_s > 0.5$ ,  $S_2$  presenta un crecimiento moderado a medida que aumenta la fracción molar de esferas hasta que, como la presión y la densidad, cambia bruscamente en el límite  $x_s \to 1$ , donde presenta un crecimiento muy acusado. Como ya indicamos anteriormente, los resultados de la teoría de Onsager en esta zona son menos fiables. Otro efecto que predice la teoría de Onsager, dentro de la fase nemática, es el aumento del orden orientacional cuando aumenta la densidad a fracción molar de esferas constante. Una forma de comprobar este fenómeno es estudiando la evolución de la función de distribución angular,  $f(\theta)$ . La figura 4.5 muestra como a medida que aumenta la densidad crece el máximo de la función y disminuye su anchura.



Figura 4.3: Ecuación de estado para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 10^6$  y esferas de diámetro  $D = \sigma$  a fracción molar de esfera constante:  $x_s = 0$  (línea continua),  $x_s = 0.25$  (línea discontinua) y  $x_s = 0.5$  (línea discontinua con puntos).

Debemos reseñar que la teoría de Onsager que estamos discutiendo considera únicamente las fases isótropa y nemática, y no proporciona una cota superior para la estabilidad de la fase nemática, por lo que no podemos garantizar que antes no se haya producido una transición de fase, a otra mesofase como podría ser una fase esméctica o a la fase sólida. Por ello este comportamiento a alta densidad que se puede derivar de este tratamiento hay que considerarlo con cautela, ya que entramos en un dominio en el que fases esmécticas o sólidas resultan favorecidas entrópicamente frente a la nemática, y pueden por tanto, ser las verdaderas fases de equilibrio.

Comentar por último el intento que llevamos a cabo de extender la aplicación de la teoría de Onsager a mezclas HSC-HS en el caso de partículas esféricas con diámetro  $D >> \sigma$ . Estos estados no arrojan resultados concluyentes. Por una parte, si el tamaño de esferas aumenta hasta  $D/\sigma = 100$  frente a  $L/\sigma = 10^6$ ) no se observa un cambio sustancial del diagrama de fases, aumentando muy ligeramente la presión a la que se produce la coexistencia (figura 4.6). En el caso de esferas mayores  $(D/\sigma > 100)$  nuestro



Figura 4.4: Parámetro de orden  $S_2 = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$  en los estados nemáticos de la coexistencia I-N frente a fracción molar de esferas según la teoría de Onsager para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 10^6$  y esferas de diámetro  $D = \sigma$ .

método de resolución no ha convergido. Esta falta de solución puede deberse a que la teoría de Onsager desarrollada deja de ser válida para estos diámetros de esfera, como ya comentamos anteriormente.

### 4.3. Mezcla de Esferocilindros de Longitud Finita y Esferas

La teoría de Onsager presentada en la sección anterior da resultados precisos para el caso de esferocilindros muy largos y proporciona una visión sencilla e intuitiva sobre la física que subyace en la estabilidad de las fases isótropa y nemática. Comprobamos así como la transición entre estas fases viene controlada por la competición entre dos términos entrópicos: uno relacionado con el orden orientacional y otro que se maximiza cuando el volumen accesible para las moléculas es máximo, un mecanismo formalmente similar al que hemos encontrado en el caso de fluidos monocomponentes.

Sin embargo, la teoría de Onsager no es válida en el caso de esferocilindros de longitud



Figura 4.5: Dependencia de la función de distribución angular  $f(\theta)$  con la densidad en la fase nemática según la teoría de Onsager para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 10^6$  y esferas con  $D = \sigma$  a fracción molar de esferas  $x_s = 0.1$ ,  $b\rho = 4.27$  (línea continua),  $b\rho = 4.5$  (línea discontinua) y  $b\rho = 5$  (línea discontinua con puntos).

finita, o de esferas con un diámetro comparable o mayor a la longitud de los esferocilindros. En esta sección intentaremos desarrollar una teoría que cubra esta limitación de la teoría tipo Onsager. También presentaremos resultados de simulación para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud finita ( $L^* = 5$ ) y esferas con distintos diámetros, con el objeto de evaluar las teorías propuestas.

A la hora de desarrollar un modelo teórico para este tipo de mezclas vamos a fijar una serie de objetivos. El primero es que sea un modelo que tenga validez para un intervalo de fracciones molares lo más amplio posible, que en el caso ideal abarque desde el límite de esferocilindros puros al de esferas puras. Buscamos también una teoría que funcione de forma aceptable para cualquier tamaño de esferas y esferocilindros. Finalmente, pretendemos predecir tanto la coexistencia entre la fase isótropa y la nemática (en caso de que exista) como la ecuación de estado en ambas fases. La teoría deberá coincidir con los resultados de la teoría de Onsager en el límite  $L/\sigma \to \infty$  con  $D \ll L$ .

Para conseguir una teoría que satisfaga las exigencias descritas en el párrafo anterior hemos



Figura 4.6: Comparación del diagrama de fases obtenidos con la teoría de Onsager de la mezcla HSC-HS con  $L^* = L/\sigma = 10^6$  para los casos  $D/\sigma = 1$  y  $D/\sigma = 100$ .

escogido la vía de intentar extender al caso de la mezclas binarias teorías ya estudiadas que funcionan bien en el caso de esferocilindros puros y en el caso de esferas puras, centrándonos en particular en las propuestas por Parsons y Lee [19, 70] y en la de Vega y Lago [20]. En esta sección expondremos los aspectos más relevantes de la formulación de ambas aproximaciones. A continuación presentaremos los métodos de simulación utilizados para la mezcla binaria y los resultados obtenidos que compararemos con las predicciones teóricas, poniendo a prueba la validez de estas últimas. Finalmente expondremos unas conclusiones.

#### 4.3.1. Teoría de Parsons para mezclas binarias esferocilindro/esferas

La aproximación de Parsons ha sido utilizada con éxito para estudiar el diagrama de fase del fluido monocomponente de esferocilindros duros (HSC) [17], a partir de la extensión para cuerpos duros de la aproximación presentada por Camp et al [169, 170]. Posteriormente, la teoría de Parsons ha sido aplicada al estudio de mezclas binarias de partículas con formas distintas, concretamente la mezcla de cilindros oblatos con cilindros prolatos [127, 129, 128]. La expresión de partida para la extensión de la aproximación de Parsons al caso de mezclas binarias de esferas y esferocilindros será la ecuación del virial de la presión (ecuación 2.38):

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\rho \beta}{6} \sum_{ij} x_i x_j \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_j) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) \left[ \nabla_{\mathbf{r}} V_2(\mathbf{r}_{i,j}) \cdot \mathbf{r} \right] (4.39)$$

donde el sumatorio en i, j se extiende sobre los dos componentes de la mezcla (esferas y esferocilindros) y las funciones  $g_{i,j}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j)$  son las funciones de distribución parciales

Teniendo en cuenta que

$$F - F^{id} = \int_0^{\rho} \frac{N}{\rho^2} p \, d\rho \tag{4.40}$$

donde N es el número de moléculas del sistema y  $F^{id}$  es la energía libre de la mezcla en el caso de dilución infinita, obtenemos una ecuación para la energía libre:

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \mu_0 - 1 + \ln(\rho) + x_c \sigma[f] + x_c \ln(x_c) + x_s \ln(x_s)$$

$$-\frac{\beta}{6} \sum_{ij} x_i x_j \int d\rho \left( \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_j) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) \left[ \nabla_{\mathbf{r}} V_{ij}(\mathbf{r}_{i,j}) \cdot \mathbf{r} \right] \right)$$
(4.41)

donde el funcional  $\sigma[f]$  es el término de entropía orientacional que se definió en la sección dedicada a la teoría de Onsager (ecuación 4.10). En la ecuación anterior hay que considerar que las funciones de distribución parcial dependerán paramétricamente de la densidad del sistema. Parsons [19] basa su aproximación en la suposición de que es posible definir un diámetro de colisión,  $\sigma_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j)$ , donde  $\hat{\mathbf{r}}$  es un vector unitario en la dirección del vector que une los centros de masa de ambas partículas, tal que es posible desacoplar la dependencia orientacional y posicional, tanto del potencial como de las funciones de distribución parciales, de forma que obtendríamos

$$V_{ij}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j) = V_2(r/\sigma_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j))$$
(4.42)

$$g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) \approx g_{ij}(r/\sigma_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j))$$

$$(4.43)$$

La aproximación de Parsons implica que, para una densidad determinada, la función de distribución parcial de contacto,  $g_{ij}(1)$ , debe ser independiente de la orientación relativa.

Por ejemplo, significa que las configuraciones paralelas y cabeza-cola (definidas en el capitulo 2) deben tener la misma función de distribución. Aunque para el fluido HSC y para el fluido SWSC se ha comprobado que esta suposición no es necesariamente realista [79, 115, 171], resulta de gran utilidad en el estudio de fluidos moleculares no esféricos y, como vamos a comprobar, da resultados suficientemente precisos para las mezclas binarias objeto de nuestro estudio.

Realizando el cambio de variable  $y = r/\sigma_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j)$  obtenemos para el término no ideal de la ecuación 4.41:

$$\sum_{ij} x_i x_j \int d\rho \left( \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_i) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) \left[ \nabla_{\mathbf{r}} V_{ij}(\mathbf{r}_{i,j} \cdot \mathbf{r} \right] \right) = \sum_{ij} x_i x_j \int_0^\rho d\rho \left[ \int_0^\infty y^3 \frac{\partial V_{ij}(y)}{\partial y} g_{ij}(y) dy \int f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_i) \sigma_{ij}^3(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) d\hat{\mathbf{r}} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j \right]$$
(4.44)

Para un sistema formado por partículas duras, como el que nos ocupa, esta expresión se simplifica ya que:

$$\int_0^{\rho} d\rho \int_0^{\infty} y^3 \frac{\partial V_{ij}(y)}{\partial y} g_{ij}(y) dy = \int_0^{\rho} d\rho g_{ij}(1)$$
(4.45)

у

$$\int f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_i) \sigma_{ij}^3(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) d\hat{\mathbf{r}} d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j = 3 \int f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_j) v_{exc;ij}(\mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j) d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j (4.46)$$

En la ecuación 4.46  $v_{exc;ij}(\Omega_i, \Omega_i)$  representa el volumen mutuamente excluido entre un par de partículas de las especies *i* y las de la especie *j*, respectivamente. Con toda generalidad,  $v_{exc;ij}$  puede depender de la orientación relativa de ambas partículas, pero esta dependencia sólo se da en el caso de que ambas partículas sean esferocilindros (ecuaciones 4.6 a 4.9).

Con todo ello, la ecuación de la energía libre queda

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \mu_0 - 1 + \ln(\rho) + x_c \sigma[f] + x_c \ln(x_c) + x_s \ln(x_s)$$

$$-\frac{\beta}{2} \sum_{ij} x_i x_j \int d\rho \, g_{ij}(1) \int d\mathbf{\Omega}_i d\mathbf{\Omega}_j \, f(\mathbf{\Omega}_i) f(\mathbf{\Omega}_i) v_{exc;ij}(\mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_i)$$

$$(4.47)$$

$$(4.48)$$

En esta ecuación,  $g_{ij}(1)$  es la función de distribución parcial de contacto entre una partícula de la especie *i* y otra de la especie *j*. Como se indicó antes, la aproximación de Parsons considera a esta magnitud independiente de la orientación o posición relativa. Conocer el valor de esta función no es sencillo, por lo que para poder continuar avanzando en nuestra teoría es preciso que establezcamos alguna aproximación adicional para el valor de cada una de las tres  $g_{ij}(1)$ . En el caso del fluido de esferocilindros duros McGrother et al [17] han propuesto tomar el valor de la función  $g_{ij}(1)$  del fluido de esferas duras de igual volumen. Nosotros hemos realizado varias tentativas, una de ellas ha sido sustituir cada una de las  $g_{ii}(1)$  por la del fluido de esferas duras de volumen  $v_m = x_i v_i + x_j v_j$ , donde con  $x_i$  y  $v_i$  representamos la fracción molar y el volumen de la especie i (esferas, i, j = s; esferocilindros, i, j = c). Otra alternativa es, siguiendo la idea de B. Mulder [46], suponer que cada  $g_{ij}(1)$  es igual a la de un fluido de esferas duras con superficie  $s_{ij}$ , con  $s_{ij} = x_i s_i + x_j s_j$  siendo  $s_i$  la superficie de las partículas de la especie *i*. Tras realizar diversas pruebas la suposición con la que mejor resultados hemos obtenido es considerar que todas las  $g_{ij}(1)$  son iguales a las de un fluido monocomponente de esferas de volumen  $v_m = x_s v_s + x_c v_c$ . Esta elección, aunque justificada por los buenos resultados que proporciona, no es única, por lo que no se puede descartar que con una elección más adecuada se mejoren los resultados que presentamos en esta memoria.

En resumen, hemos aproximado las distintas  $g_{ij}(1)$  de forma que

$$g_{ij}(1) = g_{HS;v_m}(1) \quad \forall \quad i,j \tag{4.49}$$

Para un fluido de esferas duras, utilizando la ecuación del virial [30] y siguiendo un desarrollo similar al de McGrother [62], se obtiene que

$$g_{HS;vm}(1) = \frac{Z_{HS} - 1}{4\eta} \tag{4.50}$$

donde la fracción de empaquetamiento se define como  $\eta = v_m \rho$ . Utilizando la ecuación de Carnahan-Starling [63] para la compresibilidad del fluido de esferas duras

$$Z_{HS} = \frac{pV}{N\kappa T} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}$$
(4.51)

A partir de la ecuación de Carnahan-Starling definimos la función  $f(\eta; v_m)$  como el resultado de la integral en densidad que aparece en la ecuación 4.47

$$\hat{f}(\eta; v_m) = \int d\rho \, g_{ij}(1) = \frac{1}{v_m} \int d\eta \, g_{HS;v_m}(1) = \frac{1}{v_m} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \tag{4.52}$$

Finalmente, utilizando los resultados obtenidos en la sección 3.2 dedicada a la teoría de Onsager para la integral angular de los distintos volúmenes excluidos y utilizando la notación definida allí, obtenemos la expresión para la energía libre como ecuación fundamental de la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras (fluido HSC-HS) dentro de la teoría de Parsons:

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \mu_0 + \ln(\rho) + x_c \sigma[f] + x_c \ln(x_c) + x_s \ln(x_s) + \frac{\beta \hat{f}(\eta)}{8} \left[ x_c^2 (2bg[f] + v_{ce}) + 2x_c x_s v_{cs} + x_s^2 v_{ss} \right]$$

$$(4.53)$$

Esta expresión se reduce a la ecuación 4.21 basada en la teoría de Onsager en el caso de esferocilindros infinitamente largos, ya que en este límite  $\hat{f}(\eta)/8$  tiende a  $\rho/2$ . Como hemos comentado en la sección anterior, la teoría de Onsager es exacta en ese límite, por lo que la teoría de Parsons también lo será.

Una vez obtenida la energía libre como un funcional de la función de distribución angular  $f(\mathbf{\Omega})$ , el método para calcular las ecuaciones de estado del fluido y para determinar la coexistencia de las fases es similar al utilizado en la teoría de Onsager. Por ejemplo, para el cálculo de la función de distribución angular minimizamos la ecuación 4.53 con respecto a  $f(\mathbf{\Omega})$ , de igual forma a lo indicado en la ecuación 4.23. De esta manera se obtiene:

$$\ln\left(4\pi f(\mathbf{\Omega})\right) = \lambda - 1 - \frac{2x_c b}{v_m \pi} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \int |sen\gamma(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}')| f(\mathbf{\Omega}') d\mathbf{\Omega}$$
(4.55)

Esta ecuación tiene dos soluciones, la primera corresponde a la fase isótropa  $(f(\Omega) = 1/4\pi)$ . Para obtener la solución correspondiente a la fase nemática, al igual que en la sección dedicada a la teoría de Onsager, podemos desarrollar  $sen\gamma$  en función de los polinomios pares de Legendre. Con los mismos argumentos expuestos en la sección anterior, considerando que el sistema tiene simetría axial y por tanto  $f(\Omega) = f(\theta)$ , y utilizando un desarrollo similar en polinomios pares de Legendre para la función de distribución angular que propusimos en la ecuación 4.29

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} P_{2n}(\cos\theta) \tag{4.56}$$

obtenemos la siguiente expresión para la función de distribución angular:

$$f(\theta) = K \exp\left[\frac{-4bx_c}{v_m} \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{2(2n) + 1} a_{2n} d_{2n} P_{2n}(\cos\theta)\right]$$
(4.57)

donde K es la constante de normalización, y los coeficientes  $a_{2n}$  se calculan con la expresión 4.32. El método de cálculo que hemos utilizado para determinar  $f(\theta)$  a una fracción molar y fracción de empaquetamiento determinados es el que se describió en la sección anterior para el caso de Onsager. En el apéndice II se discute la convergencia del método en el caso de la teoría de Parsons. Al igual que en el caso de la teoría de Onsager podemos calcular el parámetro de orden nemático a partir del segundo término del desarrollo  $S_2 = (4\pi/5)a_2$ .

Una vez establecida la energía libre (ecuación 4.53) podemos calcular otras magnitudes termodinámicas. Por ejemplo la presión

$$\beta p = -\left(\frac{\partial\beta F}{\partial V}\right)_{T,N_c,N_s}$$

$$= \frac{\eta}{v_m} + \frac{1}{4v_m} \eta^2 \frac{d\hat{f}(\eta)}{d\eta} B_2$$
(4.58)

donde  $2B_2 = [x_c^2(2bg[f] + a^2) + 2x_cx_sa^3 + x_s^2a^4]$ . Las expresiones para los potenciales químicos de esferocilindros y esferas son respectivamente:

$$\beta \mu_c = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial N_c}\right)_{T,V,N_s}$$

$$= \ln \rho + \ln x_c + \sigma[f] + \frac{\hat{f}(\eta)}{4} \left[B_2 - \frac{\Delta v B_2}{v_m} x_s + \frac{dB_2}{dx_c} x_s\right] + \frac{v_c B_2}{4v_m} \eta \frac{d\hat{f}}{d\eta}$$

$$(4.59)$$

$$\beta \mu_s = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_c}$$

$$= \ln \rho + \ln x_s + \frac{\hat{f}(\eta)}{4} \left[B_2 + \frac{\Delta v B_2}{v_m} x_c - \frac{dB_2}{dx_c} x_c\right] + \frac{v_s B_2}{4v_m} \eta \frac{d\hat{f}}{d\eta}$$

$$(4.60)$$

siendo  $\Delta v = v_c - v_s$  la diferencia entre los volúmenes moleculares de las dos especies de partículas.

Con las expresiones anteriores podemos calcular la ecuación de estado, tanto en la fase isótropa, donde  $f(\theta) = 1/4\pi$  y por tanto g[f] = 1 y  $\sigma[f] = 0$ , como en la fase nemática, donde habrá que calcular  $f(\theta)$  siguiendo el procedimiento iterativo descrito anteriormente. Para determinar la coexistencia entre ambas fases resolveremos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$p^{I} = p^{N}$$

$$\mu_{c}^{I} = \mu_{c}^{N}$$

$$\mu_{s}^{I} = \mu_{s}^{N}$$

$$(4.61)$$

Este sistema de ecuaciones es equivalente al propuesto en el desarrollo de la teoría de Onsager (ecuación 4.37). En este caso las incógnitas serán las fracciones de empaquetamiento en la fase isótropa  $\eta^I$  y nemática  $\eta^N$  y la fracción molar de esferocilindros en una de las fases ( $x_c^I \circ x_c^N$ ), actuando la fracción molar de la otra fase como parámetro. Para la resolución del sistema de ecuaciones 4.61 podríamos utilizar el método de Newton-Rapshon [168] tal y como hicimos en el capítulo dedicado a la teoría de Onsager. Desgraciadamente hemos comprobado como a medida que disminuye la fracción molar y/o la longitud de los esferocilindros el método de Newton-Rapshon deja de converger, por lo que no es válido para la resolución de este sistema. Hemos desarrollado un método alternativo, basado en la idea de los algoritmos genéticos. Este método, y un análisis de su validez, se describe con detalle en el apéndice II.

Por lo demás, la metodología para calcular la coexistencia es similar a la utilizada en la sección anterior. Partiendo de unos valores iniciales de las incógnitas, se calculan los nuevos coeficientes  $a_{2n}$  del desarrollo de  $f(\theta)$  con las ecuaciones 4.55 a 4.58. A partir de estos valores calculamos  $g[f] \ge \sigma[f]$  y resolvemos el sistema de ecuaciones 4.61, obteniendo unos nuevos valores para las incógnitas. Este proceso cíclico finaliza cuando se cumple la desigualdad

$$\sqrt{\sum_{n} (a_{2n}^{i+1} - a_{2n}^{i}) + (\Delta \rho^{I})^{2} + (\Delta \rho^{N})^{2} + (\Delta x_{c})^{2}} < 10^{-5}$$
(4.62)

Esta condición es menos restrictiva que la impuesta en la teoría de Onsager (4.38). Ello es debido a que el tiempo de cálculo en el algoritmo genético para resolver el sistema de ecuaciones 4.61 es mayor que el necesario con el método de Newton-Raphson utilizado con la teoría de Onsager.

Como hemos comentado antes, la teoría de Parsons reproduce la teoría de Onsager en el caso de esferocilindros infinitamente largos y esferas de diámetro pequeño, ya que las expresiones obtenidas para la energía libre (ecuaciones 4.9 y 4.53) coinciden en este límite. Con el objeto de comprobar hasta dónde llega esta coincidencia, hemos resuelto las ecuaciones de ambas teorías para la coexistencia entre la fase isótropa y nemática en el caso de esferocilindros con  $L/\sigma = 20$ ,  $\sigma = 1$  y esferas con D = 1. En la figura 4.7 comprobamos como ambas teorías dan resultados muy similares a fracciones de esferas


Figura 4.7: Diagrama de fases para un fluido HSC-HS con esferocilindros de  $L/\sigma = 20$  y esferas con  $D = \sigma$ , determinado mediante la teoría de Parsons (línea continua y discontinua) y de Onsager (líneas discontinuas con puntos). La figura representa la presión en unidades reducidas ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) en los estados de coexistencia entre la fase isótropa y la nemática en función de la fracción molar de esferas  $x_s$ . Se indican también las regiones del diagrama de fases donde el sistema se halla en la fase isótropa (I) y nemática (N).

bajas, mientras que a fracciones molares de esferas mayores la teoría de Onsager tiende a sobrestimar la presión. Sorprendentemente, esta figura parece indicar que la teoría de Onsager puede describir aceptablemente bien la transición I-N en el fluido que estamos observando hasta longitudes suficientemente cortas, como  $L/\sigma = 20$ , y para fracciones de esferas no demasiado altas.

