
Capilaridad en fluidos de partículas anisótropas

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas por

Daniel de las Heras Díaz-Plaza

Directores

Enrique Velasco Caravaca
Luis Mederos Martín



Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid

Septiembre de 2008

Agradecimientos

Para que el desarrollo de una tesis doctoral tenga un buen final es necesaria la colaboración de muchas personas en diversos aspectos. A todas ellas les agradezco sinceramente su aportación y pueden sentir como propio el trabajo que tienen delante. Trabajo que de ningún modo se podría haber llevado a cabo sin mi director de tesis, Enrique Velasco, y mi codirector, Luis Mederos. No solo han sabido darme la formación para culminar este proyecto; también han estado siempre dispuestos a echarme una mano en cualquier aspecto y mi relación con ellos ha ido más allá del plano profesional.

En mi época de estudiante tuve el placer de tener a Guillermo Navascués como profesor. Supo impartir aquellas clases de tal forma que no tuve dudas sobre el grupo en el que quería iniciar los estudios de doctorado. Su buena disposición y el hecho de presentarme a Enrique Velasco hicieron el resto. Por todo ello gracias.

Yuri Martínez ha contribuido activamente a una parte importante de esta tesis. Gracias por eso y por los buenos momentos que hemos pasado fuera del trabajo.

También merecen un lugar aquí **todos** mis compañeros del Departamento, los que están presentes ahora y los que estuvieron en algún momento: Alfonso, Antonio, Cesar, Dani(s), Diego, Flor, Juan, Manuel, Pablo, Pavel, Rafa, Teresa, Yannick... De todos ellos me gustaría agradecer especialmente a los que durante la mayor parte del tiempo han sido mis compañeros de despacho: Ramiro e Inés. Gracias a ellos he podido disfrutar de un ambiente muy agradable y parte de este trabajo se ha enriquecido con las charlas que hemos mantenido juntos.

De gran valor ha sido también la ayuda prestada por Laura a la hora de resolver cualquier cuestión administrativa.

Fuera del trabajo, Pilar, Alberto, Maika, María Ángeles, Javier, Miriam, José, Juan y muchos otros han hecho que las tardes junto a ellos fueran amenas y divertidas. Será una época difícil de olvidar.

Un rincón especial en esta sección está dedicado a María, a su lado he pasado todos estos años. No solo he contado con todo su apoyo, también con el de su familia, a la que seguiré considerando como propia.

He tenido siempre el cariño, la comprensión y el apoyo de mi familia más cercana. Aunque no han contribuido al desarrollo científico de esta tesis, sin ellos no podría haberse hecho realidad.

Es casi seguro que por descuido habré olvidado mencionar a alguien en esta pequeña lista, espero que sepa comprenderlo.

A Miko, por todos los momentos irrepetibles que hemos pasado juntos

Prefacio

El presente trabajo se enmarca dentro de uno de los campos más activos en la física actual, la física de la materia condensada. En particular está dedicado al estudio de los sistemas complejos comúnmente conocidos como cristales líquidos. El término cristal líquido ha de entenderse en el presente contexto como todo el conjunto de estados de la materia cuya simetría es intermedia entre la de un líquido y un sólido. El orden orientacional es el punto clave en estos sistemas, y en este sentido se puede hablar de materia blanda con orden orientacional.

Los cristales líquidos están a nuestro alrededor: en plásticos, fibras textiles, detergentes, cosméticos, alimentos, etc. Es más, forman parte de nosotros, se pueden encontrar en membranas celulares, son responsables del transporte de determinados tipos de grasas y pueden haber jugado un papel relevante en la formación del ADN. Muchas de las aplicaciones donde están presentes involucran la interacción del cristal líquido con superficies. La más conocida son los dispositivos de visualización basados en cristales líquidos. A lo largo de este trabajo abordaremos diferentes problemas relacionados con esta cuestión desde un punto de vista microscópico, con el funcional de la densidad como base teórica. Buscamos comprender cómo las propiedades microscópicas de la interacción entre las partículas y la superficie afectan al comportamiento macroscópico del sistema en aspectos como las propiedades de adsorción, *wetting* o *anchoring*. Prestaremos especial atención a los efectos de capilaridad tales como el confinamiento de las fases isotrópica, nemática y esméctica.

Una de las mayores dificultades para el tratamiento de este tipo de sistemas es la elevada complejidad a la hora de establecer un potencial de interacción intermolecular realista. Esto, unido al ya de por sí difícil tratamiento que presentan los sistemas con grados de libertad orientacionales, hace que hayamos recurrido a modelos de interacción dura con una geometría molecular sencilla. Trabajar con un modelo duro es una drástica simplificación sobre la geometría y la interacción intermolecular. Una consecuencia evidente es que no podemos esperar predicciones cuantitativas sobre ningún sistema en particular. Algo que para nuestros propósitos no es un problema sino más bien una virtud. Los modelos duros retienen la física relevante del problema, de manera que es esperable que los resultados obtenidos sean aplicables a un espectro muy variado de sistemas, por supuesto desde un punto de vista cualitativo.

Índice

1. Cristales líquidos	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Descubrimiento de los cristales líquidos	2
1.2. Fases de un cristal líquido	4
1.2.1. Nemáticos	4
1.2.2. Colestéricos	5
1.2.3. Fases azules	5
1.2.4. Nemáticos biaxiales	5
1.2.5. Esméticos	5
1.2.6. Columnares	7
1.2.7. Otras fases	7
1.3. Aplicaciones	7
1.4. Modelos teóricos	9
1.4.1. Modelos de interacción dura	10
2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas	15
2.1. Introducción	15
2.2. Formalismo	16
2.3. Aproximaciones a la energía de exceso en sistemas simples	17
2.3.1. Aproximación de la densidad local (LDA)	18
2.3.2. Aproximación de gradientes cuadrados (SGA)	18
2.3.3. Aproximación de la densidad pesada (WDA)	18
2.3.4. Teoría de las medidas fundamentales (FMT)	21
2.4. DFT en partículas duras anisótropas	22
2.4.1. Fases no uniformes	25
2.5. Funcional WDA para un fluido de esferocilindros duros	28
2.5.1. Función de distribución angular y parámetros de orden	28
2.5.2. Parte ideal	30
2.5.3. Parte de exceso	31
2.5.4. Cálculo del potencial efectivo	34
2.5.5. Aproximación para fases fluidas	36
2.5.6. Apuntes finales	36

3. Interacción superficie-cristal líquido	39
3.1. Introducción	39
3.1.1. <i>Anchoring</i>	40
3.1.2. <i>Wetting</i>	40
3.2. Modelo	43
3.2.1. La interfase isotropo-nemático	44
3.2.2. Interacción cristal líquido - superficie	46
3.3. Resultados	50
3.3.1. <i>Wetting</i> completo por nemático con el director perpendicular a la pared	52
3.3.2. <i>Wetting</i> completo por nemático con el director paralelo a la pared	55
3.3.3. Transición de <i>anchoring</i>	57
3.3.4. <i>Wetting</i> completo por una fase isotropa	57
3.3.5. Resumen	59
4. Transición isotropo-nemático en un poro	61
4.1. Introducción	61
4.2. Confinado simétrico	61
4.2.1. Resultados	64
4.3. Confinado asimétrico	74
4.3.1. Celda híbrida: ambos sustratos inducen <i>anchoring</i> fuerte	76
4.3.2. Celda híbrida: un sustrato induce <i>anchoring</i> débil	80
4.3.3. Celda híbrida nemático-isótropo	82
4.4. Conclusiones y cuestiones abiertas	83
5. <i>Layering</i> y esmectización capilar	89
5.1. Introducción	89
5.2. Modelo	90
5.3. Resultados	91
5.3.1. Interfase fluido-esméctico	91
5.3.2. Estructura y diagrama de fases del sistema confinado	93
5.3.3. Comienzo de las transiciones de <i>layering</i>	98
5.3.4. Transiciones reentrantes	101
5.3.5. Relación con las propiedades de <i>wetting</i>	103
5.3.6. Efectos elásticos: modificación de la ecuación de Kelvin	106
5.3.7. Conexión entre bolsillos esmécticos	109
5.4. Resumen y conclusiones	110
5.5. Cuestiones abiertas	112
6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional	115
6.1. Introducción	115
6.2. Teoría: funcional de la densidad para discorrectángulos	118
6.2.1. Sistema de referencia	119
6.2.2. Ecuación de estado de discos duros	120
6.2.3. Función de distribución angular y parámetros de orden	122

6.2.4.	Algunos detalles numéricos	122
6.3.	Resultados	123
6.3.1.	Ecuación de estado de volumen	123
6.3.2.	Diagrama de fases de un nemático confinado en una cavidad circular	124
6.3.3.	Separación entre defectos	130
6.3.4.	Estudio del núcleo de un defecto con DFT	133
6.4.	Conclusiones y cuestiones abiertas	145
7.	Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones	147
7.1.	Introducción	147
7.2.	Termodinámica de Mezclas	148
7.2.1.	Relación de Gibbs-Duhem	148
7.2.2.	Potencial de Gibbs y el método de la tangente común	149
7.2.3.	Diagrama de fases global y regla de las fases de Gibbs	151
7.2.4.	Segregación en cuerpos duros, ¿por qué?	156
7.2.5.	Área excluida	158
7.3.	Teoría de la partícula escalada	159
7.3.1.	Función de distribución angular	162
7.4.	Resultados	164
7.4.1.	Sistema monocomponente	164
7.4.2.	Mezcla de cuadrados	166
7.4.3.	Mezcla de cuadrados y discos	170
7.4.4.	Mezcla de rectángulos y discorrectángulos	172
7.4.5.	Mezcla de rectángulos	176
7.5.	Resumen y conclusiones	180
8.	Conclusiones generales	183
A.	Apéndice	187
A.1.	Parámetros de orden orientacionales	187
A.2.	Minimización del funcional: gradientes conjugados	188
A.3.	Buscando el <i>prewetting</i>	191
A.4.	Modificaciones a la ecuación de Kelvin	192
A.4.1.	Ecuación de Kelvin en condiciones de <i>wetting</i> completo	193
A.4.2.	Ecuación de Kelvin en una celda asimétrica	193
A.5.	Cálculo de las constantes elásticas de un fluido de discorrectángulos	194
	Bibliografía	199

1. Cristales líquidos

1.1. Introducción

En un sólido cristalino las moléculas están situadas en los nodos de una red periódica tridimensional. Existe orden posicional de largo alcance en las tres dimensiones del espacio. Además tenemos orden orientacional (a excepción de los sólidos plásticos). En cada nodo de la red las moléculas están orientadas en una dirección determinada. En un líquido, por el contrario, las moléculas están distribuidas y orientadas de manera uniforme. En realidad, si miramos a escala molecular veremos que a distancias cortas existen pequeñas correlaciones en las posiciones y las orientaciones. Sin embargo, existe una longitud característica en la que esas correlaciones se pierden. A escalas mayores el líquido es isótropo.

Con el nombre genérico de *cristales líquidos* se agrupa a todo un conjunto de estados de la materia intermedio entre el líquido y el sólido. También es frecuente nombrarlos como estados *mesomórficos* o *mesofases*. Las partículas se pueden orientar en una misma dirección pero sin ordenarse espacialmente (*nemático*), o la ordenación orientacional se puede ver acompañada por orden espacial en una dimensión (*esméctico*) o en dos dimensiones (*columnar*).

Todas estas mesofases o estados mesomórficos son en mayor o menor grado anisótropos a gran escala. La razón fundamental de esa anisotropía hay que buscarla en sus constituyentes. La interacción entre dos partículas capaces de formar un cristal líquido es muy anisótropa: no solo depende de la separación entre ambas sino también de su orientación relativa. Como consecuencia, los grados de libertad orientacionales juegan un papel muy importante y abren la posibilidad a la formación de estas fases. Se puede pensar, de manera simplista, en un esméctico como en un sólido unidimensional compuesto por capas de líquidos bidimensionales. En esas capas, las partículas están orientadas en la dirección perpendicular al plano, de manera que el sistema solidifica y se orienta en la misma dirección. Análogamente, un columnar es un sólido bidimensional formado por líquidos unidimensionales. En este caso las partículas se orientan en la dirección del líquido unidimensional y el sistema cristaliza en el plano perpendicular. En ambos casos, la rotura de la simetría orientacional define una dirección privilegiada. Por contra, en un sistema formado por partículas con simetría esférica no existe ninguna dirección privilegiada. Por tanto, en ausencia de campos externos, no se espera que se puedan formar fases tridimensionales con orden posicional en una o dos dimensiones, ya que el sistema es isótropo en todas direcciones.

En mayor o menor grado, todas las moléculas se desvían de una perfecta simetría esférica. De forma que, si la anisotropía en la interacción de los constituyentes es el requisito para la formación de estas mesofases, es previsible que los cristales líquidos sean compuestos relativamente comunes. En efecto así ocurre. Basta decir, por ejemplo, que una de las bases de datos más conocidas en cristales líquidos, *LiqCryst database* [1], contiene a día de hoy más de 90000 entradas y crece

1. Cristales líquidos

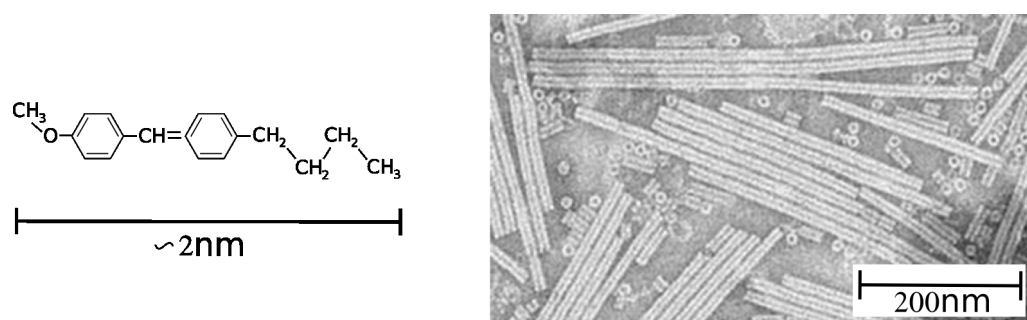


FIGURA 1.1.: Dos ejemplos de compuestos capaces de formar mesofases: (a) MMBA, un cristal líquido termotrópico, (b) solución de virus del mosaico del tabaco, un cristal líquido liotrópico.

a un ritmo anual de unos 3000 compuestos. En ella se recoge información sobre las propiedades de un conjunto de cristales líquidos conocidos como *termotrópicos* (debido a que el estado del sistema se controla fácilmente con la temperatura). Son moléculas de forma anisótropa (alargadas, con forma de disco...) con un tamaño típico en la escala de los nanómetros. Un ejemplo clásico es el MMBA (véase la figura 1.1 (a)) que forma una fase nemática en un rango de temperaturas comprendido entre 20°C y 47°C aproximadamente. En otra escala de tamaños se encuentra el conjunto de cristales líquidos denominados *liotrópicos*, donde la concentración es la variable que más influye en el estado del sistema. Generalmente se trata de soluciones de partículas anisótropas en un solvente. En este grupo se encuentra el virus del mosaico del tabaco (véase la figura 1.1 (b)), cuya longitud típicamente es de unos 300nm. Otros ejemplos clásicos de cristales líquidos liotrópicos van desde polímeros rígidos (~ 30nm) hasta fibras de plástico suspendidas en agua (~ 100µm). Algunas suspensiones coloidales, como el mencionado virus del mosaico del tabaco, también forman parte de este grupo; las describiremos un poco más adelante.

Las fuerzas de interacción intermolecular entre dos moléculas cualesquiera son anisótropas siempre, y sin embargo no todos los compuestos forman las fases características de un cristal líquido. Cuando la anisotropía es pequeña, como en un líquido normal, el sistema es isótropo a escala macroscópica, aunque en una escala microscópica esto no es cierto y no existe invariancia rotacional. El punto clave es cuándo la anisotropía de los constituyentes es suficientemente fuerte como para imponerse a largas distancias.

1.1.1. Descubrimiento de los cristales líquidos

Se atribuye el descubrimiento de los cristales líquidos a Friederich Reinitzer, botánico austriaco, que a finales del S. XIX centraba sus investigaciones en la extracción de benzoato de colesterol de las zanahorias para determinar su fórmula química. Analizando dicho compuesto descubrió que aparentemente tenía dos puntos de fusión. A 145.5°C el sólido se fundía en un líquido turbio, pero a 178.5°C tenía lugar una nueva transición a un líquido claro [2]. El proceso era reversible y cerca de ambas transiciones aparecían regiones de color azul y violeta¹. Sorprendido por el hallazgo, Reinitzer envió sus resultados al cristalógrafo Otto Lehmann. Los estudios de este

¹La coloración cerca de ambas transiciones se debe a que el benzoato de colesterol forma una fase azul, una de las fases más complejas de un cristal líquido, cuya estructura no se entendería hasta casi un siglo después.

último [3] revelaron la existencia de nuevos compuestos con tres puntos de fusión donde además del estado turbio aparecía otro, antes de llegar a la cristalización, de aspecto claro y muy viscoso. Una de las propiedades que Lehmann observó era que se trataba de materiales birrefringentes. Esta fue una de las causas que le llevó a pensar, erróneamente, que había descubierto sistemas que simultáneamente tenían las propiedades de sólidos y líquidos. En virtud de esto designó con el nombre de *cristales líquidos* a los nuevos compuestos. Las críticas a las conclusiones de Lehmann tardaron poco en llegar, especialmente por parte de Gustav Tammann quién defendía que debía tratarse de mezclas de algún tipo o bien emulsiones coloidales. Ambas propuestas se rechazaron al poco tiempo (1904-1905), al comprobarse que en sistemas completamente puros persistían las propiedades características de los nuevos materiales.

Daniel Vorländer era otro científico de la época interesado en los cristales líquidos. Durante años se dedicó a la síntesis de nuevos materiales y realizó un estudio sistemático de los mismos para intentar comprender cuáles eran las propiedades moleculares necesarias para formar un líquido cristalino (como así los denominaba). En una de sus publicaciones [4] se reporta por primera vez que las moléculas constituyentes de los cristales líquidos son de tipo varilla (*rod-like*). Casi al mismo tiempo Emil Bose realizaba el primer intento para describirlos desde un punto de vista teórico, llegando a la conclusión de que se trataba en realidad de líquidos anisótropos, sin estructura cristalina. Se habían sentado las bases para comprender la naturaleza de los cristales líquidos.

Los trabajos de Georges Friedel marcaron un punto y aparte en la historia de los cristales líquidos. En el artículo *Los Estados Mesomórficos de la Materia*, publicado en 1922 [5], argumenta de forma contundente que no se trata de cristales o líquidos con propiedades especiales, sino nuevos estados de la materia que denominó *mesofases* porque aparecían en la zona de estabilidad comprendida entre el líquido y el sólido. Supo darse cuenta de que la diferencia de los cristales líquidos radicaba en la organización molecular. Introdujo una nueva terminología para las distintas fases: *nemática*, *esmética* y *colestérica*, que fue rápidamente aceptada y extendida. Puso de manifiesto que la fase nemática no tiene ningún tipo de periodicidad, e incluso sugirió que el esmético debía estructurarse formando capas. Friedel criticó enormemente las conclusiones de Lehmann y el término cristal líquido, propuesto por este, ya que induce erróneamente a pensar que se trata de sólidos en lugar de nuevos estados de la materia. A pesar de ello se ha seguido usando hasta nuestros días.

Desde los trabajos de Friedel se han realizado avances muy significativos en el campo. Se han elaborado teorías microscópicas y mesoscópicas capaces de describir aspectos muy diversos de los cristales líquidos: la respuesta a campos electromagnéticos; la interacción con superficies; la estabilidad de las distintas mesofases... Se han encontrado multitud de aplicaciones, especialmente los *displays* basados en cristales líquidos que están presentes en casi todos los hogares del mundo “desarrollado” y se está empezando a comprender el papel que los cristales líquidos juegan en sistemas biológicos. También se han encontrado nuevas fases más allá de las identificadas por Friedel.

Repasamos a continuación la estructura de las fases más representativas de los cristales líquidos.

1. Cristales líquidos

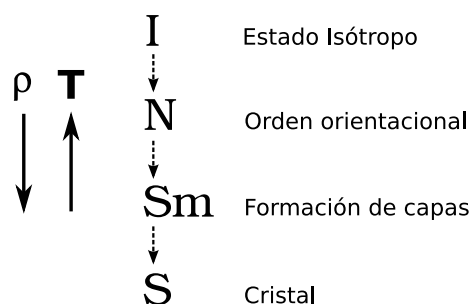


FIGURA 1.2.: Secuencia característica de fases de un cristal líquido al disminuir la temperatura o aumentar la concentración.

1.2. Fases de un cristal líquido

Cuando la temperatura (densidad) es suficientemente alta (baja) los cristales líquidos se encuentran en la fase más desordenada, el líquido isótropo. En ella los centros de masas de las partículas y sus orientaciones están distribuidas de manera uniforme (Fig. 1.3 (a)). Localmente puede existir cierto orden pero este no se propaga a largas distancias. Si disminuimos la temperatura, el cristal líquido puede experimentar distintas transiciones antes de cristalizar; una secuencia característica se puede ver en la figura 1.2. La temperatura determina el estado del sistema en los cristales líquidos termotrópicos (moléculas pequeñas, en la escala de los nanómetros). La concentración ρ o la presión juega el papel análogo a la temperatura en el grupo de cristales líquidos liotrópicos (disoluciones de moléculas anisótropas en un solvente, disoluciones de ADN, dispersiones coloidales).

1.2.1. Nemáticos

Los centros de masas de las moléculas de un nemático no están ordenados, se disponen de igual forma que un líquido isótropo y de ahí que las partículas del nemático fluyan como las de un líquido². Por el contrario, existe orden orientacional de largo alcance. En promedio las moléculas están orientadas alrededor de un eje \mathbf{n} que se conoce comúnmente como director. Existe simetría rotacional en torno al director y se trata de una fase apolar, invariante respecto a reflexiones en el plano perpendicular al director ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$). En las moléculas de forma alargada, tipo varilla, el director suele ser paralelo al eje molecular (Fig. 1.3 (b)). Por el contrario, en las que tienen forma de disco se sitúa perpendicular al plano molecular (Fig. 1.3 (c)) y se habla de nemáticos discóticos.

El orden orientacional alrededor del director hace que los nemáticos sean birrefringentes, siendo el índice de refracción distinto en la dirección del director y en la perpendicular. Esta propiedad fue una de las causas por las que Otto Lehmann pensó que los nemáticos eran en realidad sólidos capaces de fluir como un líquido. También es una de las razones por las que los cristales líquidos han sido ampliamente explotados desde un punto de vista tecnológico.

²No obstante, la difusión en la dirección paralela al director puede diferir mucho de la difusión en las direcciones perpendiculares al mismo.

1.2.2. Colestéricos

Cuando las moléculas que forman el cristal líquido son quirales, es decir, difieren de su imagen especular, se puede formar un colestérico, también conocido como nemático quiral. En la literatura se suele denotar con un asterisco a las fases quirales, de forma que usualmente se usa N^* para indicar que es una fase colestérica ³.

La fase colestérica se caracteriza porque el director no es uniforme. Varía en cada punto del espacio formando una estructura helicoidal que gira a izquierdas o derechas en función de la quiralidad del sistema (Fig. 1.3 (d)). Existe una periodicidad debida al paso de la hélice, que típicamente es del orden de $500nm$, razón por la que interaccionan con la luz visible. El tamaño del paso de hélice depende de factores como la temperatura, la quiralidad de las moléculas o su concentración. Así pues, una mezcla de moléculas quirales y aquirales dará como resultado un colestérico con un paso de hélice determinado por la concentración de las partículas quirales. De igual modo si tenemos un mezcla de moléculas quirales con distinta quiralidad y misma concentración, el resultado será una fase nemática normal.

1.2.3. Fases azules

Las fases azules [7] son también características de los cristales líquidos quirales. Se conocen tres: BPI, BPII y BPIII. Su estabilidad se reduce a un rango muy pequeño de temperatura, en torno a un grado centígrado, entre el isótropo y el colestérico. Se caracterizan por la aparición de defectos topológicos en el campo del director que se ordenan en una red sólida, ya sea esta una red cúbica centrada en las caras (BP I), una red cúbica simple (BP II) o una red amorfa (BP III).

1.2.4. Nemáticos biaxiales

No todas las moléculas capaces de formar las mesofases características de un cristal líquido se pueden clasificar como alargadas o con forma de disco. Existen casos intermedios: moléculas alargadas que poseen un núcleo central con forma de disco, u otras con diferente geometría, por ejemplo tipo banana. Tienen por tanto dos ejes principales y pueden dar lugar a la formación de nemáticos biaxiales, en los que aparecen dos ejes de simetría (Fig. 1.3 (e)). El nemático biaxial rompe la simetría cilíndrica que el nemático uniaxial posee en el plano perpendicular al director. Su existencia fue predicha en 1970 [8] usando una generalización de la teoría Maier-Saupe [9]. Experimentalmente se encontró años después en cristales líquidos liotrópicos [10] y hace poco en cristales líquidos termotrópicos [11, 12].

1.2.5. Esméticos

En todas las mesofases enumeradas hasta ahora los centros de masas de las partículas se distribuyen de manera uniforme. No ocurre así en las fases esmécticas, donde la densidad oscila en una de las direcciones del espacio y el sistema se organiza formando capas. Existen varias clases de esmécticos dependiendo de la ordenación de las moléculas en las capas⁴.

³Es posible que moléculas no quirales formen fases quirales, por ejemplo las moléculas con forma tipo banana [6].

⁴El subíndice que acompaña al esméctico está relacionado con la cronología del descubrimiento de las distintas fases.

1. Cristales líquidos

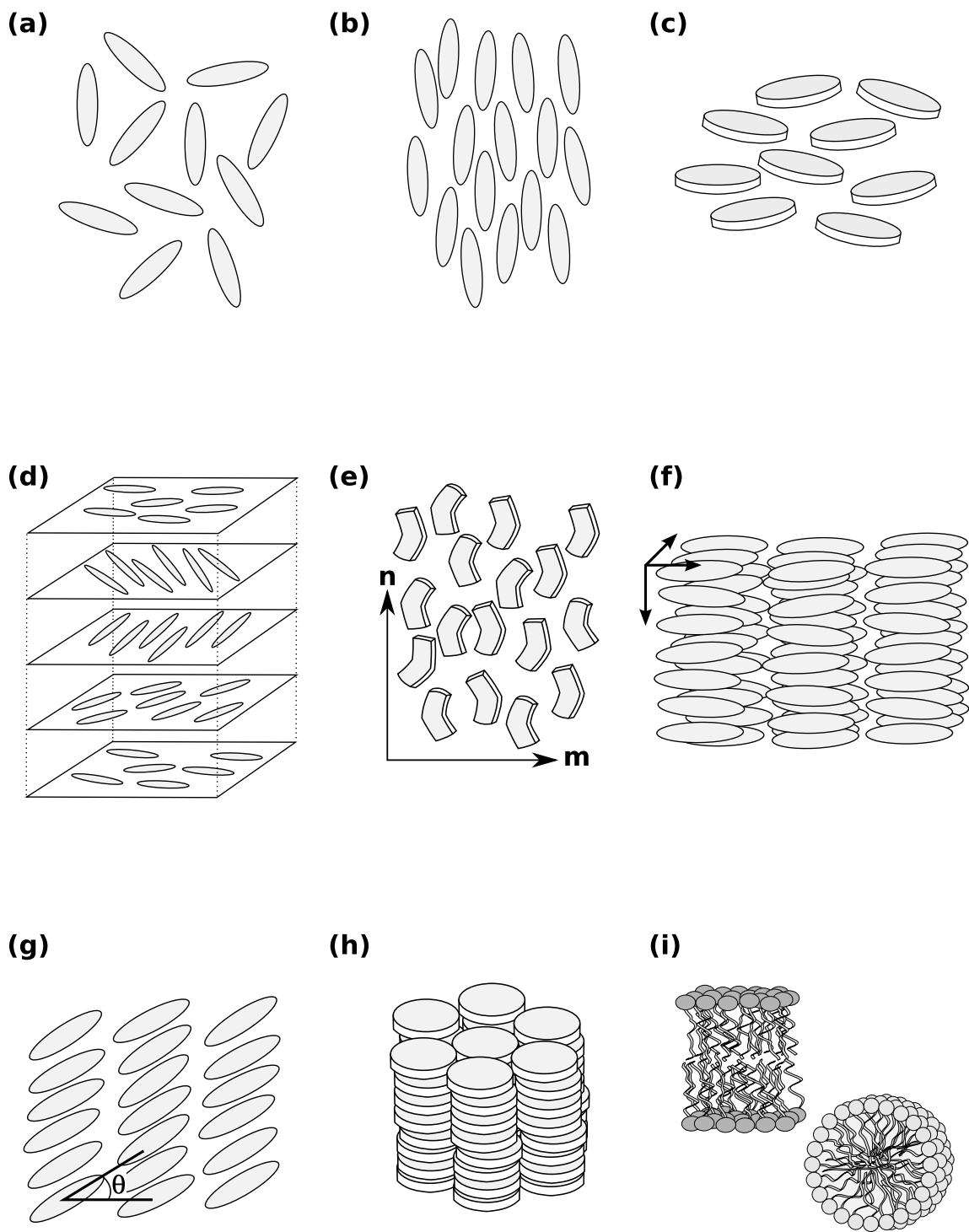


FIGURA 1.3.: Algunas de las mesofases que puede formar un cristal líquido: (a) isotrópico, (b) nemático, (c) nemático discótico, (d) colestérico (el tipo de moléculas del dibujo nunca formarían este tipo de fase, pues no son quirales y tienen una completa simetría de revolución), (e) nemático biaxial, (f) esméctico A, (g) esméctico C, (h) columnar, (i) bicapa y micela.

En el esméctico A (Sm_A) el director es perpendicular al plano de las capas (Fig. 1.3 (f)) y en el esméctico C (Sm_C) se encuentra formando un ángulo θ con respecto a la normal a las capas (Fig. 1.3 (g)). Al ángulo θ se le conoce usualmente como *tilt*. Aunque el periodo de las capas está bien definido, las fluctuaciones divergen con el tamaño del sistema de forma logarítmica y por lo tanto no existe verdadero orden de largo alcance. En la práctica, para que las fluctuaciones sean del tamaño del periodo y puedan destruir el orden, harían falta muestras con un grosor de cientos de metros [13].

En los esmécticos A y C el sistema es un líquido nemático en el plano de las capas. En el resto de fases esmécticas existe cierta ordenación posicional en el interior de las capas. El ejemplo más conocido es el esméctico B (Sm_B), donde las moléculas se ordenan localmente en una red hexagonal. No existe orden de largo alcance (la transición $Sm_A - Sm_B$ es de tipo Kosterlitz-Thouless [14]) pero es suficiente para definir la orientación de la red, y por ello se conoce este tipo de orden como orden orientacional de enlace.

Puede ocurrir que las moléculas del Sm_B estén formando un ángulo de tilt respecto al eje normal a las capas, como en el Sm_C . En ese caso se tiene un Sm_I (si se orientan hacia los primeros vecinos de la red hexagonal) o un Sm_F (si apuntan en otra dirección). Existen muchas más variedades de esmécticos, si bien la mayoría se han clasificado con el tiempo como verdaderas fases sólidas. Además, si algún componente es quiral, se pueden formar fases esmécticas quirales donde el ángulo azimutal varía de capa a capa.

1.2.6. Columnares

Cuando los constituyentes que forman el cristal líquido tienen forma de disco en lugar de varilla no suelen formar fases esmécticas. En su lugar se apilan en columnas que a su vez forman una red bidimensional, usualmente una red hexagonal. Dentro de cada columna las moléculas se distribuyen de manera uniforme, como en un líquido. Las fases columnares son por tanto sólidos bidimensionales, con verdadero orden de largo alcance, constituidos de líquidos unidimensionales. Un esquema de esta fase se puede ver en la figura 1.3 (h).

1.2.7. Otras fases

Existen otras fases que no hemos mencionado. Particularmente interesantes son las formadas por moléculas anfífilas. Las moléculas anfífilas tienen una cabeza polar y una cadena apolar. Cuando un conjunto de ellas se encuentra en un medio acuoso tienden a formar estructuras donde las cabezas entran en contacto con el agua y las cadenas no. Dos ejemplos clásicos son la bicapa y las micelas, esquemáticamente representadas en la figura 1.3 (i). Son de vital importancia para nosotros, entre otras cosas porque son las encargadas de formar las membranas en sistemas biológicos, dotando de entidad a células, mitocondrias...

1.3. Aplicaciones

El interés por los cristales líquidos ha experimentado un crecimiento espectacular en las últimas décadas. A ello ha contribuido en gran medida el elevado número de aplicaciones donde están

1. Cristales líquidos

presentes. Algunas de las más representativas se enumeran a continuación.

Los dispositivos LCD (*Liquid Crystal Display*) han popularizado el término cristal líquido en gran parte del mundo. Se trata sin duda de la aplicación más conocida de estas sustancias. Una pantalla LCD está compuesta de pequeñas celdas o pixels. En cada una de estas celdas hay un cristal líquido confinado entre dos sustratos. Dependiendo de la fase que se use (nemático, colestérico, esméctico o muy recientemente también una fase azul) los detalles son diferentes, pero en esencia el funcionamiento de uno de estos pixels es el siguiente. Se colocan dos polarizadores cruzados en los extremos de la celda. Los sustratos son tales que orientan al cristal líquido con el director paralelo a los ejes ópticos de los polarizadores. En la configuración de equilibrio el director rota de un extremo a otro de la celda para satisfacer la condición de contorno impuesta por los sustratos. Al incidir un rayo de luz en un extremo de la celda, se polariza y al atravesar el cristal líquido cambia su polarización conforme rota el director. El resultado es que el rayo de luz pasa ambos polarizadores. La celda transmite. Si ahora aplicamos un campo eléctrico suficientemente fuerte tiene lugar una transición de Fréedericksz [15]. Las moléculas del cristal líquido se sitúan paralelas al campo. De esta forma la polarización no cambia al atravesar la celda y el segundo polarizador no permite la transmisión de luz. En realidad cada pixel está compuesto por varias celdas, cada una con un color diferente. De la combinación entre ellas se consigue dar a cada pixel el color deseado.

Los elastómeros son polímeros compuestos de monómeros más o menos rígidos unidos por cadenas flexibles. Algunas de estas sustancias exhiben las fases típicas de un cristal líquido. Lo interesante de estos compuestos es que responden con cambios configuracionales a estímulos de tipo mecánico, térmico, óptico... Una disminución en el parámetro de orden orientacional de un nemático elastómero (inducida, por ejemplo, por un calentamiento de la muestra) puede provocar una contracción en los polímeros, reduciéndose su longitud a una pequeña fracción de su tamaño inicial. Sus propiedades pueden ser útiles en aplicaciones muy diversas como la fabricación de músculos para prótesis artificiales.

En los cristales líquidos, como en cualquier medio ordenado donde el parámetro de orden puede tomar una dirección arbitraria, se pueden formar defectos. Son consecuencia de una rotura inducida de la simetría del sistema. Las propiedades topológicas de los defectos tienen un carácter universal. Esto hace posible que el estudio de defectos en cristales líquidos, algo relativamente sencillo, sirva para obtener conclusiones en campos muy distintos. En concreto, se usan como banco de pruebas para las conclusiones de las teorías cosmológicas sobre los primeros instantes del universo [16, 17]. También tienen importancia en las aplicaciones tecnológicas de los cristales líquidos.

Otra aplicación emergente es la utilización de cristales líquidos en la elaboración de sensores de agentes biológicos [18]. Se sitúa para ello un cristal líquido liotrópico a una concentración tal que forme una fase nemática. Cuando la concentración de los agentes (pueden ser patógenos, complejos antígeno-anticuerpo...) es pequeña, el nemático es uniforme y no hay efectos visibles. Sin embargo, superado un umbral crítico se generan distorsiones en el campo del director. Este pasa de ser uniforme a tener estructuras similares a defectos puntuales allí donde hay un agregado de los agentes biológicos que se quieren detectar. Las deformaciones del director se visualizan fácilmente colocando la muestra entre polarizadores cruzados. Es una técnica sencilla que permite estudiar la muestra en tiempo real y sin interferir en ella. Siguiendo el mismo principio se

pueden usar cristales líquidos para la visualización de superficies biológicas [19].

Más relevante que cualquier aplicación es la importancia que los cristales líquidos tienen en distintos procesos biológicos. El ADN juega un papel fundamental en el desarrollo de la vida sobre la Tierra. Uno de los interrogantes, todavía sin resolver, es cómo pudo formarse una molécula tan compleja como el ADN a partir del caldo prebiótico. Recientemente se ha observado que segmentos muy cortos de ADN, compuestos por entre 6 y 20 pares de bases, son capaces de apilarse formando fases nemáticas y columnares [20] dando como resultado segmentos de ADN mucho mayores. Más interesante es el hecho de que la formación de estas fases solo tiene lugar si en la muestra inicial se cuenta con trozos de cadenas de ADN que sean complementarias. Una mezcla compuesta por trozos de cadenas de ADN no complementarias da como resultado un estado isotrópico. Cuando se incluyen trozos de cadenas complementarias, estas se autoensamblan formando bloques pequeños de pares de bases que luego se unen formando las fases del cristal líquido. Se produce una segregación entre un estado isotrópico formado por las cadenas no complementarias y las mesofases formadas a partir de la unión de las cadenas complementarias. Este no es el único ejemplo donde es posible encontrar cristales líquidos en medios biológicos [21, 22], están presentes también en las membranas biológicas, en el citoesqueleto celular, en las alas de algunos insectos...

1.4. Modelos teóricos

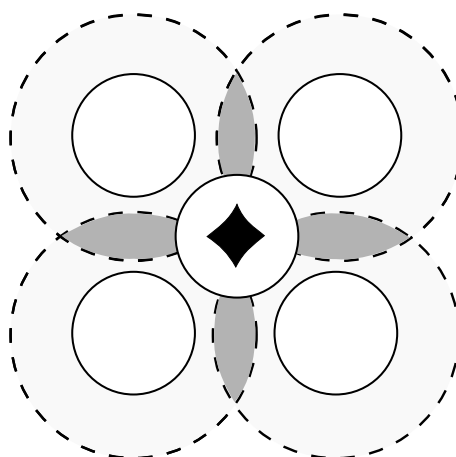
Existen diferentes enfoques teóricos para el tratamiento de los cristales líquidos. El primero de ellos se lo debemos a Oseen [23]. Es una teoría continua que expresa la energía libre de un nemático en términos de los gradientes del tensor de orden (ver apéndice A.1). Se trata por tanto de una teoría elástica. Debido a las importantes aportaciones que Frank [24] realizó después, es usual referirse a ella como teoría elástica de Frank-Oseen. Como veremos en el capítulo 6 se sigue usando hoy en distintos problemas. Otra opción es hacer un desarrollo Landau de la energía libre en torno al parámetro de orden. Se trata de un punto de vista mesoscópico que deja a un lado los detalles de la estructura e interacción molecular para abordar el problema desde un punto de vista mucho más general, basado en principios físicos globales. Es una descripción fenomenológica que frecuentemente contiene parámetros libres ajustables con medidas experimentales. Una de sus ventajas es que permite hacer predicciones cualitativas sobre sistemas reales. Como contrapartida se pierde el detalle de lo que está ocurriendo a escala de los constituyentes.

Si prestamos atención a cómo es la interacción intermolecular tenemos dos alternativas diferentes: la teoría de Onsager y la teoría Maier-Saupe. La teoría Maier-Saupe (1958) [9] parte de la hipótesis de que una interacción atractiva entre las moléculas del cristal líquido es la responsable de la estabilidad en las fases ordenadas. El efecto de esa interacción se trata en la aproximación de campo medio mediante un potencial efectivo. Dicho potencial se construye de forma fenomenológica para que sea mínimo cuando dos partículas se disponen paralelas y máximo cuando lo hacen antiparalelamente. En su versión más básica la teoría de Maier-Saupe predice una transición de primer orden isotrópico-nemático. Se puede modificar para el tratamiento de otras fases, por ejemplo esmécticos [25].

Una década antes de los trabajos de Maier-Saupe, Onsager [26] utilizó el desarrollo del virial

1. Cristales líquidos

FIGURA 1.4: Corte (100) de una red fcc formada por esferas duras de diámetro σ . Cada esfera tiene a su alrededor un volumen de exclusión (círculos grises). Se trata de una esfera de radio σ donde no puede situarse el centro de masas de otra partícula. En el sólido, el solape de los volúmenes de exclusión es más eficiente que en el líquido y hace que aumente el volumen accesible por partícula (región de color negro).



para demostrar que un sistema de varillas duras atraviesa una transición isotropo-nemático al aumentar la densidad. Onsager truncó el desarrollo del virial a orden dos, demostrando además que el resultado es exacto únicamente en el límite de varillas con una relación de aspecto $L/D \rightarrow \infty$ (siendo L la longitud y D la anchura de las varillas). El enfoque de Onsager es el opuesto al de la teoría Maier-Saupe, pues otorga la estabilidad de la fase nemática a las interacciones puramente repulsivas de las varillas y no a un potencial de interacción atractivo. El trabajo de Onsager sirvió, entre otras cosas, para demostrar que el desarrollo del virial es capaz de describir una transición de fase. También abrió el camino al desarrollo de diferentes modelos de interacción dura que en las décadas posteriores jugaron un papel determinante en la comprensión de las distintas fases de una cristal líquido.

1.4.1. Modelos de interacción dura

Si acercamos dos moléculas lo suficiente se repelerán debido al solapamiento de sus nubes electrónicas. El origen de este efecto es el principio de exclusión de Pauli. Alejados de esta barrera, el potencial es atractivo como consecuencia de la interacción entre los multipolos de las partículas. En un modelo de interacción dura se omite por completo esta atracción y la repulsión se aproxima drásticamente a base de impedir que las partículas puedan solaparse. El potencial de interacción es nulo salvo si las partículas intentan solaparse, en cuyo caso es infinito. Se trata de la aproximación más básica que podemos realizar sin perder la física relevante. Como contrapartida, la omisión de detalles importantes en la interacción intermolecular hace que ningún modelo duro sea capaz de reproducir cuantitativamente un sistema microscópico real.

Como las partículas de un sistema duro no se sienten unas a otras, la energía interna es siempre cero y la energía libre es $F = -TS$ con T la temperatura y S la entropía. Se puede pensar entonces que nunca tendremos una transición a un sistema ordenado porque el estado de menor energía libre es también el de mayor entropía y un aumento de la entropía se asocia con un aumento del desorden. Las simulaciones han demostrado todo lo contrario. La primera evidencia fue la transición líquido-sólido en el modelo de esferas duras [27]. Posteriormente se han estudiado distintas geometrías de partículas anisótropas capaces de estabilizar las mesofases de un cristal líquido. El modelo de elipses duras contiene una transición isotropo-nemático [28]. Los

esferocilindros duros se ordenan formando un nemático o un esméctico [29]. En el modelo de rodajas esféricas [30] aparece un nemático discótico, una fase columnar y sirvió para descubrir una nueva fase, conocida como nemático cubático ⁵.

Todas estas transiciones son puramente entrópicas. Sirva como ejemplo el modelo de esferas duras. En este sistema la transición líquido-sólido tiene lugar porque en la fase sólida cada una de las partículas tiene un volumen accesible mayor que si se disponen de manera uniforme. Hay más volumen accesible por partícula en el sólido porque el volumen excluido ⁶ está compartido de manera eficiente (véase la figura 1.4). Esta ganancia en volumen accesible es una ganancia en entropía, que en función del empaquetamiento puede superar a la pérdida de entropía configuracional. Pérdida esta debida a que existen muchos más microestados en la fase líquida que en el sólido. El mismo argumento es válido en moléculas anisótropas teniendo en cuenta que los grados de libertad orientacionales juegan también un papel importante. Por ejemplo, son determinantes en la transición isotropo-nemático. La entropía rotacional de las partículas puede llegar a determinar el comportamiento del sistema; veremos un ejemplo en la mezcla de cuadrados duros del capítulo 7.

A la vista de los datos de simulación, parece evidente que podemos imaginar un modelo duro con la geometría apropiada para describir cualquier fase de un cristal líquido. Sin embargo, eso no es garantía de que en la realidad sea la ganancia entrópica la responsable de la estabilidad de dichas fases. Es más, sabemos que la inclusión de términos atractivos es imprescindible si queremos reproducir un sistema real a nivel cuantitativo. Parece lógico pensar que en los cristales líquidos termotrópicos, compuestos de partículas más pequeñas, las interacciones atractivas jugarán un papel más importante que en sistemas liotrópicos. En estos últimos hay otros factores, como la flexibilidad de los constituyentes, que también pueden ser relevantes.

Unos sistemas donde los modelos duros resultan de gran utilidad son las suspensiones coloidales. Una suspensión coloidal es una dispersión de partículas microscópicas en un líquido. Los coloides son partículas grandes, con un tamaño típico que va desde varios nanómetros hasta los micrómetros: virus, proteínas, polímeros sintéticos, micelas... Son suficientemente pequeños como para estar sujetos al movimiento browniano sin experimentar efectos fuertes de sedimentación (en condiciones normales de gravedad), y a la vez son suficientemente grandes como para que el tamaño típico de las interacciones atómicas sea mucho menor que el tamaño del coloide. Dado que el tamaño de los coloides es muy superior al de las interacciones atómicas, la interacción entre dos partículas coloidales se describe muy bien en términos de un potencial duro.

Desde un punto de vista formal, estos sistemas se pueden tratar como si fueran “macro-átomos” en un medio continuo (que fluctúa) y que representa el solvente. La interacción solvente-coloide se trata por tanto de manera efectiva, bien sea a través de un campo externo o mediante la modificación (respecto a si estuviéramos en vacío) de la interacción del potencial a pares de los coloides.

⁵No hay orden posicional y existe simetría cúbica. Las partículas se orientan a lo largo de tres ejes ortogonales. Se trata por tanto de un caso especial del nemático biaxial, donde el orden a lo largo de las tres direcciones del espacio es idéntico.

⁶El volumen excluido es la región del espacio donde no puede colocarse el centro de masas de una partícula, ya que de hacerlo solaparía con alguna otra esfera.

1. Cristales líquidos

Las suspensiones coloidales están presentes en una gran variedad de sistemas: pinturas, cosméticos, detergentes, tintas, sistemas biológicos y un largo etcétera. Son además excelentes candidatos para estudiar en un laboratorio problemas fundamentales de mecánica estadística, como la cristalización o la transición isotropo-nemático.

Evidentemente, no todas las suspensiones coloidales forman las fases características de los cristales líquidos. Es necesario que los coloides tengan una forma suficientemente anisótropa.

La utilidad de los modelos duros va mucho más allá de su uso en las suspensiones coloidales; han jugado un papel fundamental en el desarrollo de la teoría de líquidos simples así como también en la de cristales líquidos, y se pueden usar como sistema de referencia para la elaboración de otros potenciales más realistas.

Nosotros hemos usado un modelo duro para estudiar el comportamiento de un cristal líquido en contacto con superficies. En concreto el modelo de esferocilindros duros y su versión bidimensional, discorrectángulos. Es necesario por tanto describir algunas de sus propiedades.

Esferocilindros duros

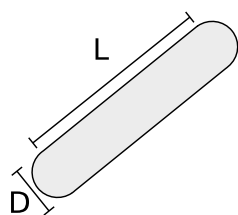


FIGURA 1.5.: Esquema de un HSC.

Un esferocilindro consiste en un cilindro de longitud L con dos semiesferas de diámetro D en las bases (véase la figura 1.5). La interacción entre dos de estas partículas es dura, de manera que no pueden solaparse. El modelo de esferocilindros duros (HSC) es un modelo estándar en el estudio de cristales líquidos. La razón principal, si bien no la única, es que la función de Mayer es relativamente sencilla de calcular, sobre todo si la comparamos con otros modelos como el de elipsoides duros. Esto representa una importante ventaja de cara a la realización de simulaciones o a la

resolución de modelos teóricos donde el volumen excluido es el punto central. Cuando el potencial de interacción es duro, la función de Mayer (la definiremos en el capítulo 2) toma valor 0 si las partículas no solapan o -1 si las partículas solapan. Por tanto, la integral de la función de Mayer es el volumen excluido con signo cambiado.

Los HSC, al igual que el resto de modelos duros, representan de manera muy simplificada la geometría real de las partículas. No obstante, existen sistemas en la naturaleza que se asemejan bastante, por ejemplo el virus del mosaico del tabaco, algunas bacterias y sistemas coloidales. En cualquier caso, el modelo no trata de describir ningún sistema real, sino recoger los aspectos fundamentales que son necesarios en la estabilidad de las mesofases de un cristal líquido.

Tras varios estudios restringidos a regiones concretas del diagrama de fases [31, 32, 33, 34], Bolhuis y Frenkel [29] desentrañaron el diagrama de fases completo del modelo HSC mediante simulaciones Monte Carlo. Lo hemos reproducido en el plano ρ^* frente a L/D en la figura 1.6. La densidad ρ^* está escalada con la densidad de máximo empaquetamiento ρ_{cp}

$$\rho_{cp} = \frac{2D^{-3}}{\sqrt{2} + (L/D)\sqrt{3}} \quad (1.1)$$

El parámetro L/D nos da información sobre la anisotropía de la partícula. Nos referiremos a él

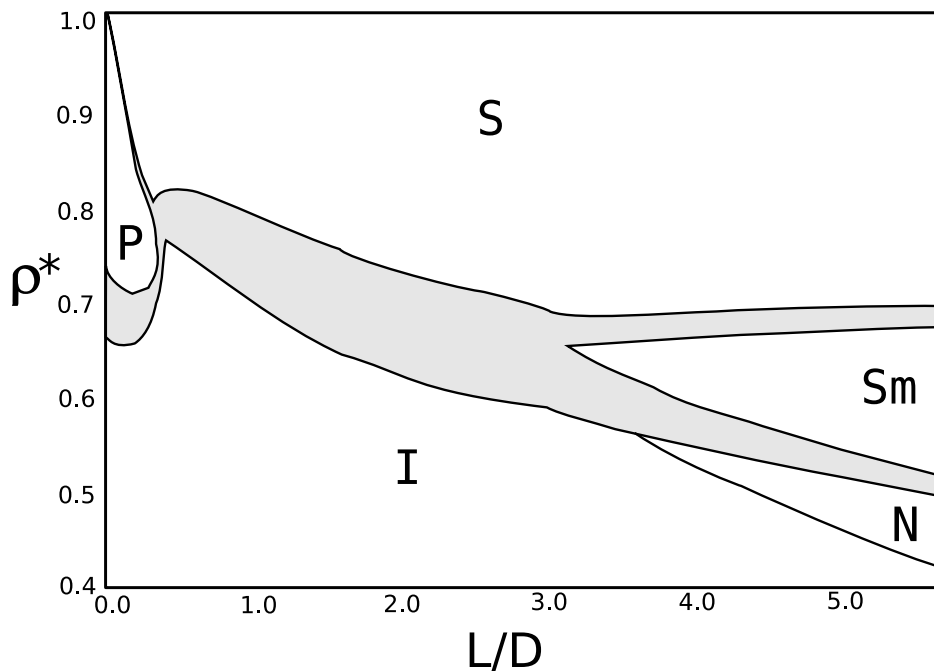


FIGURA 1.6.: Diagrama de fases de volumen de un sistema de esferocilindros duros en el plano presión-relación de aspecto de las partículas. La densidad está escalada con la densidad de máximo empaquetamiento $\rho^* = \rho/\rho_{cp}$. Las distintas fases son: *I* isótropo, *N* nemática, *Sm* esméctica, *S* sólido cristalino, *P* sólido plástico. Las regiones sombreadas son zonas inestables donde se produce una separación de fases. En la transición *IN* también existe una región de separación de fases, pero es muy pequeña como para apreciarse a esta escala. Los datos corresponden a las simulaciones Monte Carlo de Bolhuis y Frenkel [29]

como la relación de aspecto del esferocilindro, si bien debemos darnos cuenta de que la verdadera relación longitud-anchura es $(L + D)/D$.

Cuando la densidad es suficientemente pequeña la fase más estable es un isótropo (*I*) siempre. Si aumentamos el número de partículas se estabilizan distintas fases según sea la relación de aspecto.

- Para $L/D \lesssim 0.35$ aparece una transición a un sólido plástico (*P*) y al seguir aumentando ρ tiene lugar de nuevo una transición a un sólido cristalino (*S*).
- En el rango $0.35 \lesssim L/D \lesssim 3.1$ la transición *IS* (isótropo-sólido cristalino) es la única presente. Por tanto para relaciones de aspecto menores que 3.1 no aparece ninguna mesofase. La anisotropía molecular no es suficiente para estabilizar fases distintas de un líquido o un sólido.
- Cuando hacemos las partículas más anisótropas, aumentando la relación de aspecto, se estabiliza primero una fase esméctica de tipo A (*Sm*). Dicha fase coexiste con la isótropa y la sólida en un punto triple *ISmS* localizado en $L/D \approx 3.1$. El modelo también contiene

1. Cristales líquidos

una fase nemática (N) que es estable para $L/D \gtrsim 3.7$. A partir de ese valor y al aumentar ρ , se atraviesa la secuencia de transiciones de primer orden IN, NSm, SmS . La estabilidad del nemático comienza en un punto triple $INSm$ para esferocilindros con $L/D \approx 3.7$. Las densidades de coexistencia de la transición IN son bastante parecidas. Por ello apenas se aprecia la región de separación de fases en el diagrama de fases de la figura. No obstante es una transición de primer orden.

- Para relaciones de aspecto mayores que las mostradas en la figura, el diagrama de fases es muy similar, siendo el cambio más notable la existencia de una transición estructural entre dos fases sólidas, una hexagonal AAA y otra ABC .

El diagrama de fases del modelo de esferocilindros duros contiene una fenomenología muy rica. En función de la densidad y la anisotropía podemos estabilizar una fase nemática o una esméctica. Además, jugando con la relación de aspecto, podemos encontrar transiciones isotropo-nemático, isotropo-esméctico o nemático-esméctico. Se trata de un candidato excelente para abordar distintos problemas característicos de los cristales líquidos, así como para el estudio de fluidos coloidales: fluidos moleculares con partículas coloidales alargadas. Como ya hemos mencionado, existen otros modelos de interacción dura, por ejemplo: elipsoides duros, el modelo HGO, discos duros, rodajas esféricas... El modelo HSC tiene como ventaja frente a ellos la variedad de fases y transiciones, así como la sencillez en el cálculo del volumen de exclusión entre dos esferocilindros. Estos son los motivos por los que lo hemos usado para tratar diferentes aspectos relativos, en la mayoría de los casos, a la interacción entre cristales líquidos y superficies.

En el capítulo 3 veremos la interacción entre un nemático y un sustrato. Haremos hincapié en las propiedades de *wetting* y *anchoring* del sistema. Este estudio es la base del siguiente paso, que desarrollaremos en el capítulo 4. En él trataremos las propiedades de un cristal líquido nemático confinado en un poro. En particular estamos interesados en comprender cómo se ve alterada la transición isotropo-nemático por el hecho de confinarla y la relación con las propiedades de *wetting* del fluido. Más interesante es el caso análogo pero con la fase esméctica, es decir, la transición entre un nemático y un esméctico en un poro. Al ser el esméctico una fase estructurada en capas es previsible que aparezcan efectos de conmensuración. Este y otros aspectos, como la transición isotropo-esméctico, se tratarán en el capítulo 5.

En los siguientes dos capítulos se tratan otros aspectos relevantes de un cristal líquido. En primer lugar la formación de defectos topológicos (capítulo 6). Para ello nos serviremos de una cavidad circular bidimensional donde confinaremos un cristal líquido nemático. En particular un cristal líquido compuesto por disorcorrectángulos, la versión bidimensional del sistema de esferocilindros duros. Terminamos la exposición de resultados con el capítulo 7, donde continuamos con el modelo de disorcorrectángulos. En esta ocasión analizaremos cómo se ve alterado el diagrama de fases en mezclas de cristales líquidos.

La base teórica que hay detrás de todos los cálculos realizados es la teoría del funcional de la densidad. Repasamos sus fundamentos y las diferentes aproximaciones en el siguiente capítulo.

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

2.1. Introducción

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es el formalismo más potente para el estudio de fluidos no uniformes. Los métodos DFT se basan en la idea de que podemos expresar la energía libre intrínseca del fluido como un funcional de la distribución local de partículas $\rho(\mathbf{r})$.

Una vez conocido el funcional podemos obtener todas las magnitudes termodinámicas del sistema (tensiones superficiales, fuerzas de solvatación...). Es posible además obtener la estructura microscópica del sistema mediante las funciones de correlación, que están relacionadas con las derivadas del funcional.

Conocer de forma exacta y resolver el funcional $F[\rho]$ equivale a calcular la función de partición del sistema. La ventaja de DFT es que presenta de forma mucho más intuitiva la física que existe detrás del problema. De esta forma resulta más sencillo realizar aproximaciones que tengan en cuenta los procesos relevantes.

Si bien diversos autores contribuyeron de forma más o menos simultánea al estudio de las propiedades termodinámicas de fluidos no uniformes, fueron los trabajos de Percus [35] en la década de 1960 los más influyentes para el desarrollo de la mecánica estadística de fluidos no uniformes. De forma paralela Hohenberg, Kohn y Sahm [36, 37] desarrollaron un funcional de la densidad electrónico para el estado fundamental del gas de electrones no uniforme a temperatura cero. En estos trabajos y en la posterior extensión a temperatura finita de Mermin [38] quedaron establecidas las bases del formalismo DFT.

Las técnicas funcionales desarrolladas para la densidad electrónica se extendieron rápidamente al tratamiento de fluidos clásicos a mediados de los años 70. Desde entonces el campo ha tenido un crecimiento espectacular y el formalismo DFT se ha aplicado con éxito a problemas de interfases libres, solvatación, confinamiento de fluidos... Uno de los sistemas más ampliamente estudiado con DFT ha sido el de esferas duras (HS). La aplicación de las técnicas DFT al estudio del fluido HS ha jugado un papel central en el desarrollo de la teoría del estado líquido. El sistema HS es sin duda el modelo de referencia en el estudio de fluidos simples; se ha convertido en el punto de partida para el tratamiento de potenciales intermoleculares más realistas y es un banco de pruebas para comprobar la validez de nuevas aproximaciones funcionales.

La organización del resto del capítulo es la siguiente. En la próxima sección se exponen las bases del formalismo DFT. En 2.3 repasamos las aproximaciones más relevantes para el estudio de sistemas simples, en particular el sistema de esferas duras. En 2.4 veremos los funcionales

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

existentes para tratar partículas duras anisótropas y finalmente, en la sección 2.5, se detalla el funcional que usaremos en los próximos capítulos para el tratamiento de un sistema de esferocilindros duros.

2.2. Formalismo

Esbozaremos a continuación el formalismo de la teoría del funcional de la densidad. Se puede encontrar un desarrollo detallado en [39].

Por simplicidad supongamos un sistema clásico de N partículas idénticas sometidas a un potencial externo v_{ext} . El Hamiltoniano del sistema es:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i$ denotan el momento y la posición de la partícula i respectivamente y $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la energía potencial debida a la interacción entre partículas (nótese que no ha de ser necesariamente un potencial de interacción a pares).

En los problemas relacionados con líquidos suele ser útil trabajar en el colectivo macrocanónico (piénsese en una interfase por ejemplo) donde fijamos la temperatura T , el volumen V y el potencial químico μ , dejando fluctuar el número de partículas N . Podemos escribir la función de partición en el colectivo macrocanónico como:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N), \quad (2.2)$$

siendo β el inverso de la constante de Boltzmann por la temperatura, $\beta = 1/kT$ y $Z(T, V, N)$ la función de partición canónica que, para un sistema clásico de partículas indistinguibles, puede escribirse como:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p e^{-\beta H_N}, \quad (2.3)$$

siendo h la constante de Planck. Teniendo en cuenta la relación del potencial macrocanónico con la función de partición ($\Omega = -kT \log \Xi$) y la ec. (2.2) resulta obvio que Ω es un funcional del potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. El potencial externo define la energía libre del sistema; una variación en el potencial externo supondrá una variación en la energía libre del sistema de forma única.

El éxito de la teoría radica en darse cuenta de que existe una correspondencia biunívoca entre el potencial externo y la distribución de partículas $\rho(\mathbf{r})$ [36, 38], de forma que podemos pasar la dependencia funcional en v_{ext} a una dependencia funcional en ρ .

Sea el funcional $F[\rho]$ y la combinación $u(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) - \mu$. La teoría del funcional de la densidad afirma que la cantidad

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

es mínima y coincide con el gran potencial asociado a $u(\mathbf{r})$ cuando $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de equilibrio $\rho_{eq}(\mathbf{r})$ en presencia de $u(\mathbf{r})$. Podemos expresar esa condición de mínimo como

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{eq}(\mathbf{r})} = 0, \quad \Omega[\rho_{eq}] = \Omega, \quad (2.5)$$

2.3. Aproximaciones a la energía de exceso en sistemas simples

siendo Ω el gran potencial termodinámico. De forma alternativa, para la energía libre de Helmholtz se tiene

$$\left. \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{eq}(\mathbf{r})} = \mu - v_{ext}(\mathbf{r}) \equiv u(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Encontrar la dependencia funcional de la energía libre con la distribución de partículas es complicado y solo existen unas pocas soluciones exactas, siendo el gas ideal una de ellas. Dado un sistema podemos descomponer la energía libre en

$$F[\rho] = F_{id}[\rho] + F_{ex}[\rho] + F_{ext}[\rho], \quad (2.7)$$

siendo $F_{ext}[\rho]$ la contribución debida al campo externo y $F_{id}[\rho]$ la contribución del gas ideal, que se obtiene inmediatamente de la función de partición del gas ideal, $Z(V, N, T) = (V/\Lambda^3)^N/N!$:

$$F_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

$$F_{id}[\rho] = K_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\log(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1). \quad (2.9)$$

$F_{ex}[\rho]$ se conoce como la parte de exceso y tiene en cuenta las interacciones entre las partículas de nuestro sistema. En otras palabras, $F_{ex}[\rho]$ es la parte que no conocemos y tendremos que aproximar de alguna manera.

Como ya hemos comentado, las derivadas funcionales de la parte de exceso están directamente relacionadas con las funciones de correlación directa [39]:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta(\beta F_{ex}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\delta^2(\beta F_{ex}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} \quad (2.11)$$

y así sucesivamente. Usando (2.10) y (2.9) en (2.6) obtenemos una expresión para calcular la densidad de equilibrio ¹

$$\rho(\mathbf{r}) = \Lambda^{-3} \exp(\beta u(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})), \quad (2.12)$$

si bien, en la práctica es más útil obtener la distribución de densidad de equilibrio mediante la minimización numérica del funcional.

2.3. Aproximaciones a la energía de exceso en sistemas simples

La parte de exceso del funcional, $F_{ex}[\rho]$, contiene las interacciones entre las partículas de nuestro sistema y es por tanto la parte que no conocemos. El éxito o el fracaso de un funcional dependerá de cuán buena sea la aproximación para construir $F_{ex}[\rho]$.

Evidentemente, una vez realizada una aproximación sobre nuestro funcional, la ρ_{eq} dada por (2.5) ya no coincidirá con la densidad de equilibrio del sistema real.

Listamos a continuación las aproximaciones más relevantes utilizadas para la construcción de funcionales que tratan fluidos no uniformes. Se puede encontrar un desarrollo más o menos detallado en [40].

¹Nótese que $c^{(1)}(\mathbf{r})$ es a su vez un funcional de $\rho(\mathbf{r})$.

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

2.3.1. Aproximación de la densidad local (LDA)

La aproximación de la densidad local (LDA) es la más sencilla de todas. Se basa en la termodinámica de un fluido uniforme, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0$, para el cual:

$$F[\rho] = N\psi(\rho_0), \quad (2.13)$$

siendo N el número de partículas y ψ la energía libre por partícula. LDA consiste simplemente en una generalización de (2.13) para el caso no uniforme. Teniendo en cuenta que $N = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})$ se tiene:

$$F_{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\psi(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.14)$$

Esta aproximación se puede justificar si pensamos en un fluido que presenta variaciones espaciales de la densidad muy suaves. De alguna forma es como tratar un fluido no uniforme como trozos independientes compuestos por un fluido uniforme. Su validez en sistemas clásicos es muy limitada (no así en sistemas cuánticos, donde el menor alcance de las correlaciones la convierte en una aproximación razonablemente buena en muchas situaciones).

LDA es exacta para el gas ideal; de hecho es el único sistema que se recupera exactamente con esta aproximación. Para entender esto basta con introducir (2.14) en (2.11), el resultado es: $c^{(2)}(\mathbf{r}) \sim \delta(\mathbf{r})$, es decir LDA no tiene en cuenta las interacciones en un entorno del punto, despreciando por tanto los efectos de las correlaciones.

2.3.2. Aproximación de gradientes cuadrados (SGA)

Podemos mejorar la aproximación LDA con un desarrollo en gradientes de la densidad. Reescribiendo (2.14) en términos de la energía libre por unidad de volumen $f(\rho(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r})\psi(\rho(\mathbf{r}))$ y truncando el desarrollo en el segundo término de la expansión resulta [39]:

$$F_{SGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[f(\rho(\mathbf{r})) + f_2(\rho(\mathbf{r}))(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2 + \dots \right], \quad (2.15)$$

donde $f(\rho(\mathbf{r}))$ corresponde a la energía libre del sistema uniforme y el término $f_2(\rho(\mathbf{r}))$ (y sucesivos en caso de seguir la expansión) tiene en cuenta las variaciones espaciales de la densidad. Para obtener la expresión de $f_2(\rho(\mathbf{r}))$ tenemos que imponer alguna condición adicional a nuestro funcional, como por ejemplo que reproduzca la respuesta lineal esperada cuando perturbamos el sistema.

La aproximación SGA es válida incluso en situaciones donde la densidad varía fuertemente, pero con la estricta condición de que dicho cambio ha de producirse a lo largo de una distancia muy larga. En la práctica esta restricción limita mucho el uso de SGA, si bien se ha usado con éxito para describir situaciones como la interfase líquido-vapor cerca de un punto crítico, interfases líquido-líquido en mezclas, problemas de *wetting*, etc.

2.3.3. Aproximación de la densidad pesada (WDA)

Ni la aproximación LDA ni la SGA son capaces de describir situaciones donde la densidad varía fuerte y rápidamente. Este es el caso de fases ordenadas espacialmente (por ejemplo esmécticos

o sólidos), fluidos en contacto con una superficie, etc. El tratamiento de estos sistemas supondría, con los anteriores métodos, la evaluación de $\psi(\rho)$ en situaciones donde ρ toma valores muy altos. En tales circunstancias el comportamiento de un sistema uniforme será presumiblemente muy diferente a nuestro sistema real. Piénsese por ejemplo en el caso de HS donde no podríamos tratar situaciones en las que de forma local la densidad supere el límite de empaquetamiento máximo.

Los funcionales capaces de tratar dichos sistemas se desarrollaron principalmente en la década de los 80. Se usan técnicas como el desarrollo de $F_{ex}[\rho]$ alrededor de la densidad del fluido uniforme, la perturbación alrededor de un fluido de referencia bien conocido o la aproximación de la densidad pesada (Weighted Density Approximation, WDA) que esbozaremos a continuación para un sistema de esferas duras.

Siguiendo las ideas de Nordholm *et al.* [41], Tarazona [42] propuso introducir correcciones no locales al funcional mediante el uso de una distribución de densidad pesada (*coarse grained*) $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ que es una función de $\rho(\mathbf{r})$ no local en cada punto \mathbf{r} de nuestro sistema. Se puede pensar en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ como si fuera una especie de densidad promediada en un volumen relacionado con el alcance de las interacciones. Los picos en la densidad local son suavizados en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ y no corremos el riesgo de evaluar la energía libre en puntos donde el empaquetamiento alcanza valores físicamente inalcanzables.

En la aproximación WDA la energía libre de exceso se escribe como

$$F_{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi_{ex}(\bar{\rho}(\mathbf{r})), \quad (2.16)$$

donde ψ_{ex} es la parte de exceso de la energía libre por partícula en un sistema uniforme. Para el sistema de esferas duras de diámetro σ podemos usar la ecuación de estado *casi exacta* de Carnahan-Starling [43]:

$$\beta \psi_{ex}(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (2.17)$$

con $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ la fracción de empaquetamiento o fracción de volumen ocupado por esferas. Para poder operar con (2.16) nos falta una descripción de $\bar{\rho}(\mathbf{r})$. Una posibilidad es [42, 44]

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (2.18)$$

con $\omega(r)$ una función peso. Para su determinación se impone que esté normalizada y que el funcional recupere de forma razonable el límite de un fluido uniforme. Es decir, en la manera de lo posible la función de correlación directa que resulta de la diferenciación funcional (ecuación 2.11) ha de estar en buen acuerdo con la aproximación de Percus-Yevick [45]; una aproximación referente en la teoría de líquidos uniformes. La elección más sencilla posible para $\omega(r)$ es una función escalón:

$$\omega(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3}, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}. \quad (2.19)$$

Esta elección reproduce alguna característica importante de la función de correlación directa, como la discontinuidad en $r = \sigma$, pero sobrestima el alcance de la misma. Aun así se obtiene un

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

funcional que proporciona resultados cualitativamente buenos en situaciones como la interfase entre el fluido de esferas duras y una pared dura, o la transición fluido-sólido [42, 44]. Tarazona [46] propuso una función peso con una dependencia en la densidad para mejorar la descripción de la función de correlación directa $c(r)$ que se desprende del funcional. Con esta nueva función la densidad pesada resulta:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \bar{\rho}(\mathbf{r})). \quad (2.20)$$

Esta nueva definición introduce, al hacer la derivada funcional, nuevos términos en $c(r)$ y por tanto se puede obtener un peso que reproduzca mejor las correlaciones de volumen. Podemos asumir que $\omega(r, \rho)$ se puede desarrollar en una serie de potencias de la densidad:

$$\omega(r, \rho) = \omega_0(r) + \omega_1(r)\rho + \omega_2(r)\rho^2 + \dots \quad (2.21)$$

La condición de normalización sobre $w(r, \rho)$ implica necesariamente

$$\int d\mathbf{r} \omega_i(r) = \begin{cases} 1, & i = 0 \\ 0, & i = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (2.22)$$

Usando el desarrollo en potencias de la densidad de $\omega(r)$ dado por (2.21) y diferenciando el funcional según (2.11) se obtiene un desarrollo en potencias de la densidad de la función de correlación directa. Podemos comparar dicho desarrollo con el que se obtiene de una expansión del virial de $c(r)$, y de esa forma recabar la información necesaria para las funciones peso ω_i .

Es fácil ver que $\omega_0(r)$ es de nuevo la función escalón dada por (2.19) y para $\omega_1(r)$ se obtiene una ecuación integral que ha de resolverse numéricamente. Para el resto de coeficientes ω_i , $i \geq 2$ se necesitan también los coeficientes del desarrollo de $\psi_{ex}(\rho)$, la energía de exceso por partícula de un sistema uniforme. Nótese que en este punto hay una pequeña inconsistencia. Por un lado usamos la ecuación de estado de Carnahan-Starling y por otro pretendemos recuperar las correlaciones de la aproximación de Percus-Yevick. Sin embargo, las correlaciones y la energía de exceso por partícula están relacionadas por medio de la integral de volumen de la $c(r)$. Debido a esta inconsistencia no es posible la identificación término a término de ω_i para $i \geq 2$.

Una alternativa es truncar el desarrollo de (2.21) en $i = 2$ realizando un ajuste del peso $\omega_2(r)$ para que se obtenga una buena descripción de $c(r)$ en todo el rango (si se trunca el desarrollo en $i = 1$ únicamente se reproduce el comportamiento de $c(r)$ en un rango de densidades pequeño). El mejor resultado se obtiene con

$$\omega_2(r) = \begin{cases} \frac{5\pi\sigma^3}{144} \left(6 - 12\frac{r}{\sigma} + 5\left(\frac{r}{\sigma}\right)^2\right), & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (2.23)$$

Con la $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ así construida se recupera bastante bien la $c(r)$ de Percus-Yevick en un rango de densidades muy amplio, hasta aproximadamente $\rho = 0.8\sigma^{-3}$.

El funcional WDA construido de esta forma es capaz de describir satisfactoriamente situaciones espacialmente muy inhomogéneas tales como el sólido de esferas duras o la interfase entre esferas duras y una pared dura [46].

Existen otras formas de promediar la densidad entre las que destaca la teoría de Curtin y Ashcroft [47]. En lugar de hacer una expansión en densidad para calcular el peso, este se calcula numéricamente para que el funcional recupere la función de correlación de Percus-Yevick en todo el rango de densidades. Evidentemente el coste computacional es mucho mayor.

También merecen una mención las teorías WDA basadas en un peso que es independiente de la posición, por ejemplo la MWDA de Denton y Ashcroft [48] o la GELA de Lutsko y Baus [49]. La implementación de estas aproximaciones es más sencilla a costa de una peor descripción del sistema.

2.3.4. Teoría de las medidas fundamentales (FMT)

Rosenfeld [50, 51] propuso en la última década del S. XX un nuevo tipo de funcionales bajo el nombre de teoría de las medidas fundamentales. Son específicos para cuerpos duros y tienen una estructura completamente diferente, basada en la geometría molecular en lugar del volumen excluido entre dos partículas. En su formulación original la energía de exceso para una mezcla de esferas duras se puede escribir como

$$\beta F_{ex}[\{\rho_i\}] = \int d\mathbf{x} \Phi[\{n_\alpha(\mathbf{x})\}], \quad (2.24)$$

donde ρ_i es la densidad de la especie i y la energía libre de exceso Φ se escribe como función de n_α , que son promedios de las medidas fundamentales de las partículas:

$$n_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_i \int d\mathbf{x}' \rho_i(\mathbf{x}') w_i^{(\alpha)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (2.25)$$

Las funciones peso $w_i^{(\alpha)}$ están relacionadas con la geometría de las moléculas y son un punto clave en la teoría. Se obtienen haciendo una descomposición de la función de Mayer como una suma de convoluciones de funciones peso. En el caso de esferas duras existe una única descomposición de este tipo que involucra 6 funciones $w_i^{(\alpha)}$. En el caso particular de un sistema HS en 3D dos funciones peso son escalares que representan el volumen y la superficie de la esfera y una tercera es un vector de superficie (las otras son proporcionales a estas tres).

Haciendo un análisis dimensional y teniendo en cuenta las relaciones que se obtienen de la teoría de la partícula escalada², se obtiene fácilmente una expresión para la energía de exceso Φ . El funcional así construido reproduce muy bien situaciones altamente no uniformes como la adsorción de esferas duras en una pared dura a presiones altas. Otras ventajas importantes son que está formulado para mezclas multicomponentes y que las funciones de correlación se obtienen rápidamente a partir de los pesos. Al aplicarlo a un fluido uniforme monocomponente, el funcional de Rosenfeld recupera la ecuación de estado y la función de correlación de Percus-Yevick (nótese la diferencia con las teorías WDA, construidas explícitamente para que se obtenga este comportamiento). A pesar de estos buenos resultados, el funcional falla por completo en el estudio del sólido de esferas duras, pues predice que es siempre inestable frente al líquido.

En una fase sólida cada partícula está confinada en una cavidad *cuasi-0D* donde en promedio la ocupación varía entre 0 y 1. Cuando se estudia el límite 0D con el funcional de Rosenfeld se

²En particular que abrir en un fluido uniforme una cavidad esférica de radio $R \rightarrow \infty$ supone un trabajo PV con P la presión y V el volumen de dicha cavidad [52, 53]. Veremos la teoría de la partícula escalada en el capítulo 7.

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

obtiene una divergencia en la energía libre, que en esencia es el origen del fallo de la teoría en la descripción del sólido.

Esta interpretación propició el desarrollo de funcionales basados en FMT desde otro punto de vista conocido como reducción dimensional (*dimensional crossover*). Consiste en imponer que el funcional recupere el límite exacto en cavidades *cuasi-0D* [54, 55]. El resultado son funcionales que al aplicarlos en otras dimensiones recuperan la solución exacta de Percus en 1D [56] y en 2D la bien conocida teoría de la partícula escalada, pero se obtiene una ecuación de estado en 3D no demasiado buena. Para resolver esto, Tarazona [57] propuso una modificación en uno de los términos del funcional de Rosenfeld incorporando un peso tensorial. Dicho funcional no tiene divergencias en el límite 0D, recupera el resultado exacto en 1D y reproduce la función de correlación y ecuación de estado de Percus-Yevick para el fluido uniforme. Respecto a la fase sólida, describe adecuadamente la estructura, aunque falla en las densidades de coexistencia debido a que el fluido se describe con la ecuación de estado de Percus-Yevick. Se pueden mejorar las densidades de coexistencia si se modifica el funcional de forma que se obtenga la ecuación de estado de Carnahan-Starling [58], pero entonces empeora la descripción del sólido.

2.4. DFT en partículas duras anisótropas

Hasta ahora hemos visto cómo aplicar DFT a fluidos simples donde la función de distribución de una partícula $\rho(\mathbf{r})$ viene determinada únicamente por la posición del centro de masas. Para describir correctamente un cristal líquido necesitamos conocer no solo la posición del centro de masas de las partículas sino también su orientación. La función de distribución de una partícula es $\rho(\mathbf{r}, \Omega)$ y nos da información sobre la densidad de moléculas que en la posición \mathbf{r} tienen los ejes orientados según $\Omega \equiv (\theta, \phi)$. Integrando sobre las variables angulares se obtiene la distribución de densidad, que da cuenta de la densidad de partículas en \mathbf{r} con independencia de su orientación:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\Omega \rho(\mathbf{r}, \Omega). \quad (2.26)$$

Sin pérdida de generalidad podemos escribir la función de distribución de una partícula como $\rho(\mathbf{r}, \Omega) = \rho(\mathbf{r})f(\mathbf{r}, \Omega)$, donde f , la función de distribución angular, tiene en cuenta la fracción de partículas que en la posición \mathbf{r} están orientadas según Ω . Se sigue de esta definición la condición de normalización para f :

$$\int d\Omega f(\mathbf{r}, \Omega) = 1. \quad \forall \mathbf{r}. \quad (2.27)$$

Vamos a empezar estudiando el tratamiento de fases espacialmente uniformes (un nemático de volumen por ejemplo), para las cuales se tiene $\rho(\mathbf{r}, \Omega) = \rho f(\Omega)$, con $\rho = \text{cte}$.

Como ya hemos mencionado en el capítulo 1, la estabilidad de las distintas fases que forman los cristales líquidos se ha tratado desde dos puntos de vista diferentes. La teoría de Maier y Saupe [9] atribuye dicha estabilidad a fuerzas atractivas anisótropas entre las partículas. Por otro lado, los trabajos de Onsager dieron origen al estudio de modelos con interacciones puramente repulsivas. La ganancia en volumen accesible y en entropía rotacional es el mecanismo responsable de la estabilidad en este tipo de modelos. Este acercamiento permite comprender los efectos

que la geometría molecular tiene a la hora de estabilizar una u otra fase y siempre es posible la inclusión de un término atractivo para obtener potenciales más realistas. Onsager en 1949 [26] usó el desarrollo exacto del virial para demostrar que un sistema de esferocilindros duros tiene una transición isotrópico I -nemático N . Este trabajo fue pionero en el estudio de transiciones de fase en cristales líquidos.

Existen al menos otras dos razones por las que el trabajo de Onsager merece una mención especial. En primer lugar, hasta entonces se pensaba que cualquier desarrollo del virial truncado no podía explicar una transición de fase. En segundo lugar, se utilizaron de forma implícita técnicas que una década después dieron origen a la teoría del funcional de la densidad.

Onsager truncó el desarrollo del virial a orden 2 de forma que la expresión resultante solo es válida para densidades bajas. En otras palabras, la teoría de Onsager es exacta en el límite de moléculas muy largas y estrechas (que es cuando la transición I - N tiene lugar a densidades bajas). Veamos la teoría de Onsager en el lenguaje DFT. La parte ideal es la generalización de (2.9) a sistemas con grados de libertad orientacionales:

$$F_{id}[\rho] = kT \int d\mathbf{r} \int d\Omega \rho(\mathbf{r}, \Omega) \{ \ln[\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}, \Omega)] - 1 \}. \quad (2.28)$$

Para la parte de exceso hacemos un desarrollo del virial (recordemos que estamos tratando fases uniformes, de manera que $\rho(\mathbf{r}, \Omega) = \rho f(\Omega)$):

$$\beta \frac{F_{ex}[f]}{N} = \rho B_2[f] + \frac{1}{2} \rho^2 B_3[f] + \frac{1}{3} \rho^3 B_4[f] + \dots, \quad (2.29)$$

y nos quedamos solo con el coeficiente de orden 2:

$$B_2[f] = -\frac{1}{2} \int d\Omega \int d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') \int d\mathbf{r} f_M(\mathbf{r}, \Omega, \Omega'). \quad (2.30)$$

Dado que la función de Mayer ($f_M \equiv e^{-\beta\phi} - 1$) en sistemas duros es -1 si hay solape entre las dos partículas y 0 en caso contrario, se puede reescribir la energía de exceso en términos del volumen excluido:

$$\beta \frac{F_{ex}[f]}{N} = \frac{1}{2} \rho \int d\Omega \int d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') V_{exc}(\Omega, \Omega'), \quad (2.31)$$

donde $V_{exc}(\Omega, \Omega')$ es el volumen excluido entre dos partículas con orientaciones Ω y Ω' , es decir, la integral de la función de Mayer a todo el volumen con signo cambiado. En el caso de esferocilindros duros:

$$V_{exc}(\Omega, \Omega') = 2\pi D^2 L + \frac{4}{3} \pi D^3 + 2L^2 D |\sin \gamma|, \quad (2.32)$$

siendo $\gamma = \gamma(\Omega, \Omega')$ el ángulo que forman los ejes principales de los esferocilindros. Cuando dos partículas se sitúan paralelas ($\gamma = 0$) el volumen de exclusión es mínimo.

La teoría de Onsager aplicada a esferocilindros duros predice una transición de fase entre un estado isotrópico y un nemático. Esta transición es consecuencia de la competición entre la entropía rotacional y la entropía configuracional. Cuando la densidad es suficientemente pequeña, y por tanto las partículas apenas se sienten unas a otras, es la parte ideal la que gobierna el estado del sistema. El resultado es la estabilidad de la fase isotrópica, en la cual la entropía rotacional es máxima porque el número de microestados con las partículas orientadas al azar es muy superior

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

a cualquier otra configuración. Conforme aumentamos la densidad, las partículas comienzan a sentirse unas a otras y la parte de exceso gana peso en la energía libre total. Dicha parte de exceso es mínima cuando las moléculas se sitúan paralelas, minimizando de esa forma el volumen excluido (2.32) y por tanto aumentando el volumen accesible por partícula (incrementando la entropía configuracional). Para una densidad suficientemente alta, el balance entre la entropía orientacional y la configuracional se invierte y el sistema sufre una transición isotropo-nemático.

Onsager demostró que para L/D suficientemente grande y en la fase isotrópica se verifica:

$$\frac{B_3}{B_2^2} \sim \frac{D}{L} \log(L/D) \rightarrow 0, \quad L/D \rightarrow \infty, \quad (2.33)$$

de manera que se puede prescindir del coeficiente B_3 ³. Supuso además que la tendencia sería igual en el resto de coeficientes y por tanto es razonable quedarnos solo con el coeficiente B_2 . Sin embargo, esto es válido únicamente para relaciones de aspecto muy grandes $L/D \sim 10^2 - 10^3$ [59]. Para valores de L/D característicos de los cristales líquidos hay un fuerte desacuerdo entre las densidades de coexistencia IN que predice la teoría de Onsager y las obtenidas por simulación. La razón de este desacuerdo es que la aproximación de quedarnos únicamente con el coeficiente B_2 del desarrollo del virial no es aceptable para relaciones de aspecto pequeñas.

Se han propuesto varias alternativas para mejorar la aproximación y conseguir una buena descripción en sistemas donde la elongación de las partículas tenga valores pequeños. Un camino obvio es la incorporación de más coeficientes del virial a la energía de exceso, pero la lenta convergencia de la serie del virial unido a la dificultad para calcular nuevos coeficientes más allá de B_3 o B_4 hacen inviable esta alternativa. Otras posibles rutas son la perturbación de un sistema de esferas duras para incluir la anisotropía de las moléculas, o la teoría de la partícula escalada, que veremos en el capítulo 7. De todas ellas destacamos la desarrollada por Parsons [60] que fue reescrita años más tarde desde otro punto de vista por Lee [61], y se conoce actualmente como la aproximación de Parsons-Lee o de forma más general como teoría de Onsager extendida. La idea de Parsons fue introducir la dependencia orientacional en la función de distribución radial a través de un escalamiento en la coordenada radial

$$g(r, \mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}') \approx g(r/\sigma), \quad (2.34)$$

donde σ es una función que depende de las orientaciones moleculares y del vector que une sus centros de masas: $\sigma = \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}')$. Esta simplificación de la función de correlación a pares permite fácilmente obtener una expresión para la energía de exceso de nuestro sistema en función de $g(r/\sigma)$. Si ahora usamos la $g(r)$ correspondiente a un fluido de esferas duras uniforme se llega a:

$$\frac{F_{ex}}{N} = \frac{\psi_{ex}^{HS}(\rho v_0)}{V_{exc}^{HS}} \int d\mathbf{\Omega} \int d\mathbf{\Omega}' f(\mathbf{\Omega}) f(\mathbf{\Omega}') V_{exc}(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}'), \quad (2.35)$$

donde ψ_{ex}^{HS} es la energía de exceso por partícula de un sistema de esferas duras uniforme (de volumen v_0) y V_{exc}^{HS} es el volumen excluido de dos esferas duras. En el límite de densidades pequeñas $\beta\psi_{ex}^{HS}(\rho)/V_{exc}^{HS} \rightarrow \rho/2$ y se recupera la aproximación de Onsager (2.31). Somoza y Tarazona [62] mostraron cómo recuperar (2.35) con un argumento más intuitivo. Partimos del

³En la fase nemática es necesario que la desviación típica del ángulo promedio que forman las partículas sea superior a D/L para que se verifique que $B_3/B_2^2 \rightarrow 0$, $L/D \rightarrow \infty$.

desarrollo del virial dado por (2.29) y expresamos todos los coeficientes, salvo el B_2 , en términos de los coeficientes de un sistema de referencia según:

$$B_i = \frac{B_2}{B_2^{ref}} B_i^{ref}, \quad i > 2. \quad (2.36)$$

Introduciendo (2.36) en (2.29) se tiene

$$\frac{\beta F_{ex}}{N} = \left(\rho B_2^{ref} + \frac{1}{2} \rho^2 B_3^{ref} + \dots \right) \frac{B_2}{B_2^{ref}} = \beta \psi_{ex}^{ref}(\rho) \frac{B_2}{B_2^{ref}}, \quad (2.37)$$

y tomando como sistema de referencia el de esferas duras se recupera la aproximación de Parsons-Lee (2.35). Queda claro desde este enfoque que la aproximación consiste en describir correctamente el segundo coeficiente del virial y el resto aproximarlos por los de un sistema de referencia conocido. Si el sistema de referencia que elegimos no tiene grados de libertad orientacionales, como el sistema de esferas duras, estamos desacoplando los grados de libertad orientacionales y traslacionales en todos los términos del desarrollo del virial de orden superior a 2. No obstante dicho desacoplo no tiene lugar a orden 2 del desarrollo, y por tanto el nombre *decoupling approximation* que Parsons acuñó en virtud de (2.34) no es del todo afortunado.

Lo único que falta por determinar es cómo hacemos la correspondencia o el mapeado entre nuestro sistema y el sistema de referencia de esferas duras. La elección más sencilla es que, dada una densidad, la fracción de empaquetamiento sea la misma en ambos sistemas, lo que equivale a igualar los volúmenes moleculares. Aplicado al sistema de esferocilindros duros, el funcional de Parsons-Lee recupera bastante bien la ecuación de estado obtenida por simulaciones, siendo las diferencias más notables en el régimen de densidades altas. Se puede mejorar el acuerdo con las simulaciones si en lugar de igualar el volumen molecular en ambos sistemas (el real y el de referencia) se escoge que la fracción de empaquetamiento máxima sea la misma. En cualquier caso los resultados obtenidos con esta aproximación son mejores de lo que en principio cabría esperar. Somoza y Tarazona [62] compararon los primeros coeficientes del virial de (2.36) con los de simulación y concluyeron que es probable que una fortuita cancelación de errores sea la responsable de los buenos resultados.

Se han propuesto modificaciones a la teoría de Parsons-Lee, como por ejemplo utilizar como sistema de referencia la fase isótropa del fluido que estemos estudiando en lugar del sistema de esferas duras [63, 64] o bien modificar (2.36) de forma que se recuperen de forma exacta coeficientes más allá del B_2 [65]. Como resultado se obtienen ecuaciones de estado más precisas [66], pero a cambio la complejidad del cálculo aumenta considerablemente.

2.4.1. Fases no uniformes

El funcional de Parsons-Lee que acabamos de ver da una descripción satisfactoria de fases uniformes. Es útil, por ejemplo, en el tratamiento de fases isótropas o nemáticas de volumen. Si queremos estudiar situaciones donde la densidad no es constante, como la interfase isotropo-nemático, es necesario contar con un funcional que tenga en cuenta la dependencia espacial de la función de distribución $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$. Para poder tratar sistemas donde la variación de la densidad sea rápida (un esméctico por ejemplo) será necesario además que el funcional incluya una dependencia no local en la función de distribución. Podemos por tanto generalizar la teoría WDA

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

(2.16) a sistemas con grados de libertad rotacionales de forma que nuestro funcional recupere de manera aceptable las correlaciones entre partículas:

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') = -\frac{\delta^2 \beta F_{ex}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')}. \quad (2.38)$$

La falta de conocimiento sobre la función de correlación en este tipo de sistemas hace que cualquier avance en este sentido sea muy complicado. Poniewierski y Holyst (PH) plantearon un funcional basado en esta idea [67, 68]. La parte de exceso es como en (2.16), pero en esta ocasión $\bar{\rho}$ se construye teniendo en cuenta el orden orientacional:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \int d\boldsymbol{\Omega} \int d\boldsymbol{\Omega}' \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) f(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}') \rho(\mathbf{r}'). \quad (2.39)$$

Siguiendo los mismos pasos que en fluidos simples, la función peso ω debería ser tal que mediante la diferenciación del funcional (2.38) se recuperase la función de correlación directa de un fluido uniforme isótropo. Debido a la dificultad de ese cálculo se exige en su lugar recobrar el límite de Onsager para partículas muy elongadas. Para ello basta con imponer

$$\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') = -f_M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') / (2B_2^I), \quad (2.40)$$

$$\psi_{ex}(\rho) = \rho B_2^I + \beta \psi_{ex}^{CS}(\eta) - 4\eta, \quad (2.41)$$

siendo B_2^I el coeficiente del virial de segundo orden en la fase isótropa, f_M la función de Mayer y ψ_{ex}^{CS} la ecuación de estado de Carnahan-Starling para esferas duras. El peso ω hace que el promedio espacial de $\bar{\rho}$ tenga lugar en el volumen excluido entre dos partículas. Es análogo a la primera formulación que vimos de la teoría WDA en fluidos simples (2.19). De hecho, al aplicarla en el límite $L/D \rightarrow 0$ de un sistema de esferocilindros duros se recupera la primera versión WDA propuesta por Tarazona [44, 42] para esferas duras. Poniewierski y Holyst estudiaron con este funcional el diagrama de fases de volumen de esferocilindros duros. La teoría recupera razonablemente bien los resultados de las transiciones IN y NSm obtenidos por simulación. Predice un punto triple $INSm$ para $L/D = 2.46$ (por simulaciones se sabe que está localizado en $L/D = 3.7$ [29]) y un punto tricrítico en la rama NSm para $L/D = 2.99$. En dicho punto la transición NSm pasa de ser de primer orden a ser continua cuando aumentamos la elongación molecular (los últimos datos de simulación disponibles [69] arrojan evidencias claras de que la transición es de primer orden hasta $L/D \rightarrow \infty$, si bien no se puede descartar la posibilidad de que existan dos puntos tricríticos).

Somoza y Tarazona desarrollaron, de forma simultánea al trabajo de Poniewierski y Holyst, un funcional para el tratamiento de cuerpos duros anisótropos [62, 70, 71], que salvo pequeñas modificaciones es el que usaremos en nuestros cálculos. El desconocimiento de las correlaciones en sistemas con grados de libertad orientacionales junto con la dificultad para interpretar físicamente el significado del promedio angular en la construcción de $\bar{\rho}$ hizo que los autores siguieran un camino alternativo. En lugar de intentar construir un funcional basado en una densidad pesada $\bar{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ propusieron una generalización del funcional de Parsons-Lee (2.35) para fases no uniformes. La parte de exceso en la teoría Somoza-Tarazona (ST) se puede expresar como:

$$F_{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi_{ex}^{PHE}[\bar{\rho}(\mathbf{r})] \frac{\int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \int d\boldsymbol{\Omega} \int d\boldsymbol{\Omega}' f(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) f(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}') f_M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')}{\int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') f_M^{PHE}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (2.42)$$

Para entender esta generalización hay que tener en cuenta varios puntos. Sabemos del modelo Parsons-Lee que el sistema de esferas duras se puede utilizar como sistema de referencia para partículas anisótropas, obteniendo una buena descripción de la termodinámica. Sin embargo no es suficiente para describir la estructura de las correlaciones. Piénsese por ejemplo en fases con orden orientacional donde la anisotropía de las partículas se tiene que ver reflejada en las funciones de correlación. Para intentar mejorar este punto se toma como referencia un sistema de elipsoides duros paralelos (PHE) en lugar de esferas duras. Se espera que un sistema de referencia así proporcione una descripción de las correlaciones en fases con orden orientacional cualitativamente correcta. Además es especialmente útil pues la termodinámica de PHE y de un sistema de HS es la misma [69] y por tanto podemos usar la ecuación de estado de este último (con el escalamiento apropiado). El mapeado del sistema real al sistema de referencia de PHE no es único y como veremos es un punto importante. Al igual que en sistemas simples, la energía de exceso por partícula de nuestro sistema de referencia ψ_{ex}^{PHE} se evalúa en una densidad pesada $\bar{\rho}$ que tiene en cuenta los efectos no locales.

Por último se ha modificado la ratio entre los coeficientes del virial de segundo orden (ver (2.37)), que debe corregir las diferencias entre el sistema de referencia y el real. Pasa a expresarse en términos de la función de Mayer y se pesa con la densidad local. Es también una forma de tener en cuenta que las interacciones no son locales y da un paso más allá en el desacoplo de los grados de libertad traslacionales y orientacionales.

Un funcional construido según (2.42) recupera en el límite uniforme ($\rho(\mathbf{r}, \Omega) = \rho f(\Omega)$) la teoría de Parsons-Lee. Respecto a la función de correlación, el término de orden cero es la función de Mayer [72], algo que el funcional recupera exactamente con independencia del sistema de referencia. La esperanza es que una buena elección del sistema de referencia también sea capaz de describir de forma correcta las correlaciones en un rango amplio de densidades. En este sentido hay dos puntos a tener en cuenta: la forma en que pesamos la densidad al evaluar $\psi_{ex}^{PHE}(\bar{\rho})$ y la manera en que se realiza el mapeado de nuestro sistema al de PHE.

La densidad se pesa conforme a la segunda propuesta de Tarazona para sistemas simples [46], ver (2.21); solo hay que tener en cuenta una deformación que transforme el sistema de HS a PHE. La teoría de Somoza-Tarazona incorpora por tanto una función peso que en fluidos simples recupera las correlaciones a densidades altas. El otro punto destacado es el mapeado entre PHE y el sistema real, que si bien no debe modificar cualitativamente el diagrama de fases, es importante para que el acuerdo a nivel cuantitativo sea correcto [73]. La elección de Somoza y Tarazona fue que en ambos sistemas las componentes del tensor de inercia guardaran la misma relación junto con igualdad de volumen molecular.

Existen diferencias importantes entre el funcional que acabamos de ver y el propuesto por Poniewierski y Holyst. En el límite $L/D \rightarrow 0$ la teoría ST recupera el funcional construido con una expansión a segundo orden en densidad de la función peso, mientras que el funcional PH es una teoría a orden cero. Ambos funcionales se apoyan de un sistema de referencia para obtener una expresión de la energía libre en el sistema real y ambos recuperan correctamente el segundo coeficiente del virial B_2 . En la teoría ST el resto de coeficientes se reescalan, de igual forma que en el modelo Parsons-Lee. Por contra, en el funcional PH el coeficiente B_2 se obtiene de forma correcta introduciendo un termino más en la energía de exceso que tiene en cuenta las diferencias

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

con el sistema de referencia, sin realizar corrección alguna al resto de coeficientes.

No cabe duda de que las teorías tipo WDA son muy útiles para describir sistemas no uniformes con grados de libertad orientacionales. No obstante adolecen de los mismos inconvenientes que en sistemas simples, es decir, es necesario conocer *a priori* la ecuación de estado y las correlaciones del fluido uniforme. Sería interesante contar con un funcional basado en la teoría de las medidas fundamentales aplicado a este tipo de sistemas. En este sentido Rosenfeld desarrolló una extensión de la teoría FMT para cuerpos duros convexos [74]. Sin embargo, el volumen excluido de dos cuerpos duros convexos no se puede descomponer (salvo para HS) como suma de convoluciones de funciones peso, que es precisamente el punto clave en FMT. Esto provoca que no se recupere la función de Mayer como límite de la función de correlación directa a densidades pequeñas. Se han propuesto algunas soluciones, como la interpolación entre el funcional de Onsager (para recuperar el límite de densidades pequeñas) y el funcional de Rosenfeld para HS, debida a Cinacchi y Schmid [75]. Aplicada esta teoría a un fluido uniforme, los resultados son peores que los obtenidos por el funcional Parsons-Lee. Pero dejando de lado la calidad de los resultados, que seguramente se puede mejorar con pequeños cambios, este tipo de soluciones *ad hoc* son en esencia iguales a las propuestas que se realizan en los funcionales tipo WDA y no suponen por tanto un avance significativo desde un punto de vista fundamental. Recientemente, Martínez-Ratón *et al.* [76] han propuesto un funcional FMT para mezclas de cilindros duros paralelos cuyos resultados están en muy buen acuerdo con las simulaciones. La extensión de este tipo de funcionales a partículas libremente rotantes parece ser un camino complejo.

2.5. Funcional WDA para un fluido de esferocilindros duros

En esta sección vamos a describir con cierto detalle el modelo teórico que usaremos en el tratamiento del sistema de esferocilindros duros en los tres próximos capítulos. Dicho modelo, desarrollado por Velasco *et al.* [73], está basado en la idea del funcional de Somoza-Tarazona que acabamos de ver.

En todos los sistemas que vamos a tratar únicamente tendremos orden espacial a lo largo de una dirección particular, que de aquí en adelante será el eje \mathbf{z} . En el plano XY el sistema es uniforme.

2.5.1. Función de distribución angular y parámetros de orden

La función de distribución de una partícula viene determinada por $\rho(\mathbf{z}, \mathbf{\Omega}) = \rho(\mathbf{z})f(\mathbf{z}, \mathbf{\Omega})$. Toda la información sobre el estado orientacional de nuestro sistema está recogida en la función de distribución angular $f(\mathbf{z}, \mathbf{\Omega})$. Una posibilidad es hacer un desarrollo en armónicos esféricos de forma que

$$f(\mathbf{z}, \mathbf{\Omega}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{(1/2)} f_{lm}(\mathbf{z}) Y_l^m(\mathbf{\Omega}), \quad (2.43)$$

donde Y_l^m es el armónico esférico de grado l y orden m . Los coeficientes del desarrollo $f_{lm}(\mathbf{z})$ son, junto con la densidad $\rho(\mathbf{z})$, nuestras variables con las que minimizar el funcional. A pe-

sar de que se puede reducir el número de coeficientes necesarios (si existe simetría cabeza-cola, como por ejemplo esferocilindros, todos los términos con l impar del desarrollo han de ser nulos y si además hay simetría de rotación en el ángulo azimutal los términos con potencias impares en $\sin \phi$ también son nulos) una minimización funcional usando el desarrollo anterior es computacionalmente muy costosa. Cuando el orden alrededor del director es apreciable, como por ejemplo en un esméctico, el número de términos que tenemos que incluir en (2.43) es del orden de centenares, haciendo que en la práctica sólo sea posible una descripción tan detallada de $f(z, \Omega)$ en situaciones muy concretas, por ejemplo en fases espacialmente homogéneas donde los coeficientes f_{lm} no tienen dependencia en z . Una posible solución a este problema es parametrizar la función de distribución angular. Nosotros hemos escogido la siguiente parametrización:

$$f(z, \Omega) = \frac{e^{\Lambda_1(z)P_2(\cos \theta) + \Lambda_2(z) \sin^2 \theta \cos 2\phi + \Lambda_3(z) \sin 2\theta \cos \phi}}{\int d\Omega e^{\Lambda_1(z)P_2(\cos \theta) + \Lambda_2(z) \sin^2 \theta \cos 2\phi + \Lambda_3(z) \sin 2\theta \cos \phi}}, \quad (2.44)$$

donde P_2 es el polinomio de Legendre de segundo orden ⁴. Esta definición asegura la condición de normalización impuesta por (2.27). El estado orientacional del sistema viene determinado en cada punto z por el conjunto $\{\Lambda_i(z)\}$, que junto con $\rho(z)$ son las variables con respecto a las cuales se ha de minimizar el funcional. En el estado isótropo todas las orientaciones son equiprobables y por lo tanto $f(\Omega) = cte$ que equivale a hacer $\Lambda_i = 0$, $i = 1, 2, 3$. El hecho de usar una parametrización para la función de distribución angular influirá en los resultados finales. Sin embargo, es esperable que las variaciones sean pequeñas y no modifiquen los resultados desde un punto de vista cualitativo.

Para estudiar el estado orientacional del sistema es conveniente definir el conjunto de parámetros de orden orientacionales correspondientes al subespacio $l = 2$

$$\begin{aligned} \eta_L(z) &= \int d\Omega P_2(\cos \theta) f(z, \Omega), \\ \sigma_L(z) &= \int d\Omega \sin^2 \theta \cos 2\phi f(z, \Omega), \\ \nu_L(z) &= \int d\Omega \sin 2\theta \cos \phi f(z, \Omega). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Nótese que, salvo constantes, los parámetros de orden η_L, σ_L, ν_L se corresponden con los coeficientes f_{20}, f_{21}, f_{22} respectivamente del desarrollo en armónicos esféricos dado por (2.43). El subíndice L (laboratorio) hace mención a que están definidos en un sistema de referencia fijo; en este caso miden el orden respecto al eje z . Por lo general es más cómodo rotar el sistema de referencia de laboratorio a un sistema de referencia propio. Supongamos que el director \mathbf{n} vive en el plano ZX , formando un ángulo de *tilt* ψ con el eje z . Se tiene entonces:

$$\begin{aligned} \eta_L &= \eta P_2(\cos \psi) + \frac{3}{4} \sigma \sin^2 \psi, \\ \sigma_L &= \eta \sin^2 \psi + \frac{1}{2} \sigma (1 + \cos^2 \psi), \\ \nu_L &= \eta \sin 2\psi - \frac{1}{2} \sigma \sin 2\psi. \end{aligned} \quad (2.46)$$

⁴Esta parametrización sería exacta si el desarrollo en armónicos esféricos del potencial intermolecular incluyera únicamente términos con $l = 0, 2$. Lo que equivale a suponer un campo medio efectivo para cada molécula con simetría $l = 0, 2$.

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

En este nuevo sistema de referencia los parámetros de orden son: $\psi(z)$ el ángulo de *tilt* que forma el director con el eje \mathbf{z} , $\eta(z)$ el parámetro de orden uniaxial y $\sigma(z)$ el parámetro de orden biaxial. Un estado isotrópico se caracteriza por un valor nulo de η y σ (el *tilt* no está bien definido en un isotrópico). En un nemático uniaxial, como por ejemplo en una fase de volumen, se tiene $\eta > 0$ y $\sigma = 0$. En situaciones donde exista biaxialidad, por ejemplo una interfase planar entre un isotrópico y un nemático, tendremos $\eta > 0$ y $\sigma \neq 0$. El parámetro de orden biaxial, σ , describe si el movimiento alrededor del director es circular $\sigma = 0$ o elíptico $\sigma \neq 0$.

A lo largo del presente trabajo nos referiremos siempre al sistema de referencia propio que acabamos de ver. En la literatura es muy frecuente referir los parámetros de orden al sistema de referencia de laboratorio. En ese sistema de referencia una situación con $\eta_L < 0$ implica que las partículas se están orientando en el plano perpendicular a la dirección sobre la que se mide el orden, bien sea de manera uniforme en dicho plano ($\sigma_L = 0$) o no ($\sigma_L \neq 0$).

Las ecuaciones (2.45) definen una relación biunívoca entre el conjunto de parámetros de orden orientacionales (ya sea en el sistema de referencia de laboratorio o en el propio) y las Λ_i , de modo que podemos usar unos u otras como variables de nuestro funcional.

Una vez contamos con una parametrización para la función de distribución angular escribimos la energía libre como un funcional de la función de distribución de una molécula $F[\rho]$ y de forma usual hacemos la división en la parte ideal y de exceso $F[\rho] = F_{id}[\rho] + F_{ex}[\rho]$.

2.5.2. Parte ideal

La parte ideal (2.28) se puede desarrollar en dos partes. Sea A el área transversal $A = \int \int dx dy$ y supongamos que el sistema se organiza en el eje \mathbf{z} . Entonces

$$\frac{\beta F_{id}[\rho]}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho(z) [\ln \rho(z) - 1] + \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho(z) \int d\Omega f(z, \Omega) \ln(4\pi f(z, \Omega)), \quad (2.47)$$

donde se ha eliminado deliberadamente el término $\rho \ln \Lambda^3$ con Λ la longitud de onda de Broglie. Es proporcional al número de partículas y por lo tanto eliminarlo solo supone un desplazamiento del origen de potencial químico⁵. De igual forma hemos añadido otro término $\rho \ln(4\pi)$ con la única intención de que, por comodidad, se anule la segunda parte de (2.47) en la fase isotrópica ($f_{iso}(\Omega) = 1/4\pi$).

En un sistema duro la energía libre es $F = -ST$ con T la temperatura y S la entropía. Luego, si cambiamos el signo, la ecuación anterior se puede interpretar como la suma de una entropía traslacional y otra rotacional. Esta última se puede desarrollar con la elección de la función de distribución angular (2.44) y los parámetros de orden (2.45) resultando

$$k^{-1} S_{rot}(z) = - \int d\Omega f(z, \Omega) \ln(4\pi f(z, \Omega)) = -\Lambda_1(z) \eta_L(z) - \Lambda_2(z) \sigma_L(z) - \Lambda_3(z) \nu_L(z) + \ln \int \frac{d\Omega}{4\pi} e^{\Lambda_1(z) P_2(\cos \theta) + \Lambda_2(z) \sin^2 \theta \cos 2\phi + \Lambda_3(z) \sin 2\theta \cos \phi}. \quad (2.48)$$

Por motivos numéricos resulta más útil minimizar el funcional respecto a los parámetros de orden en lugar de hacerlo respecto al conjunto $\{\Lambda_i\}$. Sin embargo, no podemos olvidarnos de

⁵Podríamos también eliminar el término que va como $-\rho$ pero se suele dejar pues al calcular el gradiente del funcional con respecto a ρ cancela en parte la derivada de $\rho \ln \rho$.

$\{\Lambda_i\}$ ya que son necesarias en el cálculo de la entropía rotacional y en la descripción de la función de distribución angular. Obtener la relación entre $\{\Lambda_i\}$ y el conjunto $\{\eta_L, \sigma_L, \nu_L\}$ es costoso computacionalmente hablando, de modo que para optimizar el cálculo construimos previamente una tabla que tiene como entrada los parámetros de orden y como salida el valor de la entropía rotacional y $\{\Lambda_i\}$. Dicha tabla barre todo el rango de parámetros de orden a intervalos constantes y después se interpola para obtener los valores que sean necesarios. De esta forma hemos transformado el problema de obtener $\{\Lambda_i\}$ mediante el uso de (2.45) a una interpolación en tres dimensiones.

Todavía podemos optimizar un poco más el proceso. Para ello rotamos al sistema de referencia propio $\{\eta, \sigma, \psi\}$. Se puede demostrar que en dicho sistema se cumple

$$\begin{aligned}\Lambda_1(z) &= A_0(z, \eta, \sigma) + A_1(z, \eta, \sigma) \cos 2\psi, \\ \Lambda_2(z) &= \frac{3}{2}A_0(z, \eta, \sigma) - \frac{1}{2}A_1(z, \eta, \sigma) \cos 2\psi, \\ \Lambda_3(z) &= A_1(z, \eta, \sigma) \sin 2\psi, \\ S_{rot}(z, \eta, \sigma, \psi) &= S_{rot}(z, \eta, |\sigma|).\end{aligned}\tag{2.49}$$

Podemos entonces construir una tabla con $\{\eta, |\sigma|\}$ como entrada y $\{S_{rot}, \Lambda_1, \Lambda_2\}$ como salida, para un ángulo de tilt ψ fijo. Usando las relaciones anteriores se puede despejar el valor de A_1 y con él calcular Λ_3 para cualquier ψ . Hemos conseguido reducir una variable, de forma que ahora tenemos que interpolar en una malla en dos dimensiones, ganando por tanto tiempo de cálculo y precisión, ya que podemos hacer más fino el mallado de la tabla.

2.5.3. Parte de exceso

La parte de exceso del funcional se puede expresar según (2.42). Escrita en términos de la función solape entre dos esferocilindros, $V_{exc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}')$ (es la función de Mayer con el signo cambiado), resulta:

$$F_{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \frac{\psi_{ex}^{PHE}(\bar{\rho}(\mathbf{r}))}{\bar{\rho}_{PHE}(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \int d\mathbf{\Omega} \int d\mathbf{\Omega}' f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) f(\mathbf{r}', \mathbf{\Omega}') V_{exc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}'), \tag{2.50}$$

donde hemos definido

$$\bar{\rho}_{PHE}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{exc}^{PHE}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{2.51}$$

El solape entre dos elipsoides paralelos solo depende de la separación de sus centros de masas, no de las orientaciones, y por ello $V_{exc}^{PHE} = V_{exc}^{PHE}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

Para tener una descripción completa nos falta por determinar dos aspectos: el mapeado entre nuestro sistema de esferocilindros duros HSC y el sistema de referencia de elipsoides duros paralelos PHE y la forma en la que construimos la densidad pesada $\bar{\rho}$.

Sistema de referencia

Sean $\sigma_{||}$ y σ_{\perp} la longitud y la anchura de los elipsoides del sistema de referencia. La cuestión es cómo relacionarlos con las dimensiones L y D del sistema HSC. Una elección sencilla e intuitiva

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

es demandar igualdad de volumen molecular (equivale a igual fracción de empaquetamiento) y misma relación de aspecto:

$$v_{HSC} = v_{PHE} \Rightarrow \frac{\pi}{6} \sigma_{\perp}^2 \sigma_{\parallel} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 + \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L, \quad (2.52)$$

$$\frac{L+D}{D} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}.$$

Estas dos condiciones nos permiten relacionar las dimensiones en ambos sistemas

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{eq}} = \left(1 + \frac{L}{D}\right)^{2/3}, \quad \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{eq}} = \left(1 + \frac{L}{D}\right)^{-1/3}, \quad (2.53)$$

donde $\sigma_{eq}^3 = \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}^2$, es decir, es el diámetro equivalente de una esfera con el mismo volumen que el elipsoide del sistema de referencia. Esta elección del sistema de referencia difiere de la original presentada por Somoza-Tarazona basada en el tensor de inercia.