Por otra parte, el diagrama de fases presentado en la figura 4.7 es similar cualitativamente al encontrado utilizando la teoría de Onsager para el caso de esferocilindros muy largos. Observamos como a medida que aumenta la fracción molar de esferas, tanto las fracciones de empaquetamiento como las presiones en la coexistencia aumentan en las dos fases. De esta forma vemos como también en este caso la adición de esferas desestabiliza la fase nemática en todo el intervalo de fracciones molares de esferas estudiado.

Con este resultado comprobamos que la equivalencia entre las teorías de Onsager y de Parsons, que es total en el caso de esferocilindros muy largos, se conserva parcialmente hasta longitudes no demasiado largas. Para validar los resultados teóricos obtenidos será necesario comparar con datos obtenidos mediante simulación por ordenador. A ello dedicaremos las próximas secciones, antes debemos comentar otras opciones para el estudio teórico del diagrama de fase de cristal líquido del fluido HSC-HS.

## 4.3.2. Teoría de Vega-Lago y ecuaciones de estado para mezclas binarias esferocilindro/esferas

Otra formulación para el cálculo de las propiedades termodinámicas del fluido HSC es la propuesta por Vega y Lago [20]. Utilizando esta formulación los autores han calculado la transición isótropo-nemático y la función de estado en ambas fases para esferocilindros duros, elipsoides duros y cadenas de esferas duras tangentes en configuración lineal, con resultados que reproducen aceptablemente los resultados de simulación. También estudiaron los efectos sobre estas transiciones de fuerzas dipolares o cuadrupolares. Otros estudios [51] han extendido el uso de esta aproximación al estudio del fluido monocomponente de esferocilindros duros con pozo cuadrado, coincidiendo los resultados obtenidos con la simulación. Además, estos autores han demostrado que la aproximación de Parsons es un caso particular de su teoría. Por ello es preciso comentar los resultados a los que se llegaría utilizando su formulación.

La aproximación Vega-Lago se basa en la suposición de que los coeficientes del virial para una fase en un fluido determinado cumplen la relación de proporcionalidad siguiente:

$$\frac{B_n}{B_n^{ref}} = \frac{B_2}{B_2^{ref}} \tag{4.63}$$

En esta expresión  $B_n$  es el enésimo coeficiente del virial del sistema y  $B_n^{ref}$  el enésimo coeficiente del virial de un sistema de referencia. Vega y Lago en su artículo consideraban como referencia el mismo sistema en la fase isótropa, de la cual suponen que conocen la ecuación de estado. Con esta aproximación, para el caso de mezcla binaria objeto de nuestro estudio, la expresión para la energía libre, en la fase isótropa y en la nemática será:

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \mu_0 + \ln(\rho) + x_c \sigma[f] + x_c \ln(x_c) + x_s \ln(x_s) - \frac{\beta F_{exc}^{ref}}{N} \frac{B_2}{B_2^{ref}}$$
(4.64)

 $F_{exc}^{ref}$  es la energía libre de exceso del sistema de referencia. En esta expresión, igual que en el caso de la teoría de Onsager o de la aproximación de Parsons,  $\sigma$  y  $B_2$  son dos funcionales de la función de distribución angular,  $f(\theta)$ , que tomará valores distintos en

la fase nemática que en la isótropa. Un aspecto clave en esta aproximación es que es necesario conocer de forma precisa la energía libre del sistema de referencia, con lo que los resultados obtenidos dependerán de lo acertados que seamos en la elección de esta referencia.

Como hemos señalado, Vega y Lago en su artículo [20] ya indicaban que la aproximación de Parsons se recuperaba con su aproximación en el caso de esferocilindros puros, sin más que considerar como referencia un fluido de esferas duras de igual volumen que los esferocilindros. En el caso de la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras ocurre algo similar, recuperamos la ecuación 4.53 calculada a partir de la aproximación de Parsons suponiendo en la ecuación 4.64 como sistema de referencia un fluido de esferas duras con volumen  $v_m = x_c v_c + x_s v_s$ .

Otra opción sería, siguiendo la propuesta original de Vega y Lago, utilizar como referencia el propio sistema en la fase isótropa. Para ello es preciso contar con una ecuación de estado derivada para la mezcla de esferocilindros y esferas en la fase isótropa que funcione satisfactoriamente. Con el objeto de comprobar si es posible mejorar los resultados obtenidos con la aproximación de Parsons, hemos comparado la ecuación de estado obtenida para la fase isótropa (ecuación 4.58 con  $f(\theta) = 1/4\pi$ ) con otras que han sido obtenidas por otros autores. Concretamente nos hemos centrado en dos. Por una parte la obtenida por Boublik, utilizando la Teoría de Escalamiento de Partículas [67, 162], de la forma:

$$Z^{BOU} = \frac{\beta p}{\rho} = \frac{1}{1 - \eta} + \frac{rs}{\rho(1 - \eta)^2} + \frac{qs^2(1 - 2\eta) + 5rsy^2}{3\rho(1 - \eta)^3}$$
(4.65)

 $\operatorname{con}$ 

$$r = \sum_{i} x_i R_i \qquad q = \sum_{i} x_i R_i^2 \qquad S = \sum_{i} x_i S_i \tag{4.66}$$

siendo los sumatorios para todos los componentes de la mezcla y habiéndose definido los parámetros geométricos  $R_i$  y  $S_i$  anteriormente (ecuación 4.20).

Otra ecuación de estado para la mezcla de esferocilindros duros y esferas duras es la propuesta por Barrio y Solana [121]. Estos autores han obtenido una ecuación de estado para el caso general de la mezcla de cuerpos convexos duros. La expresión obtenida es de la forma

$$Z^{BAR} = \frac{\beta p}{\rho} = 1 + \alpha_{mix} \left[ Z^{HS}_{MIX}(\eta) - 1 \right]$$

$$\tag{4.67}$$

donde  $\alpha_{mix}$  es un parámetro geométrico que se calcula con el siguiente conjunto de expre-

siones:

$$\alpha_{mix} = \sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} \frac{v_{ij}}{v_m}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_i + \alpha_j}{2}$$

$$\alpha_i = \frac{R_i S_i}{3V_i}$$

$$v_{ij} = \frac{v_i + v_j}{2}$$

$$(4.68)$$

Barrio y Solana han utilizado en su expresión la compresibilidad para la mezcla de esferas  $Z_{MIX}^{HS}$  obtenida por Mansoori et al [172].

Estas dos ecuaciones, la propuesta por Boublik (ecuación 4.65) y la de Barrio y Solana (4.56) funcionan relativamente bien para mezclas con esferocilindros cortos, pero hasta ahora, por lo que conocemos, no habían sido comparadas con resultados de simulación en mezclas susceptibles de formar mesofases. Con el objeto de realizar esta comparación y comprobar qué ecuación de estado se ajusta mejor al comportamiento del fluido HSC-HS, hemos realizado una serie de simulaciones por el método de Monte Carlo en el colectivo MC-NPT. En la próxima sección describiremos los detalles de las simulaciones realizadas para distintos fluidos HSC-HS. Comentamos aquí únicamente la comparación de las distintas propuestas teóricas con los resultados obtenidos por simulación, dejando para más adelante la explicación detallada del cálculo de estos últimos datos.

En las figuras 4.8 a 4.10 presentamos los resultados obtenidos mediante simulación en la fase isótropa de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 5$  con esferas de distintos diámetros y a distintas fracciones molares. Comparamos estos resultados con las ecuaciones de estado obtenidas utilizando la aproximación de Parsons (ecuación 4.59), la propuesta por Boublik [67, 162] (ecuación 4.65) y la obtenida por Barrio y Solana [121] (ecuación 4.68). Lo primero que hay que destacar de los resultados que se muestran en las figuras 4.8 a 4.10 es que la ecuación de estado obtenida con la aproximación de Parsons es la que mejor ajusta globalmente a los resultados de simulación en todo el intervalo de tamaños, fracciones volumétricas de esferas y fracciones de empaquetamiento utilizadas. Esto es relevante ya que justifica la aproximación de Parsons para el estudio de la transición isótropo-nemático y para el cálculo de la ecuación de estado de esta mezcla en la fase nemática. Como comentábamos anteriormente, el tratamiento de Vega-Lago nos permitiría mejorar los resultados de la aproximación de Parsons si encontrásemos un sistema de referencia más favorable que el utilizado. A la vista de los resultados obtenidos no parece necesario recurrir a desarrollar dicho tratamiento, puesto que presumimos que el uso como referencia de ecuaciones teóricas que ajustan peor que la obtenida mediante la aproximación de Parsons también darían peor resultados para la fase nemática.



Figura 4.8: Comparación de ecuaciones de estado teóricas con los resultados obtenidos por simulación. para el fluido HSC-HS con esferocilindros de  $L^* = L/\sigma = 5$ , y esferas con  $D = \sigma$ , la fracción volumétrica de esferas en mezcla es  $x_v = 0.05$ . Los círculos negros corresponden a los resultados de simulación MC-NPT. La línea continua es la ecuación de estado calculada mediante la aproximación de Parsons (ecuación 4.59), la línea discontinua corresponde a la propuesta por Boublik (ecuación 4.65), la línea punteada ecuación de estado propuesta por Barrio y Solana (ecuación 4.68).

Fijándonos en las figuras vemos como la teoría basada en la aproximación de Parsons ajusta mejor con la simulación cuando aumenta la fracción molar de esferas. Esto era de esperar porque al aumentar el peso de la interacción entre las esferas el sistema se parece más al de referencia (fluido monocomponente de esferas), donde la ecuación de Carnahan-Starling da resultados muy precisos. La desviación de los datos de simulación con respecto a los teóricos a fracciones de empaquetamiento altas y que corresponden a estados cerca de la transición, están en parte relacionados con fenómenos pretransicionales, tales como un ligero aumento del parámetro de orden nemático en esta zona, que serían debidos al tamaño finito de la caja de simulación y desaparecerían al aumentar el tamaño de la misma.

En definitiva, comprobamos con esta gráfica que la ecuación 4.59 con  $f(\theta) = 1/4\pi$  es una buena ecuación de estado para la mezcla HSC-HS en la fase isótropa, en todo el intervalo



Figura 4.9: Comparación de ecuaciones de estado teóricas con los resultados obtenidos por simulación, para el fluido HSC-HS con esferocilindros de  $L^* = L/\sigma = 5$  y esferas con  $D = \sigma$ , la fracción volumétrica de esferas en mezcla es  $x_v = 0.536$ . Los símbolos son los mismos que la figura 4.8

estudiado por simulación. Además esa ecuación es exacta en el límite de esferocilindros muy largos (en el límite de Onsager) y dará resultados muy precisos en el caso de una mezcla con pocos esferocilindros (donde se recupera la ecuación de Carnahan-Starling) o en el caso de una mezcla con muchos esferocilindros, donde el resultado tenderá al obtenido por McGrother et al [17] para el caso de esferocilindros puros. En la figura 4.10 comprobamos como el ajuste de la aproximación de Parsons con los resultados de simulación también es muy bueno en el caso de que aumente el tamaño de las esferas. Debe quedar patente que la aproximación de Vega-Lago es un camino abierto que puede ayudar a mejorar los resultados que se presentan en esta memoria. Para ello será necesario encontrar un sistema de referencia más favorable que el utilizado en este trabajo.



Figura 4.10: Comparación de ecuaciones de estado teóricas con los resultados obtenidos por simulación. para el fluido HSC-HS con esferocilindros de  $L^* = L/\sigma = 5$  y esferas con  $D = 3\sigma$ , la fracción volumétrica de esferas en mezcla es  $x_v = 0.32$ . Los símbolos son los mismos que la figura 4.8.

## 4.3.3. Métodos de simulación

Con el fin de evaluar los resultados obtenidos teóricamente hemos realizado simulaciones mediante el método de Monte Carlo en el colectivo Isotermo-Isobaro (MC-NPT). Estas simulaciones también tienen interés para estudiar las propiedades estructurales de este tipo de mezclas. Nos hemos centrado en el caso de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 5$  y, principalmente, esferas cuyo diámetro es el mismo que el de los esferocilindros  $(D^* = D/\sigma = 1)$ , aunque también hemos realizado simulaciones con esferas de distinto diámetro  $(D^* = 3)$ , para comprobar cómo influye este parámetro en la estabilidad de las distintas mesofases. Como se ha indicado ya, en este capítulo consideramos el caso en el que todas las interacciones sean duras, por lo que todas los posibles potenciales entre pares de partículas serán de la forma

$$U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) = \begin{cases} \infty & d_m(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) \le \sigma \\ 0 & d_m(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) > \sigma \end{cases}$$
(4.69)

Aquí, *i* y *j* representan el tipo de partículas (esferocilindros o esferas) y  $d_m(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$  es la distancia mínima entre los núcleos moleculares (el eje del cilindro en el caso del esferocilindro y el centro de masas en el caso de la esfera). Esta distancia mínima depende del vector posición intermolecular,  $\mathbf{r}$ , y en el caso de que alguna de las moléculas sea un esferocilindro, de su orientación con respecto a unos ejes fijos en el espacio. En el caso de dos esferas la distancia mínima es la distancia entre los centros de masa, en el caso de dos esferocilindros hemos utilizado el algoritmo propuesto por Vega y Lago [61]. En el caso de una esfera y un esferocilindro la distancia mínima se calcula mediante la siguiente expresión

$$d_m(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) = \begin{cases} \sqrt{r^2 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}} & \mathbf{r} \cdot \mathbf{u} \le \frac{L^*}{2} \\ \sqrt{r^2 + \frac{L^{*2}}{4} - L^* |\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}|} & \mathbf{r} \cdot \mathbf{u} > \frac{L^*}{2} \end{cases}$$
(4.70)

donde  $\mathbf{u}$  es un vector unitario en la dirección del eje del cilindro. En esta última ecuación se comprueba como efectivamente la distancia mínima entre una esfera y un esferocilindro depende únicamente de la orientación relativa entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{u}$ .

Para las simulaciones en el método de Monte Carlo se ha utilizado un sistema compuesto por 1080 moléculas, con distintas fracciones volumétricas de esferas  $x_v = x_s v_s/(x_s v_s + x_c v_c)$ , donde  $x_s$  y  $x_c$  son las fracciones molares de esferas y esferocilindros respectivamente, mientras  $v_s$  y  $v_c$  son sus volúmenes.  $x_v$  representa la fracción del volumen molecular total correspondiente a las esferas. Más adelante se especificarán los valores concretos de las fracciones volumétricas estudiadas en nuestras simulaciones. Se han utilizado cajas de simulación con relaciones fijas entre los lados de  $L_y/L_x = 0.962$  y  $L_z/L_x = 0.969$ . Una simulación típica consiste en 10<sup>5</sup> ciclos de Monte Carlo para equilibrar el sistema, seguidos de 5 · 10<sup>5</sup> ciclos de Monte Carlo en los que se promedian las magnitudes que se quieren calcular. En este contexto un ciclo de Monte Carlo consiste en N intentos de desplazamiento y/o reorientación de partículas tomadas al azar, más un intento de cambiar el volumen del sistema.

El procedimiento para estudiar la estabilidad de las distintas mesofases. Comenzamos a equilibrar un sistema de esferocilindros puros (fluido HSC) a muy bajas presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T = 0.5)$ , obteniendo un estado en la fase isótropa lejos de la transición de fase. Como configuración inicial de esta simulación fabricamos una red hexagonal siguiendo el procedimiento propuesto por McGrother et al [17] y descrito en el capítulo 3. A continuación, realizando simulaciones sucesivas con presión creciente, comprimimos el sistema hasta un estado en la fase esméctica A. Para ello, después de equilibrar y promediar, almacenamos la última configuración de cada simulación que será utilizada como configuración inicial para la siguiente simulación. De esta forma vamos comprimiendo este sistema desde la fase isótropa a la esméctica A pasando por la fase nemática. Continuando con el sistema monocomponente de esferocilindros desde el estado esméctico A alcanzado, comenzamos a realizar sucesivas simulaciones en las que la presión va siendo cada vez menor, de forma que repetimos a la inversa el camino recorrido en la compresión, expandiendo el sistema ahora desde la fase esméctica A a la isótropa, pasando por la fase nemática. A esta expansión corresponden a los datos presentados en esta memoria, y coinciden dentro del error estadístico con los publicados por otros autores [17].

Para comenzar las simulaciones con las mezclas binarias de esferas y esferocilindros, partimos del estado correspondiente a la fase esméctica A equilibrado para el caso monocomponente y construimos las configuraciones iniciales sustituvendo el número apropiado de esferocilindros por esferas para obtener la fracción volumétrica  $x_v$  deseada. Una vez hemos equilibrado el estado obtenido, y habiéndonos asegurado que pertenece a una fase esméctica A, repetimos el proceso de ir expandiendo el sistema realizando sucesivas simulaciones con presión cada vez menor. De esta forma vamos estudiando la estabilidad de las distintas fases a través de las curvas de  $x_v$  constante. La utilización de expansiones es consistente con la metodología seguida en nuestros estudios de sistemas puros descritos en el capítulo 3. Para establecer la importancia de fenómenos de histéresis, una mezcla con esferas y esferocilindros de diámetro igual y  $x_v = 0.5$  ha sido comprimida desde la fase isótropa a la esméctica A. El nivel de histéresis encontrado es pequeño, similar al encontrado en el capítulo 3 para el fluido SWSC. Hay que hacer constar que esta metodología no es válida si el diámetro de las esferas es mayor que el de los esferocilindros, ya que se corre el riesgo al sustituir esferocilindros por esferas que se produzcan solapamientos entre ambas especies. En los casos que hemos estudiado con  $D > \sigma$  hemos comenzado el cálculo derritiendo una red como la descrita anteriormente, para a continuación comprimir hasta la fase esméctica y volver a expandir hasta la fase isótropa.

En las mezclas de esferocilindros duros y esferas duras estudiadas se ha observado como el sistema, al expandirse, recorría una secuencia de fases esméctica A, nemática y isótropa. Las distintas fases han sido caracterizadas por el uso de parámetros de orden, funciones de distribución y discontinuidades en la densidad, tal y como se explica en el capítulo 2 de esta memoria. También se ha empleado el criterio entrópico descrito en el apéndice de esta memoria.

En este capítulo vamos a utilizar por conveniencia la fracción de empaquetamiento  $\eta$  en lugar de la densidad para presentar los resultados. El empaquetamiento, definido en la sección anterior, se calcula en una mezcla binaria mediante la expresión

$$\eta = \frac{N_c v_c + N_s v_s}{V} = (x_c v_c + x_s v_s)\rho = v_m \rho$$
(4.71)

y nos indica la fracción del volumen total del sistema que está ocupado por las moléculas. A la hora de presentar los resultados en este tipo de mezclas es más instructivo trabajar con la *fracción volumétrica* de uno de los componentes,  $x_v$ , en vez de con las fracciones molares. Esta cantidad nos indica la fracción del volumen ocupado por todas las partículas que corresponde a una de las especies. En esta memoria cuando utilicemos la notación  $x_v$ 

Tabla 4.3: Presiones (en unidades reducidas  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) y fracciones de empaquetamiento  $\eta$ , en los estados frontera de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a composición constante para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ .  $x_s$  es la fracción molar de esferas y  $x_v$  es la fracción volumétrica de esferas correspondiente.

				I–N				N–SmA	
$x_s$	$x_v$	$p_I^*$	$p_N^*$	$\eta_I^*$	$\eta^*_N$	$p_N^*$	$p_{Sm}^*$	$\eta_N^*$	$\eta^*_{SmA}$
0	0	1.15	1.20	0.404(2)	0.415(2)	1.50	1.55	0.465(3)	0.492(1)
0.079	0.01	1.20	1.25	0.404(2)	0.416(2)	1.55	1.60	0.464(3)	0.491(1)
0.21	0.03	1.35	1.40	0.415(2)	0.422(2)	1.65	1.70	0.464(4)	0.482(2)
0.31	0.05	1.50	1.55	0.421(2)	0.430(2)	1.75	1.80	0.460(4)	0.473(3)
0.37	0.065	1.55	1.60	0.422(2)	0.431(2)	1.80	1.85	0.453(3)	0.468(2)

nos estaremos refiriendo siempre a la fracción volumétrica de esferas, que se relaciona con las fracciones molares de esferas y esferocilindros mediante la expresión

$$x_v = \frac{x_s v_s}{x_c v_c + x_s v_c} \tag{4.72}$$

## 4.3.4. Resultados y discusión

Pasamos a comentar los principales resultados obtenidos mediante simulación y que servirán para poner a prueba las predicciones resultantes de la aproximación de Parsons. En la tabla 4.3 y en las figuras 4.11 y 4.12 se ilustra el intervalo de estabilidad de las fases de cristal líquido observado mediante simulación por Monte Carlo en el colectivo Isobaro-Isotermo (MC-NPT) para la mezcla binaria de esferocilindros duros  $(L^* = 5)$  y esferas duras  $(D^* = 1)$ . En la figura 4.11 se representa, para cada fracción volumétrica de esferas  $x_v$ , la fracción de empaquetamiento de los estados frontera observados en la expansión del sistema. En la figura 4.12 hacemos lo propio con la presión. Cabe resaltar que estas figuras no representan el diagrama de fase del fluido en sentido estricto. Lo que en realidad resulta de nuestras simulaciones en el colectivo MC-NPT es la estabilidad de las fases cuando el fluido se expande a composición constante ( $x_v = cte$ ), con lo que los resultados presentados pueden ser considerados una cota de las curvas espinodales para esta transición. La curva espinodal representa el límite de la estabilidad (o de la metaestabilidad) termodinámica de una fase.

El primer hecho que debemos destacar de las figuras 4.11 y 4.12 es la aparición de fases nemática y esméctica A estables para la mezcla binaria estudiada a fracciones volumétricas de esferas pequeñas. Hay que tener en cuenta que, en el presente caso con  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ , fracciones volumétricas de esferas pequeñas no implica necesariamente fracciones



Figura 4.11: Intervalos de estabilidad de las fases de cristal líquido fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado por simulación MC-NPT. La figura representa la fracción de empaquetamiento más alta a la que se ha encontrado la fase isótropa para cada fracción volumétrica de esferas  $x_v$  (círculos negros), el estado nemático de menor empaquetamiento (círculos blancos), el estado nemático de mayor empaquetamiento (cuadrados negros) y el estado esméctico A de menor fracción de empaquetamiento (cuadrados blancos).

molares de esferas pequeñas, como se puede comprobar en la tabla 4.3. La estabilidad de estas mesofases en la mezcla binaria de esferas y esferocilindros ha sido comprobada experimentalmente [143, 144]. Es de esperar que en esta mezcla la fase nemática y la fase esméctica A desaparezcan al aumentar la concentración de esferas en el límite  $x_s \rightarrow 1$  En efecto, como se observa en la figura 4.11, las fracciones de empaquetamiento de los estados frontera en la transición isótropo-nemático crecen sistemáticamente cuando la fracción volumétrica de esferas aumenta (desde  $\eta = 0.40$ -0.42 para el caso de esferocilindros puros,  $x_v = 0$ , a  $\eta = 0.42$ -0.43 para  $x_v = 0.065$ ), mientras que en la transición nemático-esméctico A ocurre lo contrario, disminuyendo la fracción de empaquetamiento cuando aumenta la concentración de esferas (desde  $\eta = 0.465$ -0.492 para  $x_v = 0$  a  $\eta = 0.453$ -0.468 para  $x_v = 0.065$ ). La primera consecuencia de este hecho es que la fase nemática, caracterizada por un alto grado de orden orientacional para las partículas alargadas, tiende a desestabilizarse cuando el volumen ocupado por las esferas aumenta, al menos en el límite de fracciones volumétricas de esferas al que corresponden los resultados observados. En



Figura 4.12: Intervalos de estabilidad de las fases de cristal líquido en un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado por simulación MC-NPT. La figura representa para cada fracción volumétrica de esferas  $x_v$  la presión (en unidades reducidas) más alta a la que se ha encontrado la fase isótropa (círculos negros), el estado nemático de menor presión (círculos blancos), el estado nemático de mayor presión (cuadrados negros) y el estado esméctico A de menor presión (cuadrados blancos).

otras palabras, en el intervalo de concentraciones observado las fases isótropas y esméctica A tienden a aumentar su estabilidad respecto la fase nemática cuando aumenta la fracción volumétrica de esferas.