Cálculo de la densidad pesada

La evaluación de la energía de exceso en el sistema de referencia se hace sobre una densidad pesada $\bar{\rho}$ que introduce parte de la no localidad en el funcional. Se calcula según [77]:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{s} \omega(|\mathbf{s}|; \bar{\rho}) \rho(\mathbf{r} + \tilde{\sigma} \cdot \mathbf{s}), \quad (2.54)$$

donde $\tilde{\sigma}$ es un tensor. En el sistema de referencia del director $\tilde{\sigma}$ es diagonal y tiene por componentes σ_{\parallel} en el eje paralelo al director y σ_{\perp} en los perpendiculares. De esta forma se consigue que el sistema de referencia rote localmente, apuntando el eje mayor de los PHE en la misma dirección que el director local. Por lo tanto permite el tratamiento de fases ordenadas espacialmente y en las que el director o bien no es constante o bien forma un ángulo con la dirección a lo largo de la que se estructura el sistema. El ejemplo más claro, aunque no es el único, es un esméctico de tipo C. Una descripción detallada de cómo rotar localmente el sistema de referencia PHE se puede encontrar en el apéndice de la referencia [73].

El peso ω consiste en un desarrollo en potencias de la densidad, de igual forma que en fluidos simples (2.21), pero teniendo en cuenta la deformación que transforma un sistema de HS en uno de PHE:

$$\omega(|\mathbf{s}|; \rho) = \omega_0(|\mathbf{s}|) + \rho \omega_1(|\mathbf{s}|) + \rho^2 \omega_2(|\mathbf{s}|). \quad (2.55)$$

Hemos utilizado los mismos pesos ω_i que vimos en sistemas simples (en [78] se puede encontrar una descripción para esferas duras y en [77] teniendo en cuenta la transformación a PHE). Se puede ver una representación en la figura 2.1(a). Usando el desarrollo anterior de la función peso, $\bar{\rho}$ se puede expresar en términos de tres densidades $\bar{\rho}_i$ con $i = 0, 1, 2$, donde

$$\bar{\rho}_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{s} \omega_i(|\mathbf{s}|) \rho(\mathbf{s} + \tilde{\sigma} \cdot \mathbf{s}), \quad (2.56)$$

de modo que,

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \bar{\rho}_0(\mathbf{r}) + \bar{\rho}_1(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r}) + \bar{\rho}_2(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r})^2. \quad (2.57)$$

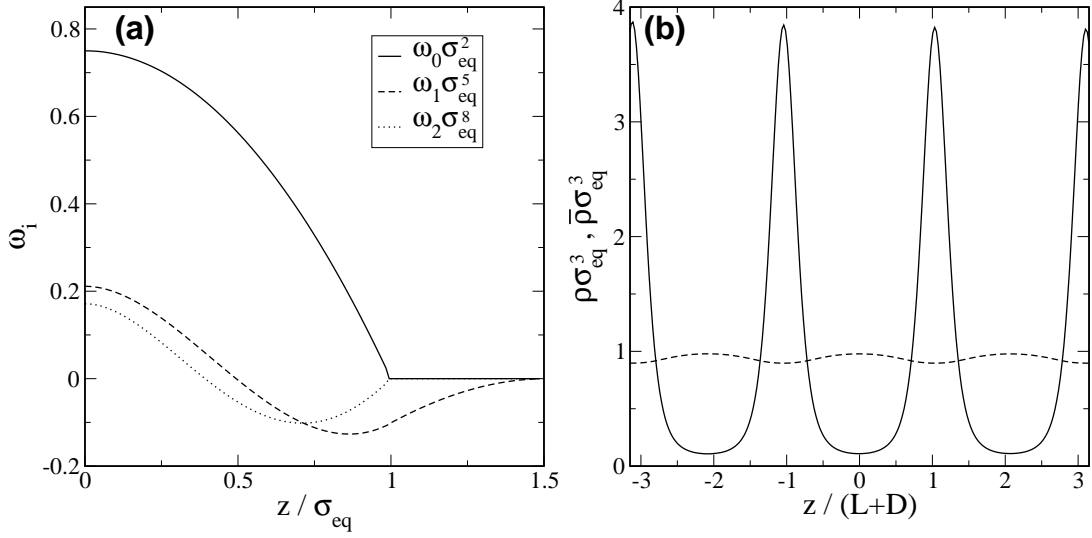


FIGURA 2.1.: (a) Pesos ω_i , $i = 0, 1, 2$ que se usan en la construcción de $\bar{\rho}$. Se ha integrado sobre las variables (x, y) . (b) ρ (línea continua) y $\bar{\rho}$ (línea discontinua) para un perfil que corresponde a un esméctico tipo A.

Tenemos por tanto una ecuación de segundo orden para $\bar{\rho}$ cuya única solución con sentido físico [46] es

$$\bar{\rho} = \frac{2\bar{\rho}_0}{(1 - \bar{\rho}_1) + ((1 - \bar{\rho}_1)^2 - 4\bar{\rho}_0\bar{\rho}_2)^{1/2}}. \quad (2.58)$$

En la figura 2.1(b) hemos representado ρ y $\bar{\rho}$ en una fase esméctica. Existe un desplazamiento entre ambas: cuando ρ es máxima $\bar{\rho}$ es mínima y viceversa. Este desplazamiento está relacionado con el volumen de exclusión que una molécula ejerce a su alrededor. Una vez encontrada $\bar{\rho}$ evaluamos la energía de exceso por partícula $\psi_{ex}^{PHE}(\bar{\rho})$ según la ecuación de estado de Carnahan-Starling (2.17).

Apliquemos ahora que nuestro sistema se organiza a lo largo del eje \mathbf{z} . Es fácil darse cuenta de que $\bar{\rho}_{PHE}$, es decir, la densidad promediada con el volumen de un PHE (2.51), se puede escribir en función de $\bar{\rho}_0$ como:

$$\bar{\rho}_{PHE}(z) = \left(\frac{4}{3} \pi \sigma_{eq}^3 \right) \bar{\rho}_0(z), \quad (2.59)$$

de forma que finalmente podemos escribir la parte de exceso como:

$$\frac{F_{ex}[\rho]}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{\psi_{ex}^{PHE}[\bar{\rho}(z)]}{\bar{\rho}_{PHE}(z)} \rho(z) \int dz' \rho(z') \zeta(z, z'; [f]), \quad (2.60)$$

donde se ha introducido en la notación la función ζ , a la que llamaremos potencial efectivo, y que contiene todas las integrales angulares.

2.5.4. Cálculo del potencial efectivo

Durante el cálculo de la energía libre la mayor parte del tiempo de máquina se consume en la evaluación de lo que hemos denominado potencial efectivo:

$$\bar{\xi}(z, z'; [f]) \equiv \int d\Omega \int d\Omega' f(z, \Omega) f(z', \Omega') A_{exc}(z - z', \Omega, \Omega'), \quad (2.61)$$

donde $A_{exc}(z - z', \Omega, \Omega')$ es el área excluida entre dos esferocilindros cuyos centros de masas distan una cantidad $z - z'$ a lo largo del eje z y tienen orientaciones Ω y Ω' (véase la figura 2.2(a)). Es decir,

$$A_{exc}(z - z', \Omega, \Omega') = \int d\mathbf{R} V_{exc}(z - z', \mathbf{R}, \Omega, \Omega'), \quad (2.62)$$

con $\mathbf{R} = (x, y)$ y V_{exc} la función solape. Este área es en principio analítica, pero un cálculo general para cualesquiera orientaciones Ω, Ω' es complejo y por ello se han seguido varias rutas alternativas en el cálculo del potencial efectivo.

Método 1: desarrollo de Fourier

Este método para el cálculo del área excluida, originalmente propuesto por Poniewierski *et al.* [67], se usó en el estudio del sistema semi-infinito [79] que veremos en el próximo capítulo. Es bastante más lento que los siguientes y por tanto vamos simplemente a esbozar el cálculo. El lector interesado puede encontrar los detalles en las referencias [73, 80].

Se hace una expansión de Fourier para el área excluida:

$$A_{exc}(z, \Omega, \Omega') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(\Omega, \Omega') e^{ik_n z}, \quad (2.63)$$

con $k_n = n\pi/(L + D)$ (el intervalo $[-L - D, L + D]$ es la región donde el área excluida puede tomar valores no nulos). Las componentes Fourier del desarrollo $A_n(\Omega, \Omega')$ se calculan previamente a la minimización del funcional y se almacenan en una tabla. Para su cálculo es necesaria una integral sobre el volumen excluido de dos esferocilindros con orientaciones Ω, Ω' , que se puede realizar de forma sencilla si se rota el sistema de referencia. En la práctica se trunca la expansión para un n dado. En nuestro caso hemos utilizado las primeras 21 componentes del desarrollo de Fourier, realizando cálculos selectivos con 30 componentes para comprobar que los resultados eran correctos. Las integrales angulares de (2.61) se realizaron con una cuadratura Gaussiana, utilizando 12 raíces y de nuevo verificando la precisión de los resultados con 20 raíces.

Método 2: la función solape

Este método fue originalmente propuesto por Cinacchi [81] y es el que hemos usado en el estudio del confinamiento de fases fluidas entre paredes simétricas [82] y asimétricas [83]. Supone una gran mejora en la precisión y eficiencia del cálculo. Escribimos la integral sobre el plano XY del área excluida (2.62) en coordenadas polares $d\mathbf{R} = r dr d\phi$

$$A_{exc}(z, \Omega, \Omega') = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{\sigma_m}^{\sigma_M} r dr = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \{ \sigma_M^2(\phi) - \sigma_m^2(\phi) \}, \quad (2.64)$$

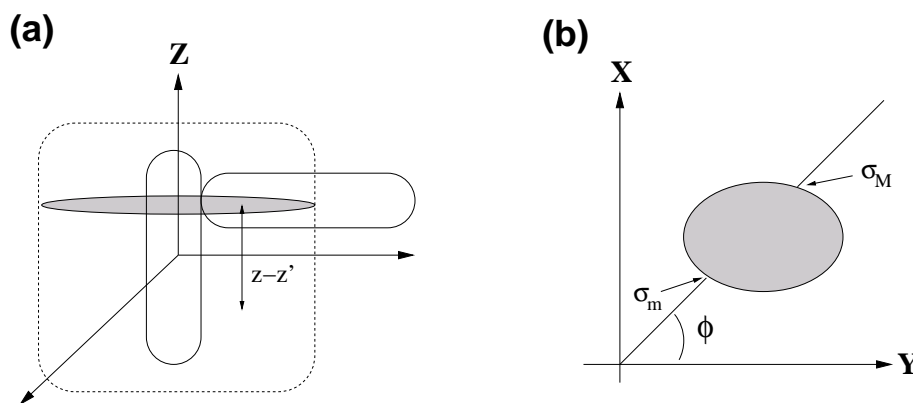


FIGURA 2.2.: (a) Representación esquemática del volumen excluido de dos HSC (línea punteada) y el área excluida cuando la separación de sus centros de masas es $z - z'$ a lo largo del eje z (región sombreada). (b) Representación gráfica de σ_m y σ_M .

donde σ_m y σ_M son funciones de ϕ, z, Ω y Ω' . Para unos valores fijos de ϕ, z, Ω y Ω' , las funciones σ_m y σ_M determinan el intervalo de puntos donde los dos esferocilindros solapan (véase la figura 2.2 (b)). Para obtener los valores de σ_m y σ_M basta recorrer la línea recta fijada por ϕ a intervalos pequeños, preguntándonos en cada uno si hay o no solape entre las dos partículas. Con este método generamos una tabla que contiene como entradas z, Ω y Ω' y como salida A_{exc} . Hemos eliminado una sumatoria (sobre los coeficientes del desarrollo Fourier) respecto al método anterior y mejorado la precisión por dos motivos. En primer lugar, la eliminación de una sumatoria permite aumentar el número de raíces utilizado para las integrales angulares en (2.61), que pasa de 12 a 64. Por otro lado, el cálculo previo de A_{exc} se puede hacer todo lo preciso que queramos pues únicamente se realiza una vez con anterioridad a la minimización funcional. Nosotros hemos calculado la integral en ϕ de (2.64) con la regla del trapecio y 10^3 puntos en el intervalo $[0, 2\pi]$ y las funciones σ_m y σ_M se han determinado con una precisión de $10^{-7}(L + D)$.

Método 3: interpolación del potencial efectivo

Aun con la mejora en la evaluación del área excluida que acabamos de ver, el cálculo del potencial efectivo (2.61) supone hacer una integral cuádruple en las variables angulares así como la evaluación de las funciones de distribución angular. Sigue siendo un proceso lento que se repite millones de veces a lo largo de la minimización del funcional. Como la función de distribución angular está completamente determinada por el conjunto de parámetros de orden $\{\eta, \sigma, \psi\}$, es claro que el potencial efectivo se puede escribir como una función de ellos: $\xi(z, z'; \eta(z), \sigma(z), \psi(z), \eta(z'), \sigma(z'), \psi(z'))$. Se puede construir una tabla que en lugar del área excluida almacene los valores del potencial efectivo y tenga por entradas la separación $z - z'$ y los parámetros de orden en z y z' . De forma parecida a como hicimos con la entropía rotacional, podemos interpolar para encontrar el valor de ξ que sea necesario. En general esta alternativa no es viable por dos motivos. Primero, una tabla precisa con esas características (7 entradas y una salida) tendría un tamaño que consumiría los recursos de memoria de una máquina estándar. Por otra parte no ganaríamos demasiado si en lugar de realizar una integral cuádruple tenemos que

2. Funcional de la densidad para partículas duras anisótropas

interpolarse una función de 6 variables. Sin embargo, resulta muy útil cuando podemos describir el sistema solo con el parámetro de orden uniaxial η : en tal caso tenemos 3 entradas y sustituimos la integral angular cuádruple por la interpolación de 2 variables. Es por ello que se usó esta forma de calcular el potencial efectivo en el estudio del confinamiento de la fase esméctica [84, 85]. Dicha tabla se construyó con un paso $\Delta\eta = 0.01$ en el intervalo $\eta \in [-0.40, 0.99]$.

2.5.5. Aproximación para fases fluidas

En los dos próximos capítulos vamos a tratar la interacción de un fluido isótropo o nemático de esferocilindros duros con superficies. Los perfiles de densidad en este tipo de situaciones presentan variaciones relativamente suaves. Por ello se ha usado la aproximación de sustituir $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ por la densidad local $\rho(\mathbf{r})$ en el funcional (2.50). Con esta aproximación el funcional es una extensión de la aproximación de Parsons-Lee para el tratamiento de fases no uniformes. Se ha comprobado la validez de esta aproximación en los casos en los que se ha usado. Por supuesto, la utilización de una u otra produce resultados que no son exactamente iguales; por ejemplo los perfiles de los parámetros de orden en la interfase isótropo-nemático son, como veremos, algo diferentes. No obstante, cualitativamente no se espera ningún cambio y hemos verificado, mediante cálculos selectivos con ambas aproximaciones, que las diferencias son pequeñas. Por ello está justificado el uso de dicha aproximación en el tratamiento de fases isótropas y nemáticas, ya que simplifica sustancialmente los cálculos. En el estudio de fases esmécticas, donde existe una rápida variación de la densidad, no se puede usar esta aproximación y es necesario incorporar $\bar{\rho}$ para tratar bien los efectos no locales (incluso con la aproximación de sustituir $\bar{\rho}$ por la densidad local, el funcional sigue incorporando efectos no locales, aunque débilmente).

2.5.6. Apuntes finales

Terminamos la sección dedicada al funcional con algunos detalles de menor importancia sobre la minimización.

Potencial externo

Cuando introducimos en el sistema un potencial externo incorporamos un nuevo término al funcional que tiene la forma

$$F_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} \int d\Omega \rho(\mathbf{r}, \Omega) v_{ext}(\mathbf{r}, \Omega), \quad (2.65)$$

con v_{ext} el potencial externo. En el presente trabajo de tesis se usará v_{ext} para modelizar los efectos de una superficie, pero podría servir también para tratar otras situaciones como campos eléctricos, gravitatorios...

Gran potencial y tensión superficial

Por el tipo de sistemas que vamos a tratar resulta de mayor utilidad trabajar en el colectivo macrocanónico. En lugar de minimizar la energía libre de Helmholtz, minimizamos el gran potencial

$$\Omega = F - \mu N, \quad (2.66)$$

2.5. Funcional WDA para un fluido de esferocilindros duros

donde μ es el potencial químico y $N = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})$ el número de partículas. Generalmente le restaremos el gran potencial en el volumen

$$\Omega_0 = -PV, \quad (2.67)$$

siendo P la presión y V el volumen. De forma que minimizamos el exceso de gran potencial:

$$\Omega - \Omega_0 = F - \mu N + PV. \quad (2.68)$$

Detalles numéricos

Las integrales sobre las variables espaciales z y z' se han realizado con la regla del trapecio y con un mallado tal que la longitud del esferocilindro queda dividida entre 60 y 150 veces, dependiendo de la precisión necesaria. El funcional se ha minimizado siguiendo el método de los gradientes conjugados con pequeñas modificaciones (ver sección A.2 en el apéndice), estableciendo como criterio que un perfil está equilibrado cuando el módulo del gradiente por punto es $g < 10^{-6} - 10^{-8}$ (en unidades donde $kT = 1, \sigma_{eq} = 1$). Algunas situaciones han requerido procedimientos especiales. Tal es el caso del *prewetting*, el esméctico de volumen o la interfase fluido-esméctico, que veremos más adelante. Por lo general son necesarias entre 100 y 4000 iteraciones para que un perfil converja. La elevada variación se debe a muchos factores tales como el perfil inicial, el ancho de la celda de minimización, la fase, presión... El rápido avance de los procesadores de cálculo, las sucesivas mejoras en los esquemas numéricos y las distintas situaciones tratadas hacen que sea difícil estimar de forma sencilla el tiempo necesario para minimizar un perfil estándar, que típicamente varía entre unos pocos minutos y varios días.

El funcional, construido como acabamos de ver, recupera de forma satisfactoria el diagrama de fases de volumen obtenido por simulaciones [73] así como la interfase libre isótropo-nemático [80]. Al igual que en el funcional PH también aparece un punto tricrítico en la rama NSm que no está presente en las simulaciones [69]. Sin embargo, y a diferencia del funcional PH, está localizado para relaciones de aspecto muy grandes. A la vista de estos resultados esperamos que el funcional sea capaz de dar una buena descripción de la interacción superficie-cristal líquido.

3. Interacción superficie-cristal líquido

3.1. Introducción

Muchas de las aplicaciones de los cristales líquidos están basadas en la interacción entre un nemático y una superficie. El caso más típico, pero no el único, son los *displays* basados en cristales líquidos (LCD) cuyo funcionamiento esbozamos en el capítulo 1. Por tanto, comprender el comportamiento microscópico de la interacción entre un cristal líquido y una superficie va más allá del puro interés académico. Es de vital importancia en el diseño de dispositivos basados en cristales líquidos, así como en la optimización de su respuesta.

La presencia de una superficie rompe la simetría del sistema alterando la estructura del cristal líquido. Los efectos asociados se pueden clasificar en tres categorías interrelacionadas [86]: orden superficial, *wetting* y *anchoring*. Los modelos más sencillos basados en teorías del tipo Landau-de Gennes [87, 88, 89, 90, 91] han servido para mostrar la fenomenología básica que cabe esperar en estos sistemas y otros aspectos importantes como el vínculo entre los fenómenos de *wetting* y *anchoring* o la relación entre la interacción sustrato-nemático y el orden de las transiciones de *wetting*. La utilidad de estos modelos es indiscutible, pero también tienen varias limitaciones. Por citar alguna, no es posible estudiar situaciones donde la densidad varíe rápidamente. Además, desde un punto de vista fundamental, no siempre queda clara la relación entre los parámetros fenomenológicos del modelo y las propiedades microscópicas del sistema. En este sentido es necesario contar con modelos microscópicos sencillos que incorporen el acoplamiento entre los grados de libertad orientacionales y traslacionales. Unos buenos candidatos son los modelos de interacción dura. Las simulaciones de estos sistemas [92, 93] y los cálculos usando el funcional de la densidad [94, 95] muestran que las interacciones de cuerpos duros contienen la física relevante. Particularmente interesante es el modelo de esferocilindros duros ya que tiene una fase esméctica estable, algo que no ocurre por ejemplo en elipsoides duros. Se sabe por cálculos con el funcional de la densidad [94, 96] y por simulaciones Monte Carlo [97] que existe *wetting* completo por nemático en el sistema de esferocilindros duros en contacto con una pared dura, pero no se han estudiado otro tipo de sustratos.

Nosotros, haciendo uso de un funcional de la densidad capaz de describir fases espacialmente inhomogéneas (capítulo 2), hemos analizado el comportamiento de esferocilindros duros libremente rotantes en contacto con una superficie. La superficie es modelizada por un potencial externo capaz de modificar las condiciones y la intensidad del *anchoring*, lo cual nos permite explorar diferentes configuraciones.

Antes de pasar a los resultados vamos a explicar muy escuetamente en qué consisten los fenómenos de *anchoring* y *wetting*.

3. Interacción superficie-cristal líquido

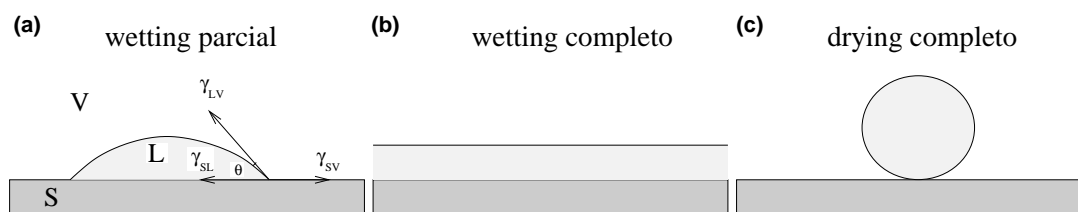


FIGURA 3.1.: Líquido-vapor en coexistencia y en contacto con una superficie en tres situaciones: (a) *wetting* parcial, (b) *wetting* total o completo, (c) *drying* completo o *wetting* completo por la fase de vapor.

3.1.1. Anchoring

Cuando un nemático se pone en contacto con un sustrato, este induce, por lo general, una orientación en las moléculas del cristal líquido. El fenómeno se denomina *anchoring* (anclaje) y se conoce desde principios del siglo XX [98]. Es parecido al crecimiento epitaxial que experimentan algunos sólidos en contacto con superficies. En ausencia de campos externos u otras interfases la orientación se propaga a largas distancias, evitando de esta forma el coste energético que supondría una no uniformidad del director. En función de la orientación relativa respecto al sustrato se suele hablar de *anchoring* homeotrópico (director perpendicular a la superficie), *anchoring* planar (director en el plano de la superficie) o *anchoring* inclinado (situación intermedia entre las dos anteriores). A su vez, el *anchoring* planar puede ser degenerado, es decir, el director se distribuye uniformemente en el plano de la superficie, o no degenerado en caso contrario (también se denomina a esta situación *anchoring* homogéneo).

Los mecanismos físicos que hay detrás de este fenómeno son muy variados [86]: interacciones puramente entrópicas, impurezas en el cristal líquido, interacciones de tipo dipolar o cuadrupolar...

3.1.2. Wetting

Las transiciones de *wetting* o transiciones de mojado fueron estudiadas por primera vez en 1977 en los trabajos independientes de Cahn [99] y Ebner y Saam [100]. En esta sección vamos a comentar muy rápidamente algunos de los aspectos más relevantes. En la literatura se pueden encontrar detalladas revisiones teóricas sobre el tema, por ejemplo las de de Gennes [101], Sullivan y Telo da Gama [102] o Dietrich [103]. Para un enfoque experimental consultar por ejemplo los trabajos de Jérôme [86] o de Boon y Ross [104].

Existen multitud de sistemas que exhiben transiciones de *wetting*. Nos vamos a ayudar de uno muy sencillo para ver las características generales. Se trata de un sistema líquido L vapor V en coexistencia y en contacto con una superficie S , que por sencillez vamos a considerar inerte. Es decir, solo tratamos la interacción de la superficie con las moléculas del fluido mediante un potencial externo. Un esquema de esta situación está representado en la figura 3.1. El balance de fuerzas entre las tensiones superficiales sustrato-líquido γ_{SL} , sustrato-vapor γ_{SV} y líquido-vapor γ_{LV} se conoce como la ecuación de Young [105] y determina el estado final del sistema:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos(\theta), \quad (3.1)$$

θ se denomina usualmente ángulo de contacto. Cuando $\theta = 0$ (ver parte (b) de la figura) se tiene $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ y la situación energéticamente más favorable es interponer una capa macroscópica de líquido entre el sustrato y la fase de vapor, que suponemos en volumen. Se dice entonces que existe *wetting* total o completo. En el lado opuesto se tiene $\theta = \pi$ (apartado (c) de la figura) y por tanto $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$. Es decir, una capa macroscópica de vapor crece entre el sustrato y el líquido. Se suele hablar en este caso de *drying* (secado) completo, si bien es también común referirse a él como *wetting* completo por la fase de vapor. El resto de estados intermedios $0 < \theta < \pi$ corresponde a situaciones de *wetting* parcial. En ellos la capa adsorbida sobre la superficie tiene un espesor microscópico.

La ecuación (3.1) se puede escribir como $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| \leq \gamma_{LV}$; en este caso el *wetting* completo se alcanza cuando se da la igualdad. Expresada de este modo nos da una idea de las condiciones necesarias para que se dé una transición de *wetting*, es decir el paso de una situación de *wetting* parcial a completo. Supongamos que nos situamos sobre la línea de coexistencia líquido-vapor y variamos la temperatura acercándonos al punto crítico. γ_{LV} se hace cada vez más pequeña y tiende a cero como

$$\gamma_{LV} \sim t^{-\mu}, \quad (3.2)$$

donde t es la temperatura reducida ($t = (T_c - T)/T$) y μ el exponente crítico, que en este caso es $\mu = 1.3$. Cahn argumentó que $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ tendía a cero como la diferencia en densidades de las fases líquida y de vapor:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \sim \rho_V - \rho_L \sim t^\beta. \quad (3.3)$$

Como $\beta = 0.33$, es decir $\beta < \mu$, suficientemente cerca del punto crítico se ha de cumplir que $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ y por lo tanto tiene lugar una transición de *wetting*. Aunque el razonamiento es en parte erróneo, pues la diferencia entre las tensiones superficiales tiende a cero de forma más compleja, el hecho de que suficientemente cerca de un punto crítico tiene lugar una transición de *wetting* es una conclusión sólida.

En general las transiciones de *wetting* son de primer orden, pero también se da el fenómeno de *wetting* continuo o transición de *wetting* de segundo orden. Variando el potencial de interacción entre el fluido y el sustrato es posible obtener los dos comportamientos. En la figura 3.2 vemos las características de ambos (supongamos que tenemos la fase de vapor en volumen y se produce *wetting* completo por la fase líquida). Las gráficas superiores corresponden a una hipotética situación de *wetting* continuo y las inferiores a una transición de *wetting* de primer orden. En (a) y (d) vemos el diagrama de fases en el plano potencial químico-temperatura. μ_0 es el potencial químico de la coexistencia líquido-vapor. Antes de llegar a la temperatura crítica T_c se produce la transición de *wetting* T_W . Si la transición es de primer orden (d) hay asociada una línea de *prewetting* fuera de coexistencia que arranca tangencialmente en T_W y muere en un punto crítico de carácter bidimensional. A lo largo de la línea de *prewetting* coexisten dos estados que difieren en el espesor de la capa de líquido adsorbida sobre la superficie.

Un parámetro que puede resultar muy útil para estudiar estas transiciones es la adsorción, Γ . La definición más apropiada depende de cada sistema. En nuestro ejemplo, la fase que crece es la líquida y podemos definirla como la integral de $\rho(z) - \rho_V$ a todo el semiespacio ocupado

3. Interacción superficie-cristal líquido

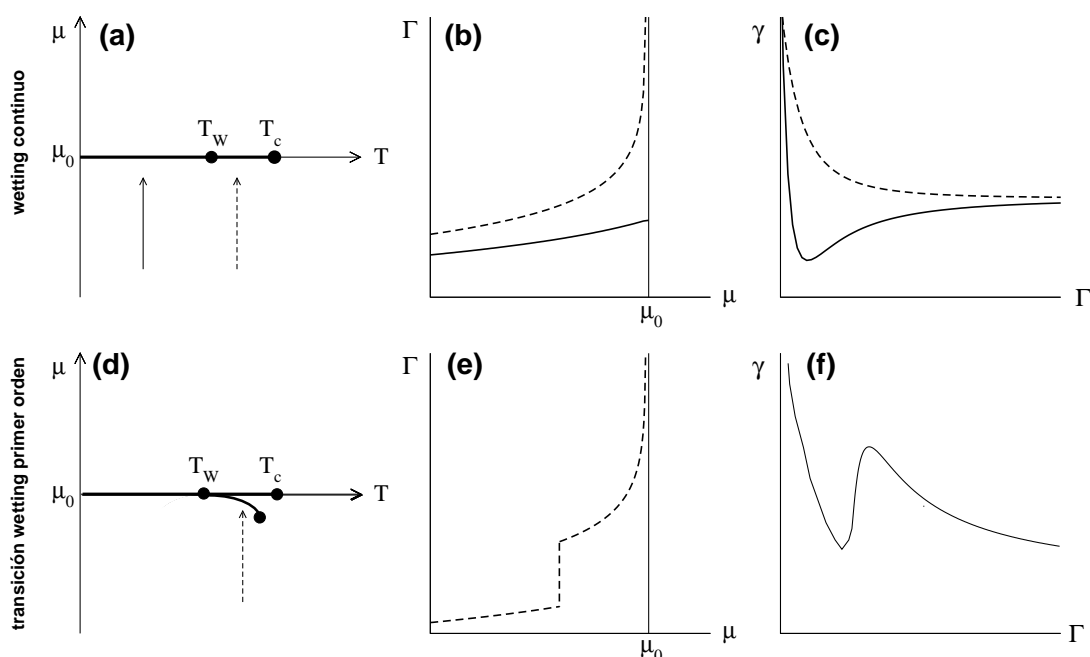


FIGURA 3.2.: Diferencias en el comportamiento entre una transición de *wetting* continuo (fila superior) y una de primer orden (fila inferior). En (a) y (d) el diagrama de fases en el plano potencial químico-temperatura. En (b) y (e) la adsorción como función del potencial químico. (c) y (f) muestran el comportamiento de la tensión superficial en relación a la adsorción. Para detalles sobre cada figura consultar el texto.

por el fluido. En la Fig. 3.2 (b) vemos su comportamiento en el caso de *wetting* continuo según aumentamos el potencial químico (las trayectorias marcadas por flechas en (a)): $T < T_W$ línea continua, la adsorción crece y se mantiene finita en la coexistencia líquido-vapor; $T > T_W$ línea discontinua, la capa adsorbida crece de forma continua y diverge (logarítmicamente para potenciales de corto alcance) cuando se alcanza la coexistencia. En el caso de una transición de primer orden la adsorción presenta una discontinuidad cuando atravesamos la transición de *prewetting* (e) y diverge en la coexistencia.

Supongamos ahora que fuéramos capaces de estudiar la tensión superficial en función del espesor de la capa de líquido adsorbida. Estrictamente esto no es posible, fijadas unas condiciones termodinámicas existe un espesor que minimiza la tensión superficial, siendo el resto de estados inestables. No obstante, el espesor de la capa de líquido absorbida es una variable muy lenta, siendo en la práctica factible hacer un estudio de este tipo con la teoría del funcional de la densidad [106]. Además, es un punto de vista útil para comprender las diferencias en la naturaleza de las transiciones de *wetting*. Situémonos sobre la línea de coexistencia líquido-vapor. En el caso de *wetting* continuo veríamos algo parecido a (c); para $T < T_W$ (línea continua) hay un mínimo para un valor finito de Γ que se desplaza hacia la derecha según aumentamos la temperatura, hasta que finalmente diverge para valores de $T \geq T_W$ (línea discontinua). Por contra, si la transición es de primer orden, la tensión superficial presenta dos mínimos. Para T_W (parte (f) de la figura) existen dos mínimos absolutos, uno para valores finitos de Γ y el otro para $\Gamma \rightarrow \infty$.

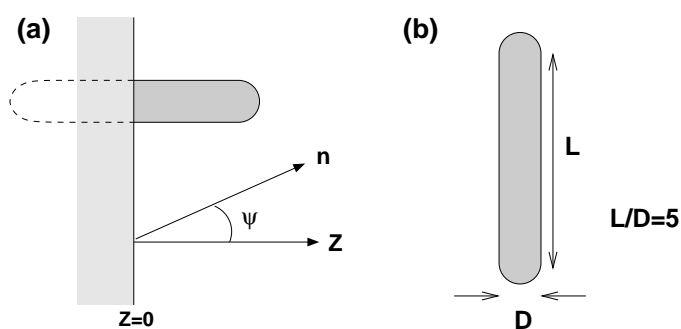


FIGURA 3.3.: (a) Esquema de la geometría usada. El eje z es perpendicular al sustrato, que está situado en $z = 0$ y permite que el esferocilindro penetre hasta el centro de masas. (b) esferocilindro con una relación de aspecto $L/D = 5$.

El sistema que queremos estudiar es conceptualmente muy parecido al que acabamos de ver en el ejemplo. Se trata también de una superficie en contacto con dos fases que pueden presentar una coexistencia, las fases isotrópica y nemática de un cristal líquido.

3.2. Modelo

En la figura 3.3 (a) vemos un esquema de la geometría usada. El eje z es normal a la superficie, que se sitúa en $z = 0$. El sistema se supone uniforme en el plano XY y el director \mathbf{n} vive en el plano XZ formando un ángulo ψ con el eje z . Al ángulo ψ se le conoce normalmente como ángulo de *tilt*. La superficie se ha modelizado por un potencial externo que excluye la posibilidad de que los centros de masas penetren en el sustrato (tal y como se ve en la figura) y tiene además una cola atractiva. Describiremos detalladamente el potencial de superficie en la sección 3.2.2.

En cuanto al cristal líquido, hemos elegido esferocilindros duros con una relación de aspecto $\chi = L/D = 5$. Una representación a escala se puede ver en la parte (b) de la figura. Todos los resultados que se muestran a continuación son para partículas con esa relación de aspecto. No se esperan cambios cualitativos para otras relaciones de aspecto siempre que estén por encima del punto triple $INSm$ de volumen.

Puesto que solo vamos a tratar fases fluidas (isótropo y nemático) y esperamos que los perfiles de los parámetros de orden varíen lentamente, hemos usado la versión extendida de la teoría de Onsager (sección 2.5.5) que resulta de aproximar la densidad promediada en la teoría Somoza-Tarazona por la densidad local. Si el lector está interesado en los detalles sobre la minimización funcional los puede encontrar en la sección A.2.

El estado de nuestro sistema viene descrito por cuatro parámetros de orden que varían a lo largo del eje z : la densidad $\rho(z)$; el ángulo de tilt que el director forma con la normal a la superficie $\psi(z)$; el parámetro de orden uniaxial $\eta(z)$ y el parámetro de orden biaxial $\sigma(z)$. Ya vimos en 2.5.1 la descripción de cada uno de ellos.

3. Interacción superficie-cristal líquido

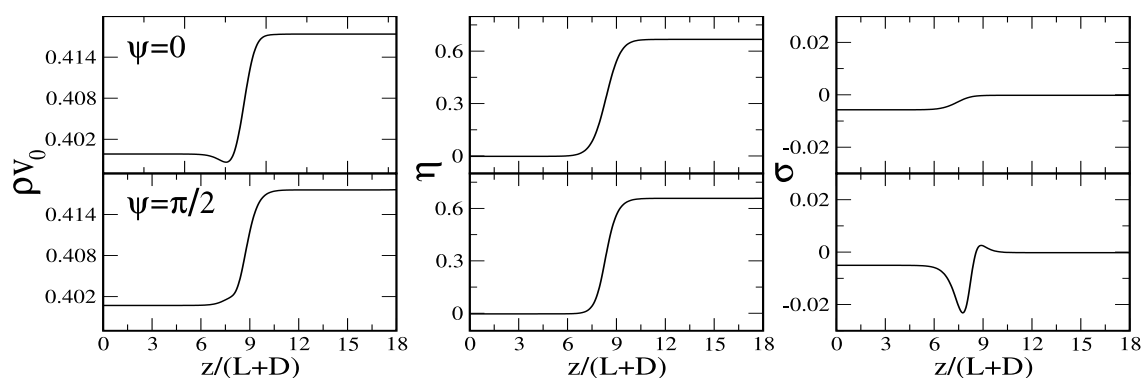


FIGURA 3.4.: Perfiles de densidad (izquierda), parámetro de orden uniaxial (centro) y parámetro de orden biaxial (derecha) de la interfase IN para esferocilindros duros con $L/D = 5$. Las gráficas superiores para el caso en que el director es perpendicular a la interfase y las inferiores cuando es paralelo.

3.2.1. La interfase isotropo-nemático

Acabamos de ver que para estudiar el comportamiento de *wetting* es necesario conocer el valor de la tensión superficial de la interfase libre isotropo-nemático, así que es el primer paso que debemos dar. En la figura 3.4 se muestran los parámetros de orden de dicha interfase en dos situaciones: para un ángulo de tilt de 0° , es decir, el director perpendicular a la interfase (gráficas superiores) y para un tilt de 90° (gráficas inferiores), o lo que es igual, con el director paralelo a la interfase. Otras situaciones intermedias y una descripción más detallada se puede ver en la referencia [80]. Algunos aspectos relevantes son:

- La configuración de equilibrio es aquella en la que las partículas se sitúan paralelas a la interfase en el lado del nemático. La tensión superficial varía de forma más o menos lineal desde ese mínimo ($\beta LD \gamma_{IN}^{\parallel} = 0.0520$) hasta el valor más alto que se alcanza cuando las moléculas se sitúan perpendicularmente a la interfase ($\beta LD \gamma_{IN}^{\perp} = 0.0640$). Esto supone una diferencia con la teoría de Onsager, que para estas relaciones de aspecto pequeñas presenta un mínimo espurio para un tilt aproximado de 30° .
- Cuando el ángulo de tilt es pequeño el perfil de densidad no es monótono. Presenta un mínimo cerca de la interfase en el lado del isotropo. El efecto se atenúa al aumentar el tilt y desaparece en el caso de la interfase planar ($\psi = \pi/2$).
- Hay un ligero desplazamiento entre el perfil de densidad y el del parámetro de orden uniaxial en la localización de la interfase dictada por el punto de inflexión del parámetro de orden en cuestión.
- Cuando nos desviamos del caso perpendicular aparece una pequeña biaxialidad en la interfase con un mínimo en el lado del isotropo. El hecho de que el parámetro de orden biaxial en el volumen no sea exactamente cero en el caso perpendicular es un resultado espurio relacionado con la precisión en las integrales angulares.

Todas estas apreciaciones están en acuerdo con los resultados de simulaciones [93, 107, 108] y la teoría de Onsager (para partículas más elongadas) [109, 96, 110, 111]. Si nos fijamos en las

Modelo	$\rho_I v_0$	$\rho_N v_0$
Onsager	0.779	0.840
Extendido	0.400	0.417
Monte Carlo	0.398	0.398

TABLA 3.1.: Densidades de coexistencia isótopo ρ_I y nemático ρ_N según la teoría de Onsager, la versión extendida y simulaciones Monte Carlo [29] para esferocilindros duros con relación de aspecto $L/D = 5$. v_0 es el volumen molecular. La precisión con la que fue realizada la simulación Monte Carlo no permite obtener las densidades de coexistencia, si bien no hay lugar a dudas sobre la naturaleza de la transición.

densidades de coexistencia de las fases isótopo y nemático (véase la tabla 3.1) vemos como el acuerdo entre la versión extendida de la teoría de Onsager y las simulaciones Monte Carlo también es bueno en este punto. Por el contrario la teoría de Onsager predice unas densidades de coexistencia muy altas para esta relación de aspecto. Esto, unido al falso mínimo en la tensión superficial que comentamos anteriormente, pone de manifiesto importantes diferencias entre ambos funcionales. Sin embargo, en la literatura se suelen tratar ambas aproximaciones como si fueran el mismo modelo y se hace notar que las diferencias tan solo implican un cambio de escala en la densidad y la presión.

Nos podemos preguntar cómo de buena es, en esta situación, la aproximación que hemos usado y que consiste en sustituir la densidad promediada por la densidad local. Para ello hemos estudiado la interfase IN con el funcional WDA. Los resultados son muy similares (incluso en el valor de la tensión superficial). La diferencia más significativa es una pequeña estructuración en capas (*layering*) que tiene lugar en el lado del nemático. Dicha estructura es más pronunciada cuando el director es perpendicular a la interfase (nótese que esta no es la situación de equilibrio), se va atenuando según aumentamos el ángulo de tilt y finalmente desaparece (o nuestra limitada precisión no nos permite verla) cuando el director es paralelo a la interfase. En la figura 3.5 se ha representado el perfil de densidad de la interfase con el director perpendicular (a), así como una ampliación de la región donde aparece el *layering* (b).

Este fenómeno fue observado por primera vez hace décadas [112] en simulaciones de la interfase líquido-vapor de fluidos simples, aunque los resultados fueron sometidos a fuerte controversia por el pequeño tamaño del sistema simulado. La evidencia experimental clara llegó años más tarde con el estudio de metales líquidos [113, 114]. Las simulaciones Monte Carlo [115, 116] mostraron que no era un fenómeno exclusivo de metales líquidos y que está acoplado con las fluctuaciones que tienen lugar en el plano perpendicular a la interfase (llamadas ondas capilares). Se conoce como perfil *intrínseco* aquel que obtendríamos si fuéramos capaces de “eliminar” las ondas capilares. En ese hipotético caso veríamos un perfil bastante estructurado. Por efecto de las fluctuaciones las oscilaciones en la densidad se amortiguan. Dicha amortiguación depende del tamaño que tenga la interfase en el plano transversal. A mayor tamaño tendremos fluctuaciones en un rango de longitudes de onda mayor y el amortiguamiento aumentará. Un funcional de la densidad exacto describiría correctamente las fluctuaciones a todas las longitudes de onda y por lo tanto veríamos el perfil intrínseco amortiguado por efecto de las ondas capilares. Los

3. Interacción superficie-cristal líquido

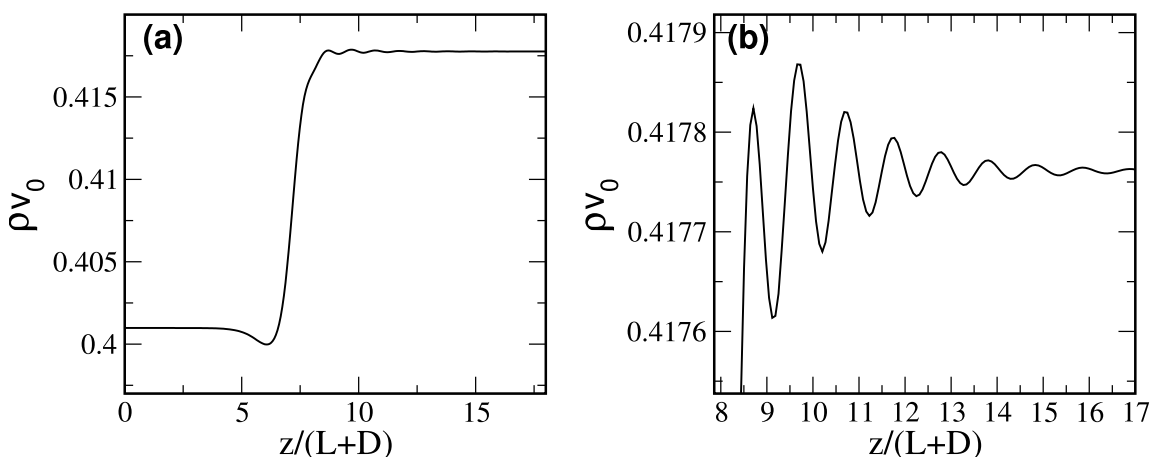


FIGURA 3.5.: (a) Perfil de densidad de la interfase IN usando el funcional WDA. En (b) vemos una ampliación de la región del nemático donde tiene lugar el *layering*. El director es perpendicular a la interfase, es decir, no se trata de la situación de equilibrio.

funcionales aproximados, como el WDA, no son capaces de describir correctamente el efecto de las fluctuaciones a todas las longitudes de onda, solo a escala microscópica o un poco más allá. Una consecuencia de esto es que, de manera efectiva, se puede interpretar el perfil resultante como el perfil que obtendríamos si el tamaño de la caja en el plano perpendicular de la interfase fuera finito [117, 118], del orden de unas pocas longitudes moleculares. Recientemente Checa *et al.* [119] han llegado a la misma conclusión estudiando funcionales de tipo WDA, proporcionando además un método para extraer información sobre el ancho efectivo al que corresponden los perfiles obtenidos de la minimización del funcional, que los autores estiman en ≈ 10 longitudes moleculares.

3.2.2. Interacción cristal líquido - superficie

Realizar un modelo microscópico realista de la interacción entre el cristal líquido y el sustrato es algo que no está al alcance de las posibilidades de cálculo actuales. Por ello la interacción cristal líquido-superficie se ha modelizado mediante un potencial externo. Esto introduce un término extra en la energía libre de Helmholtz:

$$F_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} \int d\Omega \rho(\mathbf{r}, \Omega) v_{ext}(\mathbf{r}, \Omega) \quad (3.4)$$

siendo v_{ext} el potencial externo, que en nuestro caso depende únicamente de la coordenada z (recuérdese que en el plano XY el sistema es uniforme). Sea $z = 0$ la localización de la superficie. Entonces, nuestra elección de v_{ext} se puede escribir como:

$$v_{ext}(z, \Omega) = \begin{cases} \infty, & z < 0 \\ V_0 e^{-az} P_2(\Omega \cdot \mathbf{z}), & z \geq 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

donde P_2 es el polinomio de Legendre de segundo orden. Esta elección del potencial externo nos permite variar la orientación del director cerca de la superficie. La parte espacial afecta

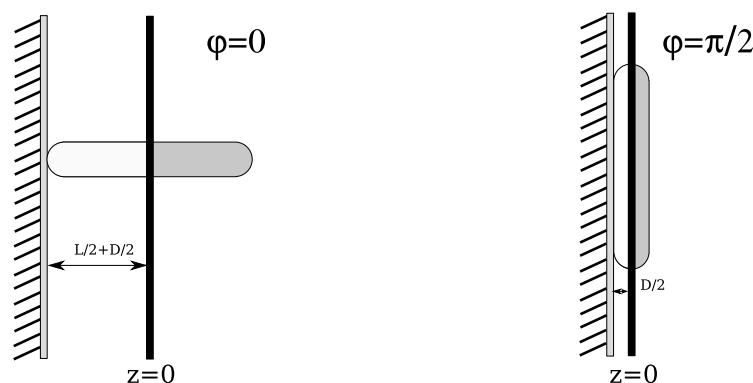


FIGURA 3.6.: Representación esquemática de nuestra elección del origen de coordenadas ($z = 0$) cuando el sustrato favorece *anchoring* homeotrópico (izquierda) u homogéneo (derecha).

únicamente a los centros de masa de las partículas, pero la orientación se ve afectada por el polinomio de Legendre. Este favorece un alineamiento paralelo a la superficie cuando V_0 es positivo (*anchoring* planar) y perpendicular cuando V_0 es negativo (*anchoring* homeotrópico). En la figura 3.6 hemos representado las dos situaciones: *anchoring* homeotrópico (izquierda) y *anchoring* planar (derecha). El esquema muestra una forma alternativa de entender el potencial. En lugar de pensar en una superficie localizada en $z = 0$ (línea negra en la figura) que es permeable hasta los centros de masa, podemos imaginar que la superficie se encuentra desplazada en una cantidad que varía en función del *anchoring* ($L/2 + D/2$ para $\psi = 0$ y $D/2$ para $\psi = \pi/2$). Dado que el sustrato es uniforme, es decir, favorece el mismo tipo de *anchoring* en toda su superficie, no hay ninguna inconsistencia en esta interpretación.

Un potencial externo muy parecido fue usado por Allen [92, 93] para el estudio de elipsoides duros confinados. La elección de este potencial externo es particularmente útil por dos motivos. En primer lugar nos permite, variando un parámetro, modelizar las propiedades orientacionales de la superficie. La otra gran ventaja es que desacopla los grados de libertad orientacionales y traslacionales, simplificando de esta forma la expresión en la energía libre. Esto no ocurre, por ejemplo, en una pared dura.

Hay dos parámetros libres en el potencial, α y V_0 . El alcance está regulado por α , la longitud de decaimiento inversa: cuanto más pequeña es α más penetra la acción del potencial en el fluido. Para la mayor parte de los cálculos hemos tomado $\alpha = 0.3\sigma_{eq}^{-1} = 0.88(L + D)^{-1}$, de modo que el potencial externo decae de manera sensible para distancias superiores a la longitud de una molécula. La intensidad viene determinada por V_0 que además es, como ya hemos comentado, el responsable de favorecer una orientación paralela ($V_0 > 0$) o perpendicular ($V_0 < 0$). Entender cómo este potencial afecta al orden posicional y orientacional del fluido es crucial para comprender los resultados que hemos obtenido, de forma que vamos a analizarlo con más detalle.

Podemos dividir el potencial en una contribución "dura" y una "blanda". La parte dura ($v_{ext} = \infty$ $z < 0$) no permite a los centros de masas atravesar la pared. En el caso más sencillo ($V_0 = 0$) esta es la única contribución. Nótese que este caso no es una pared dura, ya que afecta solo a los centros de masas. Se podría hablar de una pared dura sobre los centros de masa. Esta parte dura favorece siempre una orientación del director perpendicular a la pared, ya que de esta forma

3. Interacción superficie-cristal líquido

se consigue un mayor empaquetamiento de los centros de masa en el sustrato (el mismo efecto se ha observado con potenciales muy parecidos [92, 93]). Es una clara diferencia respecto a un potencial duro (sobre la superficie de la molécula), que favorece una orientación del director paralela a la pared [94, 95, 97, 96]. Si ahora hacemos $V_0 \neq 0$ tenemos además una contribución blanda. Si $V_0 < 0$ las dos contribuciones favorecen un alineamiento homeotrópico, mientras que para $V_0 > 0$ hay una competición entre ambas. Cuando V_0 es positivo, pero no lo suficiente, la parte dura prevalece y la orientación sigue siendo homeotrópica. Sin embargo para valores suficientemente altos es la parte blanda la que se impone y el sistema adopta una orientación planar. Veremos que ambos comportamientos están separados por una región donde el sistema tiene una primera capa con las moléculas perpendiculares a la pared, para después orientarse de forma paralela. Este comportamiento es resultado de los distintos alcances de la parte dura y blanda.

La figura 3.7 muestra los perfiles de los parámetros de orden en las distintas situaciones posibles. Observamos la fracción de empaquetamiento ρv_0 , el ángulo de tilt del director ψ y el orden alrededor del director mediante los parámetros de orden uniaxial η y biaxial σ (recordemos que los parámetros de orden son respecto a un sistema de referencia local, dado por el director, y no respecto a un sistema de referencia de laboratorio). Los distintos casos de la figura son el resultado de variar la intensidad del potencial superficial V_0 . En todos ellos el alcance del mismo es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. En la Fig. 3.7(a) V_0 es negativo y por tanto ambas partes del potencial favorecen un alineamiento homeotrópico de las moléculas. Cerca de la superficie se puede ver un pequeño incremento del parámetro de orden uniaxial que rápidamente relaja hacia el valor de volumen. Como se podía esperar la biaxialidad es nula en toda la caja. En la Fig. 3.7(b) se ha impuesto un isótropo como condición de volumen. V_0 es positivo en este caso, pero no lo suficiente como para orientar las partículas paralelas a la pared y el sistema continua con simetría uniaxial. Al aumentar progresivamente V_0 , Fig 3.7(c), aparecen dos regiones con distinta orientación. Lejos de la pared la orientación es planar (no degenerada), pero existe una región pegada a la superficie (del tamaño de una longitud molecular aproximadamente) donde el cristal líquido se orienta perpendicularmente a la pared. En la interfase entre ambas regiones el parámetro de orden uniaxial tiende a cero y existe una pequeña biaxialidad. El origen de esta primera capa de moléculas perpendiculares a la pared es el alcance diferente de las dos partes del potencial. Los efectos de empaquetamiento (debidos a la parte dura) prevalecen a distancias pequeñas pero lejos de la pared es la parte blanda la encargada de orientar el nemático. Allen [92, 93] no encontró este comportamiento con un potencial muy parecido, lo cual no es extraño, ya que impuso unas condiciones de *anchoring* muy fuertes ($V_0/kT > 3$ en nuestra nomenclatura). Es posible hacer desaparecer esa primera región si aumentamos suficientemente V_0 . Es el caso de la Fig 3.7(d) donde la orientación es planar en toda la caja. En todos los casos los perfiles tienen una variación suave y muestran una pequeña adsorción cerca de la pared.

En los perfiles de la Fig 3.7 (c) y (d) se aprecia una ligera biaxialidad. En el sistema de referencia que hemos adoptado el significado de esta biaxialidad es que la función de distribución orientacional se separa respecto de una completa simetría azimutal alrededor del director. Recordemos que el ángulo de tilt ψ se define como el ángulo que forma el director (obligado a vivir en el plano XZ) con respecto al eje \mathbf{z} , y por tanto los perfiles que obtenemos en (c) y (d) corresponden a una situación de *anchoring* planar no degenerado o *anchoring* homogéneo. Es común en muchos

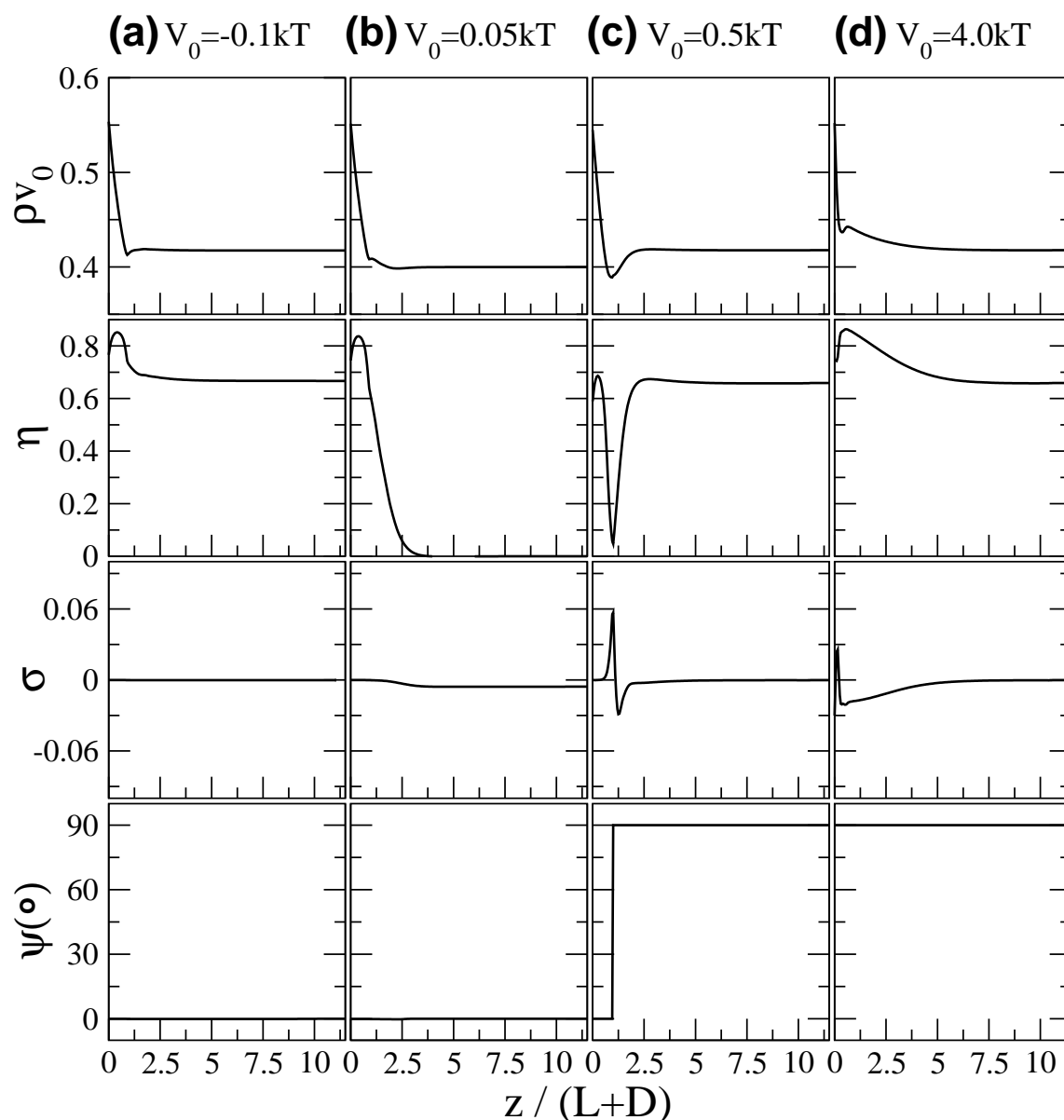


FIGURA 3.7.: Perfiles de los parámetros de orden de un sistema de esferocilindros duros en contacto con una pared (situada en $z = 0$). El potencial químico se corresponde con el de la coexistencia de volumen isotropo-nemático ($\mu = \mu_{coex}$). La longitud de decaimiento del potencial superficial es fija en todos los casos ($\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$) y variamos la intensidad del mismo. Por columnas: (a) $V_0 = -0.1kT$; (b) $V_0 = 0.05kT$; (c) $V_0 = 0.5kT$ y (d) $V_0 = 4.0kT$. ρv_0 es la densidad por el volumen molecular (la fracción de empaquetamiento) representado en la primera fila, η es el parámetro de orden uniaxial (segunda fila), σ el parámetro de orden biaxial (tercera fila) y ψ el ángulo de tilt en grados (cuarta fila). En (a) y (b) el parámetro de orden biaxial y el ángulo de tilt son cero en todo el rango.

3. Interacción superficie-cristal líquido

trabajos, como por ejemplo en [95], adoptar un sistema de referencia de laboratorio (véase el apéndice A.1). En tal caso se mide el parámetro de orden uniaxial P y biaxial R respecto de un eje fijo, pongamos el eje normal a la pared \mathbf{z} . Una situación como la mostrada en 3.7 (d) tendría $P < 0$ y $R \neq 0$, indicando que las moléculas se ordenan en una dirección perpendicular al eje \mathbf{z} . El caso $P < 0$ y $R = 0$ (en nuestro sistema de referencia $\psi = 0$, $\eta < 0$ y $\sigma = 0$) corresponde a una situación de *anchoring* planar degenerado, el director está distribuido uniformemente en el plano de la superficie. No vamos a tratar aquí esta situación, pues es bien sabido que el caso no degenerado es más estable para densidades próximas a las de la coexistencia IN . Existe una transición de fase que puede ser de tipo Kosterlitz-Thouless entre ambos estados (no degenerado-degenerado) [91].

En todos los casos la densidad presenta una pequeña adsorción cerca de la pared, siendo máxima justo en la posición donde se localiza el sustrato $z = 0$. El parámetro de orden uniaxial también aumenta cerca de la pared, pero a diferencia de la densidad, tiene un máximo desplazado. El desplazamiento es pequeño, del orden de media longitud molecular. Es consecuencia de la parte dura del potencial, como así se evidencia en simulaciones Monte Carlo sobre sistemas parecidos [92, 120] y donde tiene lugar el mismo comportamiento. Nos indica que la segunda capa de esferocilindros está algo más ordenada que la primera.

3.3. Resultados

Nos vamos a centrar en las transiciones de *wetting*. Dado que no estamos considerando fases con orden posicional, como el esméctico (lo haremos en el capítulo 5), son posibles los siguientes escenarios:

- **Wetting completo por nemático.** Una capa macroscópica de nemático se introduce entre la superficie y la fase isótropa de volumen.
- **Wetting completo por isótropo.** Una capa macroscópica de isótropo se interpone entre el sustrato y una fase nemática de volumen.
- **Wetting parcial o no wetting.** Cuando entre el sustrato y la fase de volumen se introduce una película (con una fase distinta a la de volumen) de espesor finito (microscópico).

Para localizar las transiciones de *wetting* hemos minimizado el funcional variando la intensidad del potencial superficial V_0 . Nos situamos en condiciones de coexistencia isótropo-nemático ($\mu = \mu_{coex}$) y fijamos una condición de contorno en el volumen (ya sea una fase isótropa o nemática). Como resultado obtenemos los valores de la tensión superficial sustrato-nemático, $\gamma_{SN}(V_0)$, y sustrato-isótropo, $\gamma_{SI}(V_0)$. Además, la adsorción del nemático sobre el sustrato puede ser de dos tipos, bien con las moléculas orientadas perpendicularmente a la pared γ_{SN}^\perp , o bien orientadas paralelamente a esta γ_{SN}^\parallel . También es necesario conocer el valor de la tensión superficial isótropo-nemático, γ_{IN} , que no depende del potencial de la pared y por tanto solo la calculamos una vez. Como ya comentamos anteriormente (sección 3.2), la configuración de equilibrio de la interfase libre IN para un fluido de HSC es aquella que tiene el director paralelo a la interfase γ_{IN}^\parallel . No obstante, cuando la pared favorece una orientación homeotrópica y la interfase IN está próxima al sustrato, es necesario calcular el valor de la tensión superficial de la

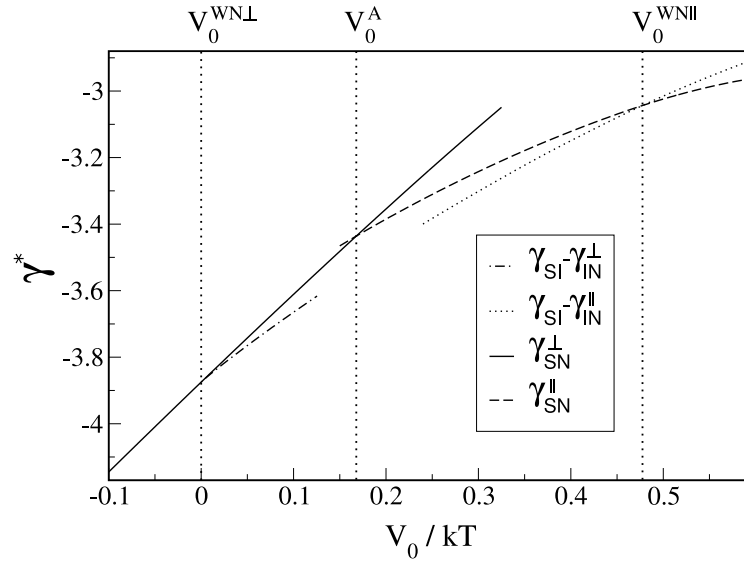


FIGURA 3.8.: Tensión superficial en unidades reducidas $\gamma^* = \beta LD\gamma$ de diferentes interfases (ver leyenda) como función de la intensidad del potencial de superficie V_0 . La longitud inversa de decaimiento del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. Las líneas verticales marcan las transiciones de *wetting* (V_0^{WNL} y V_0^{WNII}) y *anchoring* (V_0^A).

interfase IN con el director perpendicular a la interfase γ_{IN}^{\perp} . Los valores en ambos casos son [80] $\beta LD\gamma_{IN}^{\parallel} = 0.0520$ y $\beta LD\gamma_{IN}^{\perp} = 0.0640$.

Una vez tenemos los valores de las distintas tensiones superficiales podemos saber si existe o no *wetting* completo haciendo uso de la regla de Antonow. Suponiendo que tenemos isótropo en volumen, la regla de Antonow queda como:

$$\gamma_{SI} = \gamma_{SN} + \gamma_{IN}\cos(\theta), \quad (3.6)$$

siendo θ el ángulo de contacto de la interfase IN con el sustrato. Entonces, si $\theta = 0$ tenemos *wetting* completo por nemático, ya que es energéticamente más favorable para el sistema interponer una capa macroscópica de nemático entre el sustrato y el isótropo de volumen:

$$\gamma_{SI} = \gamma_{SN} + \gamma_{IN} \quad (\text{wetting completo por nemático}). \quad (3.7)$$

Si en lugar de un isótropo tenemos un nemático en volumen, la ecuación (3.6) se escribe

$$\gamma_{SN} = \gamma_{SI} + \gamma_{IN}\cos(\theta'), \quad (3.8)$$

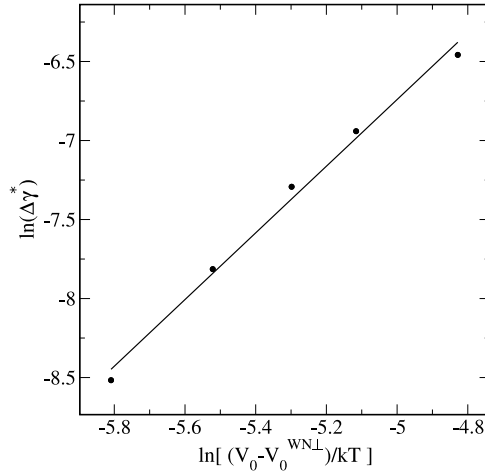
donde θ' es el ángulo de contacto de la interfase IN respecto a la pared cuando tenemos un nemático en volumen. La condición $\theta' = 0$ implica *wetting* completo por isótropo, es decir, resulta más favorable interponer una capa macroscópica de isótropo entre la pared y el nemático de volumen:

$$\gamma_{SN} = \gamma_{SI} + \gamma_{IN} \quad (\text{wetting completo por isótropo}). \quad (3.9)$$

En la figura 3.8 se muestran los valores de las tensiones superficiales γ_{SI} y γ_{SN} como función de V_0 . Se ha restado convenientemente el valor de γ_{IN} para visualizar las transiciones de *wetting*.

3. Interacción superficie-cristal líquido

FIGURA 3.9: Logaritmo de la diferencia de tensiones superficiales $\Delta\gamma = \gamma_{SN}^\perp + \gamma_{IN}^\perp - \gamma_{SI}$ frente al logaritmo de $V_0 - V_0^{(WN\perp)}$ en la región de *wetting* parcial, pero muy cerca de la transición de *wetting*. Se han usado las unidades reducidas: $\Delta\gamma^* = \beta LD \Delta\gamma$. La línea es una regresión lineal de los datos, siendo su pendiente $m = 2.1$.



Los valores de γ son negativos porque estamos considerando el sustrato como una fase inerte, no teniendo en cuenta en el cálculo de la tensión superficial la interacción entre las propias moléculas del sustrato. Un modelo donde las moléculas del sustrato se traten explícitamente no puede arrojar valores negativos para la tensión superficial. Si así fuera, sería energéticamente favorable aumentar indefinidamente la superficie de la interfase libre; algo carente de sentido.

Hemos encontrado dos transiciones de *wetting* (marcadas por las líneas verticales $V_0^{WN\perp}$ y $V_0^{WN\parallel}$). Al aumentar la intensidad del potencial de superficie el sistema pasa de una situación de *wetting* completo por nemático con el director perpendicular a la superficie, a una situación de *wetting* parcial y finalmente aparece de nuevo un estado de *wetting* completo *reentrante*, esta vez con el director paralelo a la superficie. En la región de *wetting* parcial tiene lugar además una transición de *anchoring* entre dos estados con diferente orientación (marcada en la figura por V_0^A). Veamos detalladamente cada una de las transiciones.

3.3.1. *Wetting* completo por nemático con el director perpendicular a la pared

En la figura 3.8 vemos que la condición $\gamma_{SI} = \gamma_{SN}^\perp + \gamma_{IN}^\perp$ tiene lugar para $V_0 = V_0^{WN\perp} = 0kT$. En el rango $V_0 < V_0^{WN\perp}$ tenemos *wetting* completo por nemático con el director perpendicular a la pared ($\psi = 0^\circ$). Un aspecto interesante es conocer la naturaleza de la transición. Los dos términos de la regla de Antonow parecen aproximarse de forma tangencial, indicando que presumiblemente la transición es continua o de primer orden muy débil. Para investigar un poco más esta cuestión se ha minimizado el funcional para valores de $V_0 > V_0^{WN\perp}$ pero próximos, y hemos comprobado que

$$\Delta\gamma = \gamma_{SN}^\perp + \gamma_{IN}^\perp - \gamma_{SI} \sim (V_0 - V_0^{WN\perp})^2, \quad V_0 \rightarrow (V_0^{WN\perp})^+, \quad (3.10)$$

es decir, no aparece un término lineal en V_0 (véase la figura 3.9). Se puede por tanto concluir que la transición es continua.

También se llega a la misma conclusión con un análisis paralelo basado en minimizaciones parciales [106]. La idea consiste en minimizar el funcional manteniendo como ligadura que H , el espesor de la capa de nemático adsorbida sobre la superficie, sea constante. Esto es posible gracias

a que en el proceso de minimización iterativo H es una variable muy lenta en comparación con el resto. El balance de las tensiones superficiales resultante $\Delta\gamma(H) \equiv \gamma_{SI}(H) - \gamma_{SN}^\perp - \gamma_{SI}^\perp$ no muestra ninguna barrera entre un estado con una capa finita de nemático y una situación de *wetting* completo por nemático (capa infinitamente ancha de nemático), algo que sí debería aparecer si la transición fuera de primer orden (sección 3.1.2).

Para caracterizar la capa de nemático adsorbida sobre la superficie cuando hay isotropo en volumen resulta de utilidad calcular la integral del parámetro de orden

$$\Gamma = \int_0^\infty dz \eta(z), \quad (3.11)$$

que nos da una idea del espesor de la capa adsorbida. Γ es una función del potencial químico y de los parámetros del potencial de superficie, $\Gamma = \Gamma(\mu, V_0, \alpha)$, que nos puede ayudar a determinar la naturaleza de la transición. Ya sea de primer orden o continua, el valor de Γ se hará infinito justo en la transición. Al acercarnos a la coexistencia de volumen veremos una discontinuidad si la transición es de primer orden. Por el contrario, si la transición es continua Γ experimentará un crecimiento continuo. En la figura 3.10 (a) se muestra la adsorción del parámetro de orden uniaxial para distintos alcances del potencial de superficie cuando nos acercamos a la transición de *wetting* $V_0 \rightarrow (V_0^{WN^\perp})^+$. En todos los casos estudiados la transición es continua (no obstante es posible que no sea así para otros alcances del potencial de superficie). Como corresponde a una interacción intermolecular de corto alcance, la adsorción del parámetro de orden uniaxial muestra un crecimiento logarítmico conforme nos acercamos a la transición de *wetting*. En la Fig. 3.10 (a) las líneas son el resultado de un ajuste del tipo $\Gamma = a + b \ln(x - c)$, siendo $x = V_0/kT$ y a, b , y c los parámetros del ajuste. Los resultados varían según el alcance del potencial α . a se mueve en torno a $-0.15(L + D)$ y $-0.34(L + D)$, b en torno a $-0.3(L + D)$ y c es siempre cero (dentro de nuestra precisión).

En el análisis anterior nos hemos acercado a la transición de *wetting* variando la intensidad del potencial de superficie $V_0 \rightarrow (V_0^{WN^\perp})^+$. Otra forma de aproximarnos a ella es fijar un potencial de superficie que se corresponda con una situación de *wetting* completo en coexistencia (por ejemplo $V_0 = -0.1kT$) y variar el potencial químico $\mu \rightarrow \mu_{coex}^-$. En la figura 3.10 (b) se puede ver el comportamiento de Γ en este caso. De nuevo se observa un crecimiento continuo de la adsorción que diverge en la transición de *wetting*. Los resultados se ajustan bien a una curva de tipo logarítmico $\Gamma = a + b \ln(c - x)$, con $x = \mu/\mu_{coex}$, $a = -1.70(L + D)$, $b = -0.80(L + D)$ y $c = 1.00$.

En ambos casos la ausencia de una discontinuidad en Γ es compatible con que la transición sea continua. Los análisis de la tensión superficial y de la adsorción cerca de la coexistencia IN indican que se trata de una transición de *wetting* continua. Aun así, como en la mayoría de los casos, no se puede descartar que sea de primer orden muy débil, tanto que nuestra precisión no sea suficiente para poder observar estados metaestables.

Antes de continuar vamos a realizar un inciso sobre la minimización del funcional en una situación como la que estamos tratando: en las cercanías de una transición de *wetting*. El crecimiento de la capa nemática adsorbida sobre la superficie es una variable muy lenta. Intentar una minimización global en estos casos puede convertirse en proceso muy pesado (computacionalmente hablando) si el perfil inicial no es el adecuado. Para resolver este inconveniente, se

3. Interacción superficie-cristal líquido

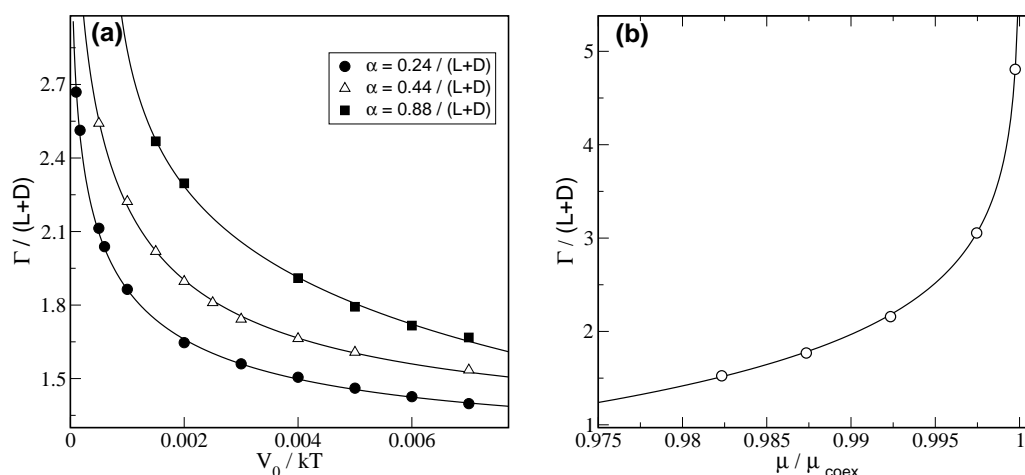


FIGURA 3.10.: Adsorción del parámetro de orden uniaxial Γ frente a: (a) la intensidad del potencial de la pared V_0 y (b) el potencial químico μ . Las distintas curvas en (a) corresponden a variar el alcance del potencial α , para todas ellas se tiene $\mu = \mu_{coex}$. En (b) situamos el sistema en condiciones de *wetting* completo por nemático $V_0 = -0.1kT$, $\alpha = 0.88(L+D)^{-1}$ y variamos el potencial químico acercándonos a la coexistencia.

preparan perfiles iniciales con diferentes espesores de capa adsorbida y se realizan minimizaciones parciales. De esta forma tenemos una muy buena estimación de cual será el espesor final y podemos iniciar la minimización con un perfil adecuado. Es algo similar a lo que ocurre cuando hay *prewetting*, una situación que veremos más adelante.

Para los distintos alcances del potencial de superficie α analizados la transición de *wetting* está localizada en $V_0^{WN\perp} = 0$. Sin embargo, es posible que al disminuir el alcance del potencial (aumentar α) obtengamos un valor distinto de cero. Esto se debe a que la parte blanda jugaría cada vez un papel menos relevante. Podríamos tener *wetting* completo incluso con una parte blanda que favoreciera ligeramente una orientación planar. No hemos podido comprobar este punto con minimizaciones exactas del funcional, y en su lugar hemos recurrido a un modelo sencillo basado en la aproximación de Fowler. En la aproximación de Fowler se reduce la interfase a una función escalón. En el caso de la interfase IN tanto la densidad como el parámetro de orden uniaxial son tratados como una función escalón. El modelo predice $V_0^{WN\perp} = 0$ para $\alpha < 1.85(L+D)$ y $V_0^{WN\perp} > 0$ si $\alpha > 1.85(L+D)$.

Hasta ahora hemos visto como en la capa de nemático adsorbida el director se mantiene perpendicular a la superficie, siguiendo la condición de contorno impuesta por esta. Sin embargo, vimos anteriormente que en la interfase libre IN la energía es mínima cuando el director es paralelo a la interfase. El sustrato favorece un *anchoring* homeotrópico mientras que la interfase IN favorece un *anchoring* homogéneo. Es posible satisfacer ambas condiciones si las partículas rotan a lo largo de la capa nemática. Esta distorsión del director tiene asociada una energía elástica que será menor cuanto mayor sea el grosor de la capa. Un escenario parecido fue estudiado mediante un Hamiltoniano efectivo por Sullivan y Lipowsky [121] y por Sluckin y Poniewierski [122] y haciendo uso de la teoría Landau-de Gennes por Braun *et al.* [123]. Vieron que cuando la capa de

nemático es lo suficientemente gruesa aparece una fase con el director distorsionado que es más estable. Otra de sus conclusiones es que según nos acercamos a la transición de *wetting*, la forma en que diverge el espesor de la capa de nemático es distinta cuando el director está distorsionado (respecto al caso con el director uniforme). En el marco de la teoría Landau-de Gennes [123] tiene lugar una transición de fase entre un estado que tiene el director rotado de forma más o menos lineal y otro con el director uniforme.

Estudiar esta fenomenología con un funcional de la densidad como el utilizado aquí es algo que no era posible en el momento en que fueron realizados los cálculos. Uno de los principales problemas es que la fase con el director distorsionado es estable cuando la capa de nemático es muy ancha y por lo tanto el tiempo de cálculo aumenta considerablemente. A esto se une, entre otros detalles técnicos menos relevantes, que la energía varía muy lentamente con el grosor de la capa. El estado con el director distorsionado será estable cuando la energía libre elástica de la película por unidad de área resultante de la deformación, E_{el} , sea menor que el incremento de energía libre que supone tener la interfase IN con el tilt perpendicular. Es decir, $E_{el} < \gamma_{IN}^{\perp} - \gamma_{IN}^{\parallel}$. Se puede estimar E_{el} conociendo el valor de las constantes elásticas [124] y suponiendo una variación lineal del tilt. El resultado es que para capas más anchas que $H_d \sim 60(L + D)$ resulta favorable distorsionar el director. Hemos comprobado esta estimación realizando minimizaciones parciales de perfiles con anchos mayores y menores que H_d , verificando que en efecto el estado con el tilt distorsionado tiene menor (mayor) energía cuando estamos por encima (debajo) de H_d . Cuando decimos minimizaciones parciales nos referimos a que hemos puesto como condición inicial un perfil con un espesor de capa determinado y una variación lineal del tilt y hemos realizado una minimización de todas las variables, salvo el espesor de la capa nemática (que es una variable terriblemente lenta). El resultado final muestra que, como se preveía, el tilt tiene una variación aproximadamente lineal, desviándose ligeramente de este comportamiento únicamente cerca de la superficie y de la interfase IN .

Por último, podemos preguntarnos qué ocurre si disminuimos la intensidad del potencial de superficie: $V_0 \ll V_0^{WN\perp}$. Es posible que exista un punto tricrítico $V_0^T < V_0^{WN\perp}$ donde la transición pase de ser continua ($V_0^T < V_0 < V_0^{WN\perp}$) a ser de primer orden ($V_0 < V_0^T$). Al menos este es el comportamiento que predice la teoría Landau en sistemas simples con fuerzas de corto alcance [125]. No hemos podido verificarlo ya que al disminuir V_0 el orden cerca de la pared aumenta rápidamente y el parámetro de orden uniaxial toma valores muy próximos a la unidad, haciéndose necesaria una precisión muy buena en el cálculo de las integrales angulares con el consiguiente aumento del tiempo de máquina.

3.3.2. *Wetting* completo por nemático con el director paralelo a la pared

Cuando la intensidad del potencial de superficie V_0 es suficientemente grande, el sustrato favorece un *anchoring* planar fuerte y una nueva transición de *wetting* tiene lugar. En esta ocasión con el director paralelo a la pared (recordemos que se trata de *anchoring* planar no degenerado). La superficie y la interfase IN favorecen por tanto la misma orientación y no es posible que estados con el director rotado sean más estables. La figura 3.8 muestra el valor de V_0 al que tiene lugar la transición: $V_0 = V_0^{WN\parallel} = 0.478kT$. Sin lugar a dudas la transición es de primer orden en

3. Interacción superficie-cristal líquido

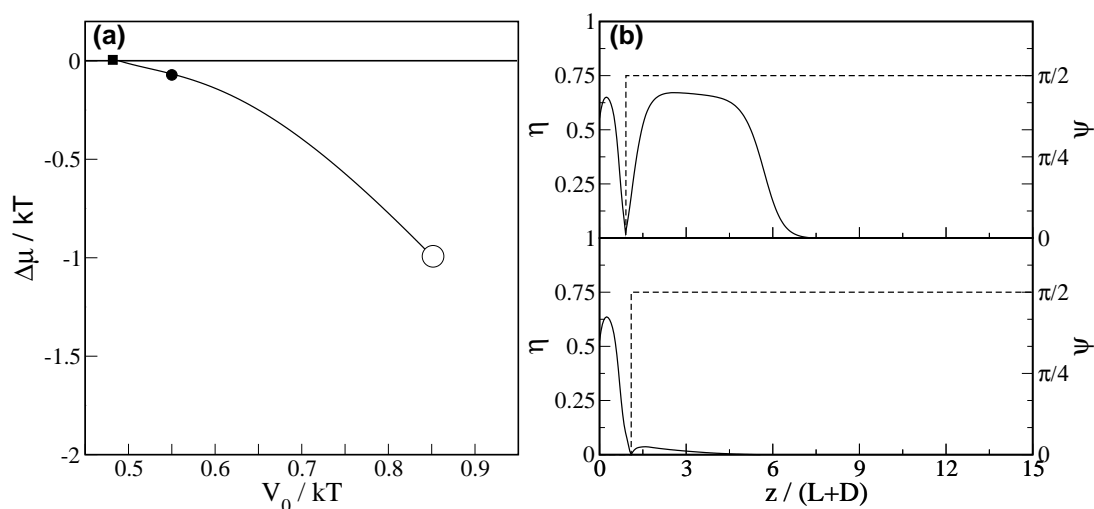


FIGURA 3.11.: (a) Línea de *prewetting* en el plano $\mu - V_0$. Al potencial químico le hemos restado el de la coexistencia *IN* de volumen. El alcance del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. La coexistencia *IN* de volumen está representada por una línea horizontal. De ella parte el *prewetting* en $V_0^{WN||}$ (cuadrado negro), y muere en un punto crítico (círculo vacío). (b) parámetro de orden uniaxial η (línea continua) y ángulo de tilt ψ (línea discontinua) de dos fases que coexisten en el punto marcado por un círculo negro en (a).

este caso, como evidencia el cruce entre tensiones superficiales de la figura. Como corresponde a una transición de *wetting* de primer orden, existe una transición de *prewetting* fuera de coexistencia donde coexisten dos capas nemáticas de diferente espesor. Se puede ver la línea de *prewetting* en la figura 3.11 (a), donde hemos representado el exceso de potencial químico sobre la coexistencia *IN* de volumen, $\Delta\mu = \mu - \mu_{coex}$, frente a V_0 . La línea de *prewetting* se separa de forma tangencial de la coexistencia para valores mayores que el de la transición de *wetting* (cuadrado negro en la figura) y muere en un punto crítico (círculo blanco). A partir de dicho punto crítico ambas fases son indistinguibles. Localizar una transición de *prewetting* es, por lo general, complicado y la precisión de nuestro cálculo no nos permite obtener la situación del punto crítico con exactitud. Si el lector está interesado en las dificultades que se presentan a la hora de buscar la transición de *prewetting* puede obtener más información en el apéndice A.3. En la parte (b) de la figura se muestran los perfiles del parámetro de orden uniaxial (línea continua, eje izquierdo) y el ángulo de tilt (línea discontinua, eje derecho) de las fases que coexisten en el punto que está indicado por un círculo negro sobre la línea de *prewetting*. En este rango de V_0 todavía persiste una primera capa con orientación homeotrópica.

El espesor de la capa de nemático adsorbida debe presentar una discontinuidad al atravesar la línea de *prewetting* (recuérdese la Fig. 3.2 (e)). En la figura 3.12 se muestra la adsorción del parámetro de orden uniaxial frente al potencial químico para un potencial de la pared $V_0 = 0.5kT > V_0^{WN||}$. La línea discontinua marca el punto donde tiene lugar el *prewetting*. A potenciales químicos por debajo de la transición de *prewetting* son estables los estados con menor adsorción. Una vez tiene lugar la transición, los estados estables son aquellos con mayor adsorción. Los círculos negros denotan en cada caso los puntos que son estables frente a otros metaestables

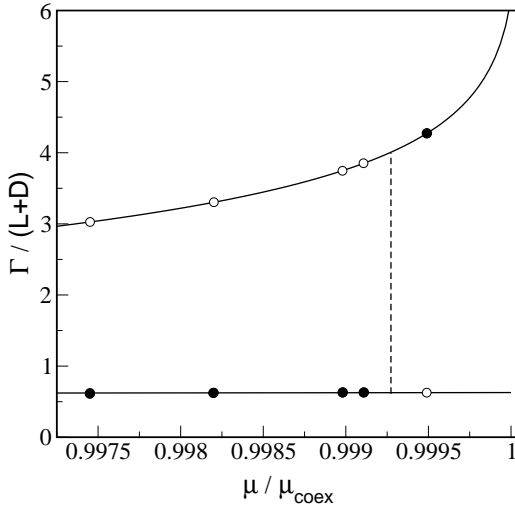


FIGURA 3.12: Adsorción del parámetro de orden uniaxial Γ frente al potencial químico μ en condiciones de *wetting* por nemático con *anchoring* planar ($V_0 = 0.5kT$ y $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$). La línea vertical discontinua marca la transición de *prewetting*. Los círculos negros indican en cada rama los estados estables frente aquellos estados metaestables indicados por círculos vacíos. Las líneas continuas son el resultado de un ajuste (detalles en el texto).

indicados por círculos vacíos. Al igual que en el caso de *anchoring* homeotrópico, hemos realizado un ajuste logarítmico de los datos (en la rama que experimenta el *prewetting*) $\Gamma = a + b \ln(c - x)$, con $x = \mu / \mu_{coex}$. Los parámetros obtenidos han sido $a = -1.83(L + D)$, $b = -0.82(L + D)$ y $c = 1.00$. Nótese que el parámetro b (la amplitud del crecimiento logarítmico) es muy parecida al caso de *anchoring* homeotrópico, algo esperado pues está relacionado con la longitud de correlación de la fase nemática de volumen.

3.3.3. Transición de *anchoring*

La región comprendida entre la transición de *wetting* con el director perpendicular a la pared ($V_0^{WN\perp} = 0kT$) y la transición de *wetting* con el director paralelo a la pared ($V_0^{WN\parallel} = 0.478kT$) es una zona de *wetting* parcial o no *wetting*. En ella tiene lugar una transición de *anchoring* cuando en volumen hay un nemático. En dicha transición pasamos de tener un alineamiento homeotrópico del director a uno planar. Tiene lugar en $V_0 = V_0^A = 0.168kT$ cuando $\mu = \mu_{coex}$ (ver el cruce entre γ_{SN}^\perp y γ_{SN}^\parallel en la figura 3.8). El origen de esta transición es la competición entre la parte dura (que por efectos de empaquetamiento favorece un *anchoring* homeotrópico) y la parte blanda (favorece *anchoring* planar). Una evidencia de esta afirmación es el comportamiento de la transición fuera de coexistencia, que se muestra en la figura 3.13 (a). Al aumentar el potencial químico respecto al de la coexistencia IN se produce un incremento de la densidad. Los efectos de empaquetamiento son mayores y como resultado la transición de *anchoring* se desplaza hacia V_0 mayores. En la parte (b) de la misma figura podemos ver los perfiles de dos estados que coexisten en la transición de *anchoring* (para $\mu = \mu_{coex}$). Vemos como en el perfil con el director paralelo a la superficie (arriba) todavía persiste una primera capa con orientación homeotrópica.

3.3.4. *Wetting* completo por una fase isotrópica

Es común en las transiciones de *wetting* que al acercarnos a la coexistencia sea la capa más ordenada la que experimenta un crecimiento macroscópico. Es por ejemplo el caso que nos atañe donde una capa de nemático “moja” la interfase sustrato-isótropo. Esto se debe a que la su-

3. Interacción superficie-cristal líquido

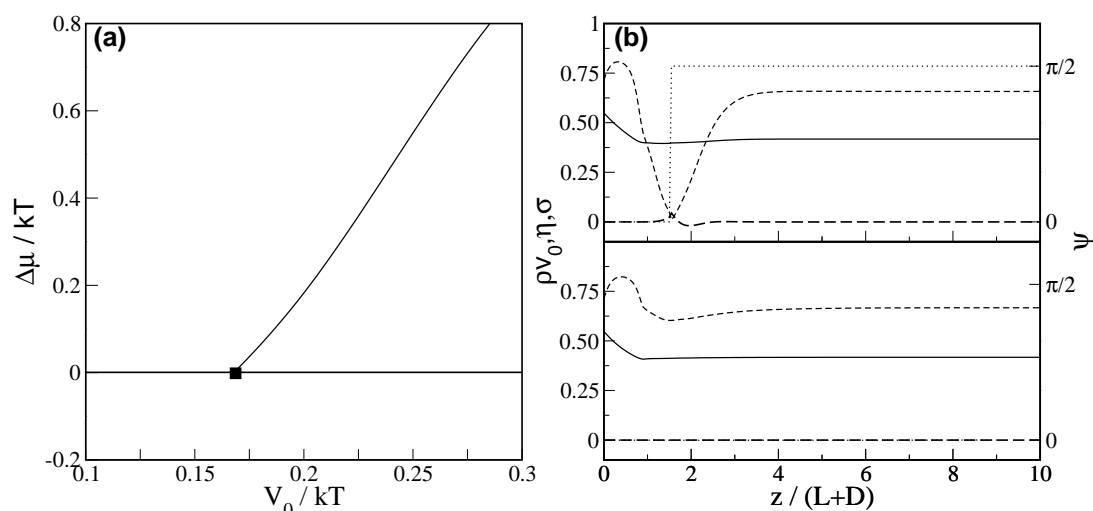


FIGURA 3.13.: (a) Diagrama de fases de la transición de *anchoring* en el plano $\mu - V_0$. El alcance del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. La línea horizontal marca la coexistencia *IN* de la que parte la transición de *anchoring* en $V_0^A = 0.168kT$ (cuadrado negro). En (b) podemos ver las fases que coexisten en V_0^A (arriba *anchoring* planar y abajo *anchoring* homeotrópico). Las distintas curvas son la fracción de empaquetamiento local (líneas continuas), parámetro de orden uniaxial (líneas discontinuas cortas), parámetro de orden biaxial (líneas discontinuas largas) y ángulo de tilt (líneas punteadas).

perficie induce un alineamiento fuerte de las partículas. No obstante se puede dar también la situación inversa, *wetting* completo por isótropo. Experimentalmente se ha encontrado este tipo de *wetting* cuando el *anchoring* es planar [126] y recientemente también cuando es homeotrópico [127]. Desde un punto de vista teórico Rodríguez-Ponce *et al.* [128] usaron un modelo basado en la teoría de van der Waals y encontraron *wetting* completo por isótropo en una situación de *anchoring* homeotrópico. Shundyak y Roij [129] han encontrado *wetting* por isótropo en condiciones de *anchoring* planar usando un funcional de la densidad tipo Onsager para estudiar el comportamiento de varillas duras con orientaciones restringidas (modelo de Zwanzig). Para que tenga lugar una transición de *wetting* por isótropo es necesario que la superficie induzca desorden orientacional o al menos que el *anchoring* sea muy débil (en las cercanías de una transición de *anchoring* por ejemplo).

Nosotros también hemos encontrado *wetting* completo por isótropo en este sistema (ver las ramas de energía en la figura 3.14) en condiciones de *anchoring* homeotrópico y planar. No obstante, en ambos casos se trata de estados metaestables. Cuando $V_0 > V_0^A$ la interfase sustrato-nemático de equilibrio consiste en un nemático con el director paralelo a la pared. Sin embargo, si observamos la interfase sustrato-nemático con el director perpendicular a la pared, vemos que tiene lugar una transición de *wetting* por isótropo en $V_0 = V_0^{WI\perp} = 0.187kT$. Lo mismo ocurre al otro lado de la transición de *anchoring*. Para $V_0 < V_0^A$ la interfase *SN* de equilibrio es aquella donde las partículas se orientan perpendicularmente a la superficie, pero para $V_0 = V_0^{WI\parallel}$ (no se muestra en la figura) la interfase *SN* con el director paralelo a la pared experimenta una transición de *wetting* por isótropo. En ambos casos la interfase nemático-isótropo es paralela a la pared, como corresponde a una interfase libre en equilibrio y las transiciones son de primer orden. Las tran-

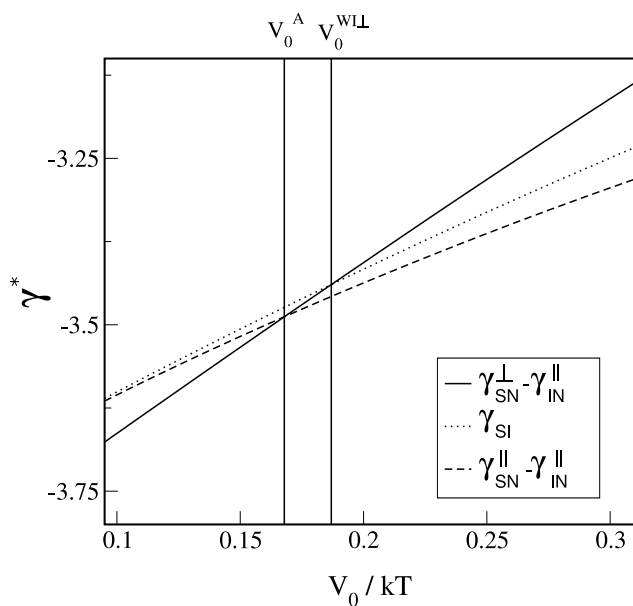


FIGURA 3.14: Tensiones superficiales en unidades reducidas ($\gamma^* = \beta LD\gamma$) de diferentes interfaces en función de la intensidad del potencial de superficie V_0 ($\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$). En la leyenda se pueden ver las distintas interfaces. Las líneas verticales marcan la transición de *anchoring* V_0^A y la de *wetting* por isótropo V_0^{WLL} (metaestable, pues otro estado con el director paralelo a la superficie tiene menos energía). Existe otra transición de *wetting* por isótropo para $V_0 < V_0^A$ que no se muestra en la figura y es también metaestable.

siones de *wetting* por isótropo son metaestables debido a que existe otro estado con diferente orientación y menor energía. En un hipotético sistema experimental de similares características podrían estabilizarse impidiendo la reorganización del director.

3.3.5. Resumen

Antes de pasar al siguiente capítulo recopilamos los resultados obtenidos hasta ahora. Usando un modelo microscópico basado en el funcional de la densidad hemos examinado el comportamiento de un fluido de esferocilindros duros en contacto con una pared que es modelizada mediante un potencial externo. El potencial excluye la posibilidad de que los centros de masas penetren el sustrato y nos permite modificar la orientación del director en las proximidades de la superficie. Variando la intensidad con que el sustrato orienta la capa de nemático hemos observado *wetting* completo con *anchoring* homeotrópico, *wetting* parcial o no *wetting* y *wetting* completo con *anchoring* planar (no degenerado). La naturaleza de las transiciones de *wetting* depende del alcance de las interacciones superficiales, algo esperable, pues es el comportamiento en fluidos simples [103]. La transición de *wetting* con *anchoring* homeotrópico es continua, mientras que en el caso de alineamiento planar es de primer orden y tiene asociada la correspondiente línea de *prewetting*.

También hemos hallado una transición de *anchoring* entre los dos tipos de alineamiento en la zona de *wetting* parcial. En esta misma región ocurren dos transiciones de *wetting* completo por isótropo, si bien son metaestables. Toda esta fenomenología está representada en la figura 3.15, donde se puede ver el diagrama de fases de nuestro sistema en el plano $\mu - V_0$.

El estudio nos ha permitido relacionar las propiedades de *wetting* de nuestro sistema con las características del sustrato y ha contribuido a enriquecer considerablemente la fenomenología de esferocilindros duros sobre sustratos, de la que hasta ahora solo se había estudiado el caso de una pared dura [97].

3. Interacción superficie-cristal líquido

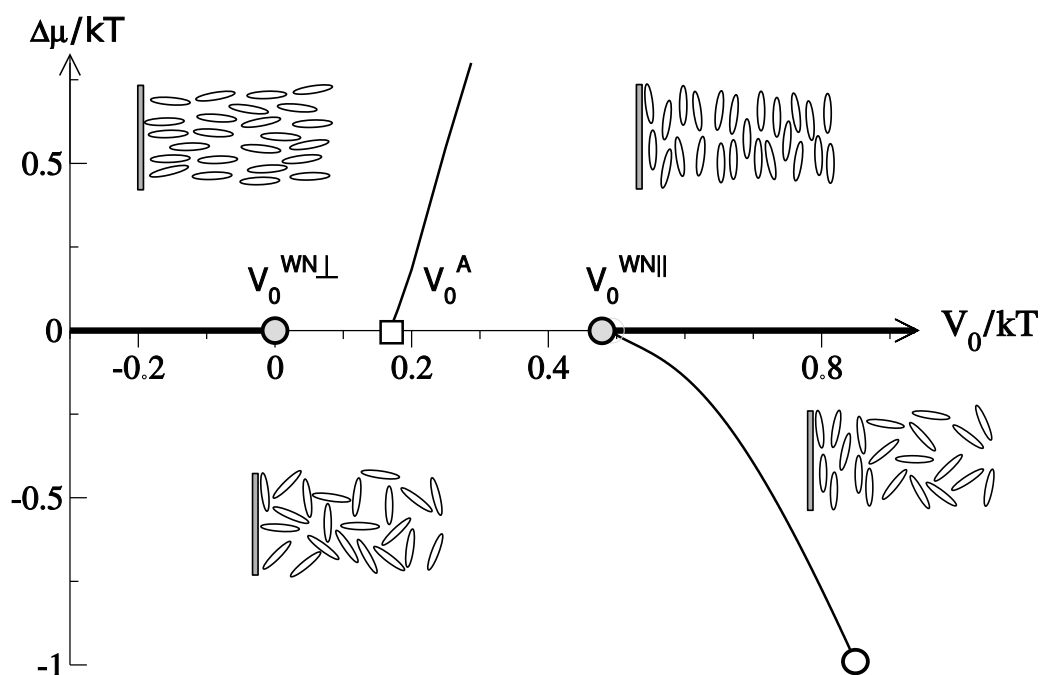


FIGURA 3.15.: Diagrama de fases en el plano $\mu - V_0$ de un sistema de HSPC en contacto con una pared. Al potencial químico le hemos restado el de la coexistencia IN de volumen. El eje horizontal muestra la coexistencia IN . En ella tiene lugar una transición de *wetting* con el director perpendicular a la pared para $V_0 < V_0^{WN\perp}$ y otra con el director paralelo para $V_0 > V_0^{WN\parallel}$. Esta última es de primer orden y por tanto tiene asociada una línea de *prewetting* que muere en un punto crítico (círculo vacío). En la región entre ambas transiciones de *wetting* aparece una transición de *anchoring* para $V_0 = V_0^A$ (cuadrado) que se extiende fuera de coexistencia.

4. Transición isótropo-nemático en un poro

4.1. Introducción

Una vez entendidas las propiedades de nuestro sistema en contacto con una pared estamos en condiciones de abordar un problema más interesante: el confinamiento de un cristal líquido en un poro. Las transiciones de fase se ven profundamente afectadas cuando el tamaño del sistema se ve reducido en una o más dimensiones. Pueden desplazarse respecto a los valores de volumen, pueden desaparecer y también es posible que surjan otras nuevas transiciones. Uno de los sistemas de “tamaño finito” que más atención ha recibido en los últimos años es el de los cristales líquidos confinados, en particular en lo que respecta a las propiedades estructurales. Es un problema interesante desde un punto de vista académico y con aplicaciones tecnológicas directas, por ejemplo en la construcción de *displays* ópticos.

Queremos entender cómo se ve afectada la transición isótropo-nemático al confinarla entre dos paredes. Trataremos dos situaciones distintas que estructuran este capítulo en dos partes. En la primera veremos el caso simétrico: dos paredes paralelas idénticas. En la segunda parte estudiaremos una situación asimétrica, con paredes que favorecen orientaciones distintas o bien tienen preferencia por distintas fases del cristal líquido.

4.2. Confinado simétrico

El confinamiento es un elemento nuevo que puede modificar las propiedades orientacionales y de *wetting* de nuestro fluido. En fluidos simples confinados en este tipo de geometría (dos paredes idénticas paralelas) se sabe que la transición líquido-vapor tiene lugar a temperaturas y presiones (o potenciales químicos) distintos a los de volumen y que termina en un punto crítico [130]. El fenómeno se conoce como condensación capilar ya que generalmente, pero no siempre, la transición líquido-gas ocurre antes que en la coexistencia de volumen. Para entender esto supongamos un líquido L o un gas G confinado entre dos paredes simétricas separadas una distancia H , con $H \rightarrow \infty$, de manera que no existe interacción entre las dos superficies. Bajo tales circunstancias el gran potencial termodinámico por unidad de área A se puede escribir como:

$$\begin{aligned}\frac{\Omega_G}{A} &= -P_G H + 2\gamma_{SG}, \\ \frac{\Omega_L}{A} &= -P_L H + 2\gamma_{SL}.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Con γ_{SG} y γ_{SL} la tensión superficial sustrato-gas y sustrato-líquido respectivamente y P_G , P_L las presiones del gas y del líquido. Supongamos ahora que ambas fases coexisten a una temperatura $T_0 = T_0(H)$ ligeramente diferente a la temperatura de coexistencia de volumen T_b , de forma que

4. Transición isotropo-nemático en un poro

podemos expresar:

$$T_0(H) = T_b + \Delta T(H). \quad (4.2)$$

Para ΔT suficientemente pequeño es posible desarrollar la presión alrededor de T_b y quedarnos únicamente con el primer término:

$$\begin{aligned} P_G(T_0(H)) &\approx P_G(T_b) + \left. \frac{\partial P_G}{\partial T} \right|_{T=T_b} \Delta T(H) = P_G(T_b) + s_G \Delta T(H), \\ P_L(T_0(H)) &\approx P_L(T_b) + \left. \frac{\partial P_L}{\partial T} \right|_{T=T_b} \Delta T(H) = P_L(T_b) + s_L \Delta T(H), \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde s es la entropía por unidad de volumen. Introduciendo (4.3) en (4.1) y teniendo en cuenta que $\Omega_L(H) = \Omega_G(H)$, ya que ambas fases coexisten, se llega a:

$$\Delta T(H) = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{H(s_G - s_L)} = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})T_b}{LH}, \quad H \rightarrow \infty, \quad (4.4)$$

siendo L el calor latente de vaporización. La ecuación anterior se conoce como ecuación de Kelvin [131] y relaciona el desplazamiento de la transición, por el hecho de confinarla, con las tensiones superficiales y por lo tanto con las propiedades de *wetting* del sistema. Frecuentemente el sustrato tendrá una mayor afinidad por la fase líquida, $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$, de manera que la transición ocurrirá para $\Delta T > 0$, es decir en la región de estabilidad del gas en volumen.

En cristales líquidos, Sheng [87, 88] fue el primero en predecir que debía ocurrir algo parecido. Usando la teoría Landau-de Gennes vio que algo similar a la condensación capilar tenía lugar entre las fases isotropo-nemático. Poniewierski y Sluckin [132] extendieron el análisis para el caso en que las paredes introducían desorden en el sistema y llegaron a la conclusión de que la transición isotropo-nemático confinada ocurría antes o después que en volumen en función de las condiciones de *wetting* del sustrato. Construyeron además el análogo a la ecuación de Kelvin en fluidos simples, ec. (4.4), para la transición isotropo-nemático; la veremos en la siguiente sección. Telo da Gama *et al.* [133] estudiaron el mismo sistema con un modelo Lebwohl-Lasher, relacionando también el comportamiento del sistema con las condiciones de *wetting*. Posteriormente se ha analizado el problema usando el funcional de la densidad y mediante simulaciones. Algunos de esos trabajos son particularmente interesantes, por ejemplo:

- Wall y Cleaver [134] con simulaciones de dinámica molecular estudiaron el confinamiento de moléculas Gay-Berne ¹. En función de la interacción entre el sustrato y las partícula se promociona un estado tipo isotropo o uno nemático.
- R. van Roij *et al.* [136, 96, 97] describieron el comportamiento de esferocilindros duros confinados entre paredes duras. Para ello usaron simulaciones Monte Carlo y funcional de la densidad (restringiendo las orientaciones con el modelo de Zwanzig). Tanto las simulaciones como la teoría predicen que la transición isotropo-nemático está presente en el poro y termina en un punto crítico. Simultáneamente, Allen [93] estudiaba un sistema muy parecido pero con paredes duras sobre los centros de masas.

¹Para una descripción del potencial Gay-Berne, véase la referencia [135].

- Rodríguez-Ponce *et al.* [137] y posteriormente Barmes y Cleaver [138] se centraron en el efecto del confinamiento sobre la transición de *anchoring*.
- Zhou *et al.* [139] han encontrado que el confinamiento puede inducir orden orientacional en partículas que por su reducida elongación no forman un nemático en volumen.

Experimentalmente, Kuzma y Labes [140] fueron pioneros en el estudio del confinamiento de la transición isotropo-nemático. Para ello analizaron el comportamiento de cristales líquidos termotrópicos confinados en cilindros con diámetros del orden de micras. Encontraron un desplazamiento en la temperatura de la transición IN , que era mayor conforme disminuían el diámetro del cilindro. No obstante, hay que tener en cuenta que esta geometría es diferente a la analizada aquí; aparecen singularidades en el campo del director (defectos) que afectan el estado del sistema (lo veremos en el capítulo 6). En un poro plano, Yokoyama [141] estudió el desplazamiento de la transición IN por efecto de variar la anchura del poro, pero no pudo confirmar la existencia de un punto crítico. La evidencia experimental clara de la condensación capilar de un cristal líquido y de la existencia de un punto crítico ha sido posible solo recientemente [142]. Para ello, Kočevár *et al.*, han usado un microscopio de fuerzas atómicas (AFM), en contraposición a los trabajos previos basados en técnicas de calorimetría y dispersión de luz. Una de las superficies es un sustrato plano de vidrio o zafiro que se limpia previamente para conseguir un alineamiento homeotrópico de las moléculas (5CB y 8CB). La superficie enfrentada a esta consiste en una microesfera de vidrio pegada al cantilever del AFM. El radio de la microesfera es mucho mayor que el tamaño típico de las partículas, de forma que se puede tratar como un sustrato plano. Los autores fijan la temperatura por encima de la coexistencia IN de volumen (con una precisión de μK) y varían la separación entre las superficies monitorizando la fuerza ejercida por el cristal líquido sobre la microesfera. Al ir disminuyendo la separación se observa una fuerza atractiva entre las superficies cuando tiene lugar la condensación capilar. Repitiendo el procedimiento para diferentes temperaturas es posible obtener el diagrama de fases completo y la posición del punto crítico, que en el caso del 8CB los autores estiman en una separación de $17nm$ y a una temperatura de $0.52K$ sobre la temperatura de coexistencia IN de volumen (el eje mayor del 8CB tiene un tamaño aproximado de $\approx 3.5nm$).

Nosotros hemos abordado el problema de la condensación capilar de un cristal líquido desde un punto de vista molecular, permitiendo que las partículas roten libremente. Nuestra intención es comprender cómo la transición isotropo-nemático se ve afectada por las propiedades de *wetting* y *anchoring* del sustrato al confinar el fluido. Resulta particularmente interesante estudiar el confinamiento en las cercanías de la transición de *anchoring* y el comportamiento de la transición de *prewetting* en el poro. Hemos usado el mismo funcional de la densidad, relación de aspecto del esferocilindro² ($L/D = 5$) e interacción superficie-cristal líquido que en el caso semi-infinito. La única diferencia es que ahora añadimos una pared paralela a la primera y a una distancia H de esta. Desde un punto de vista termodinámico, H es una nueva variable conjugada con la adsorción: $\Omega = \Omega(\mu, T, V, H)$. El potencial externo, que modeliza la interacción del fluido con

²Se han realizado cálculos selectivos con $L/D = 6$ y 10 obteniendo resultados cualitativamente iguales.

4. Transición isotropo-nemático en un poro

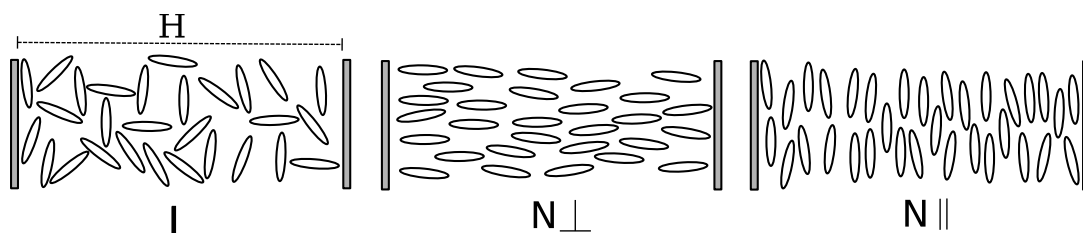


FIGURA 4.1.: Nuestro sistema se compone de dos paredes paralelas e idénticas separadas una distancia H . Estudiaremos la transición isotropo (I)-nemático confinada, ya sea este último un nemático con *anchoring* homeotrópico ($N \perp$) o planar ($N \parallel$).

las superficies, es:

$$v_{\text{ext}}(z, \mathbf{\Omega}) = \begin{cases} \infty, & z < 0 \\ V_0^I e^{-\alpha_I z} P_2(\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{z}) + V_0^D e^{-\alpha_D (H-z)} P_2(\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{z}), & 0 \leq z \leq H \\ \infty, & z > H \end{cases} \quad (4.5)$$

Siendo V_0^I, α_I los parámetros del sustrato situado en $z = 0$ y V_0^D, α_D los del sustrato en $z = H$. En esta primera parte del capítulo ambas superficies son idénticas y usaremos la notación V_0, α para referirnos a los dos sustratos. Se puede ver un esquema de la geometría y las fases involucradas en la figura 4.1.

4.2.1. Resultados

El punto de partida para comprender el comportamiento del sistema confinado es la figura 3.15 donde se resumen las propiedades de *wetting* del fluido de esferocilindros duros en contacto con una pared que vimos en el capítulo anterior. Cuando confinamos el fluido entre dos paredes debemos recuperar el comportamiento del sistema semi-infinito si la separación entre ambas paredes es suficientemente grande ($H \rightarrow \infty$)³. Si la separación entre las superficies es pequeña existirá una interacción entre ellas que puede modificar el comportamiento de la transición isotropo-nemático.

Para ver cómo se ve alterada la transición isotropo-nemático en el poro hemos obtenido el diagrama de fases global en el plano $\mu - H$ para los distintos regímenes: *wetting* completo homeotrópico, *wetting* completo homogéneo y *wetting* parcial. Se puede ver la región de estabilidad de cada uno en la figura 3.15.

Empecemos estudiando qué ocurre cuando el sustrato favorece una orientación homeotrópica de las partículas, es decir antes de la transición de *anchoring* en el sistema semi-infinito: $V_0 < V_0^A$. Para ello iniciamos la minimización funcional a un potencial químico cercano al de la coexistencia IN de volumen y partimos de perfiles de los parámetros de orden constantes en toda la celda, bien con parámetro de orden uniaxial nulo o positivo. Esta primera minimización es más costosa que las siguientes (variando μ o H), ya que en ellas podemos usar como condición inicial los

³Si existe en ambas paredes condiciones de *wetting* completo, pero por fases con distinta simetría, esta afirmación puede no ser cierta.