En la figura 4.12 observamos cómo los valores límite de la presión aumentan en ambas transiciones (I-N y N-Sm A). Teniendo en cuenta que son los efectos de volumen excluido, representados por la fracción empaquetamiento del sistema mejor que por la densidad, lo que regula las transiciones de fase, este fenómeno era de esperar, ya que si sustituimos un esferocilindro de  $L^* = 5$  por una esfera del mismo diámetro disminuye el volumen ocupado, por lo que para conseguir un empaquetamiento similar habrá que aumentar la presión.

Las tablas 4.4 a 4.8 resumen los resultados de simulación para la mezcla binaria de esferocilindros duros de  $L^* = 5$  y esferas de  $D^* = 1$ . Se presentan también, para ser utilizados

Tabla 4.4: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido monocomponente de esferocilindros duros de  $L^* = 5$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	Fase
0.90	0.365(2)	0.05(2)	Ι
1.00	0.380(2)	0.06(2)	Ι
1.10	0.395(2)	0.08(2)	Ι
1.15	0.404(1)	0.15(2)	Ι
1.20	0.415(3)	0.51(3)	Ν
1.30	0.434(3)	0.71(3)	Ν
1.40	0.454(3)	0.89(1)	Ν
1.50	0.465(3)	0.84(1)	Ν
1.55	0.492(1)	0.903(9)	$\operatorname{Sm} A$
1.60	0.498(3)	0.912(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.70	0.518(3)	0.932(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.528(2)	0.937(8)	$\operatorname{Sm}A$

Tabla 4.5: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1 \operatorname{con} x_v = 0.01$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	Fase
1.00	0.376(2)	0.072(1)	Ι
1.10	0.391(2)	0.088(1)	Ι
1.20	0.404(2)	0.10(2)	Ι
1.25	0.410(2)	0.44(1)	Ν
1.30	0.424(2)	0.63(2)	Ν
1.40	0.442(2)	0.74(2)	Ν
1.45	0.449(2)	0.77(2)	Ν
1.50	0.455(2)	0.79(1)	Ν
1.55	0.464(3)	0.83(1)	Ν
1.60	0.491(3)	0.907(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.70	0.502(4)	0.923(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.517(2)	0.937(8)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.90	0.526(3)	0.945(7)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$

Tabla 4.6: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1 \operatorname{con} x_v = 0.03$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	Fase
0.90	0.355(2)	0.06(3)	Ι
1.10	0.382(2)	0.07(3)	Ι
1.20	0.394(2)	0.10(2)	Ι
1.30	0.406(3)	0.13(2)	Ι
1.35	0.415(2)	0.29(2)	Ι
1.40	0.422(2)	0.41(2)	Ν
1.45	0.432(2)	0.62(2)	Ν
1.50	0.438(3)	0.69(2)	Ν
1.60	0.454(3)	0.76(1)	Ν
1.65	0.464(4)	0.81(1)	Ν
1.70	0.482(2)	0.881(8)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.502(2)	0.921(8)	$\mathrm{Sm} \ \mathrm{A}$
1.90	0.514(3)	0.932(9)	Sm A

como referencia, los datos que hemos obtenido para el caso del fluido monocomponente de esferocilindros duros. En este caso particular, nuestros datos coinciden con los publicados por McGrother et al [17]. En las figuras 4.13 y 4.14 representamos la ecuación de estado y la dependencia del parámetro de orden nemático para algunos valores particulares de  $x_v$ . En la ecuación de estado obtenida por simulación (figura 4.13) observamos que, además del aumento de la presión cuando aumenta el empaquetamiento, la presión en cada fase aumenta cuando crece con la fracción volumétrica de esferas. Esta misma tendencia se da, como ya vimos, en las presiones de los estados frontera de las transiciones isótropo-nemático y nemático-esméctico A.

Ya hemos visto que, para los tamaños de las partículas que estamos considerando y a bajas fracciones volumétricas de esferas, el aumento del número de esferas tiene el efecto de desestabilizar la fase nemática. Este efecto está relacionado con la sustitución de interacciones entre esferocilindros por interacciones entre esferocilindros y esferas a medida que aumenta  $x_v$ . En la figura 4.14 mostramos cómo influye el aumento de la fracción volumétrica de esferas en el orden orientacional, fijándonos para ello en la evolución del parámetro de orden nemático  $S_2$  con  $\eta$  para distintas fracciones volumétricas de esferas. Se comprueba cómo la entrada en la fase nemática desde la isótropa implica un salto brusco del parámetro de orden a valores  $S_2 > 0.4$ , mientras que la fase esméctica A se caracteriza por valores de significativamente mayores ( $S_2 > 0.8$ ). Este valor alto de  $S_2$ en la fase esméctica A es aproximadamente independiente de  $x_v$ , y toma valores en esta fase muy cercanos a su valor límite de perfecto alineamiento de las partículas ( $S_2 = 1$ ).

Tabla 4.7: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1 \operatorname{con} x_v = 0.05$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	Fase
0.40	0.256(2)	0.04(4)	Ι
0.50	0.280(2)	0.04(2)	Ι
0.60	0.300(2)	0.04(2)	Ι
0.70	0.317(2)	0.05(2)	Ι
0.90	0.348(2)	0.06(2)	Ι
1.00	0.361(2)	0.06(3)	Ι
1.10	0.373(2)	0.06(2)	Ι
1.20	0.387(2)	0.09(3)	Ι
1.30	0.397(2)	0.10(3)	Ι
1.40	0.410(2)	0.15(2)	Ι
1.45	0.419(2)	0.19(2)	Ι
1.50	0.421(2)	0.24(3)	Ι
1.55	0.430(2)	0.41(2)	Ν
1.60	0.439(2)	0.64(3)	Ν
1.70	0.454(2)	0.74(2)	Ν
1.75	0.460(4)	0.78(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.473(3)	0.84(3)	$\operatorname{Sm}A$
1.90	0.488(4)	0.88(2)	$\operatorname{Sm}A$
2.00	0.503(3)	0.92(3)	$\operatorname{Sm}A$

Tabla 4.8: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1 \operatorname{con} x_v = 0.065$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	Fase
1.20	0.381(2)	0.07(3)	Ι
1.30	0.393(2)	0.10(2)	Ι
1.40	0.403(2)	0.11(2)	Ι
1.50	0.414(2)	0.20(3)	Ι
1.55	0.422(3)	0.28(2)	Ι
1.60	0.431(3)	0.48(2)	Ν
1.70	0.442(2)	0.63(2)	Ν
1.80	0.453(3)	0.70(3)	Ν
1.85	0.465(2)	0.77(1)	$\operatorname{Sm} A$
1.90	0.480(3)	0.87(2)	$\operatorname{Sm} A$
2.00	0.492(3)	0.900(8)	Sm A

Por el contrario, es interesante comprobar que en la fase nemática los valores de  $S_2$  decrecen al aumentar  $x_v$ . Argumentos geométricos pueden ayudar a entender esta disminución de  $S_2$ . Cuando las interacciones entre esferocilindros son dominantes, su rotación se ve dificultada por la presencia de otros esferocilindros. De esta forma en la fase nemática dos esferocilindros se restringen mutuamente de forma considerable la región de ángulos sólidos accesibles a sus rotaciones. Esto minimiza su entropía orientacional a costa de la ganancia de entropía traslacional. Por el contrario, la interacción entre un esferocilindro y las partículas esféricas que se encuentren en su proximidad permite al esferocilindro rotar con mayor libertad, por lo que el aumento en el número de esferas permite que los esferocilindros estén más desordenados orientacionalmente, y que por lo tanto el valor del parámetro de orden disminuya. Esto no ocurre en la fase esméctica A en la que, como se mostrará posteriormente, las esferas son expulsadas de las capas de esferocilindros. y las interacciones esferocilindro-esferocilindro no se ven alteradas por la fracción de esferas presentes en el sistema.

Nos centramos ahora en la estructura de la mezcla de esferocilindros duros y esferas duras a nivel microscópico, un tema que ha atraído considerable atención tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Las figuras 4.15 a 4.17 muestran algunas de las funciones de distribución parciales utilizadas en este trabajo para caracterizar la estructura molecular del fluido en las distintas mesofases y que han sido clave a la hora de asignar los estados a las distintas mesofases.

La figura 4.15 representa la función de distribución radial entre esferocilindros  $g_{c-c}(r^*)$ (panel superior), entre esferas  $g_{s-s}(r^*)$  (panel intermedio) y entre esferas y esferocilindros



Figura 4.13: Dependencia de la presión con la fracción de empaquetamiento según los resultados obtenidos por simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracciones volumétricas de esferas de  $x_v = 0.0$  (cuadrados),  $x_v = 0.03$  (triángulos) y  $x_v = 0.065$  (círculos)

 $g_{c-s}(r^*)$  en nuestra mezcla binaria con  $x_v = 0.05$ . Presentamos ejemplos de estas funciones en estados típicos de las fases isótropa ( $\eta = 0.373$ ), nemática ( $\eta = 0.439$ ) o esméctica A  $(\eta = 0.507)$ . La primera conclusión que extraemos de estas figuras es que para esta mezcla y a valores bajos de  $x_v$  el fluido es homogéneo en las fases isótropa y nemática. Esta conclusión se soporta en la pérdida de estructura en  $g_{c-c}(r^*)$  y  $g_{s-s}(r^*)$  a largas distancias. En estas fases también se detecta un crecimiento de la altura de los picos en las funciones de distribución parciales  $g_{c-c}(r^*)$  y  $g_{s-s}(r^*)$  al pasar de la fase isótropa a la nemática y de ésta a la esméctica A. Esto significa que las correlaciones de las partículas a corta distancia son potenciadas cuando se produce el aumento de orden orientacional propio de la transición I-N o el aumento del orden posicional de la transición N-Sm A. El efecto contrario, la disminución de la correlación de corto alcance, la observamos en la función de distribución esferocilindro-esfera  $g_{c-s}(r^*)$ . Como en el modelo que estamos describiendo no se han incluido interacciones atractivas, todos estos factores deben ser interpretados como efectos puramente entrópicos, consecuencia del balance entre los distintos términos que contribuyen a la entropía. Las discontinuidades en estos términos, que se producen para maximizar la entropía total es lo que ocasiona las distintas transiciones de fase.



Figura 4.14: Dependencia del parámetro de orden nemático con la fracción de empaquetamiento según los resultados obtenidos por simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracciones volumétricas de esferas de  $x_v = 0.0$  (cuadrados),  $x_v = 0.03$  (triángulos) y  $x_v = 0.065$  (círculos)

Los experimentos de Fraden y colaboradores con mezclas binarias de partículas con forma de varilla (partículas de virus del mosaico del tabaco) y con partículas esféricas (proteínas globulares BSA y partículas de óxido de polietileno) [143, 144] han puesto de manifiesto que en la fase nemática las partículas presentan un alto nivel de agregación, que se produce con una alto nivel de orden orientacional. En la fase nemática las esferas tienden a situarse formando agregados lineales que siguen la dirección del vector director del fluido. Para comprobar la medida en que nuestras simulaciones corroboran esta observación, comparamos en la figura 4.16 las funciones de distribución en la dirección paralela al director para esferas  $g^0_{||s-s}(r^*_{||})$  y en la dirección perpendicular al director  $g^0_{\perp s-s}(r^*_{\perp})$  para un estado en la fase nemática ( $\eta = 0.439, x_v = 0.05$ ) en la mezcla binaria de esferocilindros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1$ . Como puede observarse, la correlación a corto alcance es mayor (aproximadamente el doble) en la dirección perpendicular al director, lo cual corrobora los resultados experimentales. Van der Schoot [145] ha proporcionado una explicación para esta agregación direccional en términos de la reducción del volumen excluido para los esferocilindros en el caso de que las esferas formen agregados lineales paralelos al director (un fenómeno habitual en el campo del aglomeramiento macromolecular [13]).



Figura 4.15: Funciones de distribución parciales esferocilindro-esferocilindro  $g_{c-c}(r^*)$  (panel el superior), esfera-esfera  $g_{s-s}(r^*)$  (panel intermedio) y esferocilindro-esfera  $g_{c-s}(r^*)$  (panel inferior) obtenidas por simulación, para estados típicos de la fase isótropa ( $\eta = 0.373$ , línea continua), fase nemática ( $\eta = 0.439$ , línea discontinua) y fase esméctica A ( $\eta = 0.503$ , línea punteada) en el fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ .



Figura 4.16: Función de distribución parcial esfera-esfera en las direcciones paralelas y perpendicular al director,  $g^0_{||}(r^0_{||})$  (línea continua) y  $g^0_{\perp}(r^0_{\perp})$  (línea discontinua) respectivamente obtenidas por simulación, para un estado en la fase nemática ( $\eta = 0.439$ ) en el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . ( $r^0_{||}$  y  $r^0_{\perp}$  denotan la distancia reducida entre el centro de masa de las dos partículas que se encuentran en direcciones paralelas y perpendiculares al director respectivamente.

Para tener en cuenta este efecto, Van der Schoot ha propuesto la inclusión de un potencial intermolecular efectivo de origen entrópico entre los esferocilindros, que depende de las características y concentración de las esferas.

En las funciones de distribución parcial representadas en la figura 4.15 se observa que los mayores cambios (cuantitativos y cualitativos) en las correlaciones entre partículas ocurren con la transición a la fase esméctica A. En esta fase las funciones de distribución parciales muestran una estructura de largo alcance, estructura que no aparece en las fases isótropa o nemática. Esta estructura es debida a la forma de organizarse las partículas en la fase esméctica A, de forma que las esferas y los esferocilindros se sitúan en capas alternas, ocurriendo una microseparación de los dos componentes de la mezcla. Una visualización más completa de este efecto se puede observar en la figura 4.17, donde se representan las tres funciones de distribución parcial paralelas,  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$ ,  $g_{||s-s}(r_{||}^*)$  y  $g_{||c-s}(r_{||}^*)$  para un estado esméctico A ( $\eta = 0.503$ ,  $x_v = 0.05$ ). Las oscilaciones observadas



Figura 4.17: Función de distribución parcial paralela entre esferocilindros  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$  (línea continua), entre esferas  $g_{||s-s}(r_{||}^*)$  (línea discontinua) y entre esfera y esferocilindro  $g_{||c-s}(r_{||}^*)$  (línea punteada) para un estado esméctico A ( $\eta = 0.503$ ) en el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . Cada una de estas funciones representan la distribución del correspondiente par de partículas como una función de la proyección del vector posición intermolecular cen el vector director del fluido.

en estas funciones son específicas de una estructura en capas, estructura que ha sido observada experimentalmente [143, 144]. La distancia entre los máximos de  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$  define la distancia promedio entre dos capas adyacentes de esferocilindros. La novedad respecto el caso monocomponente es que en  $g_{||s-s}(r_{||}^*)$  se observa que las esferas forman una estructura similar a la de los esferocilindros, situándose en capas con una separación similar entre ellas a la que presentan las capas de esferocilindros. Finalmente, el máximo de la función  $g_{||c-s}(r_{||}^*)$  que se sitúa entre los máximos de las funciones  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$  y  $g_{||s-s}(r_{||}^*)$ , indica que la distancia entre las capas de esferocilindros y las capas de esferas es la mitad de la distancia entre las capas de esferocilindros o entre las capas de esferas. La única explicación posible a todos estos factores es una disposición lamelar de las partículas con capas alternas de esferocilindros y esferas. Estas capas son perpendiculares al director, como corresponde a una fase esméctica A. En la figura 4.18 presentamos ejemplos de algunas configuraciones obtenidas durante la simulación correspondientes a estados de la fase isótropa, nemática e esméctica A. En estas configuraciones se pueden visualizar las principales características que hemos venido describiendo



Figura 4.18: Configuraciones del fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.05$  obtenidas por MC-NPT. Se representa microestados correspondientes a estados de de la fase en la fase isótropa ( $\eta = 0.387$ , panel superior izquierdo), de la fase nemática ( $\eta = 0.430$ , panel superior derecho) y de la fase esméctica A ( $\eta = 0.503$ , panel inferior).



Figura 4.19: Diagrama de fases para el fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado mediante la teoría de Parsons. La figura representa la presión  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T \text{ en unidades}$ reducidas) en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$ . Se indica también las regiones del diagrama de fases donde el sistema se haya en la fase isótropa (I), nemática (N) o donde se dá la coexistencia entre ambas (I+N).

Hasta aquí hemos presentado los resultados obtenidos por simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ , centrándonos en el caso de fracciones volumétricas de esferas bajas ( $x_v \leq 0.065$ ). Pasamos ahora a comentar los resultados obtenidos para este mismo fluido con la aproximación de Parsons para el estudio de la coexistencia isótroponemática comparándola con los resultados obtenidos por simulación. Hay que volver a aclarar que esta comparación debe llevarse a cabo con cautela, ya que mientras que con la teoría obtenemos una predicción de la curva de coexistencia entre ambas fases (la curva binodal), en nuestras simulaciones lo que hacemos es acotar la curva espinodal. Con esta precaución a la hora de comparar los resultados podemos llegar a conclusiones relevantes.

En la figura 4.19 se representa el diagrama de fases del fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  predicho por la aproximación de Parsons en el intervalo de fracciones molares en el que nuestro método de resolución ha dado resultados en un tiempo de cálculo razonable<sup>3</sup>. En

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Como se explica en el Apendice II el cálculo deja de converger para  $x_v > 0.78$ , que corresponde a



Figura 4.20: Fracciones de empaquetamiento en los estados de coexistencia para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado mediante la teoría de Parsons. La figura representa la fracción de empaquetamiento  $\eta$  en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$  (círculos negros). Se indica también las regiones del diagrama de fases donde el sistema se halla en la fase isótropa (I), nemática (N) o donde se da la coexistencia entra ambas (I+N). Las flechas unen estados que coexisten.

la figura 4.20 se representa la fracción de empaquetamiento de los estados de coexistencia entre las fases isótropa y nemática calculados. En ambas figuras se indican las regiones del diagrama de fases en las que el fluido estaría en la fase isótropa (I), nemática (N) y en que zonas coexistirán ambas fases. Además, en la figura 4.20 se unen mediante flechas a modo de ejemplo algunos estados de coexistencia, esto es que tienen la misma presión y potenciales químicos de esferocilindros y esferas.

Una salvedad que hay que hacer a estas gráficas es que la teoría de Parsons desarrollada, al igual que el desarrollo de Onsager de la sección anterior, no acota la fase nemática. Por lo tanto esta teoría no contempla la aparición de fases más ordenadas, en especial de tipo esméctico o incluso sólidas que cabe esperar a empaquetamientos suficientemente altos. En los resultados de simulación presentados en las figuras 4.11 y 4.12 se observa como la fase esméctica A se estabiliza sobre la nemática a medida que aumenta la fracción

una fracción molar de esferas de  $x_s \approx 0.95$ .

molar de esferas, de forma que la fase esméctica A aparece a empaquetamientos cada vez menores ( $\eta \approx 0.407$ -0.49). Aunque es de esperar que a medida que aumenta la fracción molar de esferas la fase esméctica A también se desestabilice, la menor estabilidad de la fase N sugiere una coexistencia I-N-Sm A a valores suficientemente altos de  $x_v$ , algo que la teoría desarrollada no considera. Por ello el análisis que presentamos, queda condicionado a futuras investigaciones.

En ambas figuras (4.19 y 4.20) el primer efecto que salta a la vista es la aparición de una fracción volumétrica máxima en el estado nemático de coexistencia  $x_v \approx 0.074$ . A presiones bajas (que también corresponden a fracciones de empaquetamiento bajos) nuestra teoría predice que el sistema se encontrará en una única fase isótropa. Si se aumenta la presión llegamos a una zona en la que se produce la coexistencia entre dos fases, una fase isótropa rica en esferas y otra fase nemática rica en esferocilindros. A presiones por encima de  $p^* \approx 2.3$  un aumento de la presión conlleva un incremento de la riqueza de esferocilindros en la fase nemática, a la vez que ocurre lo contrario en la fase isótropa. De esta forma, la teoría desarrollada predice que el disminuir la proporción global de esferocilindros en el sistema puede tener como consecuencia, a una presión suficientemente elevada, la formación de una fase nemática con una pureza de esferocilindros alta. Este mismo comportamiento se observa en el empaquetamiento representado en la figura 4.20 Este fenómeno es sumamente interesante y todo parece indicar que está relacionado con una región de inmiscibilidad. Situaciones similares ya se habían observado y explicado teóricamente para otros sistemas (ver |141| y referencias en él), pero siempre se había supuesto que era necesario que los componentes de la mezcla tuviesen formas y tamaños muy diferentes que no incluiría el caso de la mezcla binaria de esferocilindros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1.$ 

En la figura 4.20 se observa que la teoría predice un cambio en el comportamiento de la fracción de empaquetamiento en los estados de la coexistencia correspondientes para valores altos de  $x_v$ . Cuando aumenta el valor de  $x_v$  también aumenta el valor de  $\eta$  para los estados isótropos de la coexistencia, pero para  $x_v \approx 0.4$  la tendencia se invierte y a medida que aumentamos la fracción volumétrica de esferas la coexistencia aparece a empaquetamientos más bajos en la fase isótropa.

En las figuras 4.21 y 4.22 mostramos en detalle una ampliación del diagrama de coexistencia I-N a la región de fracciones volumétricas pequeñas ( $x_v < 0.1$ ). En esta región observamos que los valores obtenidos por simulación son similares a los obtenidos con la teoría. Así vemos cómo la evolución de la presión y del empaquetamiento cuando cambia la fracción volumétrica de esferas es similar en los resultados obtenidos por simulación y en los que resultan de la teoría de Parsons. En buena concordancia con los resultados de simulación, la teoría prevé que a medida que aumentamos la fracción volumétrica de esferas aumentará la estabilidad de la fase isótropa, desplazándose la aparición de la coexistencia a valores mayores de  $p^*$  y  $\eta$ .