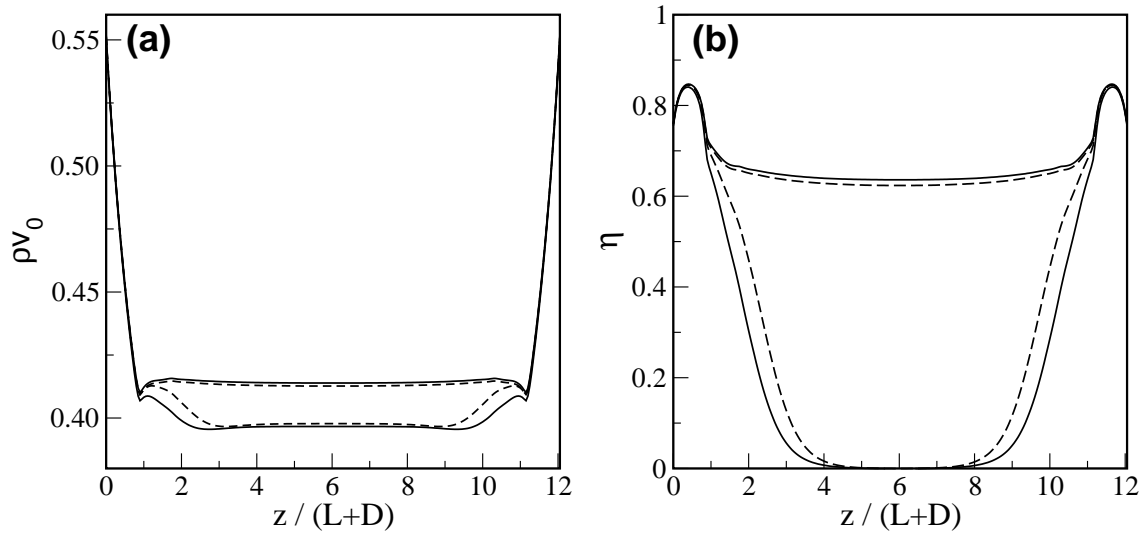


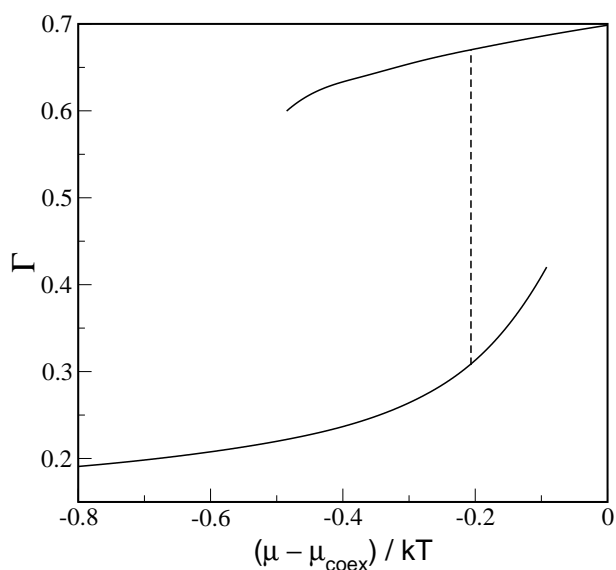
FIGURA 4.2.: Fracción de empaquetamiento local (a) y parámetro de orden uniaxial (b) para una anchura del poro $H = 12.04(L + D)$. El parámetro de orden biaxial y el ángulo de tilt son prácticamente cero en toda la celda y por ello no se muestran. Las paredes imponen orientación homeotrópica ($V_0 = -0.1kT$, $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$). De los cuatro perfiles representados, los que están a trazos coexisten para un $\mu = \mu_0 = 0.987\mu_{coex}$. Los pintados a línea continua están por encima $\mu = 0.99\mu_{coex}$ y por debajo $\mu = 0.98\mu_{coex}$ de la transición de capilaridad.

perfiles ya minimizados de una situación anterior que sea similar. Partiendo de perfiles constantes el proceso de convergencia llega a su fin transcurridas del orden de 10^3 iteraciones. Cuando partimos de un perfil que ha sido minimizado previamente a un potencial químico ligeramente distinto, se alcanza la convergencia en unas 400 iteraciones. Mientras que si el perfil inicial ha sido generado a partir de otro con H algo diferente, pero al mismo potencial químico, podemos encontrar el mínimo del funcional en apenas 50 – 100 iteraciones. Para ello es importante aumentar/disminuir la anchura del nuevo perfil mediante la inclusión/disminución de nuevos puntos en la región central del perfil antiguo (en contraposición a otras posibles opciones como escalar el perfil para conseguir el H deseado).

La figura 4.2 nos muestra los perfiles de densidad (a) y parámetro de orden uniaxial (b) para el caso $V_0 = -0.1kT$, $H = 12.04(L + D)$, que se corresponde con una situación de *wetting* completo por nemático con el director perpendicular a la pared en el sistema semi-infinito. No se muestra el parámetro de orden biaxial σ ni el ángulo de tilt ψ , ambos son cero en toda la caja, tal y como corresponde a una situación de anchoring homeotrópico. Hemos representado cuatro perfiles; los dibujados con trazo discontinuo tienen el mismo potencial químico ($\mu = 0.987\mu_{coex}$) y el mismo gran potencial, es decir representan dos fases que coexisten en una transición de primer orden. Fijémonos en el comportamiento del parámetro de orden uniaxial (parte (b) de la figura) de estas fases que coexisten. Cerca de la pared ambas fases son muy parecidas, pero en el centro del poro una tiene un valor muy próximo a cero mientras que la otra mantiene un valor elevado en toda la celda. Lo que estamos viendo es por tanto la transición isotropo-nemático confinada dentro del poro, y por ello llamaremos al estado con menor adsorción "isótropo" y al de mayor "nemático"

4. Transición isotropo-nemático en un poro

FIGURA 4.3: Adsorción del parámetro de orden uniaxial frente al potencial químico para un poro de anchura $H = 12.04(L + D)$ y condiciones de *anchoring* homeotrópico $V_0 = -0.1kT$, $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. La línea vertical indica el punto donde tiene lugar la transición de capilaridad. La rama inferior corresponde al isotropo y la superior al nemático. Los puntos a la derecha de la transición en la rama isotropo y a la izquierda en la nemática son metaestables.



(la definición de adsorción se puede encontrar más abajo). No debemos olvidar que es solo una nomenclatura, pues una vez confinamos el sistema los estados isotropo y nemático de volumen dejan de estar estrictamente definidos. Si bien, generalmente se pueden definir por continuidad con las fases de volumen. También hay un cambio en el perfil de densidad (parte (a) de la figura) de ambos estados, aunque es más pequeño.

Los otros perfiles, representados por líneas continuas, corresponden a estados con un potencial químico mayor, $\mu > \mu_0(H)$, y menor, $\mu < \mu_0(H)$, que aquel al que ocurre la transición. Este comportamiento demuestra la existencia de una transición de primer orden dentro del poro. Puesto que tiene lugar para un potencial químico menor que el de la coexistencia IN ($\mu_0 = 0.987\mu_{coex}$) la llamaremos transición de "nematización capilar", en analogía con la condensación capilar que tiene lugar en fluidos simples.

La adsorción es, a la vista de los perfiles, una buena candidata para caracterizar la transición. La hemos definimos como:

$$\Gamma = \frac{1}{H} \int_0^H dz \eta(z). \quad (4.6)$$

En la figura 4.3 se puede ver su comportamiento frente al potencial químico (no hemos variado la anchura del poro ni el sustrato respecto al caso anterior). La línea vertical a trazos indica el punto donde tiene lugar la nematización capilar. El que podamos encontrar estados metaestables a ambos lados manifiesta de nuevo que se trata de una transición de primer orden. Nótese que el valor de la adsorción es distinto de cero en el estado que hemos llamado isotropo; esto es debido a que las paredes inducen cierto orden orientacional a su alrededor.

El siguiente paso es la obtención del diagrama de fases completo. Para ello se han analizando los cruces entre las ramas de gran potencial de dos formas distintas: fijando la anchura del poro y estudiando el cruce de ramas al variar el potencial químico o al revés, es decir, fijando el potencial químico y variando la anchura. El resultado final está representado en la figura 4.4 en el plano potencial químico-anchura del poro. Al potencial químico le hemos restado el

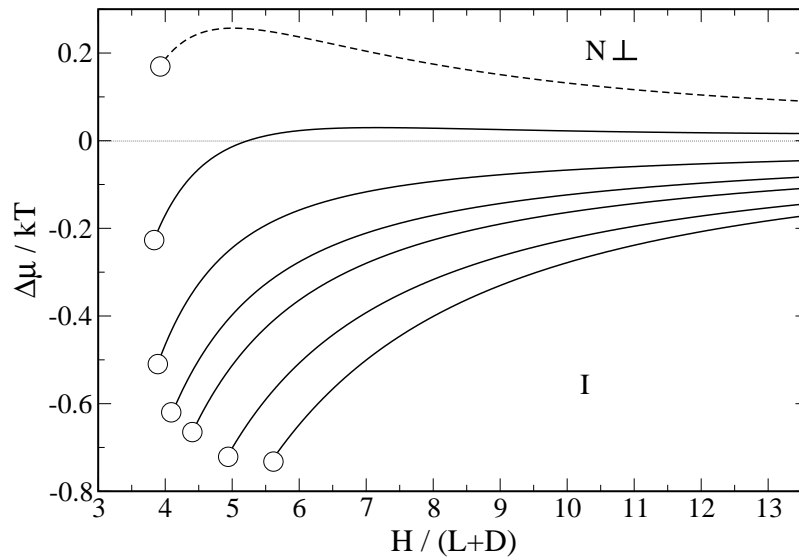


FIGURA 4.4.: Diagrama de fases en el plano $\mu - H$ para el caso de *anchoring* homeotrópico. Al potencial químico le hemos sustraído el de la coexistencia IN . Las líneas muestran la transición entre los estados isotrópico (estable para μ menor) y nemático (estable a μ mayor) para diferentes valores de V_0 ($\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$ en todos ellos). De abajo a arriba: $V_0/kT = -0.10, -0.05, 0.00, 0.03, 0.07, 0.13$ y 0.20 (este último está pintado con línea a trazos para indicar que es metaestable respecto a una situación de *anchoring* planar). Los círculos son puntos críticos.

de la coexistencia de volumen: $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}$. Las distintas líneas corresponden a diferentes valores de la intensidad del potencial de la pared comprendidos en el rango $-0.1kT \leq V_0 \leq 0.2kT$. Observemos el comportamiento para anchos de celda grandes. En todos los casos las líneas tienden asintóticamente al valor de volumen de la transición IN (representado por una línea horizontal de trazo fino), indicando que en el límite $H \rightarrow \infty$ se recupera la transición IN usual. Este comportamiento es el esperado y, como veremos enseguida, existen argumentos macroscópicos que lo sustentan.

En la mayoría de los casos el confinamiento induce orden nemático en el poro antes de que el potencial químico alcance el valor de la coexistencia IN de volumen, y por eso hablamos de nematización capilar. No obstante también vemos el comportamiento contrario. En los dos últimos casos, los de mayor V_0 , la transición IN en el poro se da para valores del potencial químico por encima del de la coexistencia de volumen ($\Delta\mu > 0$). El confinamiento favorece el desorden orientacional y se puede hablar entonces de "isotropización capilar". Recientemente Piñeiro *et al.* [143] también han observado este comportamiento en un sistema de partículas de tipo discóticas mediante simulaciones Monte Carlo.

De igual forma que en la condensación capilar en fluidos simples, el que la transición IN confinada ocurra antes o después de la coexistencia de volumen está íntimamente ligado con las propiedades del sistema semi-infinito. Se puede ver usando la ecuación de Kelvin para la transición líquido-vapor confinada, ec. (4.4), aplicada al caso de la transición isotrópico-nemática. Poniewierski y Sluckin [132] fueron los primeros en utilizarla, en su caso para cristales líquidos

4. Transición isotropo-nemático en un poro

termotrópicos. Es posible hacer una derivación similar para nuestro caso y obtener la desviación del potencial químico respecto de la coexistencia de volumen IN , veámoslo.

El gran potencial por unidad de área transversal A del sistema confinado se puede expresar como:

$$\begin{aligned}\frac{\Omega_I}{A} &= -P_I H + 2\gamma_{SI}, \\ \frac{\Omega_N}{A} &= -P_N H + 2\gamma_{SN},\end{aligned}\quad (4.7)$$

donde γ_{SN} y γ_{SI} son las tensiones superficiales sustrato-nemático y sustrato-isótropo en el sistema semi-infinito y P_I , P_N las presiones isotropo y nemático en volumen. Es importante darse cuenta de que, en función de las condiciones de *anchoring* de nuestro sistema (homeotrópico o planar), tendremos que usar una u otra tensión superficial sustrato-nemático (γ_{SN}^\perp o γ_{SN}^\parallel). Ambas fases coexisten a un potencial químico $\mu_0 = \mu_0(H)$ ligeramente distinto del de la coexistencia de volumen, μ_{coex} :

$$\mu_0(H) = \mu_{coex} + \Delta\mu(H). \quad (4.8)$$

Cuando $\Delta\mu \rightarrow 0$ es posible hacer un desarrollo de la presión en torno a μ_{coex} despreciando los términos $O(\Delta\mu)^2$ y superiores:

$$\begin{aligned}P_I(\mu_0(H)) &\approx P_I(\mu_{coex}) + \left. \frac{\partial P_I}{\partial \mu} \right|_{\mu=\mu_{coex}} \Delta\mu(H) = P_I(\mu_{coex}) + \rho_I \Delta\mu(H), \\ P_N(\mu_0(H)) &\approx P_N(\mu_{coex}) + \left. \frac{\partial P_N}{\partial \mu} \right|_{\mu=\mu_{coex}} \Delta\mu(H) = P_N(\mu_{coex}) + \rho_N \Delta\mu(H).\end{aligned}\quad (4.9)$$

Siendo ρ_I y ρ_N las densidades de coexistencia de volumen de las fases isotropo y nemático respectivamente. Como ambas fases coexisten en el poro han de tener el mismo gran potencial: $\Omega_I = \Omega_N$. Introduciendo (4.9) en (4.7) e igualando el gran potencial en ambas fases se llega a:

$$\Delta\mu(V_0, H) \equiv \mu_0(V_0, H) - \mu_{coex} = \frac{2(\gamma_{SN} - \gamma_{SI})}{H(\rho_N - \rho_I)}, \quad H \rightarrow \infty. \quad (4.10)$$

Nótese que hemos incluido la dependencia en V_0 de $\Delta\mu$; las tensiones superficiales γ_{SI} y γ_{SN} dependen del potencial de superficie (V_0 y α). La dependencia en el alcance del potencial, α , se ha omitido porque lo hemos mantenido constante durante este estudio.

En realidad, el desarrollo seguido para obtener la ec. (4.10) es válido cuando no existe *wetting* completo. Si existe *wetting* completo en el fluido la anchura H del poro, que está reflejada en el denominador, se tiene que reducir restándole el ancho de la capa adsorbida sobre cada una de las superficies (se pueden ver los detalles en la sección A.4.1 del apéndice).

Puesto que $\rho_N > \rho_I$, el signo de $\Delta\mu$ viene determinado por la diferencia $\gamma_{SN} - \gamma_{SI}$. En condiciones de *wetting* parcial por nemático podemos usar la ecuación (3.6), que nos relaciona las tensiones superficiales con el ángulo de contacto. El resultado es

$$\Delta\mu(V_0, H) = -\frac{2\gamma_{IN}\cos(\theta_c)}{H(\rho_N - \rho_I)}, \quad H \rightarrow \infty, \quad (4.11)$$

siendo θ_c el ángulo de contacto de la interfase IN con el sustrato y cuyo valor podemos extraer fácilmente del cálculo de las tensiones superficiales que hicimos en el sistema semi-infinito (Fig.

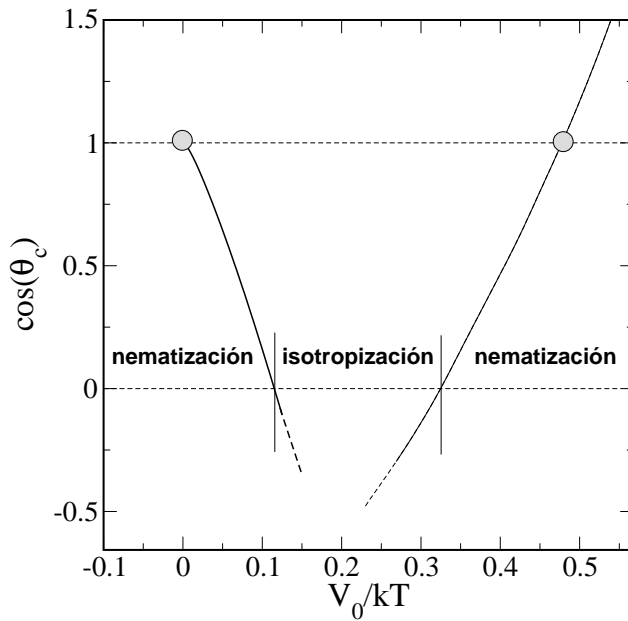


FIGURA 4.5: Coseno del ángulo de contacto como función de la intensidad del potencial de superficie V_0 para el sistema semi-infinito. Las líneas discontinuas son para indicar que existe una continuación de los datos aunque no se muestre explícitamente. Los círculos muestran el punto donde tienen lugar las transiciones de *wetting* y las líneas verticales el valor donde el sistema cambia de isotropización a nematización (al confinarlo). El hecho de que se muestren valores del coseno por encima de la unidad solo quiere decir que la interfase *SI* es inestable para esos valores de V_0 .

3.8). Lo hemos representado en la figura 4.5 como función de V_0 . Vemos como en la zona de *wetting* parcial (la comprendida entre los círculos grises) el coseno de θ_c cambia de signo dos veces, en $V_0^c = 0.114kT$ y $V_0^{c'} = 0.324kT$ (líneas verticales en la figura) y por tanto, para una separación grande de las paredes, el sistema confinado se comporta de la siguiente manera:

- $V_0 < V_0^c$ o $V_0 > V_0^{c'}$: Nematización capilar. Se tiene $\cos(\theta_c) > 0$ y la transición de capilaridad es la usual, es decir, la transición *IN* confinada tiene lugar para $\mu_0(H) < \mu_{coex}$.
- $V_0^c < V_0 < V_0^{c'}$: Isotropización capilar. $\cos(\theta_c) < 0$, lo cual implica que la transición *IN* en el poro ocurre para $\mu_0(H) > \mu_{coex}$.

El razonamiento basado en la ecuación de Kelvin que acabamos de discutir es válido cuando el poro es suficientemente grande, pero no sirve para describir el comportamiento en poros pequeños. Las razones son que la interacción entre las dos superficies no puede ser despreciada y que el desplazamiento $\Delta\mu$ puede ser suficientemente grande como para que despreciar términos $O(\Delta\mu)^2$ en el desarrollo (4.9) no sea una buena aproximación. Ambas hipótesis forman parte de la derivación de la ecuación de Kelvin. Observando el diagrama de fases de la figura 4.4 se deduce que la interacción entre ambas superficies es constructiva, en el sentido de que favorece el orden nemático en el interior del poro. Se aprecia muy bien en los dos últimos casos, los de mayor V_0 , que presentan un máximo al reducir H . Es particularmente interesante el diagrama de fases correspondiente a $V_0 = 0.013kT$, pues muestra un cambio de comportamiento al variar la anchura del poro. Cuando la separación entre las paredes es pequeña, la interacción entre las superficies domina el comportamiento del sistema y el nemático se forma en el poro antes de la coexistencia *IN* de volumen. Al aumentar H , la interacción entre las superficies desaparece y es el comportamiento de *wetting* del sistema semi-infinito el que gobierna la situación favoreciendo que el isotrópico siga siendo estable a presiones por encima de la transición *IN* de volumen. Esta no monotonía en la transición de capilaridad no había sido observada con anterioridad.

4. Transición isotrópico-nemático en un poro

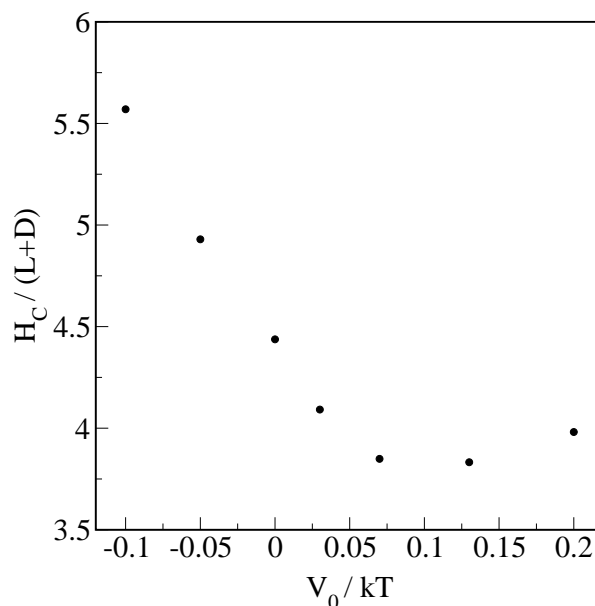


FIGURA 4.6: Anchura crítica H_C como función de la intensidad del potencial de la pared V_0 en condiciones de *anchoring* homeotrópico. La longitud inversa de decaimiento del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. El comportamiento no monótono está relacionado con el espesor de las capas nemáticas adsorbidas sobre la superficie; mayor cuanto menor es el potencial de la pared V_0 .

Cuando el ancho del poro es suficientemente grande la nematización capilar tiene lugar muy cerca de la coexistencia IN de volumen. En estas circunstancias, y en condiciones de *wetting* completo, el estado denominado isotrópico tiene una capa de nemático adsorbida sobre las superficies muy ancha, tanto como para que una configuración con el tilt rotado de forma uniforme en la capa de *wetting* sea más estable (recordemos que la interfase IN de volumen tiene una energía mínima cuando el director es paralelo a la interfase). Esto modificará el diagrama de fases para anchos de poro suficientemente grandes. Las limitaciones computacionales en el momento de realizar los cálculos no nos han permitido explorar esa región del diagrama de fases. Volveremos sobre este punto al final del capítulo.

Al igual que ocurre con la condensación capilar en fluidos simples, la transición de capilaridad IN termina en un punto crítico. Los hemos representado como círculos en el diagrama de fases de la figura 4.4. No obstante, la naturaleza de ambos puntos críticos es diferente. En el sistema gas-líquido es consecuencia de la existencia de un punto crítico en el diagrama de fases de volumen, mientras que en el caso isotrópico-nemático no existe dicho punto crítico y es el campo externo que ejercen las paredes el responsable de su aparición en el sistema confinado. Para anchos de poro más pequeños que la anchura crítica H_C no hay distinción entre los estados isotrópico y nemático. Esta característica fue predicha por Sheng [87]. Es interesante estudiar el comportamiento de la anchura crítica H_C en función del potencial de la pared V_0 . Se puede ver en la figura 4.6. Distinguimos dos regiones, para $V_0 \lesssim 0.03kT$ la anchura crítica decrece de forma más o menos lineal, mientras que para $V_0 \gtrsim 0.03kT$ se mantiene constante e incluso aumenta ligeramente. Se puede relacionar este comportamiento con las propiedades de *wetting* del sistema semi-infinito. Recordemos que para $V_0 < 0kT$ hay una transición de *wetting* continua y por tanto al acercarnos a la coexistencia IN hay una capa relativamente grande de nemático adsorbida en la superficie. Podemos argumentar, de manera muy simplista, que la transición de capilaridad termina en un punto crítico cuando las dos capas adsorbidas sobre la superficie se tocan en el centro del poro.

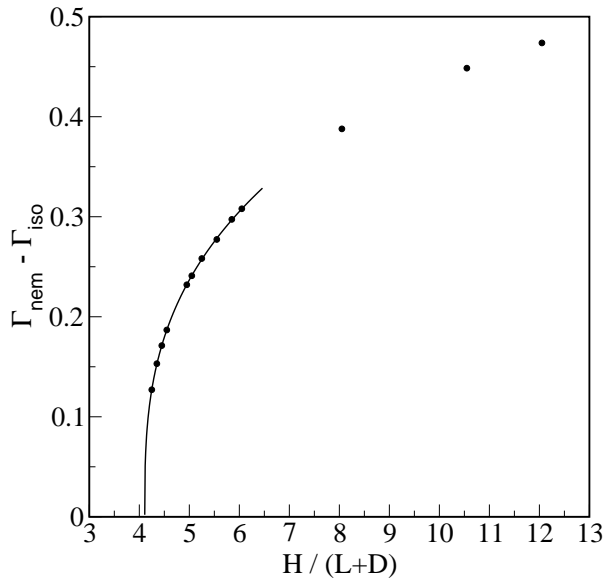


FIGURA 4.7: Diferencia de la adsorción del parámetro de orden nemático e isotrópico $\Gamma_{nem} - \Gamma_{iso}$ como función de la anchura del poro para un caso en que el sustrato favorece *anchoring* homeotrópico $V_0/kT = 0.03$. La línea es el mejor ajuste, restringido a los primeros siete puntos, de la forma $\Gamma_{nem} - \Gamma_{iso} = a(H/(L+D) - b)^\beta$, siendo $a = 0.1711$, $b = 4.109$ y $\beta = 0.3372$.

Esto ocurre antes cuanto más negativo sea V_0 , mientras que al alejarnos del *wetting* completo, $V_0 > 0$, la capa adsorbida permanece más o menos constante (realmente disminuye un poco al aumentar V_0).

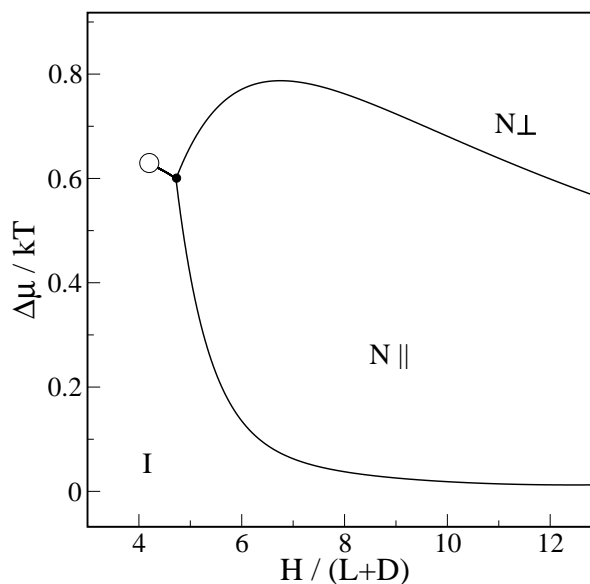
Para ver la naturaleza de los puntos críticos hemos estudiado la variación del parámetro de orden según nos acercamos a la anchura crítica. Se puede ver el comportamiento de $\Gamma_{nem} - \Gamma_{iso}$ (la diferencia entre la adsorción del parámetro de orden uniaxial en las fases nemática e isotrópica) frente a la anchura del poro en la figura 4.7. El potencial de la pared es $V_0 = 0.03kT$ y el potencial químico es el de la coexistencia IN en el poro, es decir $\mu = \mu_0(H)$. En el punto crítico ambas fases confinadas se confunden y la diferencia de adsorciones tiende a cero como $\Gamma_{nem} - \Gamma_{iso} \sim (H - H_C)^\beta$. Un ajuste de los datos devuelve un valor del exponente crítico $\beta = 0.3372$, en acuerdo con el exponente de campo medio del modelo de Ising en dos dimensiones ($\beta = 1/3$), que está en la misma clase de universalidad que la transición de capilaridad.

El orden de magnitud de la anchura crítica H_C coincide con el estimado por otros autores en sistemas similares. Por ejemplo, Dijkstra *et al.* [136], usando simulaciones Monte Carlo, encontraron $H_C/(L+D) = 2.3$ en un sistema de esferocilindros duros con relación de aspecto $L/D = 15$ confinado entre dos paredes duras; Reich y Schmidt [144] usando un funcional tipo Onsager para describir varillas confinadas entre paredes duras (actuando sobre centros de masas) también observaron un punto crítico en $H_C/L = 2.7$. Por último Piñeiro *et al.* [143] en un sistema de partículas discóticas (de ancho D) han comprobado que la anchura crítica es menor ($H_C/D = 3$) si las paredes producen isotropización capilar que en el caso de que el confinamiento induzca nematización capilar ($H_C/D = 4$), es decir, el comportamiento mostrado en la figura 4.6.

Volviendo al diagrama de fases de la figura 4.4, el último caso está representado con línea discontinua para indicar que se trata de una situación metaestable: es un mínimo local del funcional. Ya vimos que el sistema semi-infinito (véase resumen en figura 3.15) sufre una transición de *anchoring* de primer orden en $V_0 = V_0^A = 0.168kT$ donde el director pasa de estar perpendicular a paralelo a la pared. El caso al que hacemos referencia tiene un valor $V_0 = 0.20kT$ y por tanto es lógico pensar que en esas condiciones exista en el interior del poro una solución

4. Transición isotropo-nemático en un poro

FIGURA 4.8: Diagrama de fases en el plano $\mu - H$ para $V_0 = 0.3kT$, es decir $V_0^A < V_0 < V_0^{WN\parallel}$. Al potencial químico le hemos sustraído el de la coexistencia IN . La longitud de decaimiento del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. Las distintas fases estables son: isotropo (I), nemático con *anchoring* planar ($N\parallel$) y nemático con *anchoring* homeotrópico ($N\perp$). El círculo negro indica la presencia de un punto triple y el círculo blanco un punto crítico.



con el director paralelo a la pared que sea más estable (recuérdese que los casos vistos hasta ahora tenían el director perpendicular a la pared). Una minimización funcional partiendo de una situación inicial de *anchoring* planar y condiciones de coexistencia IN de volumen demuestra que, en efecto, el caso $V_0 = 0.20kT$ (representado figura 3.15) es metaestable, mientras que el anterior, $V_0 = 0.013kT$, es estable. Sin embargo, ya vimos (figura 3.13 (a)) que la transición de *anchoring* se desplazaba hacia $V_0 > V_0^A$ cuando aumentamos el potencial químico por encima de la coexistencia. De forma que cabe la posibilidad de estabilizar una fase con el director perpendicular a la pared si aumentamos lo suficiente el potencial químico.

¿Cómo es entonces el diagrama de fases cuando atravesamos la transición de *anchoring*? Se puede ver un ejemplo en la figura 4.8 para el caso $V_0 = 0.3kT$. Hemos elegido este en lugar de $V_0 = 0.2kT$ ya que es mucho más claro visualmente. Las dos estructuras, *anchoring* planar y homeotrópico, son posibles. Existe una isla de nemático con el director paralelo a la pared limitada inferiormente por una transición de primer orden con una fase isotrópica y superiormente por una transición de primer orden con un nemático que tiene el director perpendicular a la pared. Esta transición entre dos estados nemáticos con diferente orientación es el remanente de la transición de *anchoring* del sistema semi-infinito. Para $H \rightarrow \infty$ tiende hacia el valor de volumen $\mu_A > \mu_{coex}$ (cuando $V_0 > V_0^A$). Una tercera línea, en este caso correspondiente a una transición de primer orden isotropo-nemático homeotrópico, parte de un punto triple (círculo negro) de la mencionada isla y muere en un punto crítico (círculo vacío). Por último destacar que en todo el rango de H la transición de capilaridad ocurre a un potencial químico por encima del de la coexistencia IN de volumen.

Ya sabemos que al seguir aumentando V_0 el sistema atraviesa una segunda transición de *wetting*, en esta ocasión con el director paralelo a la superficie. A diferencia de la anterior ($V_0 < V_0^{WN\perp}$) se trata de una transición de primer orden y tiene asociada una línea de *prewetting* fuera de coexistencia. Veamos qué ocurre al confinar el sistema.

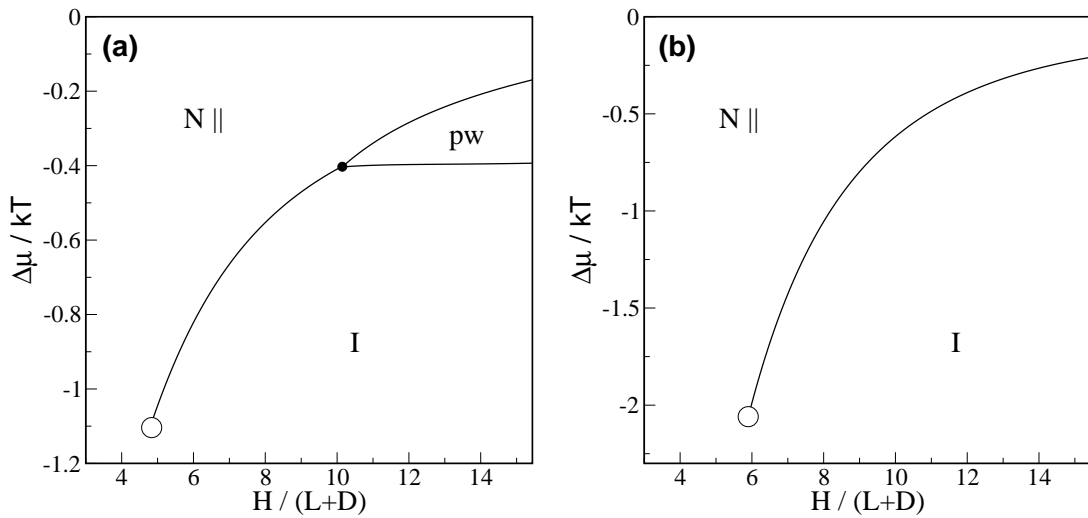


FIGURA 4.9.: Diagrama de fases en el plano $\mu - H$ para $V_0 = 0.7kT$ (a) y $V_0 = 1.4T$ (b), es decir $V_0 > V_0^{WN||}$. Al potencial químico le hemos sustraído el de la coexistencia IN . La longitud de decaimiento del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$ en ambos casos. Las líneas muestran las transiciones de primer orden entre los distintos estados: isotrópico "iso", nemático con *anchoring* planar "nem(||)" y *prewetting* "pw". Círculos vacíos son puntos críticos y el círculo negro resalta la presencia de un punto triple.

Se puede ver en la figura 4.9 el diagrama de fases para dos situaciones donde $V_0 > V_0^{WN||}$. En (a) $V_0 = 0.7kT$, es decir a la izquierda del punto crítico de la transición de *prewetting* y en (b) $V_0 = 1.4kT$, de manera que hemos pasado el punto crítico (véase figura 3.11). Ambas situaciones están muy dentro de la región de *wetting* completo con *anchoring* planar y como era esperable la fase nemática con el director perpendicular ha desaparecido⁴. Debido a la situación de *wetting* completo, se recupera de nuevo el hecho de que la transición de capilaridad ocurra antes de la coexistencia IN de volumen. Un vez hemos pasado el punto crítico de la línea de *prewetting* en el sistema semi-infinito (caso (b)) el diagrama es equivalente a la situación de *anchoring* homeotrópico que vimos anteriormente, salvo que ahora la transición es entre un estado isotrópico y un nemático con *anchoring* planar. No ocurre igual en el caso representado en (a), donde estamos relativamente cerca de $V_0^{WN||}$ y todavía persiste la transición de *prewetting*. La transición de *prewetting* del sistema semi-infinito continúa en el interior del poro y se cruza con la línea de nematización capilar, dando lugar a un punto triple (círculo negro). En dicho punto triple coexisten una fase nemática uniforme, un isotrópico y la fase que ha experimentado el *prewetting* (región central isotrópica, pero con una capa de nemático adsorbida sobre las superficies). En la figura 4.10 podemos ver los parámetros de orden de las tres fases que coexisten en el punto triple. Recordemos que para estos valores de V_0 todavía persiste la capa inicial con el director perpendicular. A la izquierda del punto triple continúa una rama isotrópico-nemático que muere en un punto crítico.

Es interesante la pequeña pendiente de la línea de *prewetting* en comparación con el resto

⁴Cabe la posibilidad de que se haya desplazado hacia potenciales químicos muy altos. Tan altos que con seguridad sería metaestable frente a fases con orden posicional.

4. Transición isotropo-nemático en un poro

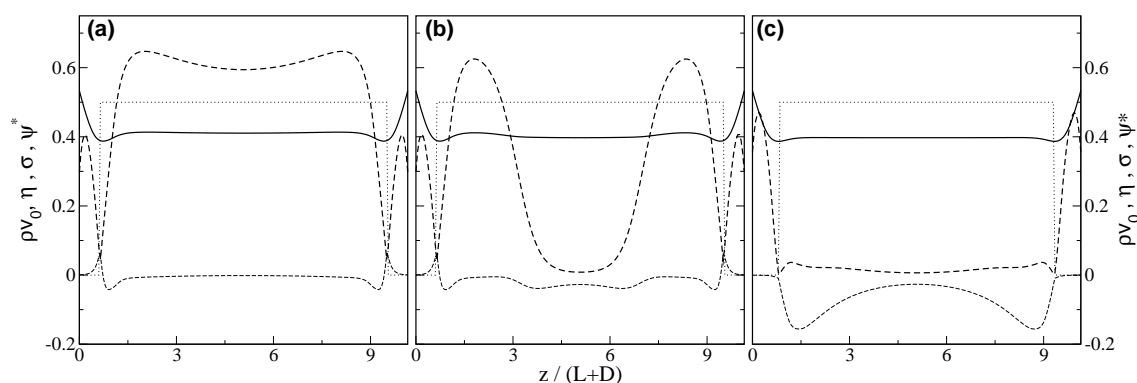


FIGURA 4.10.: Parámetros de orden de las fases que coexisten en el punto triple de la figura 4.9. (a) fase nemática "nem(|)", (b) fase con una fina capa de nemático adsorbida sobre las superficies "pw" y (c) una fase isotrópica "iso". Con trazo continuo ρv_0 (la densidad por el volumen molecular), la línea a trazos gruesa es el parámetro de orden uniaxial η , la línea a trazos fina el parámetro de orden biaxial σ y la línea punteada el ángulo de tilt ψ escalado en un factor π ($\psi^* = \psi/\pi$).

de transiciones de capilaridad. La transición de *prewetting* apenas se ve afectada por el confinamiento, incluso cuando el ancho del poro es pequeño. La razón es que los estados por encima y por debajo de la transición de *prewetting* están desordenados en el centro del poro (el parámetro de orden uniaxial es casi nulo en mitad del poro, véase la figura 4.10) y la interacción entre los dos sustratos se propaga mucho menos que a través de un nemático. Es como si las dos superficies "dejaran de verse" incluso a distancias muy pequeñas cuando hay un isotrópico en el centro del poro.

4.3. Confinado asimétrico

La segunda parte del capítulo está dedicada al estudio de celdas asimétricas. Una de las situaciones más interesante tiene lugar cuando un sustrato favorece *anchoring* homeotrópico y el otro *anchoring* planar (no degenerado). Esta configuración se conoce comúnmente como "celda híbrida" y tiene gran interés práctico. Se usa por ejemplo en la determinación de las propiedades de *anchoring* de los sustratos [145, 146, 147] y es importante en el contexto de los *displays* ópticos basados en cristales líquidos [148].

En una celda híbrida se combinan los efectos de superficie y confinamiento con un nuevo factor: la elasticidad debida a posibles deformaciones en el campo del director. La intensidad del *anchoring* superficial y la anchura de la celda son dos parámetros cruciales que determinan el estado final del sistema.

Cuando la anchura del poro es suficientemente grande, la configuración más estable consiste en una variación más o menos lineal del director (fase *L* en la figura 4.11); de esta forma se satisfacen las condiciones de contorno impuestas por las superficies y se consigue minimizar la energía elástica.

Si ahora forzamos el sistema disminuyendo la anchura del poro y el *anchoring* impuesto por una superficie es mucho mayor que el de la otra, se espera que las moléculas se orienten en

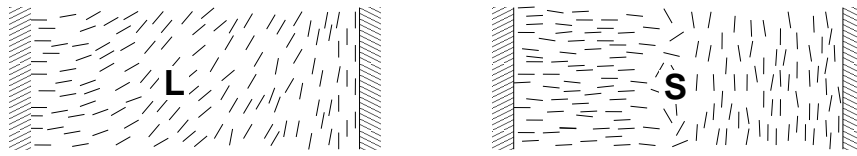


FIGURA 4.11.: Representación esquemática de dos de las posibles orientaciones que puede adoptar el director en una celda híbrida: fase L , donde el director rota de manera más o menos uniforme a lo largo del poro y fase S con dos capas de nemático enfrentadas que tienen el director perpendicular entre ellas.

toda la celda a lo largo de la dirección dada por la superficie dominante [149]. Vamos a etiquetar este estado con la letra U , de uniforme. Existe una transición estructural entre los estados L y U conocida como transición de *anchoring* inducida por confinamiento. En cierto sentido es similar a la transición de Fréedericksz, pero inducida por variaciones en el espesor de la celda en lugar de por la acción de campos electromagnéticos externos.

Por el contrario, cuando ambas superficies imponen un *anchoring* similar y fuerte⁵, es posible que una fase con dos capas uniformes de nemático, que tienen el director perpendicular entre sí, sea estable para anchuras de poro suficientemente pequeñas (fase S en la figura 4.11). De esta forma el sistema gana energía de superficie, al satisfacer el *anchoring* en toda la celda, a cambio del gasto que supone crear un defecto de tipo interfacial. Nos referiremos a este estado con el nombre de fase escalón (*step-like phase*), si bien en la literatura también aparece frecuentemente como *biaxial phase* o *director-exchange phase*.

La fase escalón ha sido estudiada en el contexto de la teoría Landau-de Gennes [150, 151, 152] y con simulaciones Monte Carlo sobre un modelo de red [153]. Rodríguez-Ponce *et al.* [154], usando un modelo muy sencillo basado en el funcional de la densidad, observaron una fase similar, si bien la interfase abrupta entre los dos nemáticos está localizada muy cerca de una de las paredes (a una distancia del orden de la longitud molecular). Esto es debido a que su modelo de interacción intermolecular favorece una orientación planar del director. Los autores también estudiaron la anchura a la que tiene lugar la transición en función del *anchoring* superficial. Encontraron que la anchura necesaria para estabilizar la fase lineal es menor cuanto mayor es el *anchoring* superficial. Resultado este contrario a las predicciones de la teoría Landau-de Gennes [151]. Todavía hoy no existen evidencias experimentales claras que corroboren la existencia de esta fase. No obstante, podría haber sido observada recientemente usando un aparato de fuerzas de superficie (SFA). Zappone *et al.* [155] han encontrado un cambio en el signo de la fuerza entre las dos superficies del SFA cuando la separación es muy pequeña, del orden de 10nm . Los autores del estudio apuntan que podría ser una evidencia indirecta de la aparición de una fase de tipo S .

Las condiciones necesarias para estabilizar una fase escalón y otros aspectos como la anchura máxima a la que puede sobrevivir continúan siendo una cuestión abierta. Para intentar dar respuesta a estos aspectos vamos a estudiar, mediante un modelo microscópico, la estabilidad de la fase escalón en una celda híbrida. También queremos ver cuál es su conexión con el estado de *wetting* del sistema, con los efectos elásticos y con las transiciones que tienen lugar en volumen.

⁵Tiene que ser lo suficientemente fuerte como para que satisfacer las condiciones de contorno compense la creación de un defecto de tipo interfacial.

4. Transición isotropo-nemático en un poro

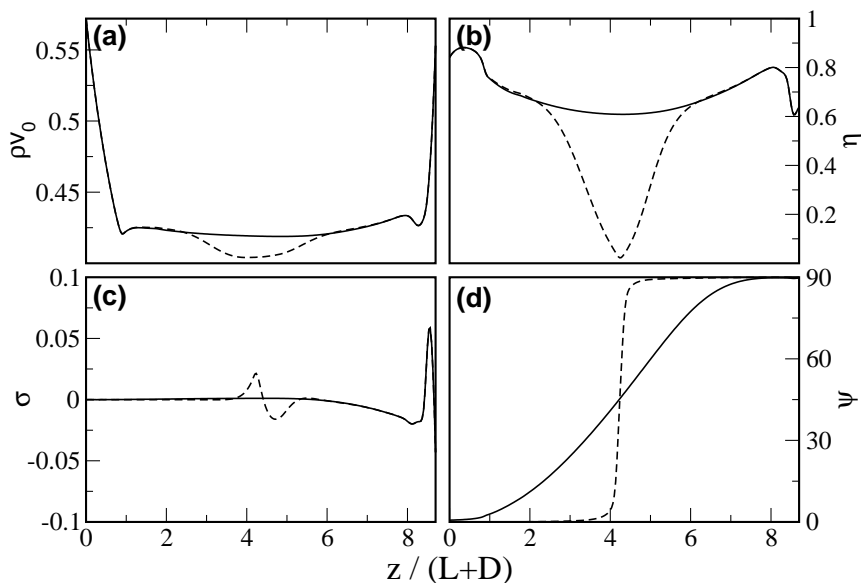


FIGURA 4.12.: Parámetros de orden de las dos fases que coexisten en el caso de paredes asimétricas. La pared izquierda favorece un *anchoring* homeotrópico ($V_0 = -1.0kT$) y la derecha un *anchoring* planar ($V_0 = 3.0kT$). En ambas, la longitud de decaimiento del potencial es $\alpha = 1.77(L + D)^{-1}$. La línea continua es la fase lineal (L) y la discontinua la fase abrupta (S). Los perfiles son: (a) la fracción de empaquetamiento local, (b) parámetro de orden uniaxial, (c) parámetro de orden biaxial y (d) ángulo de tilt en grados.

Los resultados que se muestran a continuación han sido obtenidos para esferocilindros duros con una relación de aspecto $L/D = 5$ confinados en una celda híbrida. La versión del funcional de la densidad utilizada es la misma que en secciones precedentes. Hemos dividido los resultados en tres partes. Primero estudiaremos qué ocurre cuando ambos sustratos inducen *anchoring* fuerte. Seguiremos analizando una situación donde uno de los sustratos induce *anchoring* débil, y para finalizar veremos una situación diferente: qué ocurre cuando una superficie favorece el crecimiento de un nemático y la otra el de un isotropo.

4.3.1. Celda híbrida: ambos sustratos inducen *anchoring* fuerte

Dado que nuestro interés es encontrar la fase con dos capas nemáticas enfrentadas, debemos imponer una situación de *anchoring* fuerte. Necesitamos por tanto unos valores de la intensidad del potencial de superficie V_0 que se encuentren en la región de *wetting* completo por nemático (véase la figura 3.15). Nuestra elección ha sido $V_0^I/kT = -1.0$ para el sustrato en $z = 0$ y $V_0^D/kT = 3.0$ en la pared situada en $z = H$ (la expresión del potencial externo se puede encontrar en la ec. (4.5)). Es decir, el sustrato en $z = 0$ favorece una orientación homeotrópica mientras que el situado en $z = H$ favorece un *anchoring* planar no degenerado o *anchoring* homogéneo.

En la figura 4.12 vemos los parámetros de orden de dos fases que coexisten en la celda híbrida. Hay una transición de primer orden entre ambas fases. El ancho del poro es $H = 8.70(L + D)$ y el potencial químico es el de la coexistencia isotropo-nemático en volumen, $\mu = \mu_{coex}$.

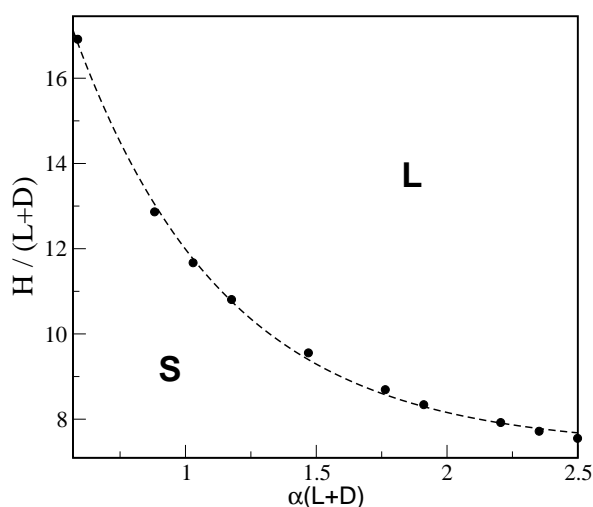


FIGURA 4.13: Diagrama de fases en el plano anchura del poro-longitud inversa de decaimiento del potencial de superficie. El potencial químico está fijado al de la coexistencia isotrópico-nemático de volumen, $\mu = \mu_{coex}$, y la intensidad del potencial de superficie es $V_0^I/kT = -1.0$ y $V_0^D/kT = 3.0$. Existe una transición de primer orden entre una fase *S* y una fase *L*. Los círculos son el resultado de la minimización funcional y la línea a trazos es un ajuste de tipo exponencial (detalles del ajuste en el texto).

Atendiendo al perfil del ángulo de tilt (d) podemos clasificarlas como una fase de tipo *L* (línea continua) y una de tipo *S* (línea a trazos). Nótese como la fase tipo *S* tiene un parámetro de orden uniaxial (b) que es nulo en la interfase entre los dos nemáticos. Existe también en la misma región una pequeña disminución en la fracción de empaquetamiento local (a) y una ligera biaxialidad (c). Esta disminución del orden en la interfase entre las dos capas nemáticas enfrentadas disminuye el coste energético que conlleva una variación tan rápida del director [152]. El modelo contiene por tanto una fase de tipo escalón y una transición a un nemático lineal. Vamos a ver cómo se ve afectada su estabilidad por dos mecanismos: cambios en el potencial de superficie y variaciones en el ancho del poro.

Existen pocos trabajos que estudien esta configuración [150, 151, 152, 153] y ninguno hace referencia al papel que juega el alcance del potencial. Nosotros hemos analizado cómo varía la anchura del poro necesaria para estabilizar una fase de tipo *S* en función de la longitud de decaimiento inversa del potencial, α . Los resultados se pueden ver en el diagrama de fases de la figura 4.13. Los círculos se corresponden con la minimización funcional y la línea a trazos es el mejor ajuste a una curva del tipo $H = a + b \cdot \exp(-cx)$, siendo $a = 7.33(L + D)$, $b = 26.24(L + D)$ y $c = 1.72(L + D)$. La estabilidad de la fase *S* aumenta conforme la longitud de penetración del potencial es mayor (disminuye α). En el límite opuesto (menor longitud de penetración) parece que se alcanza un valor de saturación. En todo el rango de α estudiado la transición entre las fases *S* y *L* es de primer orden. No hemos encontrado ninguna evidencia de que el diagrama de fases termine en un punto crítico.

El cálculo anterior está realizado para un potencial químico fijo, $\mu = \mu_{coex}$. Siguiendo los pasos del caso simétrico, queremos ver qué ocurre con la transición si fijamos el potencial de la pared y variamos el ancho del poro; de esta forma podremos establecer una conexión con las transiciones de volumen. Para ello se ha establecido el alcance del potencial a $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$ (el mismo que en secciones anteriores) y hemos obtenido el diagrama de fases en el plano potencial químico-anchura del poro. Se puede ver en la figura 4.14. La línea continua marca la transición de primer orden entre las dos fases. A potenciales químicos por debajo de la transición es estable el estado que hemos denominado *S*, mientras que para potenciales químicos por encima de la transición es estable la fase *L*. Cuando el poro es pequeño la transición tiene lugar para potenciales

4. Transición isotropo-nemático en un poro

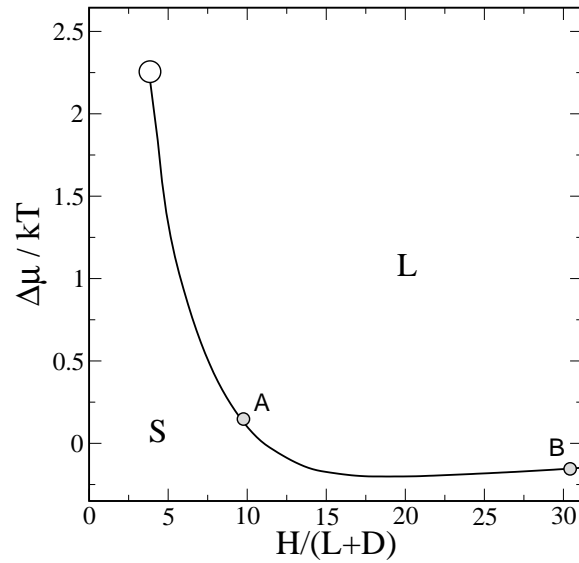


FIGURA 4.14.: Diagrama de fases de superficie de una celda híbrida en el plano potencial químico-anchura del poro. Al potencial químico le hemos restado el de la coexistencia IN de volumen. El sustrato izquierdo favorece *anchoring* homeotrópico $V_0^I/kT = -1.0$ y el derecho planar $V_0^D/kT = 3.0$. En ambos casos el alcance del potencial es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. El círculo vacío es una estimación de la localización del punto crítico. Los círculos marcados como A y B marcan los puntos para los cuales se han representado los perfiles de los parámetros de orden en la figura 4.15.

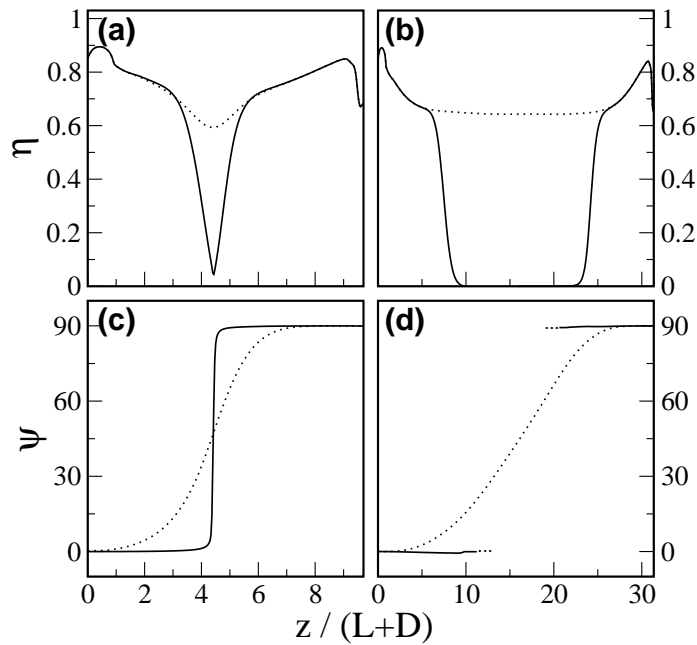


FIGURA 4.15.: Parámetro de orden uniaxial η y ángulo de tilt ψ de las fases que coexisten en los puntos marcados como A (a y c) y B (b y d) en el diagrama de fases de la figura 4.14. Nótese en (d) que el director no está definido cuando se tiene $\eta = 0$.

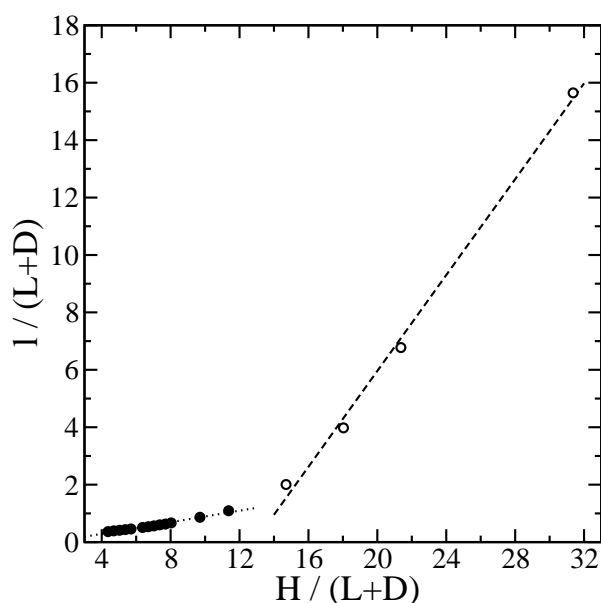


FIGURA 4.16: Espesor de la región correspondiente al isótropo frente a la anchura del poro. Las líneas son ajustes lineales: la línea punteada es el ajuste a los puntos rellenos y la línea discontinua es el ajuste a los puntos vacíos. l se ha definido como la separación entre las capas de nemático adsorbidas sobre la superficie en el punto donde el parámetro de orden uniaxial toma la mitad del valor de volumen en la coexistencia isótropo-nemático. En cada caso el potencial químico es de la coexistencia SL confinada.

químicos por encima de la coexistencia isótropo-nemático de volumen y finalmente termina en un punto crítico. El círculo vacío marca la estimación de la localización de dicho punto. Si ahora aumentamos el ancho del poro, la transición tiene lugar antes que la coexistencia IN de volumen y tiende muy lentamente hacia ese valor cuando $H \rightarrow \infty$.

Hay dos aspectos llamativos en este diagrama de fases. El primero de ellos es que no hemos encontrado evidencia de que la transición SL termine en un punto crítico al aumentar el ancho del poro. Esto contradice lo que se pensaba hasta ahora (recordemos que la estabilidad de la fase S se creía restringida a celdas pequeñas). El otro punto que llama la atención es, ¿por qué esta transición estructural entre dos fases nemáticas recupera el límite de la transición isótropo-nemático de volumen cuando el ancho de la celda es grande?. La respuesta a estos interrogantes se encuentra en la figura 4.15. Muestra los perfiles de las fases que coexisten en los puntos marcados como A y B en el diagrama de fases. Observemos el comportamiento de η en la fase S (línea continua). Cuando el poro es estrecho (a), la región entre capas nemáticas (con $\eta \sim 0$) es del orden de una longitud molecular y se puede hablar de una “verdadera” fase S . Sin embargo, al aumentar H (b) la región en la que se tiene un parámetro de orden nulo ha aumentado considerablemente, desarrollándose una capa de isótropo bien definida que separa las capas nemáticas adsorbidas sobre las superficies.

Sean l_i y l_d el espesor de las capas nemáticas adsorbidas sobre la superficie izquierda y derecha respectivamente. Al acercarnos a la coexistencia IN de volumen, dichas capas experimentan un crecimiento logarítmico (como corresponde a interacciones de corto alcance) ya que estamos en una situación de *wetting* completo por nemático: $l_i, l_d \sim -\log|\Delta\mu|$ para $\Delta\mu \rightarrow 0$. La región ocupada por el isótropo se puede expresar como $l(\mu) = H - l_i(\mu) - l_d(\mu)$, y puesto que $H \sim 1/\Delta\mu$ (recuérdese la ecuación de Kelvin) es evidente que la anchura de la capa de isótropo crece conforme aumenta el ancho del poro, y por tanto termina por desacoplar completamente las capas nemáticas⁶. Se puede apreciar este comportamiento en la figura 4.16 donde se ha representado

⁶Al igual que ocurría en el caso simétrico, cuando el ancho del poro sea suficientemente grande la capa de nemático

4. Transición isotrópico-nemático en un poro

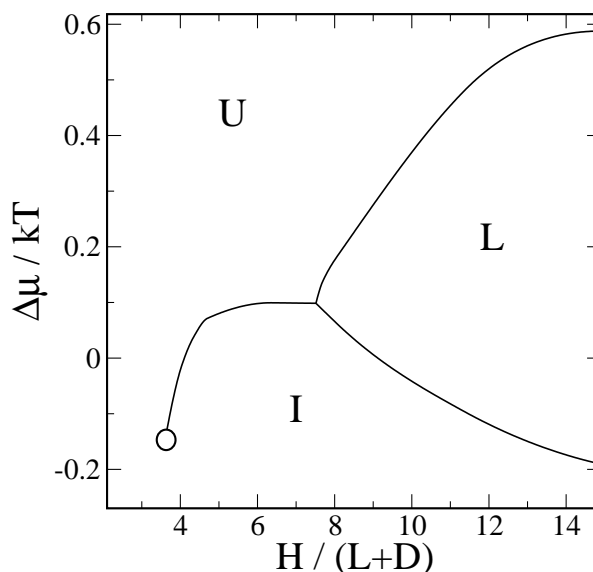


FIGURA 4.17: Diagrama de fases de una celda híbrida en el plano potencial químico (le hemos restado el de la coexistencia IN de volumen) - anchura del poro. Los valores del potencial de superficie son $V_0^I/kT = 0$ y $V_0^D/kT = 0.35$, con un alcance $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$ en ambos casos. El círculo indica la presencia de un punto crítico IU . También se aprecia un punto triple ILU .

l frente a la anchura del poro. Cuando esta última es pequeña las capas nemáticas adsorbidas sobre las superficies ocupan el poro casi por completo y el isotrópico se reduce a una región de tamaño molecular. Conforme crece H y las capas “dejan de verse” la región del isotrópico aumenta rápidamente de tamaño. Se tiene entonces que la fase S conecta con el isotrópico de volumen, sin evidencia alguna de que exista una transición entre ellas, y la L con el nemático, es decir, estamos estudiando la clásica transición de capilaridad isotrópico-nemático. La fase S es el isotrópico de volumen confinado y la transición SL es por tanto una transición de fase y no una transición estructural entre dos fases nemáticas, tal y como se había estado considerando hasta ahora.

Al favorecer cada pared la formación de un nemático con distinta orientación, se produce una interacción destructiva entre ambas que se refleja en el hecho de que la transición IN tenga lugar a potenciales químicos por encima de la coexistencia de volumen cuando la distancia entre los sustratos es pequeña. Es el efecto contrario al que veíamos en el caso simétrico (figuras 4.4 y 4.9) donde la interacción entre ambas paredes favorecía que la transición de capilaridad tuviera lugar antes que en volumen. Cuando la separación entre ambos sustratos aumenta, la interacción entre los mismos disminuye y la transición IN confinada se aproxima por debajo a la coexistencia de volumen. Es el comportamiento esperado atendiendo a los argumentos macroscópicos mencionados con anterioridad.

4.3.2. Celda híbrida: un sustrato induce *anchoring* débil

Acabamos de ver una situación donde ambas paredes favorecen un *anchoring* fuerte y opuesto. Veamos qué ocurre si una de las superficies induce un *anchoring* débil, por ejemplo en las cercanías de la transición de *anchoring* del sistema semi-infinito y la otra induce *wetting* completo por nemático. En estas condiciones es posible que se establezca una fase U (con el director uniforme)

adsorbida sobre la pared en el estado isotrópico será muy ancha. En estas circunstancias una configuración donde el director rota $\pi/2$ desde la pared que favorece *anchoring* homeotrópico, $z = 0$, hasta la interfase IN será más estable. Dicha capa crece como $\Delta\mu^{-1/2}$ y por lo tanto el argumento sigue siendo válido.

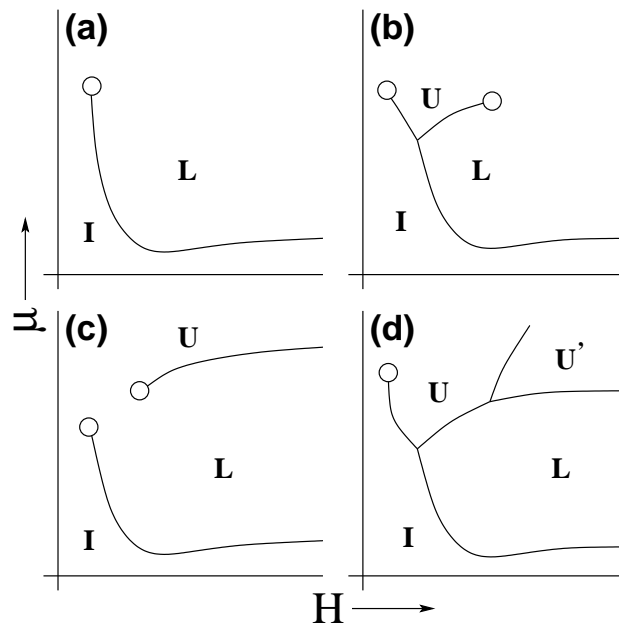


FIGURA 4.18.: Diagramas de fase esquemáticos que se pueden dar en una celda híbrida. Los detalles de cada configuración se pueden encontrar en el texto.

a pesar de encontrarnos en una celda híbrida, ya que la intensidad del *anchoring* es distinta en las dos superficies. En la figura 4.17 se ha representado el diagrama de fases de un caso así. En la pared izquierda $V_0^I/kT = 0$ (*wetting* completo por nemático homeotrópico) y en la derecha $V_0^D/kT = 0.35$ (*wetting* parcial por nemático planar). Aparecen tres fases: la isotropa (nótese que ya no usamos la etiqueta *S* pues sabemos que se trata en realidad del isotropo de volumen), la nemática lineal *L* y una tercera fase nemática uniforme *U* donde el director es homeotrópico en toda la celda. La estabilidad de la fase *U* se extiende a celdas muy anchas, sin señales de que desaparezca en un punto crítico. Este comportamiento no es consistente con que su estabilidad se deba a diferencias en la intensidad del *anchoring* superficial. En efecto, la fase *U* es debida, en este caso, a que el sustrato situado en $z = H$ atraviesa una transición de *anchoring* cuando aumentamos el potencial químico (véase la figura 3.15). La transición de *anchoring* que tiene lugar en el sistema semi-infinito sobrevive en la celda y muere en la línea de nematización capilar, dando lugar a un punto triple *ILU*. Para H menores que el del punto triple persiste una transición *IU* que termina en un punto crítico. A la derecha del punto triple aparecen dos ramas, la isotropo-nemático lineal y la nemático lineal-nemático uniforme.

Un sistema parecido ha sido estudiado recientemente por Rodríguez-Ponze *et al.* mediante el funcional de la densidad [128]. El sistema estudiado por los autores se diferencia del nuestro en que la fase isotropa “moja” el sustrato que experimenta la transición de *anchoring*. El resultado es la supresión de la transición de capilaridad isotropo-nemático, de forma que las transiciones de capilaridad y *anchoring* nunca interaccionan.

Volviendo a nuestro modelo, es previsible que si aumentamos la diferencia entre la intensidad del *anchoring* de las dos superficies aparezca una fase uniforme cuyo origen sea esa diferencia y

4. Transición isotropo-nemático en un poro

no el que tenga lugar una transición de *anchoring*. En el rango de potenciales químicos y anchuras de poro analizados no hemos encontrado la transición a dicha fase, que como ya hemos visto se conoce como *anchoring* inducido por confinamiento [145, 146, 147].

A modo de conclusión, resumimos los diferentes escenarios posibles en una celda híbrida. Se pueden ver de forma esquemática en la figura 4.18. El caso más sencillo es simplemente la ocurrencia de una transición de capilaridad isotropo-nemático lineal, está representado en el apartado (a). Cuando la energía de *anchoring* de una de las superficies es grande en comparación con la otra puede surgir una rama nemático lineal-nemático uniforme para anchos de poro pequeños (b). Si la separación aumenta ambas paredes dejan de verse y por tanto esta fase *U* debe morir en un punto crítico. También es posible la ocurrencia de una transición uniforme-lineal si uno de los sustratos experimenta una transición de *anchoring*, es el caso (c). Este caso es el mismo que vimos en la figura 4.17 con la única diferencia de que la línea *LU* termina en un punto crítico en lugar de colapsar con la *IL*. En esta ocasión la fase *U* persiste hasta $H \rightarrow \infty$.

El caso más complejo está representado en (d), hay dos fases uniformes *U* y *U'*. La rama *LU'* se debe a que uno de los sustratos atraviesa una transición de *anchoring* al variar μ , mientras que la rama *LU* tiene su origen en la diferente intensidad del *anchoring* superficial. Lo interesante de este caso es que la orientación de las fases *U* y *U'* puede ser diferente y dar lugar a una nueva rama de coexistencia *UU'*.

4.3.3. Celda híbrida nemático-isótropo

En un sentido más amplio también se entiende por celda híbrida cuando uno de los sustratos favorece la formación de un nemático y el otro un isótropo. La situación más interesante se produce cuando uno de los sustratos induce *wetting* completo por isótropo y el otro *wetting* completo por nemático. Bajo tales circunstancias, un análisis macroscópico basado en la ecuación de Kelvin predice la supresión de la transición de capilaridad isotropo-nemático. Parry y Evans [156] fueron los primeros en analizar dicha supresión mediante teoría Landau en el contexto de sistemas magnéticos (supresión de la transición de magnetización). También se ha analizado en cristales líquidos mediante un modelo Landau [157] y recientemente con un modelo basado en el funcional de la densidad [128].

El potencial externo que hemos usado para describir la interacción entre el cristal líquido y la superficie no induce *wetting* completo por isótropo en el sistema, ya vimos en la sección 3.3.4 que era inestable, y por lo tanto no podemos estudiar esta fenomenología. Sí podemos analizar qué ocurre cuando uno de los sustratos tiene preferencia por la fase isótropa ($\gamma_{SN} > \gamma_{IN}$) y el otro por la fase nemática. Para concluir brevemente el capítulo vamos a analizar un caso así. La pared en $z = 0$ favorece un nemático, $V_0^I/kT = -0.1$ (*wetting* completo), y la situada en $z = H$ un isótropo, $V_0^D/kT = 0.13$ (*wetting* parcial). En las dos el alcance es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$.

Los resultados se muestran en la figura 4.19. En (a) vemos el diagrama de fases en el plano potencial químico-anchura del poro (línea continua). Tal y como esperábamos no aparece fenomenología nueva. Las líneas a trazos de la figura representan los casos simétricos: en la superior ambas paredes con $V_0/kT = 0.13$ y en la inferior $V_0/kT = -0.1$. El valor al que tiene lugar la transición *IN* en el sistema asimétrico está siempre en la región delimitada por el caso de paredes simétricas. Nótese que esto no es lo que ocurría cuando las paredes favorecían nemáticos con dis-

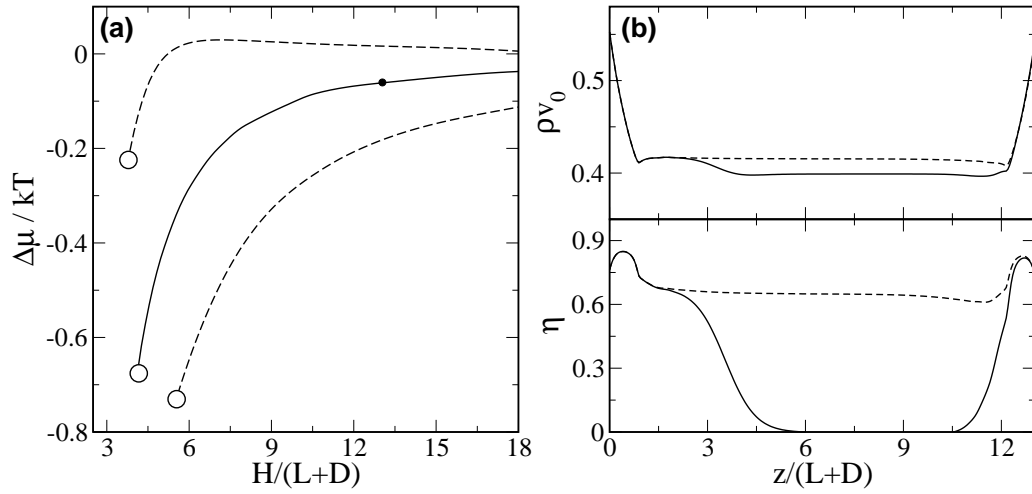


FIGURA 4.19.: (a) Diagrama de fases en el plano $H - \mu$. En todos los casos el alcance es $\alpha = 0.88(L + D)^{-1}$. La descripción de las distintas líneas se puede encontrar en el texto. El círculo negro marca el punto para el cual hemos representado en (b) la fracción de empaquetamiento local (arriba) y el parámetro de orden uniaxial (abajo) de las dos fases que coexisten.

tinta orientación. La diferencia radica en cómo interaccionan las paredes en el sistema asimétrico respecto al caso simétrico. Cuando una pared favorece un nemático y la otra un isótropo la interacción entre ambas es constructiva (en el sentido de que beneficia la nematización), exactamente igual que el caso simétrico. Por el contrario, cuando las paredes inducen nemáticos con distinta orientación, la interacción entre ambas es destructiva, mientras que en el caso simétrico es constructiva.

En la parte (b) de la figura vemos los perfiles de la fracción de empaquetamiento local (arriba) y el parámetro de orden uniaxial (abajo) de las fases que coexisten en el punto marcado por un círculo negro en (a). La capa de nemático adsorbida sobre la pared izquierda, que favorece *wetting* completo por nemático, tiene un ancho mayor que la adsorbida sobre la pared derecha. Los parámetros σ y ψ (no se muestran) son nulos en toda la celda.

4.4. Conclusiones y cuestiones abiertas

En este capítulo hemos estudiado el diagrama de fases de un sistema de esferocilindros duros confinado entre dos paredes, así como su relación con las propiedades de *wetting* y *anchoring* del sistema formado por una pared y un cristal líquido (sección 3.1). Hasta donde llega nuestro conocimiento es la primera vez que se aborda el problema desde un punto de vista molecular y sin restricciones o simplificaciones sobre la orientación de las partículas. Hemos tratado dos situaciones, el caso simétrico y el asimétrico.

La figura 4.20 trata de resumir escuetamente los diferentes escenarios cuando ambas paredes son idénticas, así como su relación con el sistema semi-infinito. En la parte superior vemos los

4. Transición isotropo-nemático en un poro

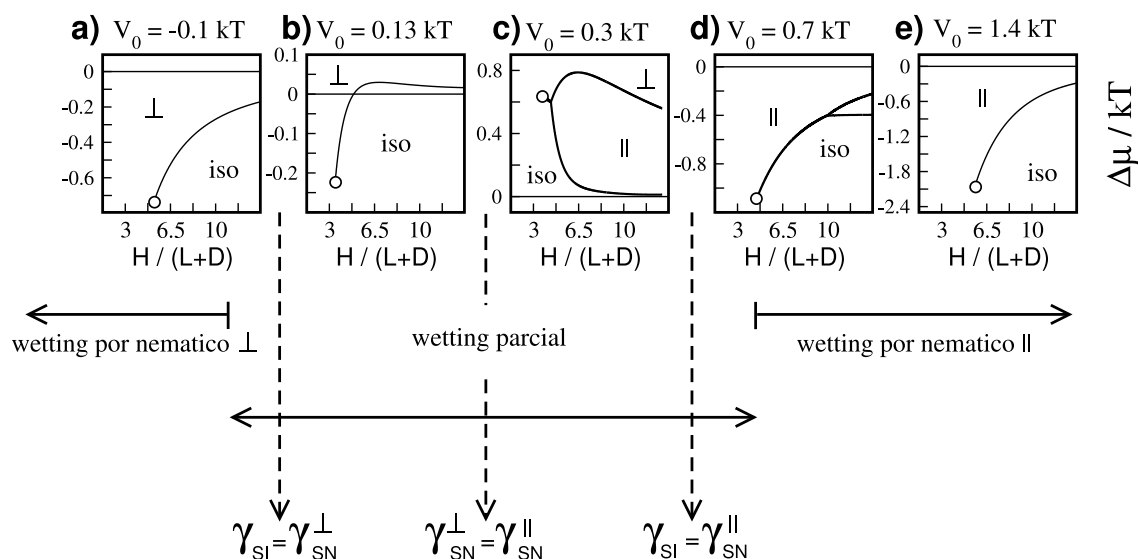


FIGURA 4.20.: Resumen de los diferentes diagramas de fases del sistema confinado (parte superior) y su relación con las propiedades de *wetting* (parte inferior). Las diferentes fases involucradas son: "iso" isotropo, "∥" nemático con el director paralelo a la superficie y "⊥" nemático con el director perpendicular a la pared.

diagramas de fases según variamos la afinidad e intensidad con que el sustrato orienta a las moléculas (V_0). El comportamiento de *wetting* está indicado por flechas horizontales en la parte inferior de la figura.

En el régimen de *wetting* completo por nemático la transición *IN* confinada tiene lugar antes que en volumen (diagramas a,d y e), es decir, se produce "nematización capilar". De hecho no hace falta una condición tan drástica, basta que se verifique que la tensión superficial de la interfase sustrato-nemático sea inferior a la sustrato-isotropo para mostrar este comportamiento (las flechas verticales de los extremos indican esta condición). Cuando se da la situación contraria, es decir $\gamma_{SN} > \gamma_{SI}$, la transición *IN* confinada ocurre a potenciales químicos por encima de la coexistencia de volumen cuando el ancho del poro es suficientemente grande (b y c). Tiene lugar entonces una "isotropización capilar". Es la región comprendida entre las flechas verticales de los extremos. Este es el comportamiento para anchos grandes, que está dominado por la ecuación de Kelvin. Sin embargo, para anchos de poro pequeños la interacción entre ambas paredes promueve (b) o no (c) el orden nemático en el interior del poro. El resultado final es que hay situaciones donde la transición isotropo-nemático confinada tiene lugar antes o después que en volumen dependiendo de la anchura del poro (b). Es un comportamiento no monótono de la transición de capilaridad. También en la región de *wetting* parcial tiene lugar una transición de *anchoring* (marcada por la línea vertical central). Los efectos de dicha transición se propagan al sistema confinado y dan lugar a un nuevo e interesante diagrama de fases (c), donde, además de la coexistencia *IN*, aparece otra línea de coexistencia entre dos nemáticos con distinta orientación. Finalmente, si la transición de *wetting* es de primer orden en el sistema semi-infinito, tendrá asociada una línea de *prewetting*. Dicha transición de *prewetting* sobrevive en el sistema confinado

y se ve muy poco afectada por el confinamiento (d), incluso cuando el ancho del poro es muy pequeño.

Todas las transiciones de capilaridad terminan en un punto crítico cuando la distancia entre las paredes es pequeña (círculos negros en la figura). En esta zona no se puede aplicar un razonamiento macroscópico basado en la ecuación de Kelvin, que sí se verifica completamente en el régimen $H \rightarrow \infty$.

También hemos tratado la situación asimétrica, siendo el caso más interesante cuando las dos superficies favorecen la formación de un nemático con diferentes orientaciones. En principio se esperaba un comportamiento significativamente distinto al del caso simétrico, con la aparición de una fase escalón y su correspondiente transición estructural hacia un nemático lineal. Nuestros cálculos revelan que en realidad la fase escalón conecta con el isótropo de volumen. No se trata por tanto de una fase nueva, y la transición que tiene lugar en el poro es la clásica transición de nematización capilar. Dicha transición presenta alguna diferencia importante respecto al caso simétrico. En primer lugar, en la fase nemática, el director rota para satisfacer el *anchoring* impuesto por las superficies. La densidad de energía elástica (por unidad de área) asociada a dicha rotación en toda la celda es $\frac{\pi^2 K_1}{8H}$, donde K_1 es la constante elástica de las deformaciones de tipo *splay*. Es un término despreciable cuando la anchura del poro es suficientemente grande, pero a tener en cuenta en poros de tamaño intermedio (véase la modificación de la ecuación de Kelvin en la sección A.4.2 del apéndice). En el límite opuesto, poros pequeños, también aparecen diferencias. En el caso simétrico y en condiciones de *wetting* completo, la interacción entre las dos superficies es constructiva, de manera que favorecen el orden nemático. Orden que se ve más favorecido cuanto más dentro de la región de *wetting* completo nos encontremos. Por contra, cuando las paredes son asimétricas y se encuentran en la región de *wetting* completo, su interacción es destructiva. Favorecen entonces la estabilidad de la fase isótropa frente a la nemática (figura 4.14).

En todos los casos los perfiles de los parámetros de orden varían lentamente a lo largo de toda la celda, lo cual nos hace pensar que la aproximación usada en el funcional es razonable. No obstante, hemos realizado comprobaciones puntuales con el funcional no local (sección 2.5). Los resultados obtenidos son muy similares, incluso cuando el ancho del poro es pequeño. Sin embargo no podríamos usar esta aproximación para cualquier relación de aspecto del esferocilindro. En el caso tratado se tiene $\chi = L/D = 5$ y la transición *IN* de volumen está suficientemente alejada de la nemático-esméctico, de forma que los perfiles están poco estructurados en el rango de presiones al que hemos trabajado. La situación es aún más favorable si aumentamos la relación de aspecto (recuérdese el diagrama de fase de volumen de la figura 1.6), pero si la disminuimos nos acercaremos al punto triple isótropo-nemático-esméctico y no podremos usar el funcional local para estudiar la transición *IN* confinada.

Hay varias cuestiones que no han sido tratadas y podrán ser objeto de un trabajo futuro. En concreto hay tres especialmente interesantes. La primera de ellas la mencionamos a lo largo del capítulo. La interfase *IN* libre tiene una tensión superficial mínima cuando las moléculas del nemático se sitúan paralelas a la interfase. Cuando tenemos una capa de nemático adsorbida

4. Transición isotropo-nemático en un poro

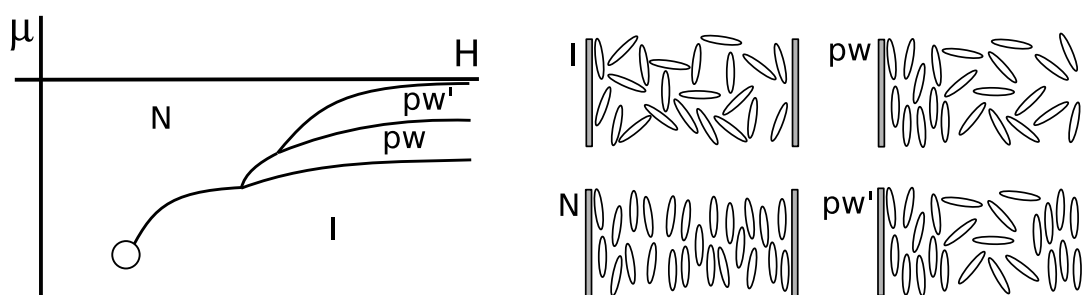


FIGURA 4.21.: Posible diagrama de fases en un sistema compuesto por paredes asimétricas que atraviesan una transición de *prewetting*. En la derecha una representación esquemática de las distintas fases: I isotropo; pw la pared izquierda atraviesa la transición de *prewetting*; pw' ambas paredes han atravesado la transición de *prewetting*; N nemático.

sobre una superficie que impone *anchoring* homeotrópico se crea una interfase IN que no verifica esta condición. Si la capa adsorbida es suficientemente grande, $\sim 100(L + D)$, resultará energéticamente favorable rotar las moléculas del nemático a lo largo de la capa con la intención de que la tensión superficial de la interfase IN sea mínima. Esto da como resultado una coexistencia de primer orden entre dos fases, una con las moléculas rotadas y otra con el director uniforme. Sería interesante ver qué le ocurre a esa transición cuando confinamos el sistema. Es previsible que la transición siga teniendo lugar en el poro, dando como resultado un diagrama de fases parecido al que se obtiene cuando hay *prewetting* (Fig. 4.9 (a)), pero teniendo en cuenta que la nueva línea de coexistencia comenzará a ser estable para poros mucho más anchos.

Pensemos en la transición de *prewetting* en el interior del poro. En ella coexisten dos fases con una zona central isotropa. Dichas fases se diferencian en las capas nemáticas adsorbidas sobre los sustratos, que tienen diferentes anchuras. El comportamiento es el mismo en la pared izquierda que en la derecha, pues el poro es simétrico. Si hacemos ahora las paredes asimétricas, esto deja de ser cierto, y podremos tener una nueva línea de coexistencia. La coexistencia sobre esta nueva línea será de una fase donde ambas paredes han atravesado la transición de *prewetting*, con otra donde solo uno de los sustratos ha atravesado el *prewetting*. Se puede ver un ejemplo de cómo podría ser el diagrama de fases en la figura 4.21. Si un diagrama como este es estable debería aparecer eligiendo dos valores de V_0 diferentes y que estén dentro de la región donde la transición de *prewetting* tiene lugar en el sistema semi-infinito. También se espera una topología como esta si construimos un poro asimétrico donde ambas superficies favorezcan *wetting* completo por nemático homeotrópico, siendo la intensidad del *anchoring* la diferencia entre los sustratos. En este caso las capas nemáticas adsorbidas no se diferenciarán en su espesor, sino en la orientación del director (uniforme en un caso y rotado en el otro). Un escenario todavía más complejo es factible si combinamos ambos efectos. Las líneas de coexistencia Ipw , Ipw' y $pw'N$ del diagrama anterior se podrían desdoblar dando lugar a nuevas ramas y puntos triples. Con nuestro potencial de superficie esto no es posible, ya que solo existe *prewetting* cuando el *wetting* es planar, y no cuando el *wetting* es por una fase nemática homeotrópica.

Desde un punto de vista experimental, el microscopio de fuerzas atómicas parece un candidato excelente para corroborar al menos parte de los resultados obtenidos, como el comportamiento

4.4. Conclusiones y cuestiones abiertas

no monótono de la transición de capilaridad o la conexión de la fase escalón con el isotropo de volumen. Para ello sería necesario realizar experimentos similares a los que describimos en la introducción del capítulo [142], pero variando el tipo de sustrato o el propio cristal líquido, de manera que se consiga variar las condiciones de *wetting* y obtener celdas híbridas.

5. *Layering* y esmectización capilar

5.1. Introducción

En el capítulo anterior nos hemos centrado en comprender las propiedades de un cristal líquido nemático confinado y hemos visto como una superficie es capaz de orientar las moléculas. No se prestó atención a la posibilidad de que se formaran fases con orden posicional en el interior del poro. El propósito del presente capítulo es comprender cómo afecta el confinamiento a la fase esmética de un cristal líquido.

Entender desde un punto de vista microscópico la interacción superficie-esmético va más allá del interés académico. Por poner un ejemplo, es bien sabido que una superficie induce orden posicional en las moléculas de un cristal líquido junto a la superficie, incluso a temperaturas donde la fase estable es un isótropo o un nemático [158]. Esto puede ser crucial a la hora de diseñar displays basados en cristales líquidos, pues reduce de manera efectiva el ancho de la celda. La falta de teorías microscópicas que describan bien las inhomogeneidades espaciales de la fase esmética junto con las limitaciones experimentales (como el control de la temperatura) hacen que apenas existan trabajos en la literatura.

Horn *et al.* [159] y Moreau *et al.* [160] fueron los primeros en medir la interacción entre dos superficies que contenían un cristal líquido con orden preesmético, es decir con orden cerca de las superficies pero no en toda la celda. Para ello usaron un aparato de fuerzas de superficie (SFA) y un cristal líquido termotrópico (Horn) o liotrópico (Moreau). Ambos grupos obtuvieron un perfil oscilatorio de la fuerza entre superficies como función de su separación, señal inequívoca de que el cristal líquido se estructura en capas. Recientemente Kočevár *et al.* [161, 162, 163] y Carbone *et al.* [164] han realizado medidas parecidas pero usando un microscopio de fuerzas atómicas (AFM). También se ha estudiado la transición nemático-esmético en aerogeles de sílice [165, 166], en matrices porosas (CPG) [167, 168] y la dinámica de un esmético confinado en silicio poroso [169].

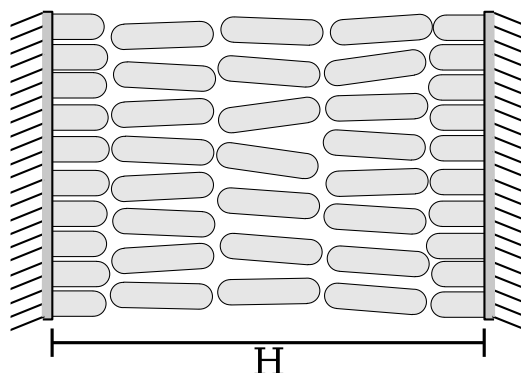
Mediante simulaciones Monte Carlo se ha estudiado el orden posicional inducido por confinamiento en un nemático [170, 171]. También es interesante el trabajo de Quintana *et al.* [172] con moléculas que interaccionan vía un potencial Gay-Berne. El resultado es un desplazamiento de la transición isótropo-esmético y del punto triple vapor-líquido-esmético en el sistema confinado respecto al volumen.

El primer acercamiento teórico a este tipo de sistemas se lo debemos a de Gennes [173], quien hizo uso de una teoría mesoscópica para describir la fuerza entre dos superficies mediada por un fluido preesmético. Creemos que nuestro trabajo [84, 85] ha sido pionero en tratar el orden esmético en el interior de un poro haciendo uso de una teoría microscópica capaz de describir la falta de simetría translacional característica de estas fases. Recientemente Martínez-Ratón [174]

5. Layering y esmectización capilar

FIGURA 5.1: Esquema del sistema que vamos a tratar.

Dos paredes paralelas y simétricas separadas una distancia H . Esperamos la formación de fases esmécticas en el interior, especialmente cuando el ancho del poro conmensura con el periodo esméctico, tal y como se escenifica en la figura.



ha realizado un estudio similar en dos dimensiones mediante un funcional de la densidad basado en la teoría de las medidas fundamentales, donde la fase con orden posicional es un columnar bidimensional.

5.2. Modelo

En este capítulo vamos a estudiar el confinamiento de la fase esméctica de esferocilindros duros para varias relaciones de aspecto, concretamente $L/D = 3.7, 5$, y 6 . Los dos últimos casos, $L/D = 5$ y 6 , presentan en volumen una transición nemático-esméctico. El primero, $L/D = 3.7$, se encuentra por debajo del punto triple isotrópico-nemático-esméctico del diagrama de fases de volumen y por lo tanto la fase nemática no es estable, siendo entonces la transición entre una fase isotrópica y una esméctica (véase la figura 1.6). Aunque no hemos calculado con precisión la relación de aspecto del punto triple para nuestro modelo, $(L/D)_{INSm}$, podemos afirmar que $3.7 < (L/D)_{INSm} < 4$. Hemos comprobado que para $L/D = 4$ existe una transición isotrópico-nemático mientras que en el caso $L/D = 3.7$ la fase que coexiste con el esméctico es un isotrópico. Este resultado está en buen acuerdo con simulaciones Monte Carlo [33, 29] y con cálculos usando el mismo modelo pero con un esquema numérico muy diferente [73].

A lo largo de este capítulo se ha usado la etiqueta F (fluido) para denotar indistintamente a las fases isotrópica I y nemática N . Haremos referencia a ambas fases como fases fluidas, en el sentido de que no existe orden posicional en ellas. No obstante, no hay que olvidar que se trata de dos estados de la materia distintos, diferenciados por el orden orientacional. Se entiende que $F = I$ si $L/D = 3.7$ y $F = N$ cuando $L/D = 5$ o 6 . Para el esméctico usaremos la abreviatura Sm .

En cuanto a la geometría, es la misma que usamos en el caso de fases fluidas en el capítulo 4: dos paredes idénticas y paralelas separadas por una distancia H (véase la figura 5.1). El eje z es normal a las paredes y el sistema es uniforme en el plano de la superficie XY . Las paredes se han modelizado por medio de un potencial externo v_{ext} duro sobre los centros de masa (igual que en el capítulo precedente pero haciendo $V_0 = 0kT$):

$$v_{ext}(z) = \begin{cases} \infty, & z < 0 \\ 0, & 0 \leq z \leq H \\ \infty, & z > H \end{cases} \quad (5.1)$$

Ya vimos que este potencial favorece que el director se oriente perpendicular al plano de

las paredes. Se espera por tanto que el esméctico que se forme en el interior del poro sea un esméctico de tipo A con las capas paralelas al plano de la superficie y el director perpendicular a las mismas. En esta situación no es necesario describir el sistema con cuatro parámetros de orden como hemos hecho hasta ahora. Podemos utilizar únicamente la densidad y el parámetro de orden uniaxial. El parámetro de orden biaxial es nulo y el ángulo de tilt es constante a lo largo de todo el sistema ($\psi = 0^\circ$). El hecho de trabajar solo con dos parámetros de orden permite abordar la minimización funcional con un esquema numérico más preciso y eficiente (sección 2.5.4).

Puesto que hemos tratado fases con orden espacial ha sido necesario usar el funcional WDA que vimos en la sección 2.5.

5.3. Resultados

Como paso previo al cálculo en el sistema confinado es necesario minimizar la interfase libre de volumen entre un fluido y una fase esméctica.

5.3.1. Interfase fluido-esméctico

El cálculo de la interfase entre un fluido, ya sea un isótropo o un nemático, y un esméctico es significativamente más complejo que la interfase isótropo-nemático que vimos en el capítulo anterior debido a la no uniformidad de la fase esméctica. El proceso se divide en dos partes.

i) Equilibrio termodinámico

El primer paso es calcular las condiciones de equilibrio termodinámico. Dado que estamos trabajando con un modelo duro la condición de equilibrio térmico es trivial. No ocurre lo mismo con las condiciones de equilibrio mecánico (igualdad de presiones) y equilibrio respecto al intercambio de materia (igualdad de potenciales químicos). Nuestra forma de proceder ha sido fijar el potencial químico y minimizar el gran potencial Ω en un celda con condiciones de contorno periódicas. A partir de Ω se obtiene la presión directamente $\Omega = -PV$ y podemos ir variando el potencial químico hasta encontrar la condición de equilibrio mecánico: $\Omega_F(\mu_{FSm}) = \Omega_{Sm}(\mu_{FSm})$. Esta condición asegura la coexistencia pues la igualdad de potencial químico la hemos impuesto como punto de partida.

La principal dificultad radica en la minimización del esméctico, es decir en obtener Ω_{Sm} . La razón es que la minimización se hace en una celda periódica de tamaño fijo; tamaño que por lo general no conmensura con el periodo de equilibrio del esméctico. Esto nos obliga a minimizar sobre una variable más, d_0 : el periodo del esméctico. Para cada potencial químico hay que minimizar varios esmécticos con distinto d_0 y después interpolar para obtener el gran potencial y por lo tanto la presión.

En la figura 5.2 se muestra un ejemplo para esferocilindros con relación de aspecto $L/D = 5$. En (a) vemos la diferencia de gran potencial entre las fases esméctica y nemática $\Delta\Omega = \Omega_{Sm} - \Omega_N$ frente al periodo del esméctico al potencial químico de la coexistencia de volumen μ_{NSm} . Los círculos representan la minimización funcional y la línea continua es un ajuste polinómico. En el

5. Layering y esmectización capilar

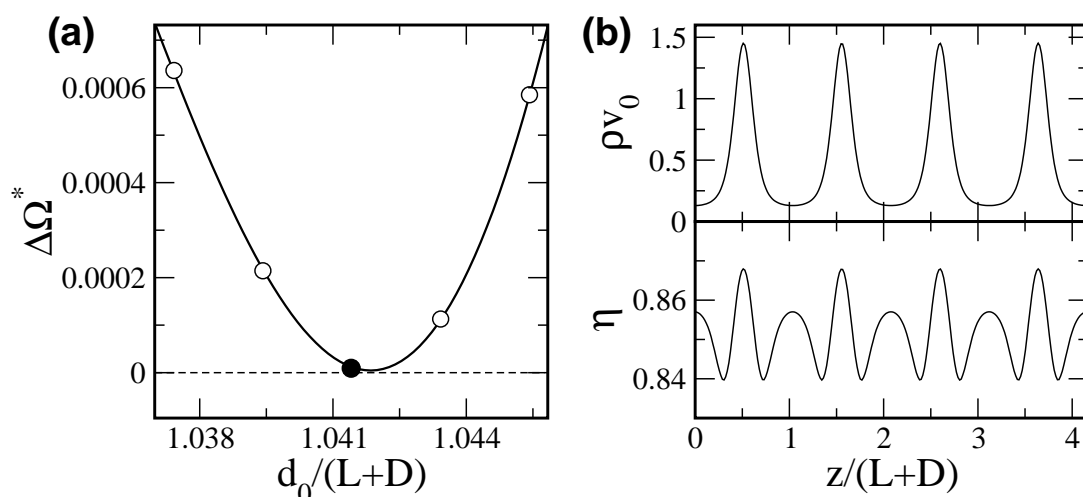


FIGURA 5.2.: (a) Diferencia de gran potencial por unidad de área A en unidades reducidas, $\Delta\Omega^* = ALD(\Omega_{Sm} - \Omega_N)$, frente al periodo del esméctico, d_0 , para esferocilindros con relación de aspecto $L/D = 5$ y al potencial químico de la coexistencia de volumen NSm . (b) Fracción de empaquetamiento local (arriba) y parámetro de orden uniaxial (abajo) de un esméctico con un periodo muy próximo al de equilibrio (marcado por un círculo negro en (a)).

mínimo se cumple $\Delta\Omega = 0$, es decir, ambas fases tienen el mismo Ω y el mismo potencial químico (recordemos que este último se fija como condición inicial), por lo tanto están en coexistencia. Si repitiésemos el cálculo a otro potencial químico, veríamos que el mínimo de $\Delta\Omega$ no sería cero, indicación de que no se ha alcanzado el equilibrio mecánico.

Con el mallado que hemos usado es necesario minimizar un perfil que contenga del orden de 10 – 20 capas de esméctico para poder tener una precisión en el periodo como la mostrada en la figura. El círculo negro marca el punto para el cual se muestran en el apartado (b) los perfiles de la fase esméctica: fracción de empaquetamiento local (arriba) y parámetro de orden uniaxial (abajo).

Dejando de lado lo laborioso del proceso, la principal desventaja es la pérdida de precisión en el cálculo. Se trata de una pérdida pequeña, que apenas afecta a cuestiones como los parámetros de orden, la presión o el potencial químico de la coexistencia, pero que como veremos puede limitarnos a la hora de establecer con seguridad el estado de *wetting* del sistema.

ii) Tensión superficial

Una vez hemos hallado el potencial químico y la presión a la que coexisten el fluido y el esméctico estamos en condiciones de calcular la tensión superficial de la interfase entre ambos estados. Podemos minimizar el exceso de gran potencial en una celda que contenga una fase fluida a un lado de la interfase y un esméctico al otro, pero tenemos un problema: no está claro dónde situar las condiciones de contorno en el lado del esméctico. Una solución, propuesta por Martínez-Ratón *et al.* [175], consiste en minimizar películas de esméctico suspendidas en el fluido. El exceso de gran potencial de este sistema contiene dos veces la tensión superficial de la interfase

L/D	μ_{FSm}/kT	$P_{FSm}v_0/kT$	γ_{FSm}^*	$\rho_F v_0$	$\rho_{Sm} v_0$	$d_0/(L+D)$	B^*
3.7	24.091	8.212	0.5222	0.4652	0.5024	1.0178	$9.19 \cdot 10^2$
5.0	21.636	6.650	0.0463	0.4547	0.4637	1.0418	$6.26 \cdot 10^2$
6.0	21.651	6.456	0.2095	0.4539	0.4669	1.0594	$1.93 \cdot 10^3$

TABLA 5.1.: Diferentes parámetros de coexistencia entre una fase fluida F y un esméctico Sm . La naturaleza de la fase fluida es: isotropo ($F = I$) para $L/D = 3.7$ y nemático ($F = N$) en los otros dos, $L/D = 5$ y $L/D = 6$. La unidades de la tensión superficial son $\gamma_{FSm}^* = \beta LD \gamma_{FSm}$ y las del módulo de elasticidad $B^* = \beta(L+D)^3 B$.

($2\gamma_{FSm}$) más un término de interacción entre ambas interfaces. Por supuesto se trata de un estado metaestable frente a otro donde una sola fase (fluido o esméctico) ocupa todo el volumen, pero es suficientemente metaestable como para poder estudiarlo con el funcional de la densidad.

El término de interacción entre las dos interfaces disminuye conforme aumenta la separación entre ambas. Es necesario entonces realizar varios cálculos (con diferentes capas de esmécticos) hasta estar seguros de que la interacción entre las interfaces es despreciable. De nuevo se introduce una fuente de error que disminuye la precisión de nuestro cálculo. En nuestro caso hemos minimizado películas de unas 200 capas de esméctico suspendidas en un fluido.

En la figura 5.3 hemos representado los perfiles de la fracción de empaquetamiento (lado izquierdo) y el parámetro de orden uniaxial (lado derecho) de la interfase entre un fluido y un esméctico para las diferentes relaciones de aspecto que vamos a tratar. Por claridad hemos representado únicamente la mitad de cada perfil, la otra es completamente simétrica.

En la tabla 5.1 se muestran los parámetros más relevantes de la coexistencia y la interfase fluido-esméctico para las distintas relaciones de aspecto tratadas en este trabajo.

5.3.2. Estructura y diagrama de fases del sistema confinado

Conocidos los parámetros de la coexistencia de volumen pasamos a confinar el sistema. Queremos entender cómo el confinamiento modifica el diagrama de fases de volumen. La posibilidad de que se formen fases espacialmente ordenadas introduce un nuevo elemento respecto a lo que estudiamos en el capítulo anterior. Se trata de posibles efectos de conmensuración que pueden favorecer la formación de esmécticos en el interior del poro cuando la anchura de este conmensura con el periodo del esméctico. También es posible el efecto contrario, la frustración del orden esméctico, que ocurrirá previsiblemente si el periodo del esméctico se encuentra muy forzado en el interior del poro.

El primer paso para obtener el diagrama de fases completo es identificar las estructuras que existen en el poro. Se pueden ver sus perfiles de densidad en la figura 5.4 ordenados en tres columnas. En cada columna se representan los perfiles de dos fases que coexisten para un potencial químico μ_0 dado. Por debajo de ese μ_0 es estable la fase de la fila inferior y por encima la fase situada en la fila superior. Solo representamos la mitad del perfil, siendo la otra mitad completamente simétrica respecto al centro del poro.

La primera columna (a) corresponde a esferocilindros con una relación de aspecto $L/D = 3.7$.

5. Layering y esmectización capilar

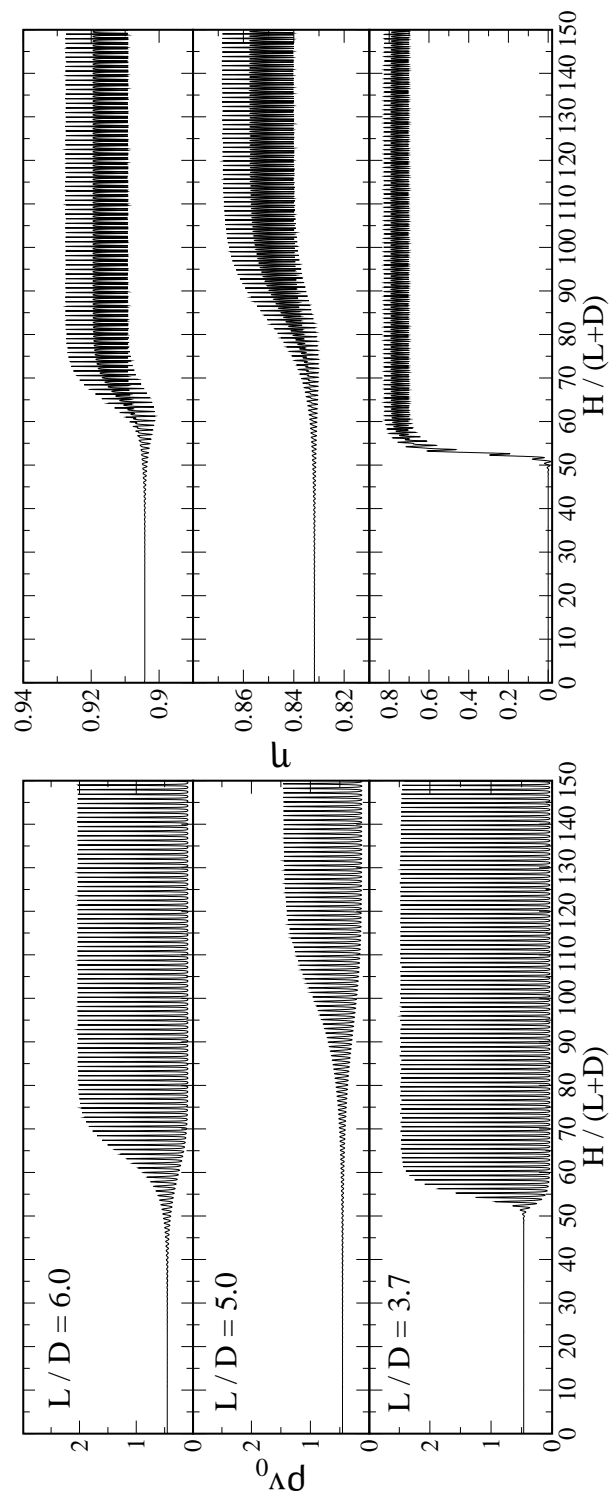


FIGURA 5.3.: Fracción de empaquetamiento local (izquierda) y parámetro de orden uniaxial (derecha) de las interfaces isotropo-esméctico ($L/D = 3.7$) y nemático-esméctico ($L/D = 5.0$ y $L/D = 6.0$).

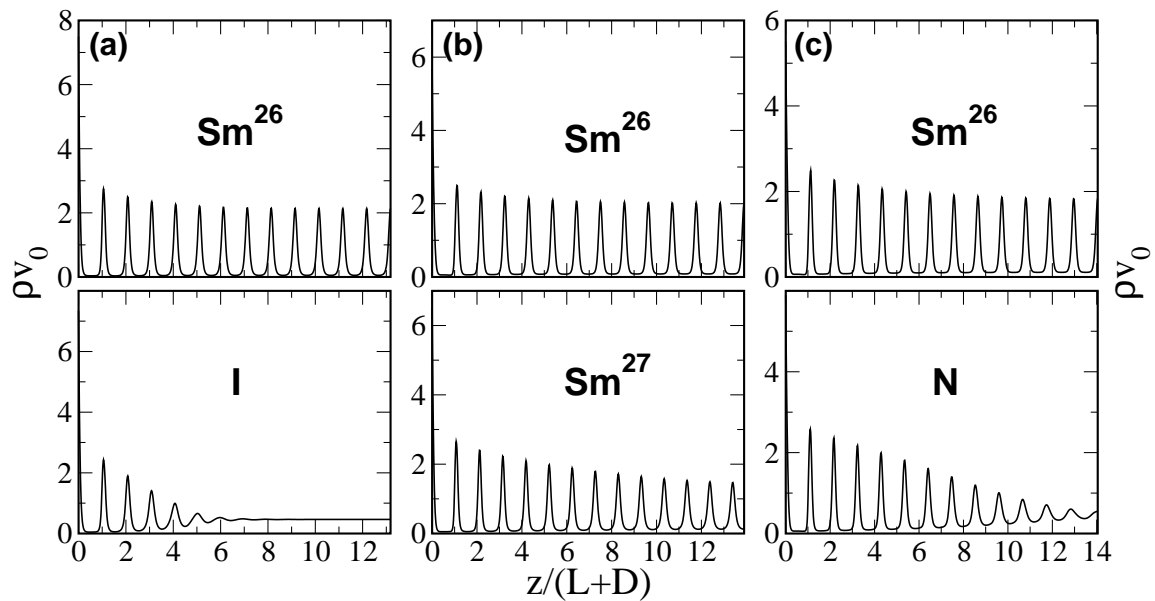


FIGURA 5.4.: En cada columna se muestra la fracción de empaquetamiento local de dos fases que coexisten. Únicamente se ha representado la mitad del perfil; la otra es simétrica. (a) $L/D = 3.7$, un esméctico de 26 capas coexiste con una fase isotrópica. (b) $L/D = 5$, un esméctico de 26 capas coexiste con otro que tiene 27. (c) $L/D = 3.7$, coexistencia entre un esméctico de 26 capas y un nemático.

El exceso de potencial químico sobre la coexistencia ISm de volumen es $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}^{ISm} = -0.31kT$. Para $\mu \leq \mu_0$ es estable la fase que hemos etiquetado como I , de isotrópico. Dicha fase presenta cierto orden posicional cerca de las superficies que desaparece en el centro del poro. En esta región el parámetro de orden uniaxial (no se muestra en la figura) es cero. La fase I coexiste con otra fase que es estable para $\mu \geq \mu_0$ y que claramente está estructurada en capas en toda la celda, de ahí la etiqueta Sm^{26} (esmético). El superíndice hace referencia al número de periodos que contiene el perfil. Nótese que, al tratarse de superficies que permiten penetrar a la partícula hasta su centro de masas, un perfil Sm^n contiene n periodos y $n + 1$ capas (en la figura 5.1 se aprecia claramente). Todo indica que lo que estamos viendo es la transición $I - Sm$ confinada (*esmectización capilar*). No obstante hay que esperar a conocer la topología del diagrama de fases para estar seguros. Ya vimos en el caso de paredes asimétricas (sección 4.3) que una simple inspección de los perfiles no es suficiente para determinar la naturaleza de las fases confinadas.

La columna (b) de la figura 5.4 contiene dos perfiles de esferocilindros duros con $L/D = 5.0$ a $\Delta\mu = 0.57kT$. Los perfiles de densidad y del parámetro de orden orientacional de ambas fases presentan capas bien definidas. Nos encontramos ante una transición de *layering* entre dos esmécticos con diferente número de capas $Sm^{27} - Sm^{26}$.

En (c) se muestra el último tipo de transición que hemos encontrado. El ejemplo es para esferocilindros con una relación de aspecto $L/D = 6.0$. El potencial químico es $\Delta\mu = 0.12kT$. Ambos perfiles están bien estructurados y tienen el mismo número de capas. Les diferencia que en la fase estable a $\mu \leq \mu_0$ las oscilaciones en la densidad y el parámetro de orden uniaxial están bastante más atenuadas. Cuando el ancho del poro es bastante superior al mostrado en la figura

5. Layering y esmectización capilar

las oscilaciones en la región central desaparecen. Veremos al obtener el diagrama de fases total que se trata de la fase nemática N y por tanto los perfiles corresponden a la transición $N - Sm$ confinada.

Dentro del poro existen transiciones entre una fase fluida y un esméctico, ya sea $I - Sm$ o $N - Sm$, y transiciones de *layering* entre dos esmécticos $Sm^n - Sm^{n+1}$. El siguiente paso es calcular el diagrama de fases para ver qué relación existe entre ellas. Para ello hemos analizado el cruce de ramas de gran potencial de las distintas fases de dos formas: fijamos la anchura del poro H y variamos el potencial químico μ o bien variamos H manteniendo μ fijo. El primer método es especialmente útil en las transiciones de esmectización y el segundo en las de *layering*. Obteniendo el ángulo de corte de las ramas de gran potencial y estudiando la diferencia en la absorción de las distintas fases se puede obtener la posición de posibles puntos críticos. El proceso es análogo al que vimos en el capítulo precedente.

En la figura 5.5 vemos de forma esquemática el diagrama de fases en el plano $\mu - H$ para las tres relaciones de aspecto estudiadas. Se trata de una representación basada en datos reales. Las líneas continuas indican transiciones de primer orden y los círculos denotan puntos críticos. Para cada relación de aspecto se ha marcado el potencial químico de la coexistencia fluido-esméctico μ_{coex}^{FSm} mediante una línea a trazos.

A continuación describimos las principales características del diagrama de fases.

Transición isotropo-nemático confinada.

Lo primero que nos llama la atención es que la transición isotropo-nemático no está presente en el caso $L/D = 3.7$. Lo cual era previsible, pues para esta relación de aspecto el sistema está por debajo del punto triple $INSm$ y por tanto en volumen experimenta una transición isotropo-esméctico directamente. Zhou *et al.* [139] han comprobado mediante simulaciones Monte Carlo la existencia de una transición IN confinada en un sistema que por la reducida elongación de sus moléculas no experimenta dicha transición en volumen. Por tanto es posible que para otras relaciones de aspecto más cercanas al punto triple de volumen $INSm$, o incluso para $L/D = 3.7$ y un rango de H que no hayamos tenido en cuenta, aparezca una transición IN en el poro.

En los otros dos casos $L/D = 5$ y 6 aparece una línea de nematización capilar. Ya la estudiamos en detalle en el capítulo 4 así que aquí solo vamos a describir sus propiedades generales. El confinamiento favorece el orden orientacional provocando que la transición IN confinada tenga lugar a potenciales químicos por debajo de la coexistencia de volumen. Para valores de H pequeños termina en un punto crítico y en el límite opuesto, $H \rightarrow \infty$, se recupera el valor de volumen (nótese que la línea de nematización capilar se hace horizontal en este límite). En ambos casos existe *wetting* completo por nemático, es decir: $\gamma_{SN} + \gamma_{IN} = \gamma_{SI}$ (no confundir la etiqueta S de sustrato con Sm de esméctico). La separación entre las líneas de nematización y esmectización capilar es mayor en $L/D = 6$ que en $L/D = 5$. En ambos casos las dos transiciones, IN y NSm , están suficientemente alejadas y no interaccionan. Para relaciones de aspecto un poco por encima del punto triple de volumen $INSm$ podría existir una interacción entre ambas. Volveremos sobre este punto al final del capítulo.