En las figuras 4.19 y 4.20 observábamos que a altas fracciones volumétricas la aproxi-



Figura 4.21: Detalle del diagrama de fases para el fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  para valores bajos de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$ . La figura representa la presión  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T$  en unidades reducidas) en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de  $x_v$ . Se representan también los valores limite de la presión encontrados mediante simulación MC-NPT para la fase isótropa (círculos negros) y para la fase nemática (cuadrados negros).

mación de Parsons predice un cambio cualitativo en el diagrama de fase de la mezcla de esferocilindros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1$ . Para comprobar este efecto hemos realizado simulaciones MC-NPT para un valor más elevado de la fracción volumétrica de esferas,  $x_v = 0.536$ , que corresponde a una fracción molar de esferas de  $x_s = 0.91$ . En la tabla 4.9 se presentan los datos obtenidos mediante simulación MC-NPT para este caso. En la tabla aparece la presión reducida  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ , la fracción de empaquetamiento  $\eta$ , el parámetro de orden nemático  $S_2$  y el radio de giro de la distribución de centros de masa de los esferocilindros al cuadrado  $R_{gi}^2$ . Esta última magnitud, cuyo cálculo se explicó en el capítulo 2, es una medida de la homogeneidad de la distribución de partículas en la caja, de tal forma que si las partículas (los esferocilindros en este caso) se reparten homogéneamente por la caja de simulación, su radio de giro al cuadrado se aproximará a  $1/12(L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$ , tomando valores más pequeños si las partículas forman agregados. Con las dimensiones de caja escogidos el valor correspondiente a la situación homogénea será  $R_{gi}^2 = 0.238$ .



Figura 4.22: Detalle del comportamiento de la fracción de empaquetamiento para el fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  para valores bajos de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$ . La figura representa la fracción de empaquetamiento  $\eta$  en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de  $x_v$ . Se representan también los valores limite de la presión encontrados mediante simulación MC-NPT para la fase isótropa (círculos negros) y para la fase nemática (cuadrados negros).

En los resultados de la tabla 4.9 vemos como a medida que aumenta la presión también aumenta la fracción de empaquetamiento de la mezcla. Comprobamos que hasta  $p^* = 3.0$  el parámetro de orden toma valores propios de la fase isótropa. Para  $p^* = 3.1$ ,  $S_2$  cambia a valores propios de la fase nemática, pero a la vez se produce una discontinuidad en la evolución de  $R_{gi}^2$ , que pasa de valores cercanos a los esperados para una distribución homogénea, a otros menores, que indicarían una agregación de los esferocilindros. Este comportamiento no se observa para las fracciones volumétricas de esferas más bajas $(x_v \leq 0.065)$ , para las que  $R_{gi}^{*2}$  permanece constante y muy próximo al valor propio de una distribución homogénea de esferocilindros.

La explicación que encontramos a este comportamiento es la siguiente: a valores de la presión (y del empaquetamiento) bajos la mezcla con  $x_v = 0.536$  que nos ocupa se encuentra en una fase isótropa. Al aumentar la presión también aumenta  $\eta$ , hasta que se produce la transición a una fase más ordenada como cabría esperar. Sin embargo esta

Tabla 4.9: Resultados de la simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.536$  ( $x_s = 0.91$ ).  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento,  $S_2$  el factor de orden nemático y  $R_{gi}^{*2}$  el cuadrado del radio de giro en unidades reducidas. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (la desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$S_2$	$R_{gi}^{*2}$
2.7	0.380(3)	0.13(2)	0.238
2.9	0.388(2)	0.14(6)	0.236
3.0	0.393(2)	0.14(7)	0.226
3.1	0.403(2)	0.37(3)	0.202
3.3	0.412(3)	0.45(3)	0.198
3.5	0.426(3)	0.62(3)	0.173
3.7	0.433(3)	0.51(4)	0.167

nueva fase no es una fase nemática homogénea como las que hemos visto para valores de  $x_v$  menores, sino que se produce la formación de agregados ricos en esferocilindros, con un alto nivel de orden interno. Hay que señalar que las presiones y empaquetamientos a las que se producen estos agregados corresponden a valores por encima de la transición nemático-esméctico A en el caso de una mezcla con pocas esferas. Por ello es de esperar que las *gotas* ricas en esferocilindros que se producen presenten una fase muy ordenada.

El estudio de las distintas funciones parciales de distribución ayudará a visualizar la formación de los agregados de esferocilindros, ya que estos agregados deberán tener un comportamiento cualitativo muy distinto a las que hemos comentado hasta ahora. En la figura 4.23 se representa la función de distribución parcial esferocilindro-esferocilindro,  $g_{c-c}(r^*)$ , para la mezcla referida en los estados a un lado y otro de la transición a la fase más ordenada y con posibles agregados que estamos comentando ( $\eta = 0.393$  y  $\eta = 0.412$ respectivamente, ver la tabla 4.9). En esta figura podemos comprobar que la función  $g_{c-c}(r^*)$  correspondiente al estado de más bajo empaquetamiento es similar a las de otros estados isótropos (figura 4.15). Sin embargo, la función  $g_{c-c}(r^*)$  del estado de más empaquetamiento se modifica sustancialmente con respecto a la anterior. Este último estado tiene una parámetro de orden nemático que implica orden orientacional ( $S_2 \approx 0.45$ ) y un valor del cuadrado del radio de giro  $(R_{gi}^2 = 0.198)$  menor que el calculado para el caso de que los esferocilindros estén homogéneamente repartidos en la caja de simulación  $(R_{qi}^2 = 0.238)$ . En la función  $g_{c-c}(r^*)$  comprobamos como la estructura de corto alcance se intensifica, indicando que los vecinos más próximos se encuentran altamente correlacionados. En cuanto a las otras funciones de distribución parciales, mientras que en el caso de  $g_{s-s}(r^*)$  no se observa ningún cambio cualitativo para estados que estén a un lado y otro de la transición,  $g_{c-s}(r^*)$  presenta una disminución de la correlación de corto alcance. Esta última función de distribución se representa en la figura 4.24

Esta información nos hace pensar en la aglomeración de los esferocilindros en alguna región



Figura 4.23: Función de distribución parcial esferocilindro-esferocilindro  $(g_{c-c}(r^*))$  obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.536$  en estados con  $\eta = 0.39$  (línea continua) y  $\eta = 0.412$  (línea discontinua).

de la caja de simulación. Esta idea parece confirmarse con el estudio de otras funciones de distribución. En la figura 4.25 se muestra la función de distribución paralela esferocilindro-esferocilindro  $(g_{||c-c}(r^*))$  y la función de distribución perpendicular  $(g_{\perp c-c}(r^*))$  para el caso del estado con  $\eta = 0.412$  en la misma mezcla. El pico en  $g_{||c-c}(r^*)$  para valores pequeños de  $r_{||}^*$  indica la formación de una capa perpendicular al vector director del sistema. Pero que este máximo no se repita a distancias mayores (como ocurría para valores de  $x_v$  más bajos) parece señalar la formación de una única capa. Esta capa tendrá un alto nivel de estructura como comprobamos al observar  $g_{\perp c-c}(r^*)$ . En las funciones de distribución paralelas esfera-esfera y esferocilindro-esfera no se observa ninguna diferencia entre los estados a un lado y otro de la transición. Todos estos datos son compatibles con la hipótesis formulada que en esta mezcla (esferocilindros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1$  en el caso de que  $x_v = 0.536$ ) existe una transición al aumentar la presión desde una fase isótropa y homogénea a otra donde se forman agregados ricos en esferocilindros.

De esta forma encontramos mas evidencias mediante simulación sobre la existencia de una zona del diagrama de fases donde la fase nemática no es estable sino es coexistiendo con la fase isótropa, predicción que habíamos obtenido de la aproximación de Parsons. Este



Figura 4.24: Función de distribución parcial esferocilindro-esfera  $(g_{c-c}(r^*))$  obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.536$  en estados con  $\eta = 0.393$  (línea continua) y  $\eta = 0.412$  (línea discontinua).

efecto se podría catalogar como un fenómeno de separación de fases, en el que dos fases con fracciones altas de uno de los componentes coexisten en equilibrio. Para la fracción volumétrica que hemos estudiado mediante simulación ( $x_v = 0.536$ ) la aparición de los agregados ricos en esferocilindros ocurre a empaquetamientos más altos ( $\eta = 0.403$ ) a los proporcionados por la teoría (en torno a  $\eta = 0.43$ ). Hay que señalar aquí las deficiencias del método MC-NPT para estudiar este tipo de transiciones. Ello es debido a la obligación que tienen ambas fases de coexistir en una misma caja de simulación, de tamaño reducido, con posibilidad de formación de estados metaestables. En este sentido parece necesario ampliar nuestra investigación, utilizando otras técnicas de simulación. Para el estudio de este tipo de transiciones parece especialmente atractivo el método de Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs, donde cada una de las fases que coexisten se simulan en cajas separadas, que pueden intercambiar volumen y partículas a una temperatura fija, de forma que se garantiza la igualdad de la presión y de los potenciales químicos en ambas cajas. Existe el problema que, debido al tamaño de los esferocilindros, el porcentaje de intercambio de partículas puede ser muy bajo a densidades altas. Para solucionar este inconveniente se han desarrollado técnicas especiales que podrían ser útiles para confirmar nuestros resultados [151].



Figura 4.25: Función de distribución parcial paralela esferocilindro-esferocilindro  $(g_{||c-c}(r_{||}^*))$ , línea discontinua) y función de distribución perpendicular  $(g_{\perp c-c}(r_{\perp}^*))$ , línea continua) obtenidas por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.536$  en el estado con fracción de empaquetamiento  $\eta = 0.412$ .

En la figura 4.26 se muestran, a título ilustrativo, dos microestados correspondientes uno a la fase isótropa y homogénea, y el otro a la fase con alto orden orientacional y formación de agregados. En este último microestado se observa con suficiente claridad la formación de dos fases, con distinto coeficiente de reparto de esferocilindros y distinto grado de orden orientacional y posicional.

Con todos los resultados que hemos expuesto hasta ahora podemos concluir que la teoría de Parsons desarrollada reproduce, al menos cualitativamente, aspectos importantes del diagrama de fases de mezcla binaria de esferocilindros duros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1$ . Hemos de señalar que las funciones de distribución que hemos presentado anteriormente se deduce que los agregados de esferocilindros encontrados mediante simulación tienen demasiado orden traslacional interno como para ser considerados en la fase nemática. Una de las limitaciones de la teoría desarrollada es que no acota la estabilidad de la fase nemática cuando aumenta la fracción de empaquetamiento. Este hecho nos tiene que hacer ser cautelosos a la hora de obtener conclusiones de las figuras 4.19 y 4.20. En



Figura 4.26: Configuraciones del fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.536$  obtenidas por MC-NPT. Se representa microestados correspondientes a estados de de la fase en la fase isótropa ( $\eta = 0.380$ , panel superior ), y de la fase en que se forman agregados ( $\eta = 0.412$ , panel inferior).



Figura 4.27: Comparación de los resultados obtenidos por simulación para la estabilidad de las fases en la transición nemático-esméctico A con las predicciones de la teoría propuesta por Koda et al [147] para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . Los cuadrados negros corresponden a la fracción de empaquetamiento  $\eta$  del último estado nemático para cada fracción volumétrica de esferas  $x_v$ , los cuadrados blancos corresponden al estado esméctico A de menor empaquetamiento. La línea discontinua es el valor de  $\eta$  al que según la teoría de Koda et al la fase esméctica A es más favorable que la nemática en el caso de esferocilindros paralelos.

estas figuras algunos de los estados de coexistencia nemáticos son predichos a presiones y empaquetamientos muy altos, donde es de esperar que aparezcan fases más ordenadas, como fases esmécticas o sólidas. Por ello sería interesante tener una idea, aunque sea cualitativa de la estabilidad de la fase nemática sobre las fases esmécticas, para poder estimar la aplicabilidad a altas densidades de las predicciones de la teoría.

Existen pocos estudios teóricos previos que investiguen la estabilidad de la fase esméctica en mezclas binarias. Una de ellas es la propuesta por Koda et al [147]. Esta teoría, desarrollada para el caso de esferocilindros perfectamente paralelos, consiste en un desarrollo del virial hasta el segundo coeficiente, modulando la densidad en la fase esméctica A con una función sinusoidal. Esta teoría establece las condiciones en las que, a fracción volumétrica de esferas constante, es más estable la fase esméctica A que la nemática, aunque sin calcular la coexistencia entre ambas, por lo que no da un resultado para la binodal. Dogic



Figura 4.28: Diagrama de fase tentativo para la mezcla binaria de esferocilindros duros de  $L^* = 5$  y esferas duras con igual diámetro que los esferocilindros ( $D^* = 1$ ). Las líneas continua y discontinua son los estados de coexistencia isótropo-nemático calculados por la aproximación de Parsons. La línea discontinua con puntos es el límite a partir del cual la fase esméctica A es más favorable que la nemática en la teoría de Koda. Las flechas unen estados isótropos y nemáticos que coexisten según la aproximación de Parsons. Ver el texto para más explicaciones.

et al [148] han comparado los resultados de esta teoría con datos de simulación, para el caso de la mezcla de esferocilindros duros perfectamente paralelos de  $L^* = 20$  y esferas de diámetro  $D^* = 1$ , encontrando que la teoría reproduce cualitativamente la tendencia de los resultados de simulación, aunque sobrestima los empaquetamientos a los que la fase nemática deja de ser estable. A la hora de comparar la teoría propuesta por Koda et al con nuestros resultados hay que incorporar algunas salvedades. La primera es que en nuestro caso los esferocilindros pueden rotar libremente, por lo que en rigor estamos estudiando sistemas distintos. Por otra parte al ser una teoría de segundo coeficiente del virial, es de esperar que no funcione para nuestra mezcla, al ser los esferocilindros demasiado cortos. Con todo ello la comparación con la teoría de Koda puede ayudar a mejorar nuestra intuición sobre la física que rige la transición a fases esmécticas en las mezclas binarias HSC-HS.

En la figura 4.27 comparamos los resultados sobre la estabilidad de las fases nemática y

esméctica A que hemos obtenido por simulación MC-NPT con la predicción de la teoría de Koda. Los datos que presentamos en esta memoria sirven para corroborar uno de los resultados de la teoría: al aumentar la fracción volumétrica de esferas se estabiliza la fase esméctica A sobre la nemática. Esta confirmación es interesante porque indica que la teoría de Koda, desarrollada para el caso de esferocilindros perfectamente paralelos, puede dar información útil en el caso más realista en el que los esferocilindros puedan girar libremente. De todas formas, comprobamos cómo la teoría de Koda sobrestima la fracción de empaquetamiento a la que se produce la transición entre las fases nemática y esméctica A. Este desacuerdo numérico entre la teoría de Koda y los resultados de la simulación era de esperar, al tratarse de una teoría de segundo orden en el virial en la densidad. Además al suponer que los esferocilindros en la fase nemática están alineados pueden empaquetarse más, retrasando la transición. Uno de los resultados de las simulaciones que hemos comentado ya y que justifica una de las hipótesis en que se basa la teoría de Koda, es que el orden orientacional en la fase esméctica se acerca al ideal  $(S_2 \rightarrow 1)$  y no depende de la fracción molar de esferas (figura 4.14), lo que justificaría considerar a los esferocilindros perfectamente alineados en la fase esméctica. Sin embargo, a tenor de la evolución de  $S_2$  en la fase nemática, parece claro que una de las vías para mejorar la teoría de Koda es suponer que los esferocilindros puedan rotar libremente en esta fase.

Con la información que proporciona la teoría de Koda podemos intentar visualizar una aproximación al diagrama de fases de la mezcla que estamos investigando considerando ya la fase esméctica. En la figura 4.28 hemos superpuesto las predicciones para la coexistencia de las fases isótropa y nemática obtenida a partir de la aproximación de Parsons con la transición nemático-esméctico A que proporciona la teoría de Koda. Esta figura en ningún caso se debe considerar como una estimación cuantitativa al diagrama de fases real, pero puede servir para acercarnos cualitativamente al comportamiento de estas mezclas. En la figura se observan varias regiones. Por debajo de la línea continua el sistema se encontraría en la fase isótropa, a la izquierda de la línea discontinua y debajo de la punteada la mezcla presentaría una fase nemática. En la región rodeada por las tres líneas aparece una región donde se producirá un fenómeno de coexistencia entre la fase isótropa y la fase nemática. De esta región por encima de la línea continua y a medida que aumenta  $x_v$  poco podemos decir. Debe haber zonas en las que el sistema se encuentre en la fase esméctica A, pero también es muy posible que se encuentren zonas con coexistencia nemático-esméctico A o isótropo-esméctico A, apareciendo la posibilidad de que coexistiesen tres fases.

Otro resultado que proporciona la teoría propuesta por Koda et al [147] es el comportamiento de la distancia entre capas de esferocilindros en la fase esméctica con la fracción volumétrica de esferas. En la figura 4.29 se representan los resultados obtenidos por simulación (la distancia entre dos máximos adyacentes en  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$ ) en función de  $x_v$ . Para la estimación de incertidumbre estadística de estos resultados se ha tomado la anchura a mitad de altura del máximo central de  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$ . En la figura también se representa el resultado teórico propuesto por Koda el al para la distancia entre capas. El comportamiento cualitativo de los resultados obtenidos por simulación y el obtenido a partir de la teoría de Koda es coincidente, la distancia entre capas aumenta cuando aumenta  $x_v$ . Sin embargo



Figura 4.29: Dependencia de la distancia entre capas de esferocilindros con  $x_v$  en el estado esméctico A de empaquetamiento más bajo en la mezcla binaria de esferocilindros duros de  $L^* = 5$  y esferas duras con igual diámetro que los esferocilindros  $(D^* = 1)$ . Los puntos son los datos obtenidos por simulación (ver texto para más detalles) mientras que la línea continua es la predicción de la teoría de Koda

esta coincidencia no es cuantitativa, ya que la teoría de Koda sobrestima la distancia entre capas. En el caso monocomponente la distancia entre capas es cercana a 6 en unidades de  $\sigma$ , que corresponde a la distancia entre los centros de masa de dos esferocilindros en contacto en configuración cabeza-cola. Esta distancia se va incrementando suavemente cuando aumenta  $x_v$ . Tengamos en cuenta que si las capas de esferas estuviesen llenas, la distancia sería de  $7\sigma$ . El valor menor que  $7\sigma$  de esta distancia a valores pequeños de  $x_v$  es debido a que las capas de esferas no están completas. Para valores de  $x_v = 0.050$  y  $x_v = 0.065$  el valor de la distancia entre las capas ya es cercano a  $7\sigma$ , lo que indica que para esas fracciones volumétricas de esferas prácticamente se ha completado una mono-capa entre las capas de esferas. Una pregunta interesante que queda sin responder es qué ocurre cuando sigue aumentando la fracción volumétrica de esferas, en la región en que la fase esméctica A siga siendo estable. Es posible que al aumentar el numero de esferas se forme más de una capa de esferas, aunque también puede aumentar el orden dentro de las capas de esferas. Esta cuestión permanece abierta para futuros estudios.


Figura 4.30: Comparación de las ecuaciones de estado obtenidas mediante simulación y a partir de la aproximación de Parsons, para las fases isótropa y nemática para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . Las líneas (continua para la fase isótropa y discontinua para la fase nemática) son los resultados teóricos, mientras que los cuadrados (negros en la fase isótropa, blancos en la nemática) son los datos de simulación

Además del cálculo de la coexistencia isótropo-nemático, la aproximación de Parsons también permite calcular la ecuación de estado en ambas fases. Ya comentamos antes que la ecuación de estado calculada a partir de la aproximación de Parsons era, entre distintas propuestas para este tipo de mezcla, la que mejor ajustaba los datos obtenidos mediante simulación en la fase isótropa. Pasamos ahora a comprobar el comportamiento de esta ecuación de estado en la fase nemática.

En la figura 4.30 se compara la ecuación de estado para las fases isótropa y nemática resultantes del cálculo teórico con la obtenida mediante simulación. En esta figura se presenta el caso de  $L^* = 5$ ,  $D^* = 1$  y  $x_v = 0.05$ , encontrando resultados similares para otras fracciones volumétricas de la misma mezcla. Como se puede observar, la aproximación tipo Parsons que hemos desarrollado reproduce con bastante fiabilidad las características que hemos descrito para las fases isótropa y nemática, reproduciendo aceptablemente los datos obtenidos por simulación. Se puede apreciar que en la fase nemática, aunque se reproduce el comportamiento global, la teoría sobrestima las presiones obtenidas por simulación.



Figura 4.31: Evolución del parámetro de orden nemático  $S_2$  con el empaquetamiento para  $x_v = 0.01$  (línea continua),  $x_v = 0.05$  (línea punteada) y  $x_v = 0.065$  (línea punteada).  $S_2$  se ha calculado mediante la aproximación de Parsons para la fase nemática en el el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ .

En general la aproximación de Parsons desarrollada reproduce bastante bien el comportamiento cualitativo de las propiedades orientacionales del sistema, aunque al comparar las figuras 4.31 y 4.14 podemos comprobar que la teoría también sobrestima los valores del parámetro de orden nemático  $S_2$ . No obstante, los valores calculados teóricamente reproducen cualitativamente la disminución de  $S_2$  obtenida por simulación cuando aumenta  $x_v$ manteniendo  $\eta$  constante. Otra prueba del buen comportamiento cualitativo de la teoría es la comparación de las funciones de distribución angular  $f(\theta)$ . En la figura 4.32 vemos como los valores teóricos de  $f(\theta)$  se aproximan bastante a los obtenidos por simulación, aunque éstos muestran una menor dispersión, lo que es consistente con el mayor valor de  $S_2$  dado por la teoría. Reseñar por último que se reproduce correctamente la evolución de  $f(\theta)$  cuando aumenta el valor de  $\eta$  dentro de la fase nemática.

Para comprobar la influencia del tamaño de las esferas en la estabilidad de las fases de cristal líquido en la mezcla HSC-HS, hemos realizado simulaciones para el caso de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$ . En la tabla 4.10 se muestran los resultados para un valor de la fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.321$ . En esta tabla podemos observar cómo no se reproduce



Figura 4.32: Comparación de la función de distribución angular obtenida por simulación con la calculada utilizando la aproximación de Parsons para distintos empaquetamientos a  $x_v = 0.05$  en el el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . La línea continua representa  $f(\theta)$  calculada por Parsons para el estado nemático de  $\eta = 0.454$ , mientras que los puntos corresponden al dato de simulación correspondiente al mismo estado. La línea discontinua es la  $f(\theta)$  para  $\eta = 0.439$ , siendo los puntos unidos por una línea la obtenida por simulación.

la secuencias de fases isótropa, nemática y esméctica A, desapareciendo la fase nemática. Además la fase esméctica A presenta, como veremos a continuación, una estructura rica en defectos, provocados por el tamaño de las esferas.

Las características estructurales del fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  se exponen en las figuras 4.33 a 4.36, donde mostramos diversas funciones de distribución para distintos estados de esta mezcla. En las figuras 4.33 a 4.35 comprobamos que las funciones de distribución parciales correspondientes al estado con  $\eta = 0.32$  (la fase isótropa) son similares a las que hemos encontrado para el caso de la mezcla de esferocilindros con  $L^* = 5$  y esferas con  $D^* = 1$ , salvo el lógico desplazamiento a mayores valores de  $r^*$  del final de la zona excluida, donde  $g_{ij} = 0$ , y del primer pico en  $g_{s-s}(r^*)$  y  $g_{c-s}(r^*)$ . Sin embargo, para estados en los que aparece algún nivel de orden orientacional, las funciones de distribución parcial presentan un comportamiento diferente. Para  $\eta = 0.542$  (que corresponde a un estado con  $S_2 = 0.80$ ) las funciones de distribución parcial presentan un alto nivel

Tabla 4.10: Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$ , con  $x_v = 0.32$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I denota la fase isótropa y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (la desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal.

$p^*$	$\eta$	$s_2$	Fase
0.90	0.412(2)	0.05(2)	Ι
1.10	0.438(2)	0.06(2)	Ι
1.20	0.451(2)	0.06(2)	Ι
1.30	0.463(1)	0.06(3)	Ι
1.40	0.472(2)	0.10(2)	Ι
1.50	0.486(2)	0.20(3)	Ι
1.55	0.482(2)	0.27(4)	Ι
1.60	0.518(2)	0.56(3)	$\operatorname{Sm} A$
1.65	0.516(3)	0.68(3)	$\mathrm{Sm} \mathrm{A}$
1.70	0.526(2)	0.76(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.75	0.540(2)	0.82(2)	$\operatorname{Sm} A$
1.80	0.542(2)	0.80(2)	Sm A

de estructura. Así,  $g_{c-c}(r^*)$  (figura 4.33) muestra máximos bien definidos para distancias cortas, lo que indica correlaciones altas de corto alcance. Por otra parte, se observa en esta función una oscilación de largo alcance que antes hemos relacionado con la aparición de las capas propias de la fase esméctica A. Para este mismo estado, en  $g_{s-s}(r^*)$  (figura 4.36), se observa un fuerte aumento de las correlaciones a corto alcance; sin embargo en función no aparece la oscilación de largo alcance que presenta la función de distribución en la fase esméctica A. El hecho más destacable en  $g_{c-s}(r^*)$  (figura 4.35 es el cambio en la altura de los picos de la función entre el estado con  $\eta = 0.32$  y con  $\eta = 0.542$ . En el primer caso vemos que la correlación más importante es a  $r^* = 2$ , que corresponde a las esferas en contacto con el esferocilindro a la altura de su centro. Sin embargo en el estado de mayor empaquetamiento en esta zona se produce una depresión, situándose el máximo en  $r^* = 4.5$ , distancia que corresponde a la del caso de que la esfera esté en contacto con el esferocilindro a la del caso de que la esfera esté en contacto con el esferocilindro en uno de sus extremos.

Las funciones de distribución parciales paralelas, en el caso de sistemas con orden orientacional, tienen también en este caso una forma muy distinta a la que hemos ido encontrado para la mezcla con  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . Hemos comprobado como en estados con empaquetamientos más bajos y con valores de  $S_2$  inferiores a 0.3 las funciones de distribución parciales paralelas toman valores muy cercanos a la unidad en todo el intervalo de distancias (no se muestran figuras).

En la figura 4.36 se representan las funciones de distribución parciales paralelas esferocilindroesferocilindro  $(g_{||c-c}(r_{||}^*))$ , esfera-esfera  $(g_{||s-s}(r_{||}^*))$  y esferocilindro-esfera  $(g_{||c-s}(r_{||}^*))$  en el



Figura 4.33: Función de distribución parcial esferocilindro-esferocilindro  $(g_{c-c}(r^*))$  obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.32$  en estados con  $\eta = 0.463$  (línea continua) y  $\eta = 0.542$  (línea discontinua).

estado con  $\eta = 0.542$ .  $g_{||c-c}(r_{||}^*)$  presenta la sucesión de máximos y mínimos caracterítica de las capas esmécticas, aunque a diferencia de lo que ocurría cuando las esferas tenían el mismo radio que los esferocilindros, la forma del máximo central es distinta a la de los máximos no centrales.

La posición de los máximos en  $g_{||c-s}(r_{||}^*)$  parece indicar que las esferas son expulsadas de las capas de esferocilindros situándose entre ellas. Sin embargo, en  $g_{||s-s}(r_{||}^*)$  no se observa ninguna estructura en forma de capa, destacando su forma asimétrica, que no habíamos encontrado hasta ahora. Esta asimetría puede tratarse de un efecto puramente estadístico, asociado al tamaño de la caja. En la figura 4.37 se representan dos configuraciones correspondientes a microestados en la fase isótropa ( $\eta = 0.436$ ) y esméctica A ( $\eta = 0.542$ ) que pueden ser útiles para visualizar el comportamiento de las funciones de distribución. Debido al tamaño de las esferas ( $D^* \approx L^*$ ) las capas de esferocilindros presentan muchos defectos, estando incrustadas las esferas en ellas. De esta forma al aumentar el diámetro de las esferas la formación de mesofases se ve desfavorecida, desapareciendo la fase nemática y formándose una fase esméctica con muchos defectos. Esta explicación sería consistente con los resultados experimentales de Adams et al [143, 144], que habían encontrado la



Figura 4.34: Función de distribución parcial esfera-esfera  $(g_{s-s}(r^*))$  obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.32$  en estados con  $\eta = 0.463$  (línea continua) y  $\eta = 0.542$  (línea discontinua).

fig325G

Figura 4.35: Función de distribución parcial esferocilindro-esfera  $(g_{s-s}(r^*))$  obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.32$  en estados con  $\eta = 0.463$  (línea continua) y  $\eta = 0.542$  (línea discontinua).

desaparición de la fase lamelar en mezclas de virus del mosaico del tabaco y partículas esféricas cuando aumentaba el tamaño de estas.

Al resolver la aproximación de Parsons para este caso  $(L^* = 5, D^* = 3)$  encontramos que para fracciones molares muy bajas  $(x_v < 0.19 \text{ en la fase isótropa y } x_v < 0.03 \text{ en la fase nemática})$  existe fase nemática estable, produciéndose una transición I-N. Esta transición tiene las mismas características que en el caso de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ , estabilizándose la fase isótropa cuando aumenta la fracción molar de esferas. Sin embargo para fracciones volumétricas de esferas mayores la transición desde la fase isótropa a la nemática desaparece. Con ello queremos decir que aunque obtenemos una solución para el sistema de ecuaciones 4.61, el parámetro de orden nemático que se obtiene tiene un valor muy bajo  $(S_2 < 10^{-3})$ , correspondiente a efectos prácticos a una fase isótropa, lo que parece apo-



Figura 4.36: Función de distribución parcial paralela esferocilindro-esferocilindro  $(g_{||c-c}(r_{||}^*))$ , línea continua), esfera-esfera  $(g_{||s-s}(r_{||}^*))$ , línea discontinua) y esferocilindro-esfera  $(g_{||c-s}(r_{||}^*))$ , línea a puntos) obtenidas por simulación para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  con fracción volumétrica de esferas  $x_v = 0.32$  y  $\eta = 0.542$ .

yar la idea de la desaparición de la fase nemática para fracciones volumétricas de esferas altas observada en nuestras simulaciones. Esto confirmaría una vez más la bondad de la aproximación de Parsons desarrollada para la mezcla binaria de esferas y esferocilindros. En cuanto a la ecuación de estado para esta mezcla, ya discutíamos en la sección dedicada a la teoría de Vega-Lago que en este caso ( $L^* = 5$ ,  $D^* = 3$ ) el resultado proporcionado por la aproximación de Parsons es altamente satisfactorio en la fase isótropa (figura 4.10).

#### 4.4. Conclusiones

En este capítulo hemos llevado a cabo un amplio estudio sobre las propiedades termodinámicas y estructurales de la mezcla de esferocilindros duros y esferas duras (fluido HSC-HS) en el caso de tamaños de las partículas apropiados para formar mesofases. Este era un límite en el que, pese a existir interesantes estudios experimentales [143, 144], no se había profundizado en la explicación teórica de fenomenología ni en la obtención de



Figura 4.37: Configuraciones del fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 3$  con  $x_v = 0.32$  obtenidas por MC-NPT. Se representa microestados correspondientes a estados de de la fase en la fase isótropa ( $\eta = 0.463$ , panel superior ), y de la fase esméctica A ( $\eta = 0.542$ , panel inferior).

datos por simulación.

Para llevar a cabo nuestro estudio hemos desarrollado una teoría similar a la que propuso Onsager para el fluido monocomponente de esferocilindros, para el fluido HSC-HS. Aplicando esta teoría al caso de esferocilindros muy largos se obtiene el resultado que al aumentar la fracción molar de esferas se desestabiliza la fase nemática sobre la isótropa. Este resultado se obtiene tanto para el caso de que las esferas tengan el mismo diámetro que los esferocilindros como para el caso de que el diámetro de las esferas sea un poco mayor.

Como la teoría de Onsager no es válida para esferocilindros de menor tamaño hemos desarrollado otra propuesta teórica basada en la aproximación de Parsons. Hemos encontrado que ambas teorías dan resultados similares para el caso de  $L^* = 20$ , para un intervalo amplio de fracciones molares de esferas, lo que parece indicar que la teoría de Onsager da resultados válidos hasta longitudes de esferocilindros finitas, alejadas del límite  $L^* \to \infty$ . Con la teoría desarrollada hemos calculado la ecuación de estado en la fase isótropa, comprobando que esta ecuación de estado ajusta los resultados de simulación mejor que las publicadas por otros autores. Con el objeto de comprobar la teoría basada en la aproximación de Parsons hemos llevado a cabo simulaciones en el colectivo MC-NPT para el fluido HSC con  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ . Aquí hemos encontrado dos comportamientos en función de la fracción volumétrica de esferas.

Por una parte para valores de  $x_v$  bajos la mezcla presenta fases isótropas, nemáticas y esmécticas A, de tal forma que a medida que aumenta  $x_v$  la fase nemática se desestabiliza favoreciéndose la estabilidad de las fases isótropa y esméctica A. Entre las propiedades estructurales de este régimen está la formación de agregados lineales de esferas en la fase nemática, que toman preferentemente la dirección del vector director. En la fase esméctica A se alternan las capas de esferas y esferocilindros, siendo en realidad una fase lamelar que ya había sido encontrada experimentalmente. Este comportamiento cambia a fracciones volumétricas altas, donde hemos encontrado la formación de agregados ricos en esferocilindros cuando la presión se hace suficientemente alta, desapareciendo la fase nemática.

La teoría basada en la aproximación de Parsons que hemos desarrollado reproduce cualitativamente la mayoría de estos comportamientos, como es la desestabilización de la fase nemática al aumentar  $x_v$  y su desaparición a valores suficientemente altos. Por otra parte las ecuaciones de estado calculadas mediante la aproximación de Parsons ajustan bastante bien las calculadas por simulación, aunque en la fase nemática la teoría sobrestima la presión encontrada por simulación. Además la teoría desarrollada reproduce cualitativamente bien las propiedades orientacionales del fluido HSC-HS. Con todo ello, podemos decir que la teoría que hemos desarrollado basada en la aproximación de Parsons puede resultar una buena herramienta para comprender este tipo de mezclas. Sin embargo existe aún posibilidades de mejorar sus resultados. Por una parte sería interesante explorar más sistemas de referencia a través de teorías tipo Vega-Lago [20]. En ese sentido, hay que recordar que nosotros hemos utilizado como sistema de referencia el fluido monocomponente de esferas duras, y sería interesante comprobar si mejora el acuerdo de la teoría con la simulación utilizando como referencia una mezcla de esferas de distinto tamaño [172]. Otro aspecto en el que sería interesante dedicar esfuerzo es la transición nemático-esméctico A. Hemos visto como la teoría de Koda [147] reproduce cualitativamente los resultados obtenidos por simulación pero cuantitativamente no es muy acertada. Una posible mejora de esta teoría sería considerar, al menos en la fase nemática, que los esferocilindros puedan rotar libremente lo cual viene corroborado por el descenso observado en el parámetro de orden nemático en presencia de una concentración creciente del componente esférico en el fluido. En cualquier caso hay que recordar que la teoría de Koda es un desarrollo del virial hasta segundo orden, con lo que no es de extrañar que no proporcione resultados precisos a longitudes de esferocilindros cortas.

Por último, para profundizar en aspectos como las posibles transiciones a fases sólidas, o los efectos de separación de fase parece necesario continuar con los trabajos de simulación. Por una parte utilizando cajas de simulación que no mantengan fijas las razones entre los lados, ya que ello puede presentar problemas a la hora de estudiar fases con altos niveles de orden posicional [58, 94]. Por otro lado, los fenómenos de formación de agregados que hemos encontrado requieren especial atención por su gran interés en el campo de la biología, donde los fenómenos de aglomeramiento macromolecular (macromolecular crowding en ingles) están tomando cada vez mayor protagonismo como mecanismo que explica muchas procesos que ocurren en el interior de la célula. Para el estudio de estos fenómenos parece interesante comprobar los resultados obtenidos en el marco de nuestra memoria utilizando otras técnicas, como puede ser las simulaciones de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs, utilizando técnicas desarrolladas para este tipo de sistemas [151].

En definitiva, con este capítulo hemos comprobado que los sistemas formados por mezclas binarias de partículas con formas distintas son muy interesantes por la rica fenomenología que presentan, y constituyen un reto para la ciencia difícil de colmar.

#### Capítulo 5

#### Conclusiones

A lo largo de esta memoria hemos presentado los resultados de un trabajo de investigación que ha tenido como objetivo principal el estudio de la influencia de diversos atributos del potencial de interacción molecular en las distintas fases de cristal líquido de fluidos monocomponentes de moléculas alargadas, así como también en mezclas binarias de moléculas alargadas y esféricas. En este capítulo final pretendemos presentar conclusiones generales y resaltar los resultados más relevantes de nuestras investigaciones. Aprovecharemos también este capítulo para señalar algunas preguntas que han surgido a lo largo de nuestro trabajo, y que al quedar sin respuesta son puertas abiertas para futuros trabajos.

La primera conclusión relevante que extraemos de nuestro trabajo es la capacidad general de los potenciales de Kihara prolatos para modelar cristales líquidos. Las propiedades mesogénicas de los fluidos de Kihara había sido estudiada hasta ahora en profundidad únicamente para el caso del esferocilindro duro [17] y, en menor medida, para los fluidos SWSC [51] y SRS [50]. En este trabajo hemos profundizado en el estudio de estos potenciales y extendido las investigaciones al fluido 12-6 de Kihara, demostrando por primera vez, hasta donde llega nuestro conocimiento, la existencia de fases estables de cristal líquido para este último potencial. La caracterización mediante simulación y aproximaciones teóricas del comportamiento mesogénico de los cuatro modelos de fluido mencionados nos ha permitido estudiar el papel de los aspectos topológicos fundamentales del potencial de interacción sobre la estabilidad de las fases isotrópica, nemática y esmécticas observadas en todos ellos. Es interesante resaltar que todos los potenciales estudiados presentan fase esméctica A, algo que no ocurre en potenciales con simetría elipsoidal (por ejemplo, el fluido de elipsoides de revolución duro no presenta fase esméctica), lo cual hace a esta familia de potenciales útil a la hora de estudiar la influencia de los distintos atributos del potencial en las transiciones que impliquen fases con orden posicional

Centrándonos en el caso de fluidos monocomponentes, un resultado general que nuestro trabajo parece confirmar es que la transición I-N está, sobre todo, controlada por factores

entrópicos, los cuáles están estrechamente relacionados con la forma de las moléculas y con los consecuentes efectos de volumen excluido. No obstante, en potenciales blandos (como el SRS o el 12-6 de Kihara) el volumen excluido pasa a ser un factor dinámico, dependiente de la temperatura. Esta conclusión viene apoyada por los buenos resultados obtenidos en el fluido SRS con la aproximación de Parsons para el fluido HSC suponiendo un diámetro efectivo molecular dependiente de la temperatura. Aunque esta aproximación teórica proporciona una visión sencilla del comportamiento general del fluido SRS, parece conveniente desarrollar en futuros trabajos una teoría más sofisticada para el potencial SRS, dado el interés de este modelo como sistema de referencia en posibles teorías de perturbaciones para el potencial 12-6 de Kihara.

La comparación entre los distintos fluidos de Kihara considerados en nuestro trabajo sugieren que la presencia de una región atractiva en el potencial de interacción juega un papel relevante en la estabilidad de la fase nemática sobre la isotrópica y la esméctica A en mesógenos prolatos. Una constatación de esta afirmación es la desestabilización de la fase nemática a bajas temperaturas en el potencial 12-6 de Kihara, que provoca la aparición de un punto triple I-N-Sm A, que no aparece en el fluido puramente repulsivo SRS. Para comprobar la generalidad de este fenómeno sería interesante investigar en profundidad el comportamiento de cristal líquido del fluido SWSC a menores temperaturas que las aquí exploradas.

Proponemos en esta memoria un nuevo modelo de interacción intermolecular, el potencial de Gay-Berne-Kihara (GB-K), que conjuga los aspectos más realistas de los modelos de Kihara (la forma esferocilíndrica de las moléculas) y del potencial Gay-Berne (la dependencia de la intensidad de la interacción con la orientación relativa). En este modelo, al favorecerse energéticamente unas configuraciones sobre otras, es en principio posible modular a partir de pocos parámetros la estabilidad de unas mesofases sobre otras y aproximarnos así al comportamiento de sistemas reales específicos. Con la elección de parámetros contemplada en nuestro trabajo, en la que las configuraciones moleculares paralelas llevan asociada una mayor fuerza atractiva, hemos comprobado como a altas temperaturas se ve favorecida la estabilidad de la fase nemática, mientras que a bajas temperaturas es la fase esméctica A la que es estabilizada, desapareciendo la fase nemática lo cual da lugar, como en el potencial 12-6 de Kihara, a un punto triple I-N-A.

Centrando nuestras consideraciones ahora en la mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras (fluido HSC-HS), hemos llevado a cabo estudios teóricos y de simulación en los que hemos encontrado un comportamiento rico y variado. Por una parte hemos extendido la teoría de Onsager [18] al fluido HSC-HS, aplicándola al caso de esferocilindros muy largos (L >> s). En este caso hemos encontrado que el principal efecto de la adición de esferas al fluido de esferocilindros es la desestabilización de la fase nemática a favor de la fase isótropa, cuya aparición se produce a presiones y densidades menores cuando aumenta la fracción molar de esferas.

Para tratar el caso de esferocilindros de longitud moderada, lejos del límite de Onsager

hemos estudiado la aplicación de otras propuestas teóricas, como la aproximación de Parsons [19] o la de Vega y Lago [20], a la mezcla binaria objeto de nuestro estudio. Para comprobar la validez de las teorías desarrolladas hemos realizado simulaciones MC-NPT para esferocilindros de longitud  $L/\sigma =5$  y esferas de distinto diámetro (D=s o D=3s). Comparando nuestras predicciones teóricas para la ecuación de estado y las propuestas por otros autores con los resultados de simulación, hemos comprobado que la ecuación de estado que proporciona la aproximación de Parsons en el caso del fluido HSC-HS es la que mejor ajusta a los resultados de simulación en la fase isótropa. Esta coincidencia entre teoría y simulación se extiende para distintas fracciones volumétricas de esferas, tamaños de esferas y fracciones de empaquetamiento.

Entre las propiedades encontradas por simulación en la mezcla binaria HSC-HS destaca que, a fracciones molares de esfera pequeñas, el aumento del número de esferas tiene como consecuencia la desestabilización de la fase nemática a favor de la fase isótropa y esméctica A. La teoría de Parsons predice el mismo comportamiento en cuanto a la transición isótropo-nemático, encontrándose además una buena correspondencia cuantitativa entre teoría y simulación. Siguiendo con el límite de fracciones volumétrica de esferas no muy grandes, y centrándonos ahora en las propiedades estructurales caracterizadas por simulación, son dos los aspectos que creemos de especial relevancia. Uno es la formación de agregados de esferas en la fase nemática que tienden a alinearse a lo largo de la dirección de finida por el vector director nemático del fluido. Otro resultado relevante es que en la fase esméctica las partículas se ordenan de forma que las capas de esferas se sitúan entre las capas de esferocilindros, resultando en una fase de tipo lamelar.

Un aspecto notable que predice la teoría de Parsons para este fluido binario a fracciones volumétrica de esferas del sistema suficientemente altas es una progresiva diferenciación entre los coeficientes de reparto entre las fases isotrópica y nemática de coexistencia, de forma que la fase nemática resulta mucho más rica en esferocilindros. En nuestras simulaciones en el colectivo NPT este efecto se manifiesta mediante la formación de agregados ricos en esferocilindros, los cuales, sin embargo, de acuerdo con nuestras observaciones presentan un elevado orden posicional, incompatible con una fase nemática. Como señalamos en su momento, una de las carencias de la aproximación de Parsons desarrollada es que no acota la fase nemática, al no considerar transiciones a fases más ordenadas. El desarrollo de teorías para la transición N-Sm es una las cuestiones que nuestro trabajo deja abiertas. Por otra parte, el método de simulación utilizado (MC-NPT), aunque eficaz para caracterizar cualitativamente la formación de este tipo de agregados, relacionados con fenómenos de inmiscibilidad, no resulta el más adecuado, por lo que se hace necesario el profundizar en este fenómeno utilizando otras técnicas, como puede ser el método de Monte Carlo en el colectivo Gran Canónico o el colectivo de Gibbs.

Al utilizar la simulación por ordenador, tanto en fluidos puros como en el caso de mezclas binarias, las herramientas que hemos utilizado para caracterizar las distintas transiciones de fase ha sido tanto la búsqueda de discontinuidades en distintas variables termodinámicas, como la observación del comportamiento de diversos parámetros de orden y funciones de distribución. Asimismo hemos utilizado el novedoso criterio propuesto por Giaquinta y colaboradores [35], que se basa en el estudio de un desarrollo de la entropía en función de funciones de distribución de n partículas. Hemos comprobado como este criterio puede ser una herramienta útil para la caracterización de la transición isótropo-nemática en todo tipo de potenciales, algo que ya había sido estudiado por Costa et al [109] para el caso del fluido monocomponente de esferocilindros duros. Sin embargo, nuestro estudio demuestra que el cambio de comportamiento de los distintos componentes entrópicos es un fenómeno que tiene lugar de forma concertada con la transición de fase, y no un fenómeno pretransicional, en oposición con los postulados del grupo italiano.