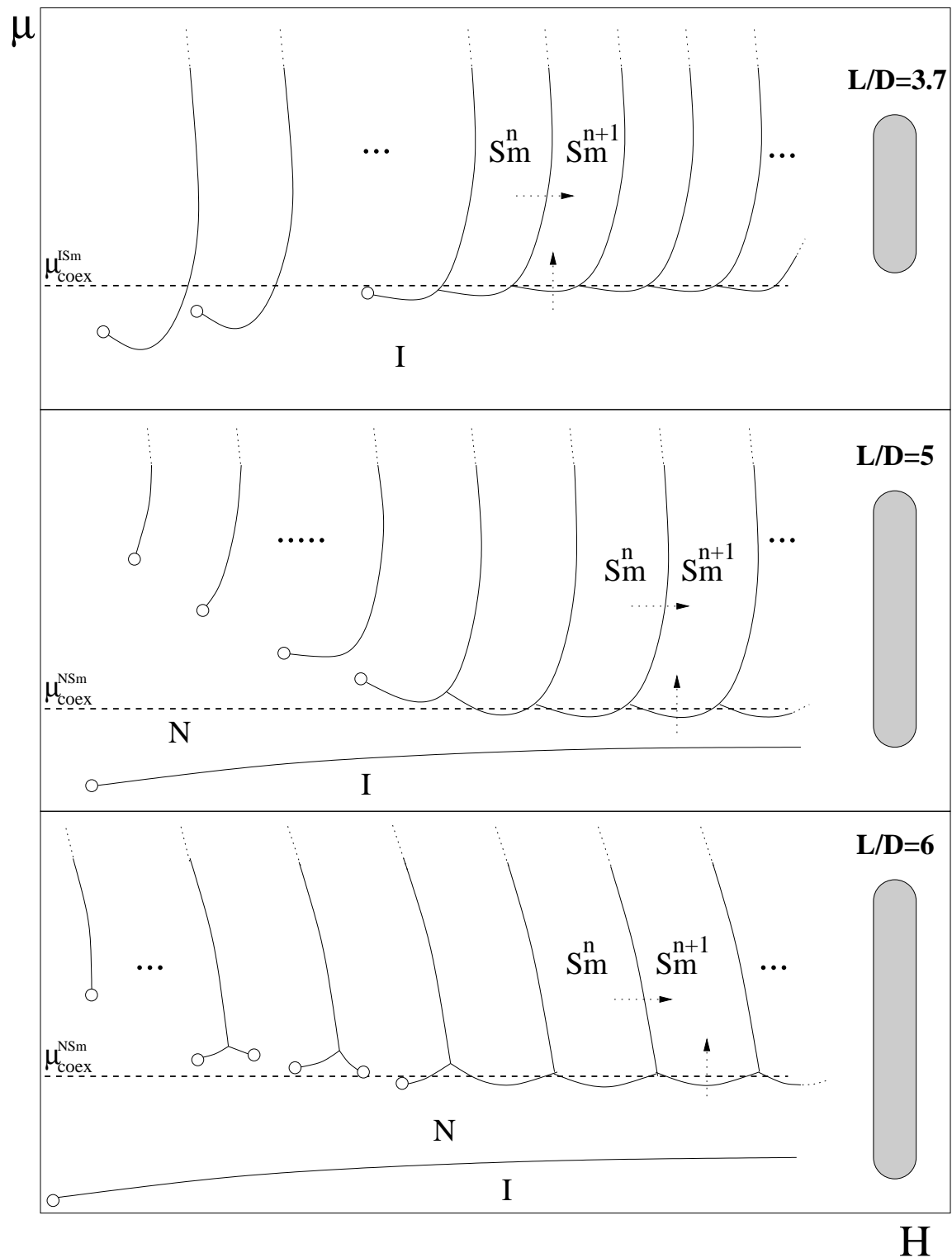


FIGURA 5.5.: Representación esquemática del diagrama de fases en el plano $\mu - H$ para las tres relaciones de aspecto estudiadas. Las líneas representan transiciones de primer orden y los círculos puntos críticos. El potencial químico de coexistencia fluido-esméctico está marcado por una línea a trazos horizontal.

Orden esméctico en el interior del poro

Para potenciales químicos cercanos a la transición FSm de volumen (líneas discontinuas en la figura) se forma orden esméctico en el interior del poro. Fijémonos en el régimen de poros anchos. Al aumentar el potencial químico siguiendo una trayectoria como la marcada por flechas verticales en la figura, el sistema sufre una transición desde un estado sin orden posicional (ya sea I o N) a un esméctico. Es la línea de esmectización capilar, donde coexisten estados como los que se mostraron en la figura 5.4 (a) y (c). Esta línea de esmectización capilar oscila y según aumentamos H se aproxima más al valor de la transición de volumen μ_{coex}^{FSm} .

Si ahora fijamos el potencial químico y vamos aumentando la anchura del poro (el camino marcado por flechas horizontales en Fig. 5.5) el sistema atraviesa sucesivas transiciones de *layering* o estratificación. Cada vez que tiene lugar una transición de este tipo el esméctico gana una capa. Un ejemplo son los perfiles que vimos en la Fig. 5.4 (b). Como las transiciones de *layering* se curvan al variar el potencial químico, también es posible tener estas transiciones si fijamos H y aumentamos μ .

Se puede describir el diagrama de fases como una sucesión de “bolsillos”, cada uno compuesto por una sección vertical (transición $Sm^n - Sm^{n+1}$) y una horizontal (transición $F - Sm^n$). Cuando la anchura del poro es suficientemente grande los bolsillos están unidos mediante puntos triples donde coexisten una fase fluida y dos esmécticos ($FSm^n Sm^{n+1}$). Al disminuir H los bolsillos se rompen y quedan aislados.

El punto donde se rompen no es siempre el mismo, lo cual da lugar a dos tipos de estructuras: un punto crítico y forma de J o dos puntos críticos y forma de λ . Conforme seguimos estrechando el poro, la anchura de los bolsillos aislados disminuye para finalmente desaparecer.

El diagrama de fases que hemos obtenido pone de manifiesto la íntima conexión que existe entre dos fenómenos en principio no relacionados: el *layering* y la condensación capilar (esmectización en este caso).

En la figura 5.6 hemos representado datos reales de las distintas estructuras que forman el diagrama de fases. En todos los casos se representa el exceso de potencial químico $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}^{FSm}$ frente a la anchura del poro (en unidades de d_0 , el periodo del esméctico en la coexistencia de volumen con el fluido). Los casos (a) y (b) corresponden a esferocilindros con $L/D = 3.7$, (c)-(e) para esferocilindros con $L/D = 5.0$ y finalmente los casos (f) y (g) son ejemplos para $L/D = 6.0$. En lo que resta de capítulo volveremos sobre esta figura para comentar los aspectos particulares de cada diagrama.

5.3.3. Comienzo de las transiciones de *layering*

La línea de nematización capilar termina para H pequeños en un punto crítico, a la izquierda del cual el sistema pasa de forma continua de un estado isotrópico a uno nemático. Con las transiciones de *layering* y la línea de esmectización capilar ocurre algo similar; existe un primer bolsillo que determina el comienzo de las transiciones entre dos esmécticos y entre un estado fluido y un esméctico. Cuando el ancho del poro está por debajo del primer bolsillo el sistema es capaz de ganar una capa de manera continua, sin experimentar transición alguna. Podemos definir un número de capas crítico n_c de forma que la primera transición de *layering* tiene lugar entre dos

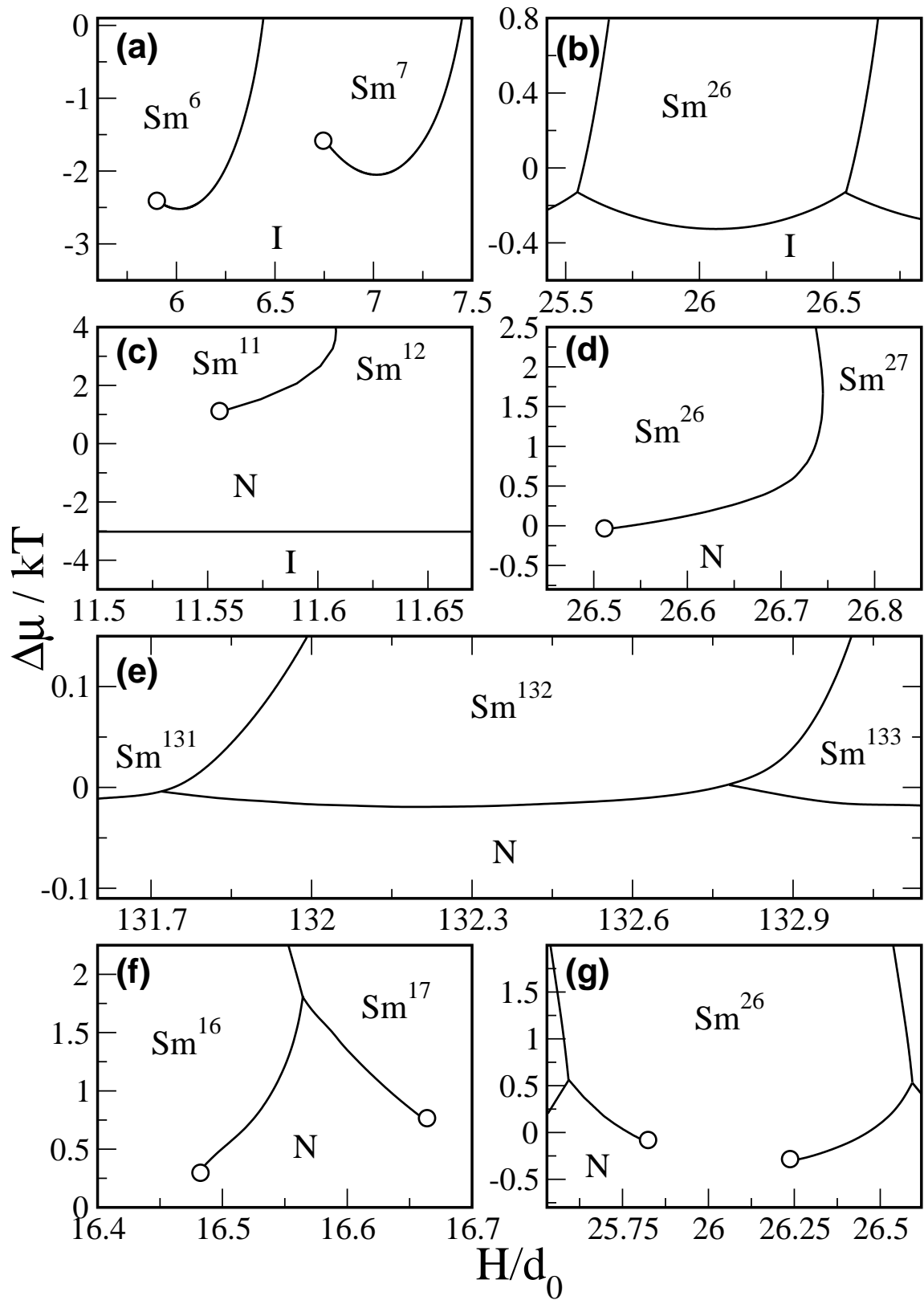


FIGURA 5.6.: Diagramas de fases en el plano potencial químico-anchura del poro. Al potencial químico le hemos restado el de la coexistencia fluido-esméctico $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}^{FSm}$. La explicación de cada gráfica se puede encontrar en el texto.

5. Layering y esmectización capilar

esméticos de n_c y $n_c + 1$ capas.

En la figura 5.6 (a) vemos los dos primeros bolsillos para $L/D = 3.7$; aquí se tiene $n_c = 6$. En el caso (c) tenemos el primer bolsillo para $L/D = 5$, en este caso $n_c = 11$. Se ha representado también la línea de nematización capilar con la intención de hacer evidente que no existe interacción entre la transición IN y la NSm .

Vamos a intentar ver el motivo de que exista un número de capas crítico mediante un razonamiento muy sencillo. Supongamos que el esmético reacciona de igual forma frente a compresiones y expansiones en su periodo, lo cual es solo cierto para deformaciones pequeñas. Sea Δ la fracción máxima del periodo que podemos expandir o contraer sin que el esmético sufra cambios estructurales, es decir: $d_{max} = d_0(1 + \Delta)$ y $d_{min} = d_0(1 - \Delta)$. En la primera transición de *layering* coexisten esméticos con n_c y $n_c + 1$ capas, siendo la anchura del poro igual en ambos estados $H_{n_c} = H_{n_c+1}$. La primera vez que se satisface esa igualdad es cuando el esmético con n_c capas está completamente expandido y el que tiene $n_c + 1$ capas se encuentra comprimido al máximo, es decir:

$$H_{n_c} = n_c d_{max} = n_c d_0(1 + \Delta), \quad (5.2)$$

$$H_{n_c+1} = (n_c + 1) d_{min} = (n_c + 1) d_0(1 - \Delta). \quad (5.3)$$

Igualando se llega a

$$n_c \sim \frac{1 - \Delta}{2\Delta}. \quad (5.4)$$

Ya solo nos falta encontrar un valor razonable para Δ . Al tratarse de un modelo duro no podemos contraer el periodo del esmético más allá de la longitud molecular, en nuestro caso $L + D$. Esto nos permite estimar Δ como:

$$\Delta \sim \frac{d_0 - (L + D)}{d_0}. \quad (5.5)$$

Tomando la media para las tres relaciones de aspecto (datos en tabla 5.1) se tiene $\Delta \sim 4\%$. Sustituyendo en (5.4) se obtiene $n_c \sim 12$. Aunque el valor de n_c concuerda aproximadamente con los resultados de la minimización funcional, este argumento únicamente trata de poner de manifiesto la razón por la que existe un número de capas crítico por debajo del cual no hay transiciones de *layering*. Simplemente es debido a que no podemos deformar un esmético todo lo que queramos.

Una forma de caracterizar las transiciones de *layering* es mediante la adsorción de la densidad. La hemos definido como

$$\Gamma_\rho(\mu, H) = \frac{1}{H} \int_0^H [\rho(z) - \rho_b(\mu)] dz, \quad (5.6)$$

donde ρ_b es el promedio de la densidad del esmético de volumen, que depende del potencial químico al que realicemos los cálculos. Si fijamos el potencial químico y variamos la anchura del poro veremos como Γ_ρ tiene una discontinuidad cada vez que atravesemos una transición de *layering*. En la figura 5.7 hemos representado Γ_ρ frente a H para esferocilindros con $L/D = 5$ y un potencial químico $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}^{NSm} = 0.064kT$. Hasta que la anchura del poro no supera las 19 capas de esmético no existe transición de *layering* (nótese que el potencial químico elegido está

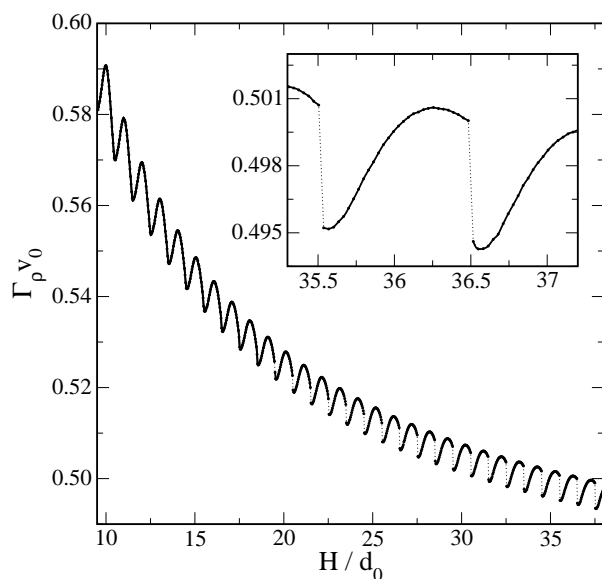


FIGURA 5.7: Adsorción de la densidad frente a la anchura del poro. v_0 es el volumen molecular y d_0 el periodo del esméctico en coexistencia. Se trata de esferocilindros duros con $L/D = 5$ a un potencial químico $\mu/kT = 21.70$ (ligeramente por encima de la coexistencia NSm de volumen). El encarte es una ampliación de la zona donde tienen lugar las transiciones de *layering*, marcadas por líneas punteadas.

por debajo de aquel al que aparecen los primeros bolsillos y por tanto la primera transición de *layering* no coincide con n_c , véase la figura 5.6 (c)). Cada vez que el ancho del poro se incrementa en un periodo esméctico tiene lugar una nueva transición que provoca una discontinuidad en la adsorción.

5.3.4. Transiciones reentrantes

Una característica interesante de este sistema es la aparición de transiciones reentrantes. Fijémonos en el diagrama de fases de la figura 5.8 (a). Corresponde al bolsillo $Sm^{38} - Sm^{39}$ para esferocilindros con $L/D = 5$. Sigamos la trayectoria marcada por una flecha punteada. Al aumentar μ aparece una primera transición donde tiene lugar una reorganización que provoca la pérdida de una capa, pasándose de un Sm^{39} a un Sm^{38} . Si seguimos aumentando el potencial químico ocurre una segunda transición de *layering* $Sm^{38} \rightarrow Sm^{39}$ esta vez para ganar la capa que habíamos perdido anteriormente. En el apartado (b) de la figura se puede ver como las ramas de gran potencial se cruzan dos veces al seguir la mencionada trayectoria.

El ejemplo que acabamos de ver corresponde a un bolsillo esméctico aislado. En este caso el paso desde la fase nemática hasta el Sm^{39} se hace de forma continua y podríamos pensar que no es una verdadera transición reentrante. Sin embargo, este fenómeno sigue teniendo lugar una vez que los distintos bolsillos esmécticos se han unido, ver por ejemplo el diagrama de la figura 5.6 (e). En ese momento las fases N y Sm no están conectadas por un camino continuo y por lo tanto no hay ninguna duda del carácter reentrante de la transición.

Para que tenga lugar este fenómeno es necesario un cambio de pendiente en la transición de *layering*. La ecuación de Clausius-Clapeyron puede resultar de utilidad para discutir dicho cambio. Sean 1 y 2 dos fases que coexisten a lo largo de una línea de primer orden; se tiene:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial H}\right)_T = \frac{f_1 - f_2}{\Gamma_2^* - \Gamma_1^*}, \quad (5.7)$$

donde f_i son las fuerzas de solvatación (exceso de presión sobre el volumen para un potencial

5. Layering y esmectización capilar

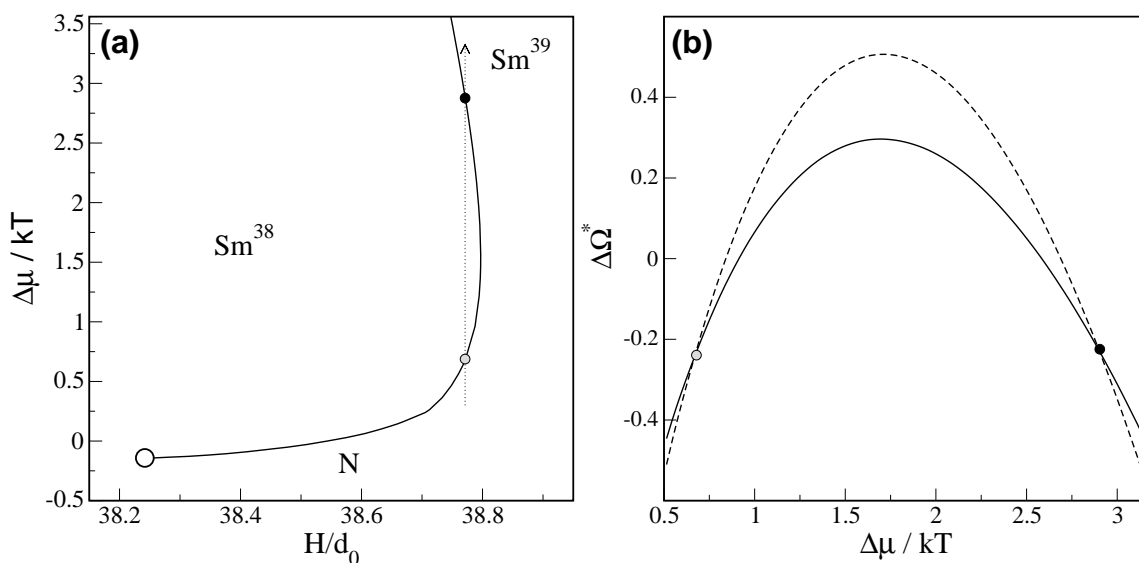


FIGURA 5.8.: (a) Diagrama de fases del bolsillo $Sm^{38} - Sm^{39}$ para esferocilindros con $L/D = 5$. La línea de puntos marca una trayectoria para H fijo donde existe una transición reentrante. (b) Exceso de gran potencial (unidades arbitrarias) como función del potencial químico ($\Delta\mu = \mu_0 - \mu_{coex}^{NSm}$) para la trayectoria marcada por una línea recta en (a). A efectos de visualización le hemos restado un término lineal con μ al exceso de gran potencial. La línea continua es la rama del Sm^{38} y la discontinua corresponde al Sm^{39} .

químico y un área fijos) y Γ_i^* es la adsorción de la densidad, igual que la definida en la ec. (5.6), pero sin normalizar con la anchura del poro: $\Gamma^* = H\Gamma$. Las fuerzas de solvatación se pueden interpretar físicamente como la interacción efectiva entre las dos superficies mediada por el cristal líquido. Así, $f > 0$ implica una repulsión entre las paredes y $f < 0$ una atracción.

En nuestro caso, las fases que coexisten son Sm^n y Sm^{n+1} . El H al que tiene lugar la transición es tal que la fase Sm^n tiene las capas esmécticas expandidas (respecto al valor de volumen) y la Sm^{n+1} contraídas. Se tiene entonces $f_{Sm^n} < 0$ y $f_{Sm^{n+1}} > 0$, de forma que para cualquier valor de μ el numerador de (5.7) es siempre negativo, $f_{Sm^n} - f_{Sm^{n+1}} < 0$. El cambio en la pendiente ha de ser debido entonces a un cambio en la adsorción de la densidad. Para comprobarlo hemos estudiado la adsorción de la densidad fijando el potencial químico y variando H . El resultado se muestra en la figura 5.9. La línea discontinua marca el lugar donde tiene lugar la transición. En (a) $\Delta\mu = 1.2kT$ se puede apreciar que $\Gamma_{Sm^{n+1}} - \Gamma_{Sm^n} < 0$. En (b) $\Delta\mu = 3.1kT$ y $\Gamma_{Sm^{n+1}} - \Gamma_{Sm^n} > 0$. Es el comportamiento esperado, pues para $\Delta\mu = 1.2kT$ la pendiente es positiva y para $\Delta\mu = 3.1kT$ es negativa (véase la figura 5.8 (a)). El comportamiento de Γ^* es el mismo, recordemos que $\Gamma^* = H\Gamma$.

Si nos fijamos en el esquema de la figura 5.5, las transiciones reentrantes tienen lugar para las relaciones de aspecto $L/D = 3.7$ y 5 , pero no en el caso $L/D = 6$. En nuestra opinión es simplemente una consecuencia de dónde engancha la línea de esmectización capilar con las transiciones de *layering*. Es decir, si prolongásemos la línea de las transiciones de *layering* en el caso $L/D = 6$ hacia un μ más bajo que el correspondiente a la esmectización capilar, veríamos

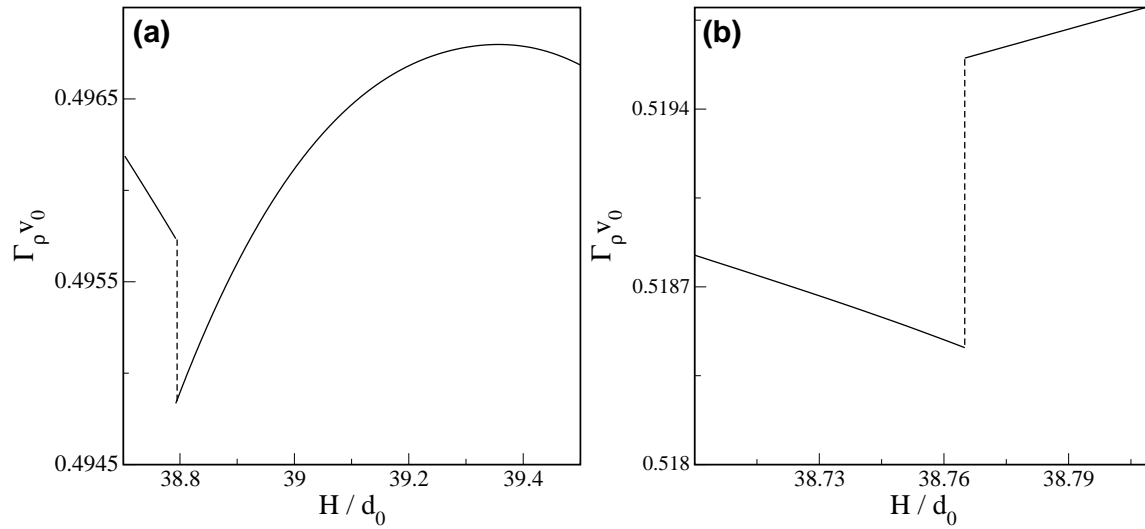


FIGURA 5.9.: Adsorción de la densidad frente a la anchura del poro. v_0 es el volumen molecular y d_0 el periodo del esméctico en coexistencia. Se trata de esferocilindros duros con $L/D = 5$ a un potencial químico respecto al de coexistencia de: (a) $\Delta\mu/kT = 1.2$ y (b) $\Delta\mu = 3.1kT$. Las líneas punteadas marcan el H al que tiene lugar la transición $Sm^{38} - Sm^{39}$.

cómo se curvaría hacia la izquierda dando lugar a la transición reentrante.

5.3.5. Relación con las propiedades de *wetting*

El comportamiento asintótico de la línea de esmectización capilar está relacionado con las propiedades de *wetting* del sistema. La tendencia es diferente según la relación de aspecto (véase la figura 5.5). Para $L/D = 3.7$ la transición ISm confinada tiene lugar para potenciales químicos por debajo de la coexistencia de volumen μ_{coex}^{ISm} y tiende hacia ese valor cuando $H \rightarrow \infty$. Sin embargo, en las otras dos relaciones de aspecto ocurre lo contrario. La línea de esmectización capilar empieza por encima de la coexistencia NSm de volumen cuando H es pequeño, luego cruza ese valor y finalmente tiende hacia la coexistencia por debajo cuando $H \rightarrow \infty$. Es por tanto un comportamiento no monótono. En realidad, dentro de cada bolsillo la transición FSm no es monótona debido a efectos elásticos que analizaremos después. En este apartado estamos haciendo referencia al comportamiento “promedio” de la línea de esmectización capilar, sin fijarnos en la “estructura fina” que presenta cada bolsillo.

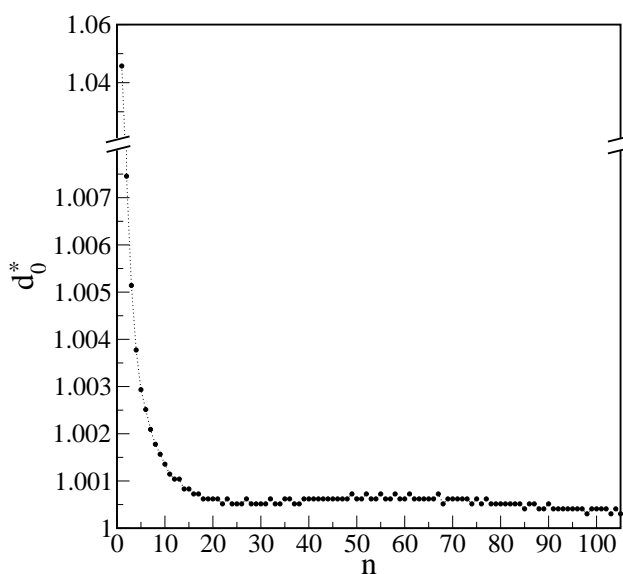
En los tres casos analizados, cuando el ancho del poro es suficientemente grande, el confinamiento favorece la formación del esméctico a potenciales químicos menores que el de la coexistencia de volumen. En este régimen ($H \rightarrow \infty$) podemos relacionar la transición de capilaridad con las propiedades de *wetting* haciendo uso de la ecuación de Kelvin. De manera análoga a la ecuación (4.10) para la transición isotropo-nemático en el interior del poro, se tiene:

$$\Delta\mu(H) \equiv \mu_{FSm}(H) - \mu_{coex}^{FSm} = \frac{2(\gamma_{SSm} - \gamma_{SF})}{H(\rho_{Sm} - \rho_F)}, \quad H \rightarrow \infty, \quad (5.8)$$

siendo ρ_{Sm} y ρ_F las densidades de coexistencia de volumen de la transición esméctico-fluido (ya

5. Layering y esmectización capilar

FIGURA 5.10: Separación entre capas de esméctico en unidades del periodo de equilibrio de volumen para un perfil con $H = 219.1(L + D)$ que contiene 210 capas de esméctico. Se trata de esferocilindros duros con $L/D = 5$ y al potencial químico de la coexistencia NSm de volumen. Dado que el perfil es simétrico solo se muestra la mitad del mismo. Nótese el corte en el eje vertical. El hecho de que el periodo tome valores en un conjunto discreto está relacionado con la precisión y el mallado de los perfiles.



sea I o N) respectivamente. γ_{SSm} es la tensión superficial sustrato-esméctico y γ_{SF} la sustrato-nemático o sustrato-isótropo, según la relación de aspecto. El signo de esta ecuación determina si la línea de esmectización capilar tiende hacia la coexistencia por arriba ($\Delta\mu > 0$) o por abajo ($\Delta\mu < 0$). Como $\rho_{Sm} > \rho_F$ (véase la tabla 5.1), es la diferencia de tensiones superficiales la que determina el comportamiento asintótico del sistema. Necesitamos por tanto conocer el valor de γ_{SSm} y γ_{SF} para poder hacer predicciones sobre el sistema cuando $H \rightarrow \infty$.

El cálculo de la tensión superficial SF no presenta problemas. Minimizamos el perfil en una geometría semi-infinita colocando a un lado el sustrato y al otro un fluido con la densidad y parámetro de orden uniaxial de la coexistencia FSm . La interfase SSm es algo más compleja ya que la condición de contorno es un perfil no uniforme. En la práctica resulta más sencillo minimizar en la geometría confinada. Como resultado se obtiene un exceso de gran potencial que es dos veces γ_{SSm} más un término de interacción entre las dos superficies que disminuye conforme aumentamos H . Hay que tener en cuenta que dado un número de capas tenemos que encontrar el H de equilibrio. Para ello hay que minimizar perfiles con diferente H e igual número de capas. La interacción de la superficie con la fase esméctica se extiende a distancias muy grandes, siendo necesario minimizar perfiles con centenares de capas esmécticas para obtener un valor razonable de la tensión superficial. Una forma de verificar que hemos alcanzado el límite deseado es comparar el espaciado entre capas o la densidad promedio en el centro del poro con los valores de volumen. Se puede ver un ejemplo en la figura 5.10; corresponde a un perfil con $n = 210$ capas. En el centro del poro la diferencia con el periodo de volumen es de $\approx 0.4\%$, un indicio de que la interacción entre las dos superficies es muy débil.

En la tabla 5.2 hemos recopilado el valor de las tensiones superficiales para las diferentes relaciones de aspecto. De nuevo las tensiones superficiales γ_{SSm} y γ_{SF} son negativas. Es consecuencia de tratar el sustrato como una fase inerte, teniendo solo en cuenta la interacción sustrato-cristal líquido pero no la interacción entre las moléculas del sustrato.

Para todas las relaciones de aspecto estudiadas se tiene $\gamma_{SSm} < \gamma_{SF}$, es decir el sustrato prefiere el contacto con la fase esméctica frente a una fase fluida. Aplicando este resultado a la ecuación

L/D	γ_{SSm}^*	γ_{SF}^*	γ_{FSm}^*	$10^4 \times S$	$\gamma_{SSm}^* - \gamma_{SF}^*$
3.7	-15.714	-15.183	0.5222	84	-0.531
5.0	-17.008	-16.961	0.0463	4	-0.047
6.0	-19.984	-19.774	0.2095	7	-0.210

TABLA 5.2.: Diferentes tensiones superficiales involucradas en el estado de *wetting* del sistema. Los sub-índices denotan: fase fluida F , esméctico Sm y sustrato S . La naturaleza de la fase fluida es: isótropo ($F = I$) para $L/D = 3.7$ y nemático ($F = N$) en los otros dos, $L/D = 5$ y $L/D = 6$. Tensiones superficiales en unidades reducidas $\gamma^* = \beta LD \gamma$. S es el coeficiente de *spreading*.

de Kelvin (5.8) podemos predecir que la línea de esmectización capilar tiende a la coexistencia de volumen por debajo en el límite $H \rightarrow \infty$. Esto es exactamente lo que hemos encontrado. Además, S , el coeficiente de *spreading*, es positivo en las tres relaciones de aspecto. Puesto que $S \equiv \gamma_{SF} - \gamma_{SSm} - \gamma_{FSm}$ esto querría decir que existe *wetting* completo por la fase esméctica en todos los casos. El que tengamos $S > 0$ indica que se trata de una transición de *wetting* de primer orden y que la interfase SF es metaestable frente a un estado donde la capa de esméctico crece hasta tener un espesor macroscópico. La situación más clara es para $L/D = 3.7$. En este caso $S = \gamma_{SI} - \gamma_{SSm} - \gamma_{ISm} = 8.4 \times 10^{-3} kT / (LD)$ y podemos afirmar con bastante seguridad que existe *wetting* completo por esméctico. Los otros dos casos, $L/D = 5$ y 6 , tienen un coeficiente de *spreading* un orden de magnitud inferior. Por lo tanto, aunque la situación es consistente con la existencia de *wetting* completo por esméctico, hay que tomar esta afirmación con cautela, pues la imprecisión en el cálculo de las diferentes tensiones superficiales es comparable con el valor de S .

Cuando H es pequeño, digamos del tamaño de unas pocas capas esmécticas, el sistema se comporta de forma diferente según L/D . Para $L/D = 5$ y 6 la esmectización capilar ocurre a μ por encima de la coexistencia, lo cual implica un comportamiento no monótono con la anchura del poro. En el caso $L/D = 3.7$ tiene lugar siempre a potenciales químicos por debajo del de la coexistencia ISm de volumen. Estas diferencias pueden ser atribuidas a diferencias en la interacción entre las dos superficies según esté mediada por una fase I o N .

En el capítulo 4 estudiamos la transición isótropo-nemático confinada en un poro simétrico. Vimos que la interacción entre las dos superficies era constructiva, de forma que, cuando la distancia entre las paredes era pequeña, se favorecía el orden nemático frente al isótropo. Es algo que ocurre siempre que la tensión superficial SN sea menor que la SI , y también incluso cuando γ_{SN} es mayor que γ_{SI} pero no demasiado (por ejemplo, los dos últimos casos de la figura 4.4). Esto es una importante diferencia con la esmectización capilar. En este caso la tensión γ_{SSm} es menor que la γ_{FSm} y sin embargo, cuando el ancho es pequeño, la interacción entre las superficies no siempre promociona el orden esméctico. Únicamente en el caso $L/D = 3.7$, donde la otra fase involucrada es un isótropo, se favorece el orden en el poro para anchos pequeños. En los otros dos, $L/D = 5$ y 6 , tiene lugar el efecto contrario: el nemático es estable a potenciales químicos que corresponden en volumen a la región de estabilidad del esméctico.

5.3.6. Efectos elásticos: modificación de la ecuación de Kelvin

En la sección precedente hemos visto como la ecuación de Kelvin nos sirve para predecir el comportamiento "promedio" de la línea de esmectización capilar en el límite de poros muy anchos. Sin embargo, no es capaz de explicar el comportamiento no monótono que se repite en cada uno de los bolsillos esméticos. Para ello es necesario incluir la energía elástica involucrada en la expansión y compresión de las capas del esmético. Existen determinados anchos de poro, $H = H_n \sim nd_0$, para los cuales no hay estrés en el sistema confinado. Cualquier otro valor implica una compresión o expansión de las capas de esmético y por tanto un exceso de energía elástica sobre el volumen. El estrés será máximo cuando la desviación sobre uno de esos valores de equilibrio H_n sea $\Delta H \simeq d_0/2$, ya que para valores más altos el sistema ganará o perderá una capa.

Babin *et al.* [176] fueron los primeros en incorporar los efectos elásticos a la ecuación de Kelvin. Lo hicieron para reproducir el comportamiento de la condensación capilar en sistemas autoensamblados. Supongamos que la respuesta del esmético es elástica; entonces, la contribución al gran potencial de un esmético confinado con N capas será:

$$\frac{\Omega_{el}}{A} = \frac{B}{2H_n}(H - H_n)^2, \quad (5.9)$$

siendo A el área transversal y B el módulo de elasticidad que nos da información sobre la resistencia que ofrece el esmético a deformaciones en su periodo:

$$B = d_0 \left(\frac{\partial^2(\Omega_{Sm}/A)}{\partial d^2} \right)_{d=d_0}. \quad (5.10)$$

Los valores de B , obtenidos por diferenciación numérica de Ω_{Sm} , se pueden ver en la tabla 5.1 para las diferentes relaciones de aspecto estudiadas.

A lo largo de la línea de esmectización capilar el gran potencial es igual en la fase fluida y en la esmética

$$\Omega_F(\mu_{FSm}, H) = \Omega_{Sm}(\mu_{FSm}, H), \quad (5.11)$$

siendo $\mu_{FSm}(H) = \mu_{coex}^{FSm} + \Delta\mu(H)$ el potencial químico de la coexistencia FSm en un poro de anchura H . Sea ω el gran potencial por unidad de volumen; entonces podemos aplicar la relación (N_p es el número de partículas):

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \mu} \right)_{T, N_p} = -\rho \quad (5.12)$$

para hacer un desarrollo de (5.11). En el límite $\Delta\mu \rightarrow 0$ y suponiendo que la fase fluida es incompresible, se tiene

$$H \left[\omega_F(\mu_{coex}^{FSm}) - \rho_F \Delta\mu \right] + 2\gamma_{SF} = H \left[\omega_{Sm}(\mu_{coex}^{FSm}) - \rho_{Sm} \Delta\mu \right] + 2\gamma_{SSm} + \frac{B}{2H_n}(H - H_n)^2, \quad (5.13)$$

siendo γ la tensión superficial entre el sustrato y el fluido, SF , o el sustrato y el esmético, SSm . ρ_F y ρ_{Sm} son las densidades de coexistencia. La única diferencia con la ecuación de Kelvin

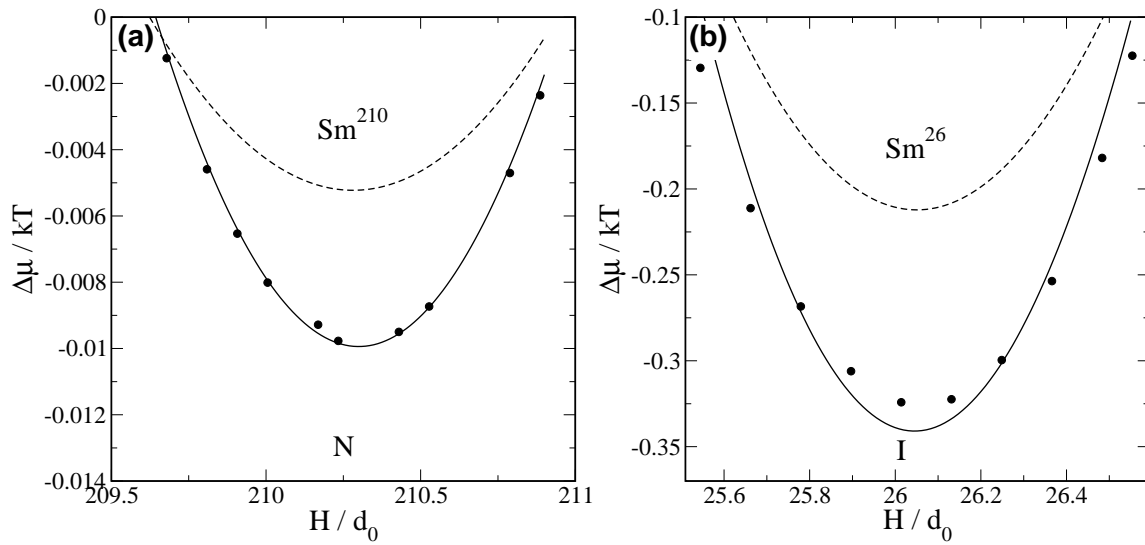


FIGURA 5.11.: Comparación entre las previsiones de la ecuación de Kelvin modificada (líneas continua y líneas a trazos) y los datos de nuestro funcional (puntos negros) para dos situaciones distintas: (a) en la transición $N - Sm^{210}$ de esferocilindros con $L/D = 5$ y (b) para la transición $I - Sm^{26}$ de esferocilindros con $L/D = 3.7$. Detalles sobre los diferentes ajustes (líneas continuas y a trazos) en el texto.

clásica, ec. (5.8), es el término elástico que resulta de la compresibilidad finita de la fase esméctica. Despejando $\Delta\mu$ se obtiene la ecuación de Kelvin modificada (MKE)¹:

$$\Delta\mu(H) = \frac{2(\gamma_{SSm} - \gamma_{SF}) + B(H - H_n)^2/2H_n}{H(\rho_{Sm} - \rho_F)}, \quad n \gg 1. \quad (5.14)$$

Los posibles valores de H en cada bolsillo esméctico vienen delimitados por las posiciones de las transiciones de *layering*, siendo el intervalo aproximado $|H - H_n| \leq d_0/2$ para cada n . La MKE predice que en cada bolsillo la línea de esmectización capilar ha de ser cóncava. En el rango de aplicación, $n \gg 1$, el término no elástico es aproximadamente constante en relación a la contribución elástica y podemos concluir que la esmectización ha de tener forma cuadrática, simétrica respecto al punto donde el sistema no sufre estrés, es decir $H = H_n$. Observando a simple vista los diagramas de fase de la figura 5.6 (b) y (e) parece que en efecto ese es el comportamiento que predicen nuestros cálculos DFT.

Cualitativamente los resultados que arroja la MKE y nuestro funcional de la densidad coinciden. Veamos si el acuerdo es también cuantitativo. La mayor parte de los parámetros necesarios se encuentran en las tablas 5.1 y 5.2; el único que no está presente es H_n , la anchura que ha de tener un poro para que un esméctico de n capas no esté sometido a estrés. Su cálculo no es sencillo ya que el espaciado de las capas no es uniforme. En efecto, las capas cercanas a la pared están más separadas entre sí. La pared (dura sobre los centros de masas) provoca que la separación entre la primera y la segunda capa sea mayor que en volumen y el efecto se propaga al resto mediante fuerzas de tipo elástico y, por tanto, muy lentamente. Se puede apreciar en la figura 5.10, donde se ha representado la separación entre capas d en el interior del poro para un

¹Nótese que en el desarrollo original de Babin *et al.* [176] existe un error en el signo del término elástico.

5. Layering y esmectización capilar

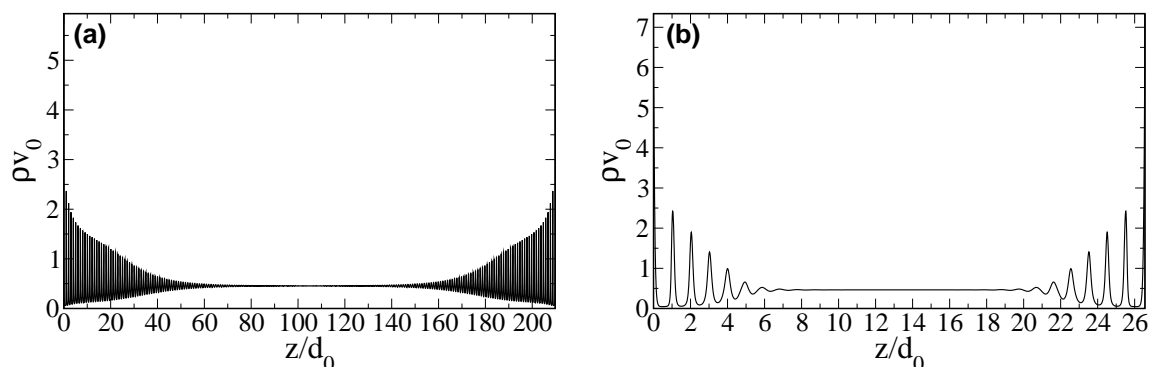


FIGURA 5.12.: Fracción de empaquetamiento local de (a) un nemático con $L/D = 5$ y (b) un isotrópico con $L/D = 3.7$. Ambas fases se encuentran en coexistencia con un estado esméctico de $n = 210$ capas (a) y $n = 26$ capas (b).

esmético con $n = 210$.

Para poder comparar los resultados que predice la MKE con los cálculos DFT hemos realizado un ajuste dejando libre el valor de H_n y sustituyendo en (5.14) el resto de parámetros (tensiones superficiales, densidades de coexistencia y coeficiente de elasticidad). Dicho ajuste se corresponde con las líneas a trazos de la figura 5.11. Hemos representado dos situaciones distintas: en (a) para $L/D = 5$ y el bolsillo correspondiente a la transición NSm^{210} y en (b) para $L/D = 3.7$ y la transición ISm^{26} . Los círculos negros son los resultados de la minimización funcional. Como se puede apreciar el ajuste no es demasiado bueno. Una posible causa es que la interacción entre las dos superficies sea importante. Esto es razonable en el apartado (b) donde solo hay 26 capas de esméctico, pero no parece que pueda explicar las discordancias en (a), donde H es suficientemente grande como para que la interacción entre superficies sea tan apreciable. Lo que está pasando es que la capa de esméctico adsorbida sobre la superficie en el estado fluido tiene un espesor que no es despreciable en comparación con H . Esto hace que tengamos que modificar la ecuación de Kelvin de un modo similar a cuando hay *wetting* completo, es decir, restándole a H en el denominador de (5.14) el espesor del esméctico adsorbido (véase en el apéndice la sección A.4.1). Para poder hacer esto hemos realizado otro ajuste con el espesor de la capa adsorbida como otra variable libre. Los resultados están representados en la figura 5.11 como una línea continua. El ajuste es ahora bastante bueno en los dos aspectos relevantes: el desplazamiento respecto a la transición de volumen y la concavidad debida a las deformaciones en el esméctico. Las pequeñas diferencias sí podrían ser explicables por interacciones entre las dos superficies, tal y como evidencia el que los resultados del ajuste sean peores cuando las dos superficies están más próximas (b).

En el apartado (a) el mejor ajuste se consigue al restarle a H en el denominador de (5.14) la cantidad de $99.76d_0$, mientras que (b) la reducción es de $9.8d_0$. Ambos datos concuerdan aproximadamente con el espesor total que tienen las capas de esméctico adsorbidas sobre las dos superficies (véase la figura 5.12), de manera que nuestra hipótesis de partida parece razonable.

Igual que hicimos con las transiciones reentrantes en la sección 5.3.4, es posible discutir la

pendiente de la línea de esmectización capilar en términos de la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación (5.7). A lo largo de todo el bolsillo la adsorción del esméctico es mayor que la del nemático, $\Gamma_{Sm} - \Gamma_N > 0$. Por tanto el cambio de pendiente está relacionado con un cambio en el comportamiento de las fuerzas de solvatación. En la región situada a la izquierda del mínimo la pendiente es negativa y por tanto ha de verificarse que $f_N < f_{Sm}$. Por el contrario, a la derecha del mínimo la pendiente es positiva y se tiene que cumplir $f_N > f_{Sm}$. Estas conclusiones son bastante intuitivas si tenemos presente el significado físico de f : atracción ($f < 0$) o repulsión ($f > 0$) entre las superficies mediada por el cristal líquido. A la derecha del mínimo, el esméctico tiene un periodo mayor que el de equilibrio y por tanto $f_{Sm} < 0$, mientras que f_n también es negativo pero su módulo mucho menor. En el otro lado, a la izquierda del mínimo, el esméctico está contraído de forma que $f_{Sm} > 0$ mientras que f_N es negativa y pequeña (en valor absoluto).

5.3.7. Conexión entre bolsillos esmécticos

Ya hemos visto que la línea de esmectización capilar no es conexas, dando lugar a dos zonas diferenciadas en el diagrama de fases. Para H suficientemente grande los bolsillos esmécticos están interconectados y las regiones de estabilidad de las fases Sm^n están delimitadas por transiciones de *layering*. En el régimen de H pequeños los bolsillos se encuentran aislados, siendo posible encontrar un camino que comunica dos regiones esmécticas, Sm^n y Sm^{n+1} , sin transición alguna (recuérdese la figura 5.7). Aunque este comportamiento es común en todas las relaciones de aspecto estudiadas existen algunas diferencias significativas que vamos a ver a continuación.

Lo primero que llama la atención es que el número de capas esmécticas n_s que separa ambos regímenes es muy diferente en cada caso y se comporta de forma no monótona con L/D . Los resultados de la minimización² muestran que para $L/D = 3.7$ se tiene $n_s \simeq 10$, para $L/D = 5$ aumenta un orden de magnitud $n_s \simeq 100$ y finalmente disminuye de nuevo para $L/D = 6$ hasta $n_s \simeq 40$. El valor de n_s está íntimamente relacionado con la anchura de la interfase fluido-esméctico ξ . Cuando el ancho del poro es del orden o menor que el doble de esa cantidad $H \lesssim 2\xi$ se puede producir la ruptura de la línea de esmectización capilar. Para esos valores de H las dos interfases FSm que contiene la fase desordenada comienzan a sentirse y existe un intervalo en cada bolsillo donde el esméctico y el fluido son parecidos. El ancho de una interfase está relacionado inversamente con la tensión superficial $\xi \sim \gamma_{FSm}^{-a}$ con $a > 0$. Viendo los valores de γ_{FSm} en la tabla 5.2 se entiende el comportamiento no monótono, así como la diferencia de valores para n_s en las distintas relaciones de aspecto.

La forma que adoptan los bolsillos aislados es otra diferencia. Existen dos tipos:

- Bolsillos en forma de λ como los que se muestran en la figura 5.6 (f) y (g) correspondientes a $L/D = 6$. La línea de esmectización capilar se rompe en la zona central del bolsillo y da lugar a dos puntos críticos.
- Con forma de J o L reflejada, por ejemplo los apartados (a), (c) y (d) de la figura 5.6 (relaciones de aspecto $L/D = 3.7$ y 5). En este caso existe un solo punto crítico.

²Los valores son estimaciones basadas en el estudio selectivo de unos pocos bolsillo esmécticos.

5. Layering y esmectización capilar

En los bolsillos tipo λ parten de la línea de *layering* dos ramas de esmectización. Hacia la derecha una que corresponde a la coexistencia de un fluido con un esméctico de n capas que se encuentra comprimido respecto a su valor de equilibrio. A la izquierda la rama de coexistencia entre un fluido y un esméctico de $n - 1$ capas que está expandido respecto al valor de equilibrio. Si el esméctico respondiera de forma simétrica a compresiones y expansiones ambas ramas tendrían el mismo tamaño³, sin embargo no es así. La rama donde coexiste un fluido y un esméctico contraído (la que parte hacia la derecha) es siempre más corta, de hecho los bolsillos de tipo J se pueden ver como bolsillos de tipo λ donde esta rama tiene una longitud nula. La explicación de esta asimetría es que la barrera energética que separa la fase fluida y el esméctico comprimido es menor que la que separa el fluido y el esméctico expandido. Como la energía del fluido varía muy poco a lo largo de un bolsillo, las diferencias tienen que ser debidas a la fase esméctica. En efecto, nuestros cálculos DFT muestran que resulta energéticamente menos costoso comprimir un esméctico que expandirlo (la función $\partial^2 F_{Sm}/\partial d^2$, con F la energía libre de Helmholtz, es monótona creciente). Este argumento más allá de explicar la asimetría de los bolsillos esméticos pone de manifiesto que quizás los diagramas de fases de las distintas relaciones de aspecto sean más parecidos entre sí. Es posible que la ruptura de los bolsillos empiece siempre por la región central del bolsillo y al disminuir H una de las ramas se haga cada vez más corta hasta desaparecer. No hemos podido verificar este punto debido a la gran cantidad de tiempo necesario para minimizar cada uno de los bolsillos.

5.4. Resumen y conclusiones

Hemos investigado por primera vez el efecto que el confinamiento tiene sobre la fase esméctica de un cristal líquido. Para ello se ha hecho uso de un funcional de la densidad no local y un modelo de interacción dura para las partículas del cristal líquido. Como era previsible aparecen fuertes efectos de conmensuración en el fluido. Cuando el ancho del poro no conmensura con el periodo de equilibrio del esméctico se produce una transición de *layering* de primer orden en la que el esméctico gana (o pierde) una de sus capas. Estas transiciones de *layering* conectan con la línea de esmectización capilar, dando lugar a un rico e interesante diagrama de fases. En el límite $H \rightarrow \infty$ la línea de esmectización capilar tiene una estructura periódica que se repite en cada uno de los bolsillos esméticos, delimitados por sucesivas transiciones de *layering*. Una extensión de la ecuación de Kelvin, que tiene en cuenta la elasticidad del esméctico, reproduce bien este comportamiento. Al reducir el ancho del poro, digamos $H \sim 100(L + D)$, se produce una ruptura en la línea de esmectización capilar con la aparición de puntos críticos. Es entonces cuando dos fenómenos que en principio son independientes, esmectización y *layering*, quedan relacionados hasta el punto de convertirse en uno solo. Parte de esta fenomenología es parecida a la que tiene lugar en sistemas simples, como el *layering* y la cristalización capilar de líquidos simples confinados [177, 178].

Hemos extendido el análisis para varias relaciones de aspecto. En todos los casos la topología

³Aproximadamente; en realidad la rama de la izquierda sería un poco más corta ya que corresponde a la transición FSm^{n-1} y la de la derecha a la FSm^n . Sí tendrían el mismo tamaño la rama que parte hacia la derecha de la transición de *layering* $Sm^{n-1} - Sm^n$ y la que parte hacia la izquierda en la transición $Sm^n - Sm^{n+1}$.

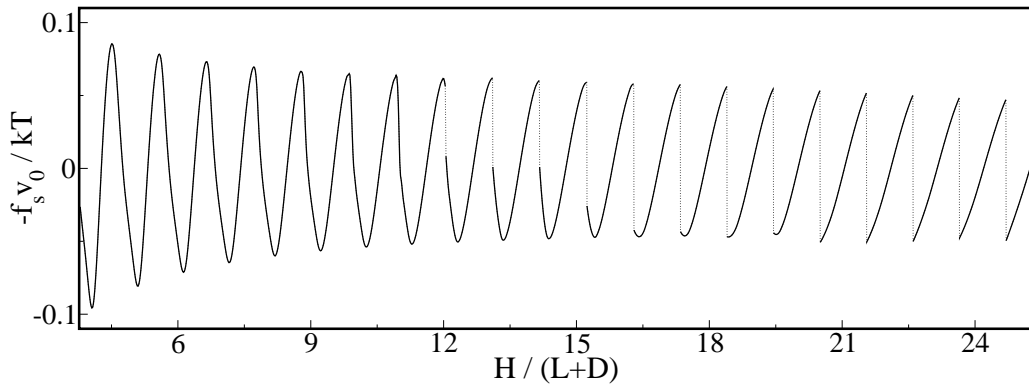


FIGURA 5.13.: Fuerza de solvatación f_s como función de la anchura del poro H para moléculas con $L/D = 5$ a potencial químico $\Delta\mu = 1.36kT$. v_0 es el volumen molecular. La aparición de transiciones de *layering* se refleja como discontinuidades en la fuerza. Nótese como a este potencial químico las transiciones de *layering* no aparecen hasta el bolsillo $Sm^{12} - Sm^{13}$, para H menores el sistema gana una capa sin experimentar transición alguna.

del diagrama de fases es la misma; sin embargo existen diferencias destacables. El estado de *wetting* del sistema determina si la transición FSm confinada tiene lugar antes o después que en volumen. El valor de la tensión superficial γ_{FSm} es clave para saber dónde comienza la línea de esmectización capilar a ser inconexa. La respuesta del esméctico a deformaciones en su periodo está relacionada con cuál es la primera transición de *layering* así como con la forma que adoptan los bolsillos esmécticos (forma de λ o J).