En definitiva, con esta memoria aportamos datos de simulación y herramientas teóricas que pueden ayudar a comprender mejor la influencia de los factores entrópicos y energéticos en la formación de cristales líquidos, tanto en sistemas monocomponentes como en mezclas binarias. Este es un campo que cada vez atrae mas interés, no solo desde la física y la química, sino que también desde el campo de las ciencias de la vida. Por otra parte, la rica fenomenología que presentan los sistemas que hemos estudiado a lo largo de nuestro trabajo hace que la muchas de las cuestiones que hemos tratado no queden definitivamente cerradas, sirviendo este trabajo, o al menos a ello aspiramos, para establecer nuevas preguntas, algunas de las cuáles hemos apuntado en los párrafos anteriores, que deberán animar a futuras investigaciones.

#### Apéndice A

### Entropía Residual en las Transiciones de Fase de Cristal Líquido

El estudio y caracterización de las fases y transiciones de fase en un fluido molecular mediante simulación por ordenador se lleva cabo a partir de la observación de discontinuidades en alguna de las variables extensivas, como puede ser el volumen, la energía o la entropía, así como mediante distintos parámetros de orden y funciones de distribución, que pueden presentar comportamientos cualitativos y cuantitativos muy distintos en cada fase (ver capítulo 2).

Recientemente [35] ha sido propuesto un nuevo criterio entrópico para detectar la variación en los niveles de orden asociados a las transiciones de fase. Este criterio, como ya se comentó en el capitulo 2, se basa en un desarrollo de la entropía a partir de las funciones de distribución de n partículas, que fue propuesto por Green y Nettleton [31] y por Wallace [32], y generalizado para partículas con forma no esférica por Lazaridis y colaboradores [33, 34] (ecuación 2.39). Giaquinta y colaboradores [35] han estudiado la respuesta al cambio en los niveles de orden, propios de una transición de fase, en la *Entropía Residual de Multipartícula* (ERMP), definida como la contribución a la entropía de exceso de todas los términos del desarrollo que contienen correlaciones que implican a más de dos partículas. Para ello han utilizado la expresión  $\Delta s = s_{exc} - s_2$ , donde  $s_{exc}$  es la entropía de exceso por partícula,  $s_2$  el primer término del desarrollo y  $\Delta s$  es la propia ERMP.

El criterio propuesto por Giaquinta y Costa [35] se basa en el estudio de la evolución de  $\Delta s$  en cada transición de fase. Esta magnitud no presenta un comportamiento monótono al variar la densidad del sistema, sino que en el fluido isótropo es negativa y decreciente con la densidad, y sufre un cambio brusco, pasando a ser creciente y cruzando a valores positivos cuando a densidades suficientemente altas se produce alguna transición de fase. La densidad a la que  $\Delta s = 0$  se toma arbitrariamente como indicador de la propia transición. Este procedimiento no ha sido justificado teóricamente, por lo que debe ser

considerado como un criterio empírico, que funciona razonablemente bien para un número amplio de sistemas. Esta metodología fue en primer lugar aplicada a un fluido de esferas duras [35], posteriormente utilizado para diversos modelos de potencial con simetría esférica [173, 174], mezclas [175, 176] y fluidos bidimensionales [177]. Costa et al [109] la aplicaron a la transición isótropo-nemático, donde la transición implica la aparición de orden orientacional, para un sistema de esferocilindros duros, y han ampliado posteriormente el uso del criterio a la transición isótropo-esméctico A [112], donde se produce además un ordenamiento posicional del fluido.

En el estudio que hemos llevado a cabo de las transiciones de cristal líquido, tanto en el caso de fluidos monocomponentes como para mezclas binarias, hemos realizado un seguimiento del comportamiento de  $\Delta s$  y de  $s_2$  tanto para detectar las posibles transiciones de fase como para profundizar en el conocimiento sobre la influencia que los distintos factores que intervienen en la entropía tienen en las transiciones de fase objeto de nuestro estudio. Dedicamos este apéndice a presentar la metodología para el cálculo de estas magnitudes entrópicas y resumir los principales resultados encontrados.

Partimos de la extensión para fluidos moleculares desarrollada por Lazaridis y Paulatis [33] al desarrollo de la entropía propuesto por Green y Nettleton [31] y por Wallace [32]:

$$s_{ex} = \sum_{n=2}^{\infty} s_n \tag{A.1}$$

donde  $s_{ex}$  es la entropía de exceso por partícula en unidades de la constante de Boltzmann y las distintas  $s_n$  se obtienen a partir de integrales sobre funciones de distribución de n partículas (ecuación 2.39). La entropía de par, por partícula y en unidades de la constante de Bolztmann  $s_2$ , para el caso de moléculas no esféricas se escribe como [33]

$$s_2 = -\frac{1}{2}\frac{\rho}{\Omega^2} \int [g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) \ln g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) - g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) + 1] d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2$$
(A.2)

siendo  $g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2)$  la función de distribución de dos partículas y  $\Omega = \int d\mathbf{\Omega} = 4\pi$  para el caso de moléculas lineales. La función de distribución de dos partículas contiene información sobre la posición y la orientación relativa de las partículas. Es posible factorizarla formalmente en dos términos,  $g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = g(\mathbf{r}) g(\mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2 | \mathbf{r})$ , donde  $g(\mathbf{r})$  es la función de distribución radial definida en la ecuación 2.34 y  $g(\mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2 | \mathbf{r})$  es la función condicionada de distribución angular, normalizada a  $\Omega^2$ , que representa la fracción de pares de partículas que estando en una posición relativa  $\mathbf{r}$ , sustentan orientaciones relativa respecto a un sistema de referencia fijo  $\mathbf{\Omega}_1$  y  $\mathbf{\Omega}_2$ .

Para el caso de un fluido homogéneo monocomponente de partículas alargadas, a efectos del cálculo de  $s_2$ , Costa et al [109] han propuesto reducir el número de variables de las

que depende la función de distribución, de tal manera que  $g(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) \approx g(r, \theta)$ , donde la orientación relativa entre cada par de partículas queda descrita por el ángulo  $\theta$  entre los ejes de las moléculas. Con esta aproximación, podemos escribir la función de distribución de dos partículas de la forma  $g(r, \theta) = g(r) g(\theta|r)$ . Ahora la normalización para la función condicionada de distribución angular será tal que

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{1} g(\theta|r) d(\cos\theta) = 1$$
 (A.3)

Con esta aproximación podemos reescribir la ecuación A.2, obteniendo el siguiente conjunto de expresiones para la contribución de la entropía de dos partículas a la entropía de exceso [109]:

$$s_2 = s_2^{tra} + s_2^{or} (A.4)$$

$$s_2^{or} = 4\pi\rho \int g(r) S^{or}(r) r^2 dr$$
 (A.5)

$$S^{or} = -\frac{1}{4} \int_{-1}^{1} g(\theta|r) \ln g(\theta|r) d(\cos\theta)$$
(A.6)

$$s_2^{tra} = -2\pi\rho \int [g(r)\ln g(r) - g(r) + 1]r^2 dr$$
(A.7)

Donde  $s_2^{or}$  es la entropía orientacional y  $s_2^{tra}$  la entropía traslacional, ambas por partícula y en unidades de la constante de Boltzmann. En el caso de cuerpos duros habrá que considerar que las integrales en variables espaciales se realizan en aquellas zonas del espacio donde las partículas no solapan, y que para considerar la contribución de esta parte del espacio habrá que añadir a la ecuación A.7 un término de la forma  $-B_2\rho$ , donde  $B_2$  es el segundo coeficiente del virial del sistema, que en el caso de cuerpos duros es igual a la mitad del volumen excluido.

El cálculo de la entropía de exceso  $s_{ex}$  para el fluido en la fase isótropa lo realizaremos a partir de la ecuación de estado obtenida por simulación, utilizando la expresión:

$$s_{ex}(\rho) = \frac{u_{ex}}{T} - \int_0^\rho \left[\frac{p}{\kappa T \rho'} - 1\right] \frac{d\rho'}{\rho'}$$
(A.8)

donde  $u_{ex}$  es la energía de exceso por partícula en unidades de la constante de Boltzmann. Para calcular la entropía de exceso en otras fases habrá que tener en cuenta que esta magnitud presenta una discontinuidad en la transición. Como nuestras simulaciones son a presión, número de partículas y temperatura constantes, la entropía de la transición,  $\Delta s_{trans}$  puede ser obtenida a partir de la entalpía de la transición  $\Delta h_{trans}$ , que depende de los cambios en la energía interna  $\Delta u_{trans}$  y en el volumen  $\Delta v_{trans}$ :

$$\Delta s_{trans} = \frac{\Delta h_{trans}}{T} = \frac{\Delta u_{trans}}{T} - p^* \Delta v_{trans} \tag{A.9}$$

donde  $\Delta s_{trans}, \Delta h_{trans}/T, \Delta u_{trans}/T$  y  $p^* \Delta v_{trans} = p \Delta v_{trans}/\kappa T$  son por partículas y en unidades de la constante de Boltzman  $\kappa$ . De esta forma, la entropía de exceso despues de la transición isótropa-nemática para un sistema monocomponente viene dada por

$$s_{ex}(\rho) = \frac{u_{ex}}{T} - \int_0^{\rho_1} \left[ \frac{p}{\kappa T \rho'} - 1 \right] \frac{d\rho'}{\rho'} + p_{I-N}^* \Delta v_{I-N} - \int_{\rho_1}^{\rho_2} \left[ \frac{p}{\kappa T \rho'} - 1 \right] \frac{d\rho'}{\rho'}$$
(A.10)

Donde  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades de coexistencia de la fase isótropa y en la fase Nemática, estimados mediante simulación como las densidades de los estados más próximos a la transición. En el caso de querer estudiar una transición isótropo-esméctico u otras utilizaríamos expresiones similares, que tengan en cuenta las discontinuidades de la entropía en las distintas transiciones.

La extensión a mezclas binarias de la formulación descrita anteriormente no es demasiado complicada [33]. En el caso de una mezcla binaria de esferocilindros duros y esferas duras, donde sólo habrá que considerar la distribución orientacional de los esferocilindros, se obtiene la siguiente extensión para las ecuaciones A.5 a A.7:

$$s_2^{or} = 4\pi\rho \int g_{c,c}(r) \, S^{or}(r) r^2 dr \tag{A.11}$$

$$S^{or} = -\frac{1}{4} \int_{-1}^{1} g_{c,c}(\theta|r) \ln g_{c,c}(\theta|r) d\cos\theta$$
(A.12)

$$s_2^{tra} = s_{c,c}^{tra} + 2s_{s,c}^{tra} + s_{s,s}^{tra}$$
(A.13)

donde los subíndices s y c se refieren respectivamente a esferas y esferocilindros y las funciones  $g_{i,j}$  son las respectivas funciones de distribución parcial definidas en el capítulo 2. En el término orientacional sólo aparecen las contribuciones de los esferocilindros, mientras que en el término traslacional aparecen tanto las contribuciones de las correlaciones esferocilindro-esferocilindro como las esfera-esfera y las cruzadas. Los distintos sumandos se calculan con la expresión general

$$s_{i,j}^{tra} = -\rho x_i x_j (B_{ij} + 2\pi \int [g_{i,j}(r) \ln g_{i,j}(r) - g_{i,j}(r) + 1] r^2 dr)$$
(A.14)

siendo  $x_i$  la fracción molar del componente i y  $B_{i,j}$  la mitad del volumen excluido en la fase isótropa entre las partículas de la especie i y de la especie j.

En los diferentes capítulos de esta memoria se han presentado ejemplos del resultado de aplicar el criterio entrópico a los distintos modelos de los fluidos que hemos estudiado para las transiciones isótropo-nemático, nemático-esméctico A e isótropo-esméctico A. Un análisis de los factores que componen  $\Delta s$  nos hace ver que la modificación en el comportamiento de esta magnitud es debido a un cambio brusco en  $s_2$ , que pasa de ser suavemente decreciente a tener una variación brusca a valores más negativos, mientras  $s_{ex}$ varía suavemente. De esta forma comprobamos como esta formulación puede ser valiosa a la hora de conocer el carácter de la transición de fase. Por una parte la modificación en el comportamiento de  $s_2$  (o de  $\Delta s$ ) nos informa de la existencia de una transición de fase, mientras que el análisis de las componentes traslacional  $s_2^{tra}$  y orientacional  $s_2^{or}$ sirve para caracterizar la transición. Dado la utilidad del estudio del comportamiento de las distintas entropías presentadas en este apéndice para transición isótropo-nemático parece interesante intentar extender el formalismo a otras transiciones, como podrían ser la transición nemático-esméctico, o la transición isótropo-esméctico, esta posibilidad ya ha sido contemplada por Costa et al [112]. En el capítulo 3 presentamos los resultados de los cálculos para el modelo GB-K. Allí comentábamos que debido a la no convergencia de la función de distribución radial g(r) no podíamos llegar a ninguna conclusión definitiva, aunque hemos encontrado indicios de la modificación en el comportamiento de  $s_{tra}$  para aquellas transiciones que implican a la fase esméctica A. En definitiva, para garantizar que los cálculos de  $s_2^{tra}$  (y de  $s_2^{or}$ ) son correctos y confirmar los resultados de Costa et al [112] es necesario conocer los valores de q(r) para r mayores, lo que conllevaría aumentar el tamaño de la caja de simulación y por tanto el número de partículas.

Como conclusión a los resultados presentados en esta memoria, podemos afirmar que el desarrollo de la entropía propuesto por Green y Nettleton [31] y por Wallace [32] puede ser útil para caracterizar la transiciones de cristal-líquido en moléculas alargadas para diversos tipos de potenciales de interacción, así como para sistemas multicomponentes. De esta forma se confirma la validez del camino abierto por Giaquinta [35] y aplicado a transiciones de cristal líquido por Costa et al [109, 112]. El criterio propuesto por Giaquinta se basa en la observación de la entropía residual de multipartícula, que necesita el cálculo previo de la entropía de exceso. Por lo observado en los sistemas objeto de nuestro estudio puede ser suficiente el cálculo de  $s_2$ . Esta magnitud (y sus dos sumandos  $s_2^{or}$  y  $s_2^{tra}$ ) dan suficiente información acerca de la transición de fase. Esta apreciación es importante ya que el cálculo de  $s_{ex}$  no es sencillo, al requerir el conocimiento de la ecuación de estado

hasta densidades muy bajas para poder realizar la integración de la ecuación A.10 con precisión. Otros autores han soslayado esta dificultad con el cálculo de la entropía de exceso a baja densidad mediante el método de inserción de Widom [112].

Un aspecto que creemos importante recalcar es que la variación súbita en el comportamiento de  $s_2$  parece ser un efecto propio de la transición. En los trabajos tanto de Giaquinta y colaboradores como de Costa et al se apuntaba a que se trataba de un efecto pretransicional, algo que nuestras observaciones no parecen confirmar. En el caso de transiciones a fases densas con orden espacial, como pueden ser las fases esmécticas, no queda suficientemente comprobada, en los modelos objeto de nuestro estudio, la utilidad de la formulación para estudiar las transiciones, al ser necesarias simulaciones con un número mayor de partículas. Otra cuestión que queda abierta es la fundamentación teórica del criterio entrópico propuesto por Giaquinta et al y presentado en este apéndice. Todo ello no resta interés a la propuesta formulada por P. Giaquinta y colaboradores como herramienta de gran utilidad para el estudio del comportamiento de los cristales líquidos.

#### Apéndice B

## Algoritmo Genético para la Resolución de Sistemas de Ecuaciones No Lineales

Como hemos visto en diferentes capítulos de esta memoria, el cálculo de los estados de coexistencia en un sistema termodinámico implica la resolución de un sistema de ecuaciones no lineales; dos ecuaciones en el caso de un sistema monocomponente y tres ecuaciones en el caso de una mezcla binaria. La resolución de sistemas de ecuaciones no lineales constituye en general un problema matemático no exento de dificultades, para el que no podemos garantizar que la solución exista, y en caso de existencia no tenemos garantía de la unicidad de la solución.

Existen distintas técnicas numéricas para la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales. Ya hemos explicado que hemos utilizado el método de Newton-Rapshon [168] en la resolución de los sistemas de ecuaciones resultantes de aplicar la aproximación de Parsons al modelo SRS o en la resolución de la teoría de Onsager para la mezcla binaria de esferocilindros y esferas en el caso de esferocilindros muy largos. El algoritmo de Newton-Rapshon en estos casos ha convergido en un tiempo de cálculo razonable con una precisión más que satisfactoria. Sin embargo, cuando hemos querido aplicar el mismo método para la resolución del sistema de ecuaciones que rige la coexistencia según la aproximación de Parsons para el caso de la mezcla binaria de esferocilindros con longitud finita y esferas (ecuación 4.61) hemos encontrado que el método de Newton-Rapshon no converge a ninguna solución salvo para valores de la fracción molar de esferas muy bajos. Este hecho nos ha empujado a desarrollar un algoritmo de resolución de sistemas de ecuaciones no lineales basado en la idea de los algoritmos genéticos, que ha demostrado eficiencia a la hora de encontrar solución allí donde el método de Newton-Rapshon no convergía. Presentamos a continuación los fundamentos del algoritmo genético desarrollado.

Supongamos que queremos resolver un sistema de ecuaciones no lineal que podemos ex-

#### <u>Apéndice II</u>

presar de forma matricial con la ecuación

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \tag{B.1}$$

donde el vector  $\mathbf{f}$  representa n ecuaciones, con  $n' \leq n$  no lineales, y el vector  $\mathbf{x}$  representa las n incógnitas de nuestro problema. En nuestro caso el vector  $\mathbf{f}$  correspondería a las ecuaciones de la coexistencia entre dos fases (igualdad de presiones y potenciales químicos en ambas fases) mientras que las componentes de  $\mathbf{x}$  serían el empaquetamiento en la fase isótropa, el empaquetamiento en la fase nemática y la fracción molar de esferocilindros en la fase isótropa o en la nemática.

Al no poder resolver este problema analíticamente planteamos el mismo problema de forma aproximada:

$$|\mathbf{f}(\mathbf{x})| < \delta \tag{B.2}$$

siendo  $\delta$  la tolerancia del método de resolución. En el caso de los sistemas de ecuaciones resueltos mediante el método de Newton-Rapshon la tolerancia que hemos utilizado es de  $\delta = 10^{-10}$ . Para el algoritmo genético desarrollado, siendo mucho más costoso en tiempo de cálculo, hemos utilizado una tolerancia menor  $\delta = 10^{-5}$ .

Las ideas básicas de los Algoritmos Genéticos (AG) fueron desarrolladas inicialmente por J. Holland y sus colaboradores en la década de los setenta [178]. Estas ideas están inspiradas en las propuestas por Darwin para explicar la evolución de las especies. La resolución de un problema matemático mediante AG se basa en hacer *evolucionar* una *población* de soluciones (denominando a cada vector solución *cromosoma* y a cada uno de sus componentes *gen*) de forma que tengan más posibilidades de *reproducirse* y *sobrevivir* aquellos cromosomas que más se acerquen a una condición dada, es decir, que más se aproximen a resolver el problema [179]. Este proceso se repite de forma iterativa hasta que alguno(s) de los cromosomas cumplan con la condición prefijada como solución del problema, en nuestro caso  $|\mathbf{f}(\mathbf{x})| < \delta$ .

El algoritmo desarrollado, aplicado a la solución del sistemas de ecuaciones obtenido para calcular la coexistencia desde la aproximación de Parsons (ecuación 4.49), consiste en un proceso iterativo, descrito por la siguiente secuencia:

1. Partimos del mejor cromosoma de la población (el vector  $\mathbf{x}$  que más se aproxime a la solución), con el que calculamos los coeficientes  $a_{2n}$  del desarrollo de la función de distribución angular  $f(\theta)$  mediante la ecuación 4.32 y el procedimiento descrito en el capítulo 4. Con los valores de  $a_{2n}$  calculamos g[f] y  $\sigma[f]$ , necesarios para la evaluación de  $|\mathbf{f}|$ .

- 2. Ordenamos una población de  $n_g$  cromosomas  $\mathbf{x}(n; n_g)$  en función del valor de  $|\mathbf{f}(\mathbf{x})|$ en orden creciente, de forma que el cromosoma con menor valor de  $|\mathbf{f}|$  será el primero de la lista (n es el número de incógnitas del sistema de ecuaciones). En caso de ser el primer paso del proceso iterativo, la población  $\mathbf{x}(n; n_g)$  se genera por variaciones aleatorias de los genes de un vector inicial  $\mathbf{x}(n)$ . En cualquier otro paso se toma la población resultante del ciclo anterior.
- 3. La población evoluciona según las siguientes reglas
  - El 65% de los cromosomas con menor valor de  $|\mathbf{f}|$  no cambian.
  - Un 5% de los cromosomas de la nueva generación resultan de tomar al azar un cromosoma de la población y modificar el valor de alguno de sus genes en un máximo de un 5%. De los cromosomas escogidos se modifica al menos un gen, y el número de genes por cromosoma que se modifican se escoge al azar.
  - Otro 10% de los cromosomas de la nueva generación resulta de modificar un máximo de un 0.5% el valor de alguno de los genes de un cromosoma tomado al azar entre el 50% de los cromosomas con menor valor de  $|\mathbf{f}|$ . La elección de los genes que se modifican se hace como en el caso anterior.
  - Otro 10% de los cromosomas de la nueva generación resulta de tomar dos cromosomas entre el 50% con menor valor de |f| e intercambiar alguno de sus genes. Los genes que cada uno de los cromosomas aportan al nuevo cromosoma se escoge al azar, aportando cada uno al menos un gen.
  - Finalmente, otro 10% de los cromosomas de la nueva generación resulta de tomar dos cromosomas entre el 20% con menor valor de  $|\mathbf{f}|$  y promediar sus genes.
- 4. Para cada cromosoma de la nueva población evaluamos  $|\mathbf{f}|$ .
  - Si para el cromosoma de la población con menor valor de  $|\mathbf{f}|$  se cumple que  $|\mathbf{f}| < \delta^2$  volvemos al paso 1, siendo este cromosoma el vector  $\mathbf{x}$  para el nuevo paso.
  - Si para el cromosoma de la población con menor valor de |**f**| se cumple que |**f**| > δ<sup>2</sup> y llevamos realizados menos procesos evolutivos que un número límite prefijado (80000 iteraciones en nuestro caso) volvemos al paso 2.
  - Si el número de procesos evolutivos es igual al límite prefijado, volvemos al paso 1, siendo el cromosoma con menor valor de  $|\mathbf{f}|$  el vector  $\mathbf{x}$  para el nuevo ciclo.

En el paso 1 del algoritmo anterior calculamos a partir del mejor cromosoma la cantidad

$$\tau = \sqrt{\sum_{n} (a_{2n}^{k+1} - a_{2n}^{k}) + \sum_{i=1}^{n} (\Delta x(i))^2}$$
(B.3)

Tabla B.1: Convergencia para el empaquetamiento en la fase isótropa  $\eta^I$ , empaquetamiento en la fase Nemática  $\eta^N$ , parámetro de orden Nemático  $S_2$ ,  $\sigma[f]$  y g[f] en la coexistencia Isótropo-Nemático para una mezcla de esferocilindros de longitud L = 5y diámetro  $\sigma = 1$  con esferas de igual diámetro, con una fracción molar de cilindros  $x_c = 0,923$ , en función del n al que se trunque el desarrollo de  $f(\theta)$  en polinomios pares de Legendre  $P_{2n}(\cos\theta)$ .

n	$\eta^I b$	$\eta^N b$	$S_2$	$\sigma[f]$	g[f]
1	0.410	0.420	0.5097	0.592	0.838
2	0.402	0.419	0.6447	0.977	0.726
4	0.398	0.426	0.8082	1.611	0.552
8	0.400	0.420	0.6889	1.139	0.681
10	0.400	0.420	0.6892	1.140	0.680
12	0.400	0.420	0.6892	1.140	0.680
14	0.400	0.420	0.6892	1.140	0.680

donde  $\Delta x(i)$  denota la diferencia entre los valores de la componente *i* del vector **x** en este ciclo (ciclo k+1) y en el ciclo anterior (ciclo k). Esta cantidad la utilizamos para comprobar la convergencia de la solución. Si se cumple simultáneamente que para **x** (que es la mejor solución de la generación)  $|\mathbf{f}| < \delta$  y  $\tau < \delta$  entonces aceptamos a **x** como solución del problema y finalizamos el algoritmo. En caso contrario continuamos con las iteraciones hasta encontrar una solución válida.

A la hora de realizar la evolución de la población, tal y como se recoge en el punto 3 del algoritmo, se han introducido algunas restricciones. Para ello se ha tenido en cuenta el significado físico de las tres componentes que en nuestro caso tiene el vector  $\mathbf{x}$ : la fracción de empaquetamiento en la fase isótropa  $\eta^{I}$ , la fracción de empaquetamiento en la fase isótropa  $\eta^{I}$ , la fracción de empaquetamiento en la fase nemática  $\pi^{N}$ , y la fracción molar de esferocilindros, bien en la fase isótropa o en la fase nemática  $x_{c}$ . Teniendo en cuenta los valores que pueden tomar estas magnitudes hemos limitado los posibles valores de las componentes de las tres componentes del vector  $\mathbf{x}$  de forma que 0 < x(i) < 1. Además hemos impuesto que  $\eta^{I} < \eta^{N}$ . En caso de que algún nuevo cromosoma no cumpliera estas condiciones se le desecha y se genera uno nuevo en su lugar.

Los distintos porcentajes utilizados en el algoritmo de evolución de los cromosomas han sido establecidos después de realizar diversas pruebas entre aquellos que favorecían la rapidez de la convergencia de la solución. A efectos de la convergencia de la solución el método no es demasiado eficiente, de forma que para obtener una tolerancia pequeña es necesario realizar una gran cantidad de ciclos. Para poder obtener soluciones en un tiempo de calculo razonable hemos escogido tolerancias mayores que en el método de Newton-Rapshon. Así en este caso  $\delta = 10^{-5}$ , mientras que en el caso del método de Newton-Rapshon  $\delta = 10^{-10}$ . Teniendo en cuenta esta menor tolerancia exigida al algoritmo genético, para asegurarnos que las soluciones obtenidas cumplen unos requisitos mínimos



Figura B.1: Presiones de coexistencia  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  entre la fase isótropa y la fase nemática a fracciones molares de esferas bajas para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud  $L^* = L/\sigma = 5$  y esferas de  $D = \sigma$ . Las presiones de coexistencia se han calculado resolviendo la aproximación de Parsons utilizando el método de Newton-Rapshon (presión en la fase isótropa línea continua, presión en la fase nemática línea discontinua) y mediante el algoritmo genético descrito en este anexo (presión en la fase isótropa cuadrados negros, presión en la fase nemática cuadrados blancos).

de estabilidad y convergencia hemos realizado diversas pruebas. La primera es comprobar la dependencia de la solución con el nivel en el que truncamos el desarrollo en armónicos esféricos pares de la función de distribución angular  $f(\theta)$ . En la tabla B.1 comprobamos como la convergencia de la solución para n>10 es del mismo orden que el que habíamos encontrado en la resolución de la teoría de Onsager para el caso de esferocilindros muy largos (tabla 4.2).

Como hemos comentado, el método de Newton-Rapshon resuelve el sistema de ecuaciones para la coexistencia según la aproximación de Parsons en la mezcla de esferocilindros con  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  si la fracción molar de esferas no es muy grande ( $x_s < 0.15$ ). En la figura B.1 comparamos las presiones de coexistencia obtenidas por ambos métodos en la mezcla referida la aproximación de Parsons. Como se ve la coincidencia entre ambos métodos es absoluta. La misma coincidencia se encuentra en otros resultados. Con todo ello concluimos que el algoritmo genético desarrollado resuelve el problema no lineal derivado de la aproximación de Parsons con suficientes garantías.

#### Índice de Tablas

- 2.1. Elementos necesarios para el cálculo de las distintas funciones de distribución utilizadas. R es la semilongitud del lado menor de la caja de simulación y L el espesor que se considera para la capa.  $\Delta r_{\zeta}$  es la anchura del elemento de volumen  $V_{\zeta}$  en torno a la posición  $r_{\zeta}$ . Ver el texto para más detalles. 54
- 3.1. Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas, en los estados frontera de las fases isótropa, nemática y esméctica observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  para el potencial SRS. Se incluyen también los datos para el esferocilindro duro (HSC) tomados de la referencia [17]. 65
- 3.2. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 0.8$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 70
- 3.3. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 71
- 3.4. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A.
  - 72

- 3.5. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 72
- 3.6. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 73
- 3.7. Resultados de la simulación MC-NPT permitiendo que los lados de la caja de simulación varíen independientemente en los cambios de volumen, para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 73
- 3.8. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor en la fase esméctica A.
  - 74
- 3.9. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 20.0$ . Los datos han sido obtenidos comprimiendo el fluido desde el estado de menor densidad en la fase isótropa. 75
- 3.10. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SRS de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 20.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 76

- 3.11. Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon = 5)$  para el potencial SWSC DE  $L^* = 5$ . Se incluyen también los datos para el esferocilindro duro (HSC) tomados de la referencia [17] y los obtenidos en el marco de este trabajo para el modelo SRS, ambos con  $L^* = 5$ .
  - 85
- 3.12. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SWSC de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos comprimiendo el fluido desde el estado de menos densidad en la fase isótropa. 86
- 3.13. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido SWSC de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . Los datos han sido obtenidos expandiendo el fluido desde el estado de mayor densidad en la fase esméctica A. 87
- 3.14. Presiones (en unidades reducidas  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) y densidades  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  para el modelo 12-6 de Kihara. 92
- 3.15. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5$ . 92
- 3.16. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2.0$ . 93
- 3.17. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 3.0$ . 93
- 3.18. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido 12-6 de Kihara de longitud  $L^* = 5$  a la temperatura  $T^* = \kappa T/\epsilon = 5.0$ . 94

- 3.19. Presiones  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$  y densidades  $(\rho^* = \rho\sigma^3)$  en unidades reducidas en los límites de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a temperatura constante  $(T^* = \kappa T/\epsilon)$  para el modelo GB-K(6,5,2,1). 101
- 3.20. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura  $T^*=\kappa T/\epsilon$ =2.0. 101
- 3.21. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuacin de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura  $T^*=\kappa T/\epsilon$ =3.0. 102
- 3.22. Resultados de la simulación MC-NPT para la ecuación de estado del fluido GB-K(6,5,2,1) a la temperatura  $T^*=\kappa T/\epsilon$ =5.0. 103
- 4.1. Comportamiento asintótico de los distintos términos de la ecuación 4.16 en el límite  $L^* \to \infty$  en el supuesto de que  $L^* = L/\sigma$  sea mucho mayor que  $D^* = D/\sigma$ , ver texto para detalles sobre el cálculo. 125
- 4.2. Convergencia de diversas magnitudes en la coexistencia I-N para un fluido HSC-HS con  $L/\sigma = 10^6$ , y  $D = \sigma$  en función del orden al que se trunque el desarrollo de  $f(\theta)$  en función de los polinomios pares de Legendre. Se muestra la densidad en la fase isótropa  $(\rho^I b)$ , densidad en la fase nemática  $(\rho^N b)$ , parámetro de orden nemático  $(S_2)$ ,  $\sigma[f]$  y g[f]. b es un parámetro geométrico definido en el texto. 130
- 4.3. Presiones (en unidades reducidas  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) y fracciones de empaquetamiento  $\eta$ , en los estados frontera de las fases isótropa, nemática y esméctica A observados mediante simulación MC-NPT en una expansión a composición constante para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$ .  $x_s$ es la fracción molar de esferas y  $x_v$  es la fracción volumétrica de esferas correspondiente. 154

- 4.4. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido monocomponente de esferocilindros duros de  $L^* = 5$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 157
- 4.5. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$ y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.01$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 157
- 4.6. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$ y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.03$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 158
- 4.7. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$ y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.05$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 159
- 4.8. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con  $x_v = 0.065$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I significa fase isótropa, N fase nemática y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (una desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 160

- 4.9. Resultados de la simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1 \operatorname{con} x_v = 0.536 \ (x_s = 0.91). \ p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento,  $S_2$  el factor de orden nemático y  $R_{gi}^{*2}$  el cuadrado del radio de giro en unidades reducidas. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (la desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 172
- 4.10. Resultados de la simulación MC-NPT para un fluido HSC-HS de  $L^* = 5$ y  $D^* = 3$ , con  $x_v = 0.32$ .  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  es la presión reducida,  $\eta$  la fracción empaquetamiento y  $S_2$  el factor de orden nemático. I denota la fase isótropa y Sm A fase esméctica A. Los números entre paréntesis representan el error estadístico (la desviación estándar), que afecta a la última cifra decimal. 184
- B.1. Convergencia para el empaquetamiento en la fase isótropa  $\eta^{I}$ , empaquetamiento en la fase Nemática  $\eta^{N}$ , parámetro de orden Nemático  $S_{2}$ ,  $\sigma[f]$ y g[f] en la coexistencia Isótropo-Nemático para una mezcla de esferocilindros de longitud L = 5 y diámetro  $\sigma = 1$  con esferas de igual diámetro, con una fracción molar de cilindros  $x_{c} = 0,923$ , en función del n al que se trunque el desarrollo de  $f(\theta)$  en polinomios pares de Legendre  $P_{2n}(\cos\theta)$ . 204

# Índice de figuras

1.1.	Representación de un fluido en fase isótropa	9
1.2.	Representación de un fluido en fase nemática	10
1.3.	Representación de un fluido en fase esméctica A	11
2.1.	Diagrama de fase de una mezcla binaria a temperatura constante. $x_i$ es la fracción molar de uno de los componentes de la mezcla con un rango de variación de 0 a 1 mientras que p es la presión. Ver el texto para una explicación de lo que representan los estados A,B y C	20
2.2.	Distancia mínima entre los núcleos rígidos de dos esferocilindros. $d_m(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$ depende del vector que une ambos los centros de masa $\mathbf{r}$ y de las orienta- ciones de los esferocilindros $\hat{\mathbf{u}}_i$ y $\hat{\mathbf{u}}_j$	35
2.3.	Dependencia de la energía de interacción con la distancia mínima para los modelos esferocilíndrico duro (HSC), esferocilindro duro con pozo cuadrado (SWSC), esferocilindro blando repulsivo (SRS) y potencial de Kihara	38
2.4.	Panel superior: superficies equipotenciales para los modelos GB-K(6,5,2,1) (A), potencial de Kihara con núcleo duro de longitud 5 (B), y GB(6,5,2,1) (C). Panel inferior: dependencia del potencial GB-K(6,5,2,1) con la distan- cia mínima para las configuraciones paralelas, cruzadas, cabeza-cola y en forma de T	40
2.5.	Dependencia del potencial GB-K(6,5,2,1) con la distancia entre los centros de masa para las configuraciones paralelas (a), cruzadas (b), cabeza-cola (c) y en forma de T (d)	41

2.6.	Representación en dos dimensiones de $r_{\zeta}$ y V( $\zeta$ ) para las distintas funciones de distribución utilizadas. En el panel superior $g(r)$ . En el panel intermedio $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ . $g_{\perp}(r_{\perp})$ se representa en el panel inferior, en esta figura la zona sombreada representa el volumen utilizado para $g_{\perp}^{0}(r_{\perp}^{0})$	53
2.7.	Ejemplos del comportamiento en las distintas fases de algunas de las fun- ciones de distribución utilizadas en este trabajo Panel superior $g(r)$ , panel intermedio $g_{  }(r_{  })$ , panel inferior $g_2(r)$ . Todas están tomadas de un fluido SRS de $L^* = L/\sigma = 5$ para $T^* = \kappa T/\sigma^3 = 3$	56
3.1.	Diámetro efectivo $\sigma_{ef}^* = \sigma_{ef}/\sigma$ (ecuación (3.11)) en función de la tem- peratura reducida $T^* = \kappa T/\epsilon$ para el potencial SRS. La línea discontinua horizontal representa el valor $\sigma_{ef}^* = 1. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	63
3.2.	Temperatura reducida $(T^* = \kappa T/\epsilon)$ frente a densidad reducida $(\rho^* = \rho\sigma^3)$ para los estados frontera de cada mesofase observados en las simulaciones MC-NPT para el fluido SRS. La figura representa, para cada temperatura, la densidad en los estados isótropos de mayor densidad (cuadrados negros), en los estados nemáticos de menor densidad (cuadrados blancos), en los estados nemáticos de mayor densidad (círculos negros) y en los estados esmécticos A de menor densidad (círculos blancos). Las líneas continuas aparecen a título indicativo.	66
3.3.	Detalle de la figura 3.2 a baja temperatura. Las líneas horizontales discon- tinuas son la densidad de los estados frontera en las fases isótropa, nemática y esméctica para el fluido de esferocilindros duros obtenidos por McGrother et al [17].	67
3.4.	Temperatura frente a densidad para la coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la fase nemática (línea discontinua) según la teoría basa- da en la aproximación de Parsons para el caso $L^* = 5$ . Se incluyen tam- bién los datos sobre la estabilidad de las fases isótropa (círculos negros) y nemática (círculos blancos) encontrados por simulación para $L^* = 5$ en el marco de este trabajo.	68
3.5.	Temperatura frente a densidad para la coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la fase nemática (línea discontinua) según la teoría basa- da en la aproximación de Parsons para el caso $L^* = 4$ . Se incluyen tam- bién los datos sobre la estabilidad de las fases isótropa (círculos negros) y nemática (círculos blancos) encontrados por simulación para $L^* = 4$ por Earl et al [50] para $L^* = 4$	69

3.6.	Ecuación de estado para las isotermas $T^* = 1.5$ (cuadrados blancos), $T^* = 5$ (triángulos negros) y $T^* = 20$ (triángulos blancos) para el fluido SRS de longitud $L^* = 5$ . Se incluye también la ecuación de estado del esferocilindro duro con $L^* = 5$ (círculos negros) [17]	77
3.7.	Comparación de la ecuación de estado calculada mediante la ecuación 3.8 (línea continua fase isótropa, línea discontinua fase nemática) con los resultados obtenidos por simulación MC-NPT (símbolos con relleno fase isótropa, símbolos sin relleno fase nemática) para $T^* = 1.5$ (cuadrados) y $T^* = 20.0$ (triángulos).	78
3.8.	Energía por partícula en unidades reducidas en las isotermas $T^* = 1,5$ (cuadrados blancos), $T^* = 5$ (círculos negros), y $T = 3$ (triángulos negros) para el fluido SRS de longitud $L^* = 5$	79
3.9.	Dependencia del parámetro de orden nemático con la densidad para el fluido SRS a lo largo de la isoterma $T^* = 20$ . Las líneas discontinuas verticales indican los límites de la estabilidad de las fases isótropa, nemática y esméctica A encontradas en el marco de este trabajo por MC-NPT	80
3.10.	Funciones de distribución radial para el fluido SRS de $L^* = 5$ a $T^* = 3$ para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.10$ , $\rho = 0.094$ , línea continua), en la fase nemática ( $p^* = 1.50$ , $\rho = 0.111$ , línea discontinua) y en la fase esméctica ( $p^* = 2,00$ , $\rho = 0.134$ , línea discontinua con puntos).	81
3.11.	Funciones de distribución paralelas para el fluido SRS de $L^* = 5$ a $T^* = 3$ para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.10$ , $\rho = 0.094$ , línea continua), en la fase nemática ( $p^* = 1.50$ , $\rho = 0.111$ , línea discontinua) y en la fase esméctica ( $p^* = 2,00$ , $\rho = 0.134$ , línea discontinua con puntos).	82
3.12.	Dependencia con la temperatura de la función de dsitribución radial $g(r)$ para el fluido SRS de $L^* = 5$ . Se representan estados con densidad parecida en la fase isótropa. En el recuadro interior se muestra un detalle para valores de $r/\sigma$ para los que $g(r)$ se hace cero	83
3.13.	Entropía de exceso $s_{ex}$ (círculos blancos), entropía de par $s_2$ (círculos ne- gros) y entropía residual de multipartícula $\Delta s = s_{ex} - s_2$ (triángulos blan- cos) en función de la densidad a lo largo de la isoterma $T^* = 20$ para el fluido SRS con $L^* = 5$ , ver apéndice I para definiciones de estas magnitudes. Todas las entropías son por partícula. Las líneas discontinuas verticales in- dican la transición LN en este caso	84
		01

- 3.14. Ecuación de estado (presión reducida  $p^* = p\sigma^3/\kappa T$  frente a densidad reducida  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ) para el fluido SWSC de  $L^* = 5$  a  $T^* = 5$  (cuadrados blancos) obtenida expandiendo el sistema desde la fase esméctica A. También se incluye la ecuación de estado para el esferocilindro duro (círculos negros) y el fluido SRS (triángulos negros) con a la misma temperatura . 88

3.16. Funciones de distribución radial para el fluido SWSC de $L^* = 5$ a $T^* = 5$	
para estados en la fase isótropa ( $p^* = 1.00$ , $\rho = 0.088$ , línea continua), en la	
fase nemática ( $p^* = 1.55$ , $\rho = 0.105$ , línea discontinua) y en la fase esméctica	
$(p^* = 2.00, \rho = 0.124, $ línea punteada).	90

3.17. Límites de la estabilidad de las distintas fases de cristal líquido calculadas mediante MC-NPT a distintas temperaturas para el potencial 12-6 de Kihara. El cuadrado blanco es una estimación del punto triple I-N-Sm A. . . 95

3.18. Ecuaciones de estado ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ vs $\rho^* = \rho\sigma^3$ ) para las isotermas	
$T^* = \kappa T/\epsilon$ =1.5, 2, 3 y 5 del fluido 12-6 de Kihara con $L^* =$ 5. Las	
líneas verticales denotan las densidades de los estados frontera en las transi-	
ciones isótropo-nemático (I-N), nemático-esméctico A (N-Sm A) o isótropo-	
esméctico A (I-Sm A).	96

3.20. Energía potencial por partícula $(U^* = U/\epsilon)$ en función de $\rho^*$ para las	
isotermas $T^* = \kappa T/\epsilon = 1.5, 2, 3 \text{ y} 5$ del fluido 12-6 de Kihara con $L^* = 5$ .	
Se incluye también la energía del fluido SRS de $L^* = 5$ para $T^* = 5$ para	
comparar	98

- 3.22. Ecuaciones de estado  $(p^* = p\sigma^3/\kappa T$  frente a  $\rho^* = \sigma^3)$  para las isotermas  $T^* = \kappa T/\epsilon = 2$ , 3 y 5 de los fluidos GB-K(6,5,2,1) (cuadrados negros) y 12-6 de Kihara (cuadrados blancos) con longitud  $L^* = 5$ . . . . . . . . . . . . 105
- 4.6. Comparación del diagrama de fases obtenidos con la teoría de Onsager de la mezcla HSC-HS con  $L^* = L/\sigma = 10^6$  para los casos  $D/\sigma = 1$  y  $D/\sigma = 100.138$
- 4.7. Diagrama de fases para un fluido HSC-HS con esferocilindros de  $L/\sigma = 20$ y esferas con  $D = \sigma$ , determinado mediante la teoría de Parsons (línea continua y discontinua) y de Onsager (líneas discontinuas con puntos). La figura representa la presión en unidades reducidas ( $p^* = p\sigma^3/\kappa T$ ) en los estados de coexistencia entre la fase isótropa y la nemática en función de la fracción molar de esferas  $x_s$ . Se indican también las regiones del diagrama de fases donde el sistema se halla en la fase isótropa (I) y nemática (N). . . 145

- 4.11. Intervalos de estabilidad de las fases de cristal líquido fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado por simulación MC-NPT. La figura representa la fracción de empaquetamiento más alta a la que se ha encontrado la fase isótropa para cada fracción volumétrica de esferas  $x_v$  (círculos negros), el estado nemático de menor empaquetamiento (círculos blancos), el estado nemático de mayor empaquetamiento (cuadrados negros) y el estado esméctico A de menor fracción de empaquetamiento (cuadrados blancos). 155

- 4.14. Dependencia del parámetro de orden nemático con la fracción de empaquetamiento según los resultados obtenidos por simulación MC-NPT para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  con fracciones volumétricas de esferas de  $x_v = 0.0$  (cuadrados),  $x_v = 0.03$  (triángulos) y  $x_v = 0.065$  (círculos) . . . . 162

- 4.20. Fracciones de empaquetamiento en los estados de coexistencia para el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  determinado mediante la teoría de Parsons. La figura representa la fracción de empaquetamiento  $\eta$  en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$  (círculos negros). Se indica también las regiones del diagrama de fases donde el sistema se halla en la fase isótropa (I), nemática (N) o donde se da la coexistencia entra ambas (I+N). Las flechas unen estados que coexisten. . . 168
- 4.22. Detalle del comportamiento de la fracción de empaquetamiento para el fluido HSC-HS  $L^* = 5$  y  $D^* = 1$  para valores bajos de la fracción volumétrica de esferas  $x_v$ . La figura representa la fracción de empaquetamiento  $\eta$  en los estados de coexistencia entre la fase isótropa (línea continua) y la nemática (línea discontinua) en función de  $x_v$ . Se representan también los valores limite de la presión encontrados mediante simulación MC-NPT para la fase isótropa (círculos negros) y para la fase nemática (cuadrados negros). . . . 171

- 4.31. Evolución del parámetro de orden nemático  $S_2$  con el empaquetamiento para  $x_v = 0.01$  (línea continua),  $x_v = 0.05$  (línea punteada) y  $x_v = 0.065$ (línea punteada).  $S_2$  se ha calculado mediante la aproximación de Parsons para la fase nemática en el el fluido HSC-HS de  $L^* = 5$  y  $D^* = 1. \ldots 182$

4.32.	Comparación de la función de distribución angular obtenida por simulación con la calculada utilizando la aproximación de Parsons para distintos em- paquetamientos a $x_v = 0.05$ en el el fluido HSC-HS de $L^* = 5$ y $D^* = 1$ . La línea continua representa $f(\theta)$ calculada por Parsons para el estado nemático de $\eta = 0.454$ , mientras que los puntos corresponden al dato de simulación correspondiente al mismo estado. La línea discontinua es la $f(\theta)$ para $\eta = 0.439$ , siendo los puntos unidos por una línea la obtenida por simulación
4.33.	Función de distribución parcial esferocilindro-esferocilindro $(g_{c-c}(r^*))$ obteni- da por simulación para el fluido HSC-HS de $L^* = 5$ y $D^* = 3$ con fracción volumétrica de esferas $x_v = 0.32$ en estados con $\eta = 0.463$ (línea continua) y $\eta = 0.542$ (línea discontinua)
4.34.	Función de distribución parcial esfera-esfera $(g_{s-s}(r^*))$ obtenida por simu- lación para el fluido HSC-HS de $L^* = 5$ y $D^* = 3$ con fracción volumétrica de esferas $x_v = 0.32$ en estados con $\eta = 0.463$ (línea continua) y $\eta = 0.542$ (línea discontinua)
4.35.	Función de distribución parcial esferocilindro-esfera $(g_{s-s}(r^*))$ obtenida por simulación para el fluido HSC-HS de $L^* = 5$ y $D^* = 3$ con fracción volumétrica de esferas $x_v = 0.32$ en estados con $\eta = 0.463$ (línea continua) y $\eta = 0.542$ (línea discontinua)
4.36.	Función de distribución parcial paralela esferocilindro-esferocilindro $(g_{  c-c}(r_{  }^*))$ , línea continua), esfera-esfera $(g_{  s-s}(r_{  }^*))$ , línea discontinua) y esferocilindro- esfera $(g_{  c-s}(r_{  }^*))$ , línea a puntos) obtenidas por simulación para el fluido HSC-HS de $L^* = 5$ y $D^* = 3$ con fracción volumétrica de esferas $x_v = 0.32$ y $\eta = 0.542$
4.37.	Configuraciones del fluido HSC-HS $L^* = 5$ y $D^* = 3$ con $x_v = 0.32$ obtenidas por MC-NPT. Se representa microestados correspondientes a estados de de la fase en la fase isótropa ( $\eta = 0.463$ , panel superior), y de la fase esméctica A ( $\eta = 0.542$ , panel inferior)
B.1.	Presiones de coexistencia $(p^* = p\sigma^3/\kappa T)$ entre la fase isótropa y la fase nemática a fracciones molares de esferas bajas para la mezcla binaria de esferocilindros de longitud $L^* = L/\sigma = 5$ y esferas de $D = \sigma$ . Las presiones de coexistencia se han calculado resolviendo la aproximación de Parsons utilizando el método de Newton-Rapshon (presión en la fase isótropa línea continua, presión en la fase nemática línea discontinua) y mediante el algo- ritmo genético descrito en este anexo (presión en la fase isótropa cuadrados

negros, presión en la fase nemática cuadrados blancos).

## Bibliografía

- [1] Soft Matter Physics. M. Daoud y C. E. Williams (Ed.). Ed. Springer (1999)
- [2] Introduction to Soft Matter. I.W. Hamley. Ed. John Wiley and Sons (2000)
- [3] The Physics of Liquid Crystals. P.G. de Gennes y J. Prost. Ed. Oxford Science Publications (1998)
- [4] Narración de Arthur Gordon Pym, Cap. XXV. Edgar Allan Poe, 1838x. Ed. Abraxas (2002).
- [5] S. Fraden en Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids, M. Baus, L.F. Rull y J. Ryckaert (Ed.). Ed. Kluwer Academic Publisher (1995)
- [6] O.G. Mouritsen en: Advances in the Computer Simulation of Liquid Crystals, P.Pasini, C.Zannoni (Ed.). Ed. Kluwer (2000)
- [7] Handbook of Liquid Crystals. I. D. Demus, J. Goodby, G.N. Gray, H.W.Spiess y V. Vill (Ed.). Ed. Wiley-Vch (1998)
- [8] E. de Miguel, C. Vega, J. Chem. Phys. **117**, 6313 (2002)
- [9] S.A. Safran. Statistical Thermodinamics of Surfaces, Interfaces and Membranes. Ed. Addison-Wesley (1994)
- [10] J. Herzfeld, Acc. Chem. Res. 29, 31 (1996)
- [11] R.J. Ellis y A. Minton, Nature **425**, 27 (2003)
- [12] A. Minton, J. Biol. Chem. **276**, 10577 (2001)
- [13] D. Hall y A. Minton, Bioch. Biophy. Ac. 1649, 127 (2003)
- [14] P. Cuneo, E. Margri. A. Verzola y E. Graci, Biochem. J. 281, 507 (1992)
- [15] Bioquímica, L. Stryer. Ed. Reverté (1995)
- [16] T. Kihara, J. Phys. Soc. Japan 16, 289 (1951)

- [17] S.C. McGrother, D.C. Williamson y G. Jackson, J. Chem. Phys. 104, 6755 (1996)
- [18] L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, 627 (1949)
- [19] J.D. Parsons, Phys. Rev. A **19**, 1225 (1979)
- [20] C. Vega y S. Lago, J. Chem. Phys. **100**, 6727 (1994)
- [21] Termodinámica. H.B. Callen. Ed. AC (1981)
- [22] Química Física, Vol I. J. Bertrán, J. Nuñez (coords.). Ed. Ariel Ciencia (2002)
- [23] Metastable Liquids, Concepts and Principles. P.G. Debenedetti. Ed. Pricenton University Press (1996)
- [24] Física Estadística. Vol.5 Curso Física Teórica. L.D. Landau y E. M. Lifshitz. Ed. Reverte (1988)
- [25] Statistical Mechanics. D.A. McQuarrie. Ed. University Science Books (2000)
- [26] Statistical Mechanics and Thermodinamics. C. Garrod. Ed. Oxford University Press (1995)
- [27] Theory of Molecular Fluids. C.G. Gray and L.E. Gubbins. ed. Clarendon Press (1984)
- [28] Molecular Thermodinamic of Nonideal Fluids. L.L Lee. Ed. Butterworth Publishers (1988)
- [29] Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Vol I. J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters y H.J. White (Ed.). Ed. Elsevier (2000)
- [30] Theory of Simple Liquids. J. P. Hansen, I.R. McDonald. Academic Press (1990)
- [31] R.E. Nettleton y M.S. Green, J. Chem. Phys. **29**, 1365 (1958)
- [32] D.C. Wallace J. Chem. Phys. 87, 2282 (1987)
- [33] T. Lazaridis y M.E. Paulaitis, J. Phys. Chem. **96**, 3847 (1992)
- [34] T. Lazaridis y M. Karplus, J. Chem. Phys. **105**, 4294 (1996)
- [35] P.V. Guiaquinta y G. Quinta, Physica A **187**, 145 (1992)
- [36] Molecular Modelling, A. R. Leach. Ed. Prentice Hall (1996)
- [37] M.R. Wilson en Handbook of Liquid Crystals, Vol I. D. Demus, J. Goodby, G.N. Gray, H.W.Spiess y V. Vill (Ed.). Ed. Wiley-Vch (1998)
- [38] M.A. Osipov en Handbook of Liquid Crystals, Vol I. D. Demus, J. Goodby, G.N. Gray, H.W.Spiess y V. Vill (Ed.). Ed. Wiley-Vch (1998)

- [39] J.M. Ilnytskyi y M.R. Wilson, J. Mol. Liq. **92**, 21 (2001)
- [40] O.G. Mouritsen en: Molecular Description of Biological Membrane Components by Computer Aided Conformational Analysis. Brauser R.(Ed.), Ed. CRC Press (1990)
- [41] P.A. lebwolh y G. Lasher, Phys. Rev. A 6, 426 (1972)
- [42] D.J. Tobias, K. Tu y M.L. Klein, Curr. Coll. Inter. Scien. 2, 15 (1997)
- [43] C. McBride y M.R. Wilson, Mol. Phys. 97, 511 1999
- [44] L.R. Forrest y M.SP. Sansom, Curr. Opi. Struc. Biol. 10, 174 (2000)
- [45] J.G. Gay y B.J. Berne, J. Chem. Phys **74**, 3316 (1981)
- [46] On the Theory of Harad Convex Particle Fluids, Bela Mulder, PhD. Universidad de Utrech (1986)
- [47] D. Frenkel, J. Phys. Chem. **92**, 3280 (1988)
- [48] D. Frenkel, Mol. Phys. **60**, 1 (1987)
- [49] K. M. Aoki y T. Akiyama , Molec. Cryst. liq. Cryst. 299, 45 (1997)
- [50] D.J. Earl, J. M. Ilnytskyi y M. R. Wilson, Mol. Phys 99, 1719 (2001)
- [51] D.C. Williamson y F. del Rio, J. Chem. Phys. **109**, 4675 (1998)
- [52] C. Zannoni, J. Mater. Chem. **11**, 2637 (2001)
- [53] C. McBride y C. Vega, J. Chem. Phys. **117**, 10370 (2002)
- [54] C. McBride, C. Vega y L MacDowell, Phys. Rev. E 64, 011703 (2001)
- [55] A. Cuetos, J. M. Ilnytskyi y M. R. Wilson, Mol. Phys **100**, 3839 (2002)
- [56] B.J. Berne y P. Pechukas, J. Chem. Phys. 56, 4213 (1972)
- [57] D. Frenkel y B. M. Mulder, Mol. Phys 55, 1171 (1985)
- [58] M. A. Bates y G. R. Luckhurst, J. Phys. Chem. **110**, 7087 (1999)
- [59] G.R. Luckhurst y P.S.J. Simmonds, Mol. Phys 80, 233 (1993)
- [60] L. F. Rull, Physica A **220**, 113 (1995)
- [61] C. Vega y S. Lago, Computers Chem. 18, 55 (1994)
- [62] Phase Transitions in Dipolar and Associating Systems. S.C. McGrother, PhD., University of Sheffield (1996)
- [63] N.F. Carnahan y K.E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969)

- [64] J.A.C. Veerman y D. Frenkel, Phys. Rev. A 43, 4334 (1991)
- [65] T. Odijk, Macromolecules **19**, 2313 (1986)
- [66] G.J. Vroege y H.N.W Lekkerkerker, Rep. Prog. Phys. 55, 1241 (1992)
- [67] T. Boublík y I. Nezbeda, Coll. Czes. Chem. Commun. 51, 2301 (1986)
- [68] S. Lago, P. Padilla y M. Reguero, Phys. Chem. Liq. 20, 45 (1989)
- [69] P. Sevilla, S. Lago y P. Padilla, Phys. Chem. Liq. 22, 217 (1991)
- [70] S. Lee, J. Phys. Chem. 87, 4972 (1987)
- [71] S. Lee, J. Phys. Chem. 89, 7036 (1988)
- [72] E.M. Kramer y J. Herzfeld, J. Chem. Phys. **110**, 8825 (1999)
- [73] E.M. Kramer y J. Herzfeld, Phys. Rev. E **61**, 6872 (2000)
- [74] J.D. Weeks, D. Chandler y H.C. Andersen, J. Phys. Chem. 47, 5237 (1971)
- [75] S.Lago, J. Phys. Chem. 83, 2405 (1985)
- [76] C.Vega y S.Lago, Mol. Phys. **72**, 215 (1991)
- [77] C.Vega y S.Lago, Chem. Phys. Lett. **185**, 516 (1991)
- [78] C.Vega, S.Lago y P. Padilla, J. Phys. Chem. 96, 1900 (1992)
- [79] P. Sevilla, S. Lago, C. Vega y P. Padilla Phys. Chem. Liq. 23, 1 (1991)
- [80] K. M. Aoki y T. Akiyama , Molec. Sim. **16**, 99 (1996)
- [81] M.S. Al-Barwani y M.P. Allen, Phys. Rev. E 62, 6706 (200)
- [82] F. Del Río, E. Avalos, R. Espindola, L.F. Rull, G. Jackson y S. lago, Mol. Phys. 100, 2531 (2002)
- [83] D.C. Williamson y Y. Guevara, J. Phys. Chem. B **103**, 7522 (1999)
- [84] B. Martínez-Haya, L.F. Rull, A. Cuetos y S. Lago, Mol. Phys **99**, 509 (2001)
- [85] S. Lago, B. Garzón, S. Calero y C. Vega, J. Phys. Chem. B 101, 6763 (1997)
- [86] T. Boublik en Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Vol I., 127. J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters y
- [87] P.Padilla y S. Lago, Fluid Pha. Equil. 48, 53 (1989)
- [88] T. Boublik, J. Chem. Phys. 87, 1751 (1987)

- [89] S. Calero, B. Garzón, S. Jorge, J.A. Mejías, J. Tortajada y S. Lago, J. Phys. Chem. B. 104, 5808 (2000)
- [90] Understanding Molecular Simulation. D. Frenkel y B. Smit Ed. Academic Press (1996)
- [91] A Guide to Monte Carlo Simulations in Stattistical Physics, D. P. Landau y K. Binder Ed. Cambridge University Press (2000)
- [92] Computer Simulation of Liquids, M. P. Allen y D. J. Tildesley Ed. Clarendon Press (1987)
- [93] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller y E. Teller, J. Phys. Chem. 21, 1087 (1953)
- [94] H. Dominguez, E. Velasco y J. Alejandre, Mol. Phys 100, 2739 (2002)
- [95] R. Hashim J. Chem. Soc. Faraday Trans., **91**, 2141 (1995)
- [96] W.W. Wood, J. Chem. Phys. 48, 415 (1968)
- [97] H. Zewdie, Phys. Rev. E 57, 1793 (1998)
- [98] N. Urakami y M. Imai, J. Chem. Phys., **119**, 2463 (2003)
- [99] D. Frenkel, H.N.W. Lekkerkerker y A. Stroobants, Nature 332, 822 (1988)
- [100] The Computer Simulation of Liquid Crystals, J.T.Brown, PhD, University of Bristol (1996)
- [101] E. de Miguel, Mol. Phys. **100**, 2449 (2002)
- [102] C. Vega, B. Garzón, S. Lago y P.A. Monsón, J. Mol. Liq. 76, 157 (1998)
- [103] B. Garzón, S. Lago y C. Vega, Mol. Phys. 96, 123 (1999)
- [104] T. Boublik, Mol. Phys. **32**, 1737 (1976)
- [105] J.A. Barker y D. Henderson, J. Chem. Phys. 47, 4714 (1967)
- [106] A.Z. Panagiotopoulus, Mol. Phys. **61**, 813 (1987)
- [107] D.A. Kofke, Mol. Phys. **78**, 1331 (1993)
- [108] E. de Miguel, L.F. Rull, M.K. Chalam y K.E. Gubbins, Mol. Phys. 74, 405 (1991)
- [109] D. Costa, F.Saija y P.V. Giaquinta, Chem. Phys. Lett. **299**, 252 (1998)
- [110] J.T. Brown, M.P. Allen, E. Martín del Río and E. de Miguel, Phys. Rev. E, 57, 6685 (1998)

- [111] E. de Miguel, E. Martín del Río, J.T. Brown and M.P. Allen, J. Chem. Phys., 105, 4234 (1996)
- [112] D. Costa, F.Micali, F.Saija y P.V. Giaquinta, J. Phys. Chem. B 106, 12297 (2002)
- [113] L.V. Woodcock, Ann. N.Y. Acad. Sci. 37, 274 (1981)
- [114] W.C.K. Poon y P.N. Pusey en Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids, M. Baus, L.F. Rull y J. Ryckaert (Ed.). Ed. Kluwer Academic Publisher (1995)
- [115] S. Lago y P. Sevilla, J. Chem. Phys. 89, 4349 (1988)
- [116] C.Barrio y J.R. Solana ,Mol. Phys. **94**, 809 (1998)
- [117] J.A.C. Veermany D. Frenkel, Phys. Rev. A 41, 3237 (1990)
- [118] S. Varga, A. Galindo y G. Jackson, J. Chem. Phys. **117**, 7207 (2002)
- [119] C. Vega, S. Lago y B. Garzón , Mol. Phys. 86, 1233 (1994)
- [120] M.J. Maeso y J.R. Solana , J. Chem. Phys. **104**, 3142 (1996)
- [121] C.Barrio y J.R. Solana , J. Chem. Phys. **111**, 4640 (1999)
- [122] S. Asakura y F. Oosawa, J. Chem. Physi. **22**, 1255 (1954)
- [123] S. Asakura y F. Oosawa, J. Polym. Sci. **32**, 183 (1958)
- [124] H.N.W. Lekkerkerker, Ph. Coulon y R. Van Der Haegen, J. Chem. Phys. 80, 3427 (1984)
- [125] T. Odij y H.N.W. Lekkerkerker, J. Chem. Phys. 89, 2090 (1985)
- [126] P.J. Flory and A. Abe, Macromolecules, **11**, 1119 (1978)
- [127] S. Varga, A. Galindo y G. Jackson, J. Chem. Phys. **117**, 7207 (2002)
- [128] S. Varga, A. Galindo y G. Jackson, J. Chem. Phys. **117**, 10412 (2002)
- [129] A. Galindo, A.J. Haslam, S. Varga, G. Jackson, A.G. Vanakaras, D.J. Photinos y D.A. Dunmur, J. Chem. Phys. **119**, 5216 (2003)
- [130] F.M. van der Kooij y H.N.W. Lekkerkerker, J. Phys. Chem. B 102, 7829 (1998)
- [131] F.M. van der Kooij, K. Kassapidou y H.N.W. Lekkerkerker, Nature (London) 406, 868 (1998)
- [132] P. Bolhuis y D. Frenkel, J. Chem. Phys. **101**, 9869 (1994)
- [133] P. Bolhuis J. Brader y M. Schmidt, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3421 (2003)
- [134] L. Auvray, J. Phys. (Paris) 42, 79 (1981)

- [135] Y. Mao, M.E. Cates y H.N.W. Lekkerkerker, J. Chem. Phys. **106**, 3721 (1997)
- [136] G.A Vliegenthart y H.N.W. Lekkerkerker, J. Chem. Phys. 111, 4153 (1999)
- [137] Y.L. Chen y K.S. Schweizer, Langmuir 18, 7354 (2002)
- [138] M. Schmidt, Phys. Rev. E 64, 050201 (2001)
- [139] M. Schmidt y A.R. Denton, Phys. Rev. E **65**, 0201508 (2002)
- [140] J.M. Brader, A. Esztermann y M. Schmidt, Phys. Rev. E 66, 031401 (2002)
- [141] G.H. Koenderink, G.A Vliegenthart, S.G.J.M. Kluijtmans, A.P. Philipse y H.N.W. Lekkerkerker, Langmuir 15, 4693 (1999)
- [142] G.H. Koenderink, D.G.A.L. Aarts, V.W.A. de Villeneuve, A.P. Philipse, R. Tuineir y H.N.W. Lekkerkerker, Biomacromolecules 4, 129 (2003)
- [143] M. Adams, Z. Dogic, S.L. Keller y S. Fraden, Nature (London) **393**, 349 (1998)
- [144] M. Adams y S. Fraden, Biophys. J. **74**, 669 (1998)
- [145] P. van der Schoot, J. Chem. Phys. **112**, 9132 (2000)
- [146] P. van der Schoot, J. Chem. Phys. **117**, 3537 (2002)
- [147] T. Koda, M. Numajiri y S. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3551 (1996)
- [148] Z. Dogic, D. Frenkel y S. Fraden, Phys. Rev. E 62, 3952 (2000)
- [149] H. Bosetti y A. Perera, Phys. Rev. E **63**, 021206 (2001)
- [150] A. Perera, K. Cassaou, F. Ple y S. Dubois Mol. Phys. 100, 3409 2002
- [151] M. Dijkstra y R. van Roij, Phys. Rev. E 56, 5594 (1997)
- [152] R. van Roij y B. Mulder, Phys. Rev. E 54, 6430 (1996)
- [153] C.R.A. Abreu, F.W. Tavares y M. Castier, Podwer Technology 134, 167 (2003)
- [154] L. Onsager, Phys. Rev. **62**, 558 (1942)
- [155] R.F. Kayser y H.J. Ravaché, Phys. Rev. A 17, 2067 (1978)
- [156] T. Odijk, Liquid Cryst. 1, 97 (1986)
- [157] T.M. Birshtein, B.I. Kolegov y V.A. Pryamitsyn, Polym. Sci. USSR 30, 316 (1988)
- [158] H.H. Wensink y G.J. Vroege, J. Chem. Phys. **119**, 6868 (2002)
- [159] F.M. van der Kooij y H.N.W. Lekkerkerker, Phys. Rev. Lett. 84, 781 (2000)

- [160] D. Frenkel, J. Chem. Phys. 87, 4912 (1987) (erratum: 92, 5314 (1988)
- [161] T. Kihara y K. Miyoshi, J. Stat. Phys. 13, 337 (1975)
- [162] T. Boublik Mol. Phys. 42, 209 1981
- [163] Termodinámica Estadística del Estado Líquido. C. Vega. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1991)
- [164] K.W. Kratky, Physica A 87, 584 (1977)
- [165] K. Lakatos, J. Stat. Phys. 2, 121 (1970)
- [166] Mathematical Methods in the Physical Science. M.L. Boas. Ed. John Wiley and Sons (1983)
- [167] G. Lasher, J. Chem. Phys. 53, 4141 (1970)
- [168] Numerical Recipes in Fortran. W.H. Press, S. A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery. Ed. Cambridge University Press (1992)
- [169] P.J. Camp y M.P. Allen, Physica A **229**, 410 (1996)
- [170] P.J. Camp, M.P. Allen, P.G. Bolhius y D. Frenkel, J. Chem. Phys. 106, 9270 (1997)
- [171] B. Martinez-Haya, A. Cuetos y S. Lago, Phys. Rev. E 67, 051201 (2000)
- [172] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan y K.E. Starling y T.W. Leland Jr. J. Chem. Phys. 54, 1253 (1971)
- [173] P.V. Giaquinta, G. Guinta y S. Prestipino, Phys. Rev. A 45, R6966 (1992)
- [174] E. Lomba, J.L. Lopez-Martin, H.M. Cataldo y C.F. Tejero, Phys. Rev. E 49, 5164 (1994)
- [175] F.Saija, P.V. Giaquinta, G. Guinta y S. Prestipino, J. Phys. Condens. Matter 6, 9853 (1994)
- [176] F.Saija, P.V. Giaquinta, J. Phys. Condens. Matter 8, 8137 (1996)
- [177] F.Saija, S. Prestipino y P.V. Giaquinta, J. Chem. Phys. **113**, 2806 (2000)
- [178] Adaption in Natural and Artificial Systems. J.H. Holland, University of Michigan Press (1975)
- [179] Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning. D. Goldberg, Addison-Wesley, (1989).