Un diagrama de fases muy parecido a los mostrados aquí se ha encontrado recientemente [174] en un sistema bidimensional de rectángulos duros confinado. El modelo teórico usado consiste en un funcional basado en la teoría de las medidas fundamentales. Las principales diferencias con nuestro modelo son que el estudio es en dos dimensiones y que la fase estable con orden posicional es un columnar en lugar de un esméctico. A pesar de estas importantes diferencias la topología del diagrama de fases es muy parecida.

Haber encontrado una fenomenología tan parecida en un sistema diferente y usando otro modelo teórico hace pensar que los resultados mostrados aquí son bastante generales e independientes de la dimensionalidad, la forma de las moléculas del cristal líquido o el tipo de fase con orden posicional. No obstante sería muy interesante contar con una evidencia experimental que dé una validez total a estos resultados. En este sentido, una de las técnicas que parece más prometedora es el uso del microscopio de fuerzas atómicas (AFM). Kočevár *et al.* [142] fueron pioneros en el estudio de la condensación capilar de un cristal líquido a escala nanométrica. Para ello confinaron el cristal líquido entre un sustrato plano y una microesfera unida al cantilever de un AFM. De esta forma consiguieron por primera vez determinar el punto crítico de la transición isotropo-nemático. También con una técnica similar G. Garbone *et al.* [164] han conseguido ver cómo la superficie induce orden esméctico en las fases isotropa y nemática de un cristal líquido. Sus resultados muestran que la fuerza entre la microesfera y el sustrato plano presenta un carácter oscilatorio con la distancia de separación, algo característico de una estructura formada por capas. Hasta el momento los experimentos realizados con esta técnica se han hecho a temperatu-

5. Layering y esmectización capilar

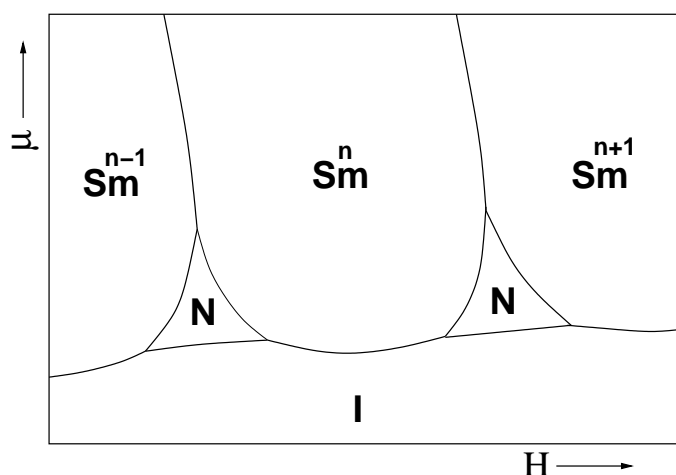


FIGURA 5.14.: Esquema de un hipotético diagrama de fases en el plano potencial químico-anchura. Una situación como la mostrada podría tener lugar para relaciones de aspecto cercanas a la del punto triple $INSm$ de volumen para un intervalo de anchuras de poro determinado.

ras por encima de la transición fluido-esmético, es decir en el rango de estabilidad del isótropo o el nemático. Si fuera posible la exploración en un rango de temperaturas donde la fase esmética fuera estable, el resultado podría ser similar al que se muestra en la figura 5.13. Cada vez que tuviera lugar una transición de *layering* se vería reflejada como una discontinuidad en la fuerza de solvatación entre la microesfera y el sustrato. Para obtener experimentalmente este tipo de resultados hay que solventar algunas limitaciones, una de ellas es la aparición de inestabilidades mecánicas en el cantilever cuando el gradiente de la fuerza supera la constante elástica del mismo [179].

5.5. Cuestiones abiertas

Durante el desarrollo de este trabajo han surgido nuevos interrogantes; a continuación se relatan los más interesantes.

Hemos visto que las transiciones de *layering* parten de la línea de esmectización capilar hacia potenciales químicos más altos, pero nos falta por comprender cómo mueren. El diagrama de fases de volumen presenta una fase sólida a presiones más altas que las estudiadas aquí [29]. Parece por tanto razonable suponer que las transiciones de *layering* mueren en la transición esmético-sólido confinada. El funcional WDA que hemos usado es perfectamente útil para describir fases sólidas y por tanto se puede usar para estudiar este fenómeno. La dificultad radica en que la fase sólida no es uniforme en el plano de la pared y por tanto es necesario minimizar el funcional en una malla tridimensional. Es un cálculo computacionalmente muy costoso.

En las relaciones de aspecto $L/D = 5$ y $L/D = 6$ existe una transición entre un estado isótropo y un nemático que tiene lugar a presiones por debajo de la nemático-esmético. Ya vimos (recuérdese por ejemplo la figura 5.6 (c)) que la transición IN está suficientemente alejada de la NSm como para que exista interacción entre ambas. Esto no ocurre sin embargo en la región

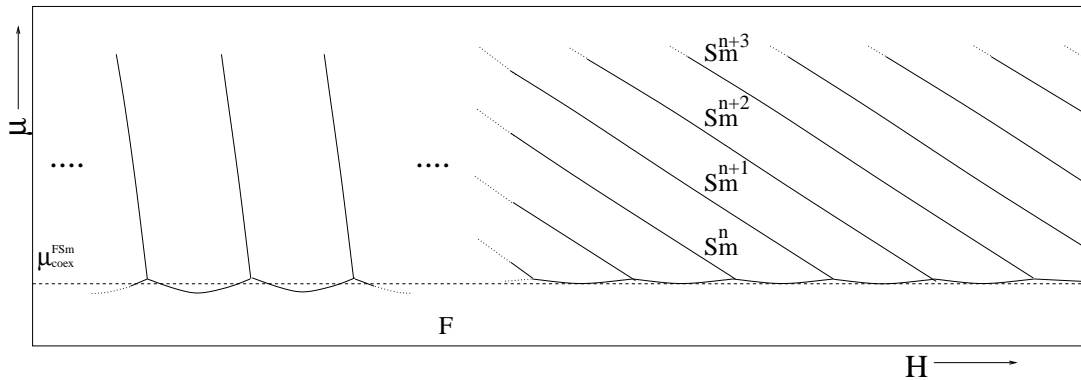


FIGURA 5.15.: Esquema de un hipotético diagrama de fases en el plano μ - H . Cuando el ancho del poro sea suficientemente grande la pendiente de las transiciones de *layering* puede disminuir dando lugar a estructuras como las de la figura.

próxima al punto triple $INSm$ de volumen. Es muy probable que para determinados valores de L/D en los alrededores del punto triple exista una interacción entre ambas transiciones. El resultado podría ser parecido al esquema que se expone en la figura 5.14. En un rango de H la línea de nematización capilar conecta con la de esmectización dando lugar a puntos triples $INSm^n$ y zonas donde se suprime la transición IN , siendo el paso de la fase I a la Sm directo.

Nos podemos preguntar si, una vez alcanzado el régimen en que los bolsillos esmécticos son conexos, el diagrama de fases permanece inalterado o por el contrario sufre alguna modificación al seguir aumentando H . La línea de esmectización capilar sufrirá pequeñas variaciones hasta que el ancho sea tal que las dos superficies dejen de verse. Una vez alcanzado ese régimen se comportará de acuerdo a las predicciones de la MKE y no se esperan por tanto variaciones significativas. Por el contrario, es posible que las transiciones de *layering* se curven hacia la izquierda con una pendiente cada vez más pequeña, dando lugar a estructuras como las que se muestran en la figura 5.15. Fijado un H atravesaríamos sucesivas transiciones de *layering* al aumentar el potencial químico. El porqué podría ocurrir algo así tiene que ver con variaciones en el periodo del esméctico. Al aumentar el potencial químico el periodo de equilibrio del esméctico varía, se hace un poco más pequeño. La variación es pequeña y satura para potenciales químicos muy altos. No obstante y por pequeña que sea, existirá un H para el cual un aumento de μ , y por lo tanto una reducción en el periodo, provoque que un perfil con una capa más sea más estable. Por ejemplo, para $L/D = 3.7$, el periodo del esméctico sufre una variación del 5% cuando $\Delta\mu \approx 1KT$ sobre la coexistencia ISm de volumen. Esto nos indica que para $n \sim 400$ capas veríamos como las transiciones $Sm^n - Sm^{n+1}$ y $Sm^{n+1} - Sm^{n+2}$ tienen lugar al aumentar μ desde el valor de coexistencia hasta un $\Delta\mu \approx 1kT$.

Por las características de la interacción superficie-cristal líquido, el esméctico que se forma en el interior del poro es de tipo A , con las capas paralelas al plano de la superficie. Esto nos ha permitido trabajar únicamente con un parámetro de orden orientacional, η , en lugar de la tríada que veníamos usando: η, σ, ψ . Al trabajar únicamente con un parámetro de orden orientacional se puede adoptar un esquema numérico mucho más eficiente (sección 2.5.4). De hecho el presente trabajo no podría haberse realizado sin esta aproximación. El coste que pagamos a cambio es

5. *Layering y esmectización capilar*

que no permitimos la formación de estructuras donde las moléculas no estén perpendiculares a la superficie, como por ejemplo esmécticos de tipo C. No hay duda de que permitir este tipo de estructuras modificará cuantitativamente el diagrama de fases en aspectos tales como la posición de las transiciones de *layering*. Incluso es posible un cambio en la topografía del diagrama de fases con la aparición de nuevas transiciones, especialmente en el régimen de poros estrechos. No obstante, será necesario realizar un cálculo global con todos los parámetros de orden para verificarlo. También es posible la inclusión de una interacción cuadrupolar entre las partículas [73] de forma que se establezca una fase esméctica C, y de esa forma estudiar la transición esméctico A-esméctico C confinada.

Por último, también sería interesante estudiar el confinamiento bajo otro tipo de sustratos. Por ejemplo sustratos que promocionaran la fase fluida en lugar de la esméctica o con otras condiciones de *anchoring*. Para este último caso es necesario contar con todos los parámetros de orden orientacional.

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

6.1. Introducción

En los capítulos precedentes hemos visto el comportamiento de un cristal líquido en tres dimensiones en contacto con una superficie o confinado en una celda. En lo que resta de tesis vamos a estudiar dos sistemas bidimensionales. El primero de ellos, un fluido de disclinos (esferocilindros en dos dimensiones) confinado en una cavidad circular, lo tratamos en el presente capítulo. Las condiciones de contorno impuestas por la superficie propician la formación de defectos topológicos en su interior, lo cual nos va a permitir estudiar sus propiedades con la teoría del funcional de la densidad.

Un defecto es una configuración del parámetro de orden que no puede transformarse de manera continua en un estado uniforme. Surgen en sistemas muy dispares como cristales, sistemas magnéticos, cristales líquidos, física de partículas o cosmología entre otros. Pueden afectar al orden traslacional, en cuyo caso se habla de dislocaciones y también al orden orientacional, lo que da lugar a disclinations. Estos últimos defectos son los únicos que se pueden dar en nemáticos, ya que hay ausencia de orden posicional. Pueden ser defectos a lo largo de una línea o defectos puntuales¹. Es un fenómeno bastante común, como atestigua el origen de la palabra nemático, propuesta por Friedel [5] a partir del vocablo griego *nema* (fibra) debido a que al observar un nemático entre polarizadores aparecen frecuentemente estructuras parecidas a hebras cuyo origen son disclinations. Se conocen desde las primeras observaciones de cristales líquidos a finales del S. XIX pero solo en los últimos años se han empezado a estudiar teóricamente, por lo general con tratamientos de tipo Landau-de Gennes, es decir desde un punto de vista mesoscópico.

En el caso que vamos a tratar, un nemático bidimensional (el director vive en el plano XY , de manera que $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x, y)$), únicamente se pueden formar defectos puntuales. Algunos ejemplos se muestran en la figura 6.1. Con la ayuda de la teoría de grupos podemos asignar a cada defecto una carga topológica, que está relacionada con el orden molecular alrededor del defecto. Para calcular dicha carga trazamos un círculo centrado en el defecto y medimos el número de vueltas que realiza el director a lo largo de la trayectoria. Así pues, los defectos (a) y (b) de la figura tienen una carga $k = 1$, ya que el director da una vuelta completa alrededor del defecto, mientras que los casos (c) y (d) tienen una carga $k = 1/2$: el director da media vuelta alrededor del defecto. El signo que hemos asignado a cada ejemplo tiene que ver con el sentido de giro del director en torno al defecto, positivo si el giro es conforme a las agujas del reloj y negativo en caso contrario².

¹En ausencia de campos externos no puede haber defectos de superficie en un nemático ya que siempre existe una transformación continua hacia un estado uniforme.

²El número m que indica la carga del defecto junto con el sentido de giro se conoce como índice de Frank o número de

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

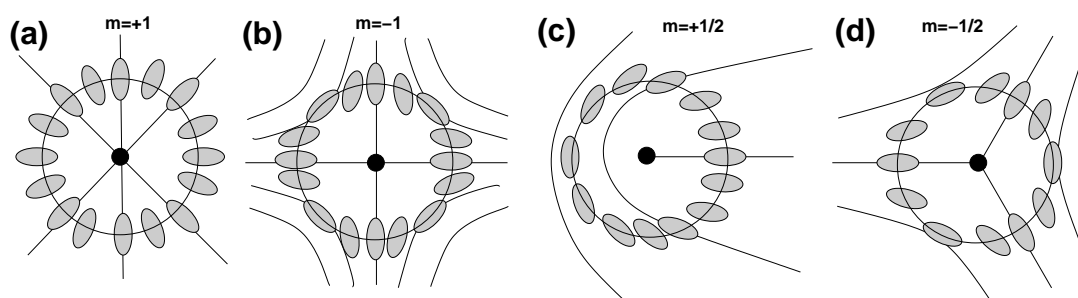


FIGURA 6.1.: Ejemplos de defectos puntuales en un nemático bidimensional. Las líneas representan el campo del director. El punto negro señala la posición del defecto. Vemos dos defectos con carga topológica 1 (a) y (b) y dos con carga $1/2$ (c) y (d). El número de *winding* es positivo en los casos (a) y (c) y negativo en (b) y (d).

Defectos con signos iguales se repelen y con signos opuestos se atraen, pudiéndose aniquilar y formar un estado uniforme libre de defectos (en caso de tener igual carga). La topología, en particular la teoría de homotopía, resulta de gran utilidad en el estudio general de defectos, algo que está fuera de los propósitos del presente trabajo. El lector interesado puede remitirse a las revisiones de Mermin [180] (para defectos en medios ordenados) o Kléman [181] (defectos en cristales líquidos).

Los defectos puntuales de la figura 6.1 también se pueden ver como un corte transversal de un defecto de línea en tres dimensiones, si bien el comportamiento del parámetro de orden en el centro del defecto (la región conocida como núcleo) es distinto, pues en tres dimensiones las partículas se pueden orientar a lo largo del eje del defecto, según se ve en las simulaciones [182].

Los cristales líquidos son un medio idóneo para el estudio de las propiedades de defectos. El motivo es que aparecen con bastante frecuencia, son fáciles de producir y se pueden observar mediante microscopía óptica. Además, la amplia variedad de fases de un cristal líquido permite estudiar diferentes tipos de defectos. El ejemplo más clásico es la observación de un nemático entre dos polarizadores paralelos con sus ejes ópticos perpendiculares. La imagen resultante (véase la figura 6.2) presenta pinceladas negras en las regiones donde el director se orienta paralelo o perpendicular a los ejes de uno de los polarizadores³. Los puntos donde se juntan estas pinceladas son el origen de los defectos. Podemos saber la carga observando cuantas pinceladas convergen en el defecto: si son dos, la carga será $k = 1/2$ y si son cuatro, se trata de un defecto de carga $k = 1$ (son las dos configuraciones más comunes). También es posible conocer el sentido de giro del director alrededor del defecto, para ello basta con rotar la muestra. Si las pinceladas se mueven en el mismo sentido de giro que la muestra, se trata de defectos con un índice de Frank positivo. Por el contrario, si giran en sentido opuesto a la muestra, el índice de Frank es negativo.

Existen muchos procesos en los que los defectos juegan un papel central. Uno de los más conocidos es la transición Kosterlitz-Thouless [14, 183] en sistemas bidimensionales. El mecanismo

enrollamiento (*winding number*).

³Este tipo de imágenes se conoce comúnmente como texturas de *schlieren* (algo parecido a raya en alemán) y no son exclusivas de defectos en cristales líquidos.

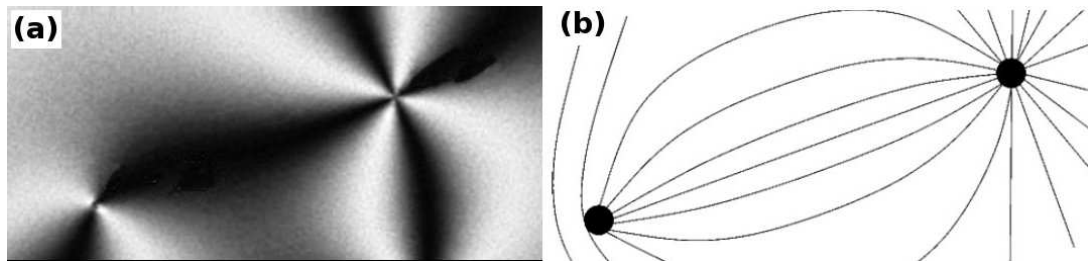


FIGURA 6.2.: (a) Visualización de dos defectos de carga $k = 1/2$ (esquina inferior izquierda) y $k = 1$ (esquina superior derecha) entre dos polarizadores cruzados. (b) Una representación esquemática del director. Existen otras posibilidades, pues para conocer el sentido de giro alrededor del defecto no basta con una simple fotografía.

Kosterlitz-Thouless implica la aparición de pares de defectos topológicos de cargas opuestas por efecto de las fluctuaciones del sistema. A temperaturas por debajo de la transición los defectos permanecen unidos y se mantiene el orden de cuasi-largo alcance del sistema. Para temperaturas por encima de la transición resulta energéticamente favorable la disociación de los pares de defectos y se destruye el orden. En dos dimensiones la transición isotropo-nemático es de tipo Kosterlitz-Thouless en muchos sistemas [184, 185]. En tres dimensiones, donde la transición isotropo-nemático es de primer orden, la aparición de defectos puede disminuir la región de metaestabilidad del nemático [186]. Las fases azules en cristales líquidos se deben a la formación y ordenación en una red de defectos topológicos en una fase colestérica [7]. Las deformaciones del director asociadas a la formación de defectos pueden causar polarización flexoeléctrica en el nemático [187]. La forma que adoptan las membranas de sistemas biológicos se puede ver alterada por la presencia de defectos [188]. Se ha estudiado la formación de defectos en cristales líquidos cuya unidad constituyente son virus del mosaico del tabaco [189] o nanotubos de carbono [190].

En ocasiones la formación de defectos es consecuencia de la geometría del sistema. Imaginemos por ejemplo una esfera con un nemático en su interior. Si el *anchoring* impuesto por la superficie es homeotrópico (normal a la superficie de la cavidad) y fuerte, un posible estado de equilibrio es aquel que contiene un defecto radial de carga $k = 1$ en el centro de la cavidad [191]. Otra situación que ha sido ampliamente estudiada desde un punto de vista experimental [140, 192, 193, 194, 195] y teórico [194, 196, 197, 198]⁴ es el confinamiento de un cristal líquido en una cavidad cilíndrica (nosotros vamos a estudiar el límite bidimensional de este sistema). En condiciones de *anchoring* homeotrópico hay tres soluciones posibles. En dos de ellas el director se mantiene en el plano perpendicular al eje del cilindro (salvo quizás en la región de los núcleos). En este sentido se puede hablar de soluciones bidimensionales; se las denomina “radial plana” y “polar plana”. La primera contiene un defecto de carga 1 en el centro de la cavidad y en la segunda aparecen dos defectos de carga $1/2$ situados a lo largo de un diámetro del cilindro. La otra solución es tridimensional. Se trata de la solución “radial escapada”, en la cual el director rota en la coordenada radial, de forma que se sitúa perpendicular al eje del cilindro en la superficie y

⁴Existe numerosa literatura sobre el tema, tanto experimental como teórica, las referencias aquí mostradas son solo una pequeña representación.

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

paralelo en el centro. Por último, existe una configuración metaestable, la “radial escapada con defectos puntuales”, en la que aparecen defectos puntuales de carga 1 y -1 en el eje del cilindro debido a que el director “escapa” con igual probabilidad en ambos sentidos del eje. Esta solución termina por relajarse en la “radial escapada” mediante una dinámica de aniquilación de defectos de carga opuesta. La estabilidad relativa del resto de soluciones depende del radio de la cavidad, de los parámetros termodinámicos del sistema y de las constantes elásticas, que son características de cada material.

A pesar de la importancia que en muchos aspectos tienen los defectos en cristales líquidos, no existe, o al menos no conocemos, ningún intento de describirlos usando una teoría microscópica. Nosotros vamos a estudiar, mediante un funcional de la densidad, el confinamiento de un nemático en una cavidad circular bidimensional con *anchoring* homeotrópico. Bajo tales condiciones de contorno esperamos la formación de defectos puntuales en el interior de la cavidad.

6.2. Teoría: funcional de la densidad para discorrectángulos

Hemos tratado el problema haciendo uso de un funcional de la densidad que es la versión bidimensional del funcional que usamos para tratar el sistema confinado en un poro en tres dimensiones (sección 2.5). Vamos a tratar fases isótropas y nemáticas y por lo tanto hemos usado la aproximación que evalúa la energía de exceso en el sistema de referencia de forma local, y no en una $\bar{\rho}$ pesada en un entorno del punto. En este sentido podemos describir el funcional como una extensión de la aproximación de Parsons-Lee para sistemas no uniformes en dos dimensiones. Exponemos a continuación los pasos más destacados, si bien los detalles del funcional para el caso de tres dimensiones son aplicables aquí y no vamos por tanto a repetirlos.

Sea $\rho(\mathbf{r}, \phi)$ la función de distribución de una molécula, en dos dimensiones $\mathbf{r} = (x, y)$, $\phi = [0, 2\pi]$. Es decir $\rho(\mathbf{r}, \phi)d\mathbf{r}d\phi$ nos dice el número de moléculas que en promedio se encuentran en un área dada por $d\mathbf{r}$ y centrada en \mathbf{r} y que tienen una orientación ϕ dentro del ángulo sólido dado por $d\phi$. Podemos definir:

$$\rho(\mathbf{r}, \phi) = \rho(\mathbf{r})f(\mathbf{r}, \phi), \quad (6.1)$$

siendo $\rho(\mathbf{r})$ la función de distribución densidad

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\phi \rho(\mathbf{r}, \phi), \quad (6.2)$$

y $f(\mathbf{r}, \phi)$ la función de distribución angular (fracción de moléculas que se encuentran en \mathbf{r} y están orientadas según ϕ).

Como es usual separamos la energía libre de Helmholtz en la parte ideal, de exceso y una contribución externa debida a la superficie que confina el sistema:

$$F[\rho] = F_{id}[\rho] + F_{exc}[\rho] + F_{ext}[\rho]. \quad (6.3)$$

F_{id} es la contribución a la energía libre de un gas ideal, que viene dada exactamente por:

$$F_{id}[\rho] = kT \int dx \int dy \rho(x, y) (\ln(\rho(x, y) - 1)) - T \int dx \int dy \rho(x, y) S_{rot}(x, y), \quad (6.4)$$

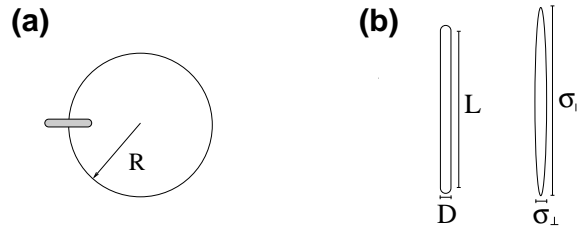


FIGURA 6.3.: (a) Nuestro sistema consiste en una cavidad circular de radio R . El potencial de la superficie es duro sobre los centros de masas, favorece por tanto una orientación normal a la pared de las moléculas, tal y como está representado de forma esquemática. (b) Representación a escala de un discorrectángulo con relación de aspecto $\chi = L/D = 15$ y la elipse del sistema de referencia correspondiente.

donde S_{rot} es la entropía rotacional por partícula, determinada por:

$$S_{rot}(x, y) = -k \int d\phi f(x, y, \phi) \ln(2\pi f(x, y, \phi)). \quad (6.5)$$

La parte de exceso se puede expresar como:

$$\beta F_{exc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \int d\phi \rho(\mathbf{r}, \phi) \left[\frac{\Psi_{exc}(\rho(\mathbf{r}))}{\rho(\mathbf{r}) \pi \sigma_{eq}^2} \right] \int d\mathbf{r}' \int d\phi' \rho(\mathbf{r}', \phi') v_{exc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \phi, \phi'), \quad (6.6)$$

donde $\beta = 1/kT$ es el inverso de la constante de Boltzmann por la temperatura, v_{exc} es la función solape entre dos discorrectángulos (1 si solapan, 0 en caso contrario) y Ψ_{exc} es la energía de exceso por partícula de un sistema de referencia de elipses duras paralelas de diámetro equivalente σ_{eq} (lo definiremos más adelante). Nótese que, aunque el sistema de referencia elegido no tiene grados de libertad orientacionales (como es usual), estos sí están presentes en el sistema real a través del término de volumen excluido.

Por último, el confinamiento de nuestro sistema en una cavidad circular contribuye a la energía libre con un término extra en el funcional

$$F_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (6.7)$$

v_{ext} es un potencial externo que representa el efecto de la superficie sobre cada molécula. En general v_{ext} tiene una dependencia angular, pero en este caso hemos elegido una pared dura sobre los centros de masa y por lo tanto podemos eliminar dicha dependencia. La expresión del potencial externo es

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & r < R \\ \infty, & r \geq R, \end{cases} \quad (6.8)$$

donde hemos definido R como el radio de la cavidad (véase la figura 6.3 (a)) y el centro de la misma coincide con el origen de coordenadas.

6.2.1. Sistema de referencia

En (6.6) Ψ_{exc} es la energía de exceso por partícula de un sistema de referencia. Hemos elegido un sistema de elipses duras paralelas. La elección es particularmente práctica, pues podemos

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

calcular la ecuación de estado a partir de la de discos duros. Ambos sistemas son el mismo con la única diferencia de un factor de escala en la dirección del eje mayor de las elipses.

La forma de mapear un sistema de disorrecángulos en elipses no es única. Nosotros hemos elegido que la elipse (HE) tenga el mismo área y la misma relación de aspecto que el disorrecángulo (HDR), es decir (véase la figura 6.3 (b)):

$$v^{HDR} = v^{HE}, \quad \frac{L+D}{D} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}, \quad (6.9)$$

donde L y D son la longitud y el ancho del rectángulo (que también es el diámetro del semicírculo). σ_{\parallel} y σ_{\perp} son los ejes mayor y menor de la elipse respectivamente.

Las elipses duras paralelas se pueden describir como un sistema de discos duros que ha sido estirado en una dimensión. Podemos por tanto definir un diámetro σ_{eq} del círculo al que equivale nuestra elipse. El área ha de ser la misma y entonces se verifica que $\sigma_{eq}^2 = \sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}$. Desarrollando (6.9) podemos expresar todos los parámetros de las partículas en función de σ_{eq} y la relación de aspecto del disorrecángulo $\chi = L/D$

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{eq}} = \frac{1}{(1+x)^{1/2}}, \quad \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{eq}} = (1+x)^{1/2}, \quad (6.10)$$

$$\frac{D}{\sigma_{eq}} = \frac{1}{(1+\frac{4}{\pi}\chi)^{1/2}}, \quad L = \chi D. \quad (6.11)$$

Vamos a estudiar el caso $\chi = 15$ de manera que $L = 3.346\sigma_{eq}$, $D = 0.223\sigma_{eq}$.

6.2.2. Ecuación de estado de discos duros

En la literatura existen varias aproximaciones para describir la termodinámica de un sistema de discos duros. Algunos ejemplos son los resultados de la teoría de la partícula escalada [52] o las aproximaciones de Kratky [199], Henderson [200], Verlet y Levesque [201] o Santos *et al* [202]. A nuestro juicio, de entre todas ellas destaca la desarrollada por Baus y Colot [203], ya que unifica en una misma teoría el comportamiento de un sistema de esferas duras en d dimensiones y los resultados están en buen acuerdo con las simulaciones. En particular, en el caso de discos duros el acuerdo con las simulaciones de Erpenbeck y Luban [204] es excelente.

La teoría de Baus y Colot parte del factor de compresibilidad $Z = \beta P/\rho$, donde P es la presión. En un sistema duro depende únicamente de la fracción de empaquetamiento, que en nuestro sistema de referencia de discos duros es $\eta = \pi\sigma_{eq}^2\rho/4$. Es usual hacer un desarrollo del virial de la forma

$$Z(\eta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n\eta^n, \quad (6.12)$$

donde los nuevos coeficientes b_n se relacionan con los coeficientes del virial B_n mediante la expresión

$$b_n\eta^n = B_{n+1}\rho^n. \quad (6.13)$$

El problema de (6.12) es que para las densidades típicas de la fase líquida converge muy lentamente. Inspirados en los resultados de la teoría de la partícula escalada, Baus y Colot propusieron

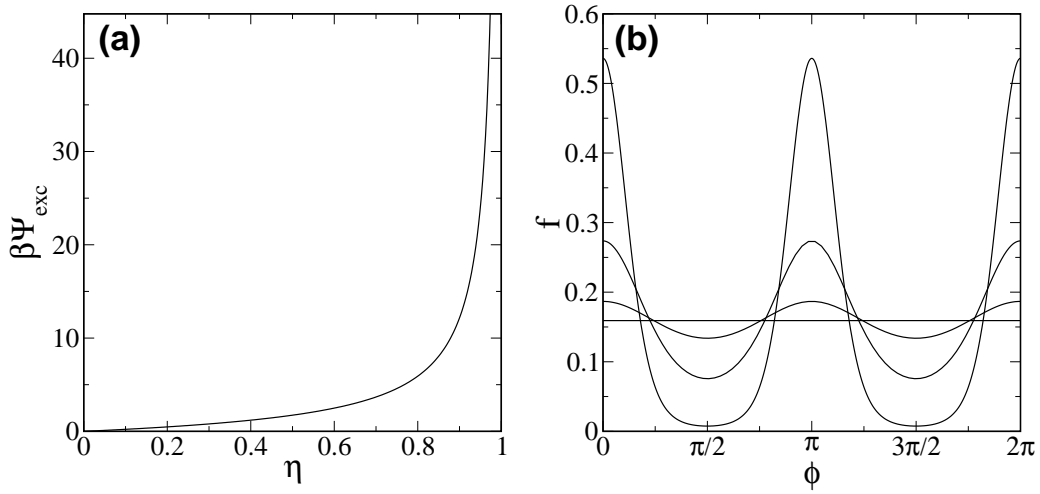


FIGURA 6.4.: (a) Energía de exceso por partícula frente a la fracción de empaquetamiento para un sistema de referencia de discos duros. (b) Función de distribución angular para un valor de $\psi = 0$. Se muestran distintos valores de Λ : $\Lambda = 0$ que corresponde a un isótropo (línea horizontal); $\Lambda = 0.5, 0.7$ y 0.9 , al aumentar el valor de Λ el sistema se ordena cada vez más según la dirección dada por ψ .

escalar la serie del virial como un aproximante de Padé de la forma

$$Z(\eta) = \frac{1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \eta^n}{(1 - \eta)^d}, \quad (6.14)$$

donde d es la dimensión del sistema; en nuestro caso $d = 2$, y c_n son unos nuevos coeficientes relacionados con los b_n por la expresión

$$c_n = b_n - 2b_{n-1} + b_{n-2}, \quad d = 2. \quad (6.15)$$

En la práctica, la sumatoria en (6.14) se trunca en el término N -ésimo, dando lugar a distintas aproximaciones Z_N :

$$Z_N(\eta) = \frac{1 + \sum_{n=1}^N c_n \eta^n}{(1 - \eta)^d}. \quad (6.16)$$

Para Z_6 los acuerdos con los datos de simulación son excepcionales. Nosotros hemos utilizado la aproximación Z_2 , que para el rango de η que vamos a estudiar en nuestro problema da resultados muy similares a los de Z_6 y tiene la ventaja de ser computacionalmente más sencilla. La expresión analítica es:

$$Z_2(\eta) = \frac{1 + c_2 \eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad c_2 = \frac{7}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi}. \quad (6.17)$$

Un vez llegados a este punto, solo nos queda obtener la energía de exceso por partícula

$$\beta \Psi_{exc}(\eta) = \int_0^\eta d\eta' \frac{Z_2(\eta') - 1}{\eta'} = (c_2 + 1) \frac{\eta}{1 - \eta} + (c_2 - 1) \ln(1 - \eta). \quad (6.18)$$

En la figura 6.3 (a) está representada $\beta \Psi_{exc}$ en función de η . Presenta una singularidad para $\eta = 1$, un límite que es físicamente inalcanzable (no se puede rellenar completamente el espacio

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

con discos duros). Una forma de mejorar la aproximación sería imponer la singularidad en la fracción de empaquetamiento máximo, es decir escalar la serie del virial del factor de compresibilidad con un factor $(1 - \eta/\eta_{cp})$ en lugar de $(1 - \eta)$, donde $\eta_{cp} = \pi/\sqrt{12}$ es la fracción de empaquetamiento máximo en discos duros. No obstante, para los valores de η que vamos a tratar ambas aproximaciones ofrecen resultados muy parecidos y sin cambios cualitativos.

6.2.3. Función de distribución angular y parámetros de orden

De forma parecida a los casos ya tratados en tres dimensiones, hemos parametrizado la función de distribución angular como:

$$f(\mathbf{r}, \phi) = \frac{e^{\frac{\Lambda(\mathbf{r})^2}{1-\Lambda(\mathbf{r})^2} \cos^2(\phi - \psi(\mathbf{r}))}}{\int_0^{2\pi} d\phi e^{\frac{\Lambda(\mathbf{r})^2}{1-\Lambda(\mathbf{r})^2} \cos^2(\phi - \psi(\mathbf{r}))}}, \quad \Lambda \in [0, 1], \quad \psi \in [0, \pi]. \quad (6.19)$$

Λ y ψ son funciones de \mathbf{r} que determinan la estructura orientacional en cada punto de nuestro sistema. Esta definición cumple con la simetría cabeza-cola de los discorectángulos, $f(\phi) = f(\pi + \phi)$, y con la condición de normalización que se desprende de (6.1) y (6.2):

$$\int d\phi f(\mathbf{r}, \phi) = 1 \quad \forall \mathbf{r}. \quad (6.20)$$

En la figura 6.4 (b) se representa la función de distribución para $\psi = 0$ y distintos valores de Λ . En la fase isótropa se tiene $\Lambda = 0$, mientras que para $\Lambda > 0$ la función de distribución angular presenta un máximo para $\phi = \psi, \psi + \pi$ que es más acusado conforme aumentamos el valor de Λ . Para cuantificar el orden alrededor del director podríamos usar directamente el parámetro Λ ; no obstante vamos a usar la definición estándar del parámetro de orden uniaxial $q(\mathbf{r})$, que en dos dimensiones es

$$q(\mathbf{r}) = \int_0^{2\pi} d\phi f(\mathbf{r}, \phi) \cos(2(\phi - \psi(\mathbf{r}))). \quad (6.21)$$

De esta forma, en un punto \mathbf{r} del espacio, la configuración de nuestro sistema está descrita por tres parámetros. $\psi(\mathbf{r})$, el ángulo que forma el director con el eje x ; $q(\mathbf{r})$, el parámetro de orden uniaxial y $\rho(\mathbf{r})$, el número de partículas por unidad de área (usaremos $\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})v_0$, la fracción de empaquetamiento local, en las representaciones gráficas).

6.2.4. Algunos detalles numéricos

Se ha discretizado el espacio en una malla bidimensional cuadrada. El espaciado de la malla es tal que la longitud del discorectángulo $(L + D)$ queda dividida en 40 segmentos. Las integrales espaciales se han realizado con la regla del trapecio. En cuanto a las integrales angulares, se han calculado con cuadratura Gaussiana utilizando entre 30 y 40 raíces.

La minimización se ha llevado a cabo usando el mismo método que en capítulos precedentes: gradientes conjugados (véase la sección A.2 del apéndice). Hemos aprovechado la simetría de los parámetros de orden en el interior de la cavidad, lo cual nos ha permitido calcular los gradientes de los perfiles de los parámetros de orden en solo un cuarto de la superficie.

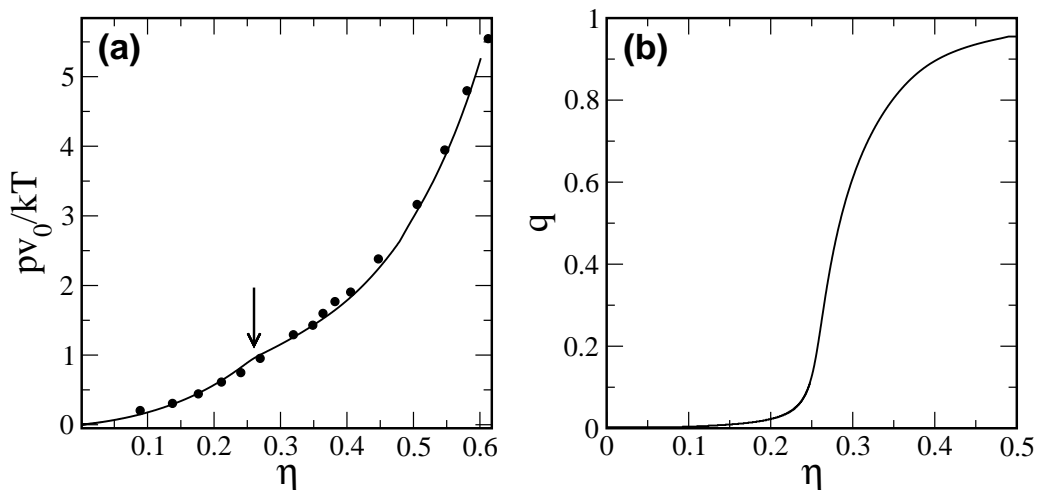


FIGURA 6.5.: (a) Ecuación de estado (presión frente a densidad) de un sistema de disrectángulos en 2D con una relación de aspecto $\chi = L/D = 15$. Los puntos corresponden a las simulaciones Monte Carlo de Bates y Frenkel [185], la línea continua son los resultados de de la minimización funcional. La flecha indica el punto donde la rama del nemático bifurca del isotrópico. (b) Parámetro de orden frente a la densidad para el mismo sistema que en (a).

Finalmente, la cavidad circular se impone sobre la malla cuadrada. Es imposible que todos los nodos de la red coincidan con la superficie y por lo tanto no se obtiene un círculo perfecto. No obstante, la precisión de la malla es suficiente como para que la aproximación sea buena, tal y como se puede apreciar en los perfiles de los parámetros de orden que veremos a lo largo del capítulo.

6.3. Resultados

Podemos dividir los resultado en tres bloques. Empezamos comparando la ecuación de estado de volumen del funcional que acabamos de ver con los datos de simulación. Continuaremos con el estudio de la termodinámica del cristal líquido en el interior de la cavidad y terminaremos viendo la estructura del núcleo de algunos defectos.

6.3.1. Ecuación de estado de volumen

Como paso previo a estudiar el sistema confinado hemos calculado la ecuación de estado de volumen. Bates y Frenkel [185] realizaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo NPT y NVT del mismo sistema, lo cual nos permite testar la validez de nuestro funcional. En la figura 6.5 se pueden ver los resultados. En (a) la ecuación de estado presión-densidad, donde se puede ver que el acuerdo con los datos de simulación es bastante bueno. La flecha indica el punto donde se produce una transición de fase continua isotrópico-nemático. La transición tiene lugar a una presión $pv_0/kT = 0.98$ y para un valor de la fracción de empaquetamiento $\eta = 0.257$ (en buen acuerdo con el resultado de la teoría de la partícula escalada, $\eta = 0.248$ y que veremos en

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

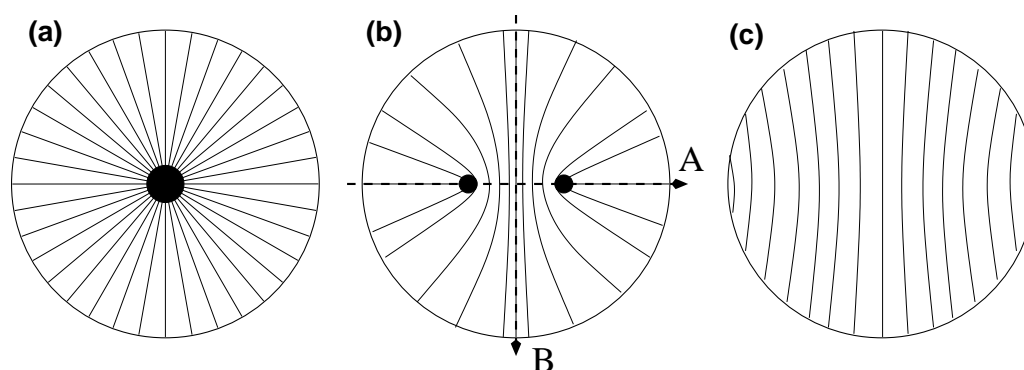


FIGURA 6.6.: Representación esquemática de las configuraciones que puede adoptar el director confinado en una cavidad circular con *anchoring* homeotrópico: (a) creando un defecto central de carga 1; (b) creando dos defectos de carga 1/2; (c) el director se mantiene aproximadamente paralelo en toda la cavidad. En el resto de capítulo veremos perfiles de los parámetros de orden a lo largo de las trayectorias marcadas como A y B en el apartado (b) de la figura.

el capítulo siguiente). Los resultados de simulación también muestran una transición isotropo-nemático para un valor de η que los autores estiman en 0.363, notablemente por encima de nuestro resultado. Volveremos sobre este punto más adelante, en la sección 6.3.4 dedicada a las constantes elásticas.

La figura 6.5 (b) muestra el comportamiento del parámetro de orden uniaxial en función de la densidad. Para valores pequeños de la densidad es muy próximo a cero (fase isotropa) y conforme aumenta la densidad se produce un rápido crecimiento que tiende después a saturar. El parámetro de orden no arranca exactamente desde 0 en el punto de la transición. Esto es debido a las imprecisiones que se generan al hacer las integrales angulares numéricamente. El mínimo que presenta el funcional en la fase isotropa se desplaza del cero ligeramente. La minimización funcional en volumen es muy sencilla, las integrales angulares son analíticas y podríamos por tanto eliminar este problema. Sin embargo es necesario obtener la ecuación de estado con la misma precisión con la que realizamos la minimización en el sistema confinado. De lo contrario el exceso de gran potencial sobre el volumen no sería consistente.

Teniendo en cuenta el buen acuerdo que existe con los datos de simulación, esperamos que el funcional describa correctamente también la interacción con una superficie. Es cierto que esta introducirá orden posicional en el cristal líquido y sabemos que el funcional no es capaz de describirlo correctamente, pero desde un punto de vista cualitativo no se esperan cambios significativos (en el rango de densidades que trataremos). Además, es esperable que para cavidades pequeñas la superficie circular destruya en gran medida el orden posicional, haciendo los perfiles más suaves y por lo tanto nuestra aproximación más válida.

6.3.2. Diagrama de fases de un nemático confinado en una cavidad circular

El sistema consiste en un cristal líquido confinado en una cavidad circular de radio R . La superficie está modelizada por medio de un potencial duro sobre los centros de masas que favorece una orientación de los discorrectángulos normal a la superficie (*anchoring* homeotrópico). En la figura

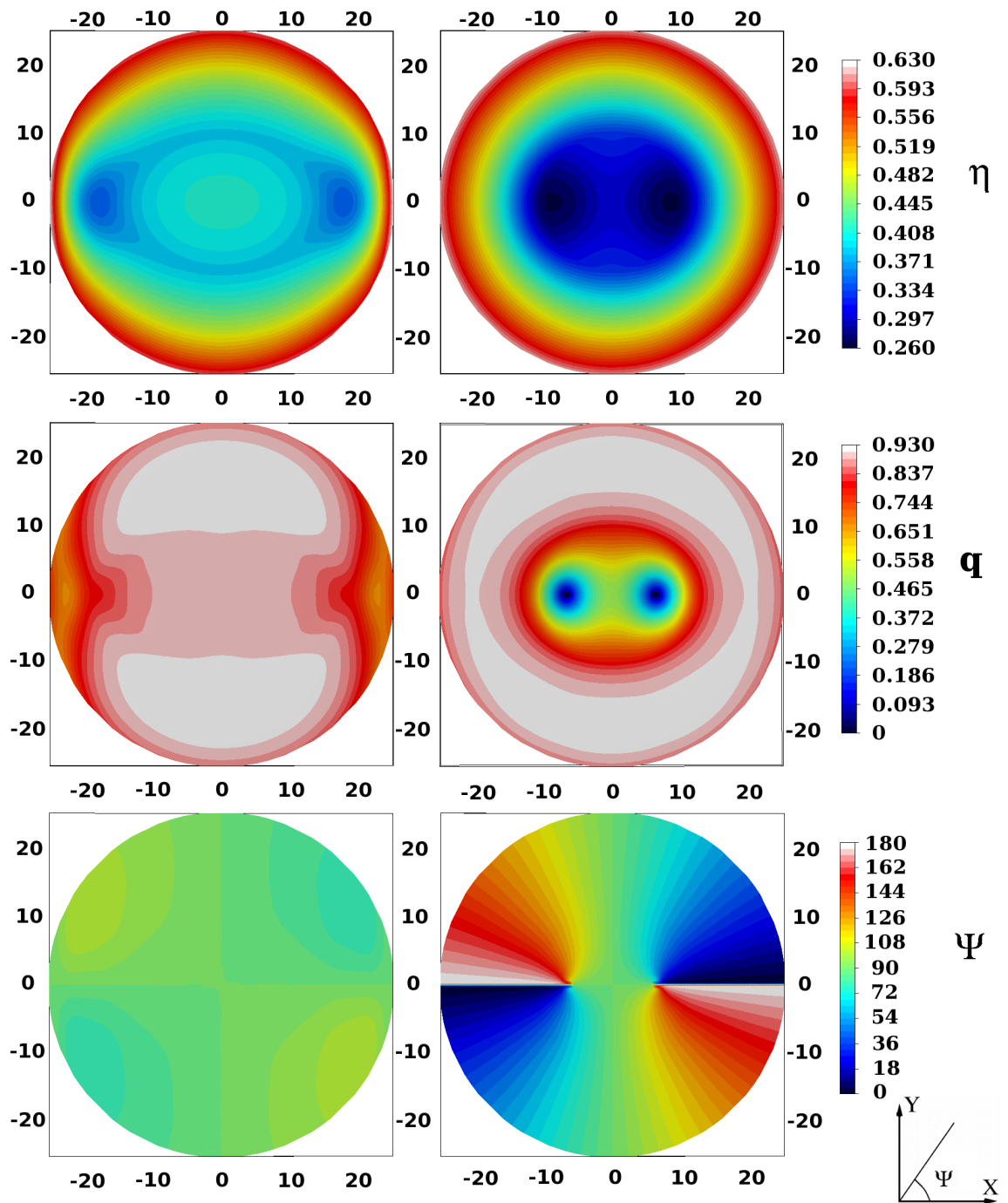


FIGURA 6.7.: Parámetros de orden de dos fases que coexisten en una cavidad de radio $R = 25.40D$ a un potencial químico $\Delta\mu = 2.75kT$. En la fila superior la fracción de empaquetamiento local η , en la central el parámetro de orden uniaxial q y en la inferior el ángulo de tilt ψ (en grados) que forma el director con el eje x . Las coordenadas x e y están en unidades del ancho del discorrectángulo D .

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

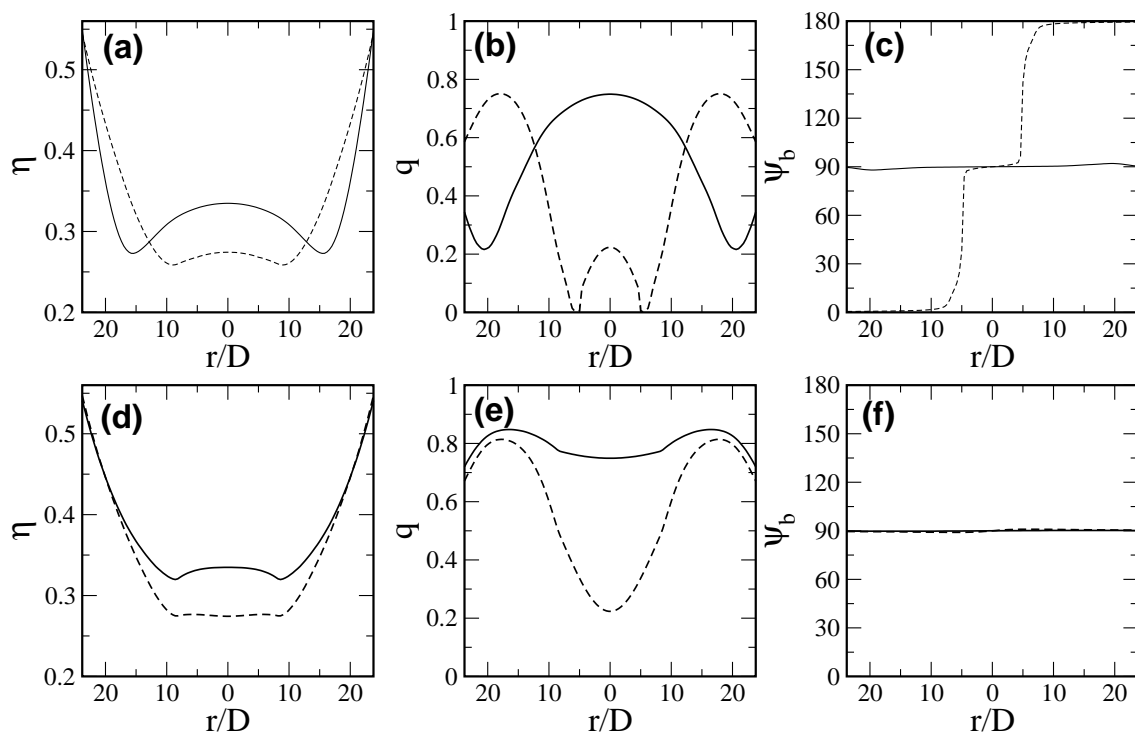


FIGURA 6.8.: Fracción de empaquetamiento η , parámetro de orden uniaxial q y ángulo de tilt ψ de dos fases que coexisten en una cavidad de radio $R = 23.8D = 1.49(L + D)$ a un exceso de potencial químico $\Delta\mu = \mu - \mu_{coex} = 1.55kT$. La fila superior e inferior corresponden a distintas direcciones de la cavidad (detalles en el texto).

6.6 se puede ver un esquema de las configuraciones que puede adoptar el director en este caso. Desde un punto de vista macroscópico se puede argumentar lo siguiente. En los casos (a) y (b) el sistema decide satisfacer la condición de contorno impuesta por el sustrato. De esta forma se minimiza la energía de superficie, pero a cambio tenemos una deformación elástica del director y la aparición de un defecto central con carga 1 (caso (a)) o dos defectos de carga $1/2$ (caso (b)). En (c) el sistema decide no satisfacer la orientación que le impone el sustrato (con el consiguiente coste energético) a cambio de prácticamente no deformar el director. Las tres configuraciones se pueden describir mediante un parámetro d_0 , definido como la distancia que separa los dos defectos de la figura (b). Se tiene entonces $d_0 = 0$ en (a), $0 < d_0 < 2R$ en (b) y el caso (c) se puede ver como $d_0 = 2R$. Estamos interesados en conocer qué fases son las estables.

Hemos encontrado una coexistencia entre dos fases con diferentes valores de d_0 . Se pueden ver los parámetros de orden de ambas en la figura 6.7. Se muestra la fracción de empaquetamiento local (fila superior), el parámetro de orden uniaxial (fila central) y el ángulo de tilt (fila inferior). Se trata de una transición de primer orden entre una fase con dos defectos de carga $1/2$ situados cerca del centro de la cavidad $d_0 < 2R$ (perfiles de la columna derecha) y otra con los defectos en los extremos $d_0 = 2R$, que mantiene el director uniforme en toda la cavidad (perfiles de la columna izquierda). Antes de seguir, vamos a comentar un punto importante sobre la minimización de estos perfiles. La fase con $d_0 = 2R$ no presenta demasiados problemas, basta con imponer

como condición inicial perfiles constantes de los parámetros de orden para que el proceso de minimización se complete con éxito. No ocurre lo mismo con la fase que tiene dos defectos en el interior. Podemos iniciar la minimización imponiendo una configuración radial del director o que contenga dos defectos y esperar hasta que se alcance la separación de equilibrio, pero la variable ψ (el ángulo de tilt) es extremadamente lenta. En la práctica es conveniente realizar minimizaciones parciales de distintos perfiles diferenciados por la separación entre defectos. Esto nos permite conocer *a priori* la separación de equilibrio y entonces realizar una minimización total.

Para localizar bien la posición de los defectos se ha representado en la figura 6.8 el perfil a lo largo de dos diámetros de la cavidad. En la fila superior (a), (b) y (c) se muestran los perfiles a lo largo de un diámetro de la cavidad que pasa por los defectos (camino marcado como A en la figura 6.6). En la fila inferior (d), (e) y (f) están representados los parámetros de orden a lo largo del diámetro perpendicular al caso anterior (camino marcado como B en la figura 6.6). La línea a trazos corresponde a la fase con dos defectos de carga $1/2$ situados cerca del centro de la cavidad ($d_0 < 2R$), y la línea continua a la fase que mantiene el director uniforme ($d_0 = 2R$) en toda la cavidad. La posición de los defectos se aprecia muy bien en la parte (b) de la figura: el parámetro de orden uniaxial presenta un mínimo nulo al atravesar el defecto. Al igual que en tres dimensiones, el máximo del parámetro de orden uniaxial (ver el apartado (e)) se desplaza en aproximadamente media molécula de la superficie. Es un efecto del potencial duro sobre los centros de masa que también se ha observado en simulaciones Monte Carlo de sistemas similares [120].

La separación entre defectos d_0 nos sirve para caracterizar la transición. En la figura 6.9 (a) se puede ver el comportamiento de d_0 según aumentamos el potencial químico. Para potenciales químicos cercanos a los de la transición IN de volumen ($\Delta\mu = \mu - \mu_{coex}^{IN} = 0kT$) los defectos están muy próximos al centro de la cavidad. Según aumentamos μ la separación se hace cada vez más grande y presenta una discontinuidad cuando tiene lugar la transición de fase en $\Delta\mu = 1.55kT$. Una vez atravesada dicha transición, los defectos se siguen separando con una clara tendencia a saturar en un valor bastante próximo al diámetro de la cavidad. Es decir, se concentran en la superficie de la cavidad. En el apartado (b) de la misma figura vemos el comportamiento del promedio del parámetro de orden uniaxial (promedio espacial en toda la cavidad). Como era esperable aumenta con el potencial químico y es discontinuo en la transición.

Repetiendo el procedimiento anterior para distintos tamaños de la cavidad se puede obtener el diagrama de fases. Está representado en la figura 6.10 en el plano potencial químico-radio de la cavidad. La línea continua representa la coexistencia entre dos fases: una con $d_0 \approx 2R$ estable a radios pequeños y otra con $d_0 < 2R$, que es estable para radios grandes. La pendiente de la línea de coexistencia es bastante pronunciada y es esperable que termine muriendo con otras transiciones de cristalización que tengan lugar en el interior de la cavidad. Las simulaciones Monte Carlo de Bates y Frenkel [185] muestran que para una relación de aspecto $L/D = 15$ la transición de cristalización en volumen tiene lugar para valores de $\eta \simeq 0.8$ que corresponde a potenciales químicos muy por encima de los mostrados en la figura 6.10. Se espera por tanto que la transición encontrada sea estable en un rango amplio de potenciales químicos frente a otras fases con orden posicional. Por último, la línea de coexistencia muere en un punto crítico

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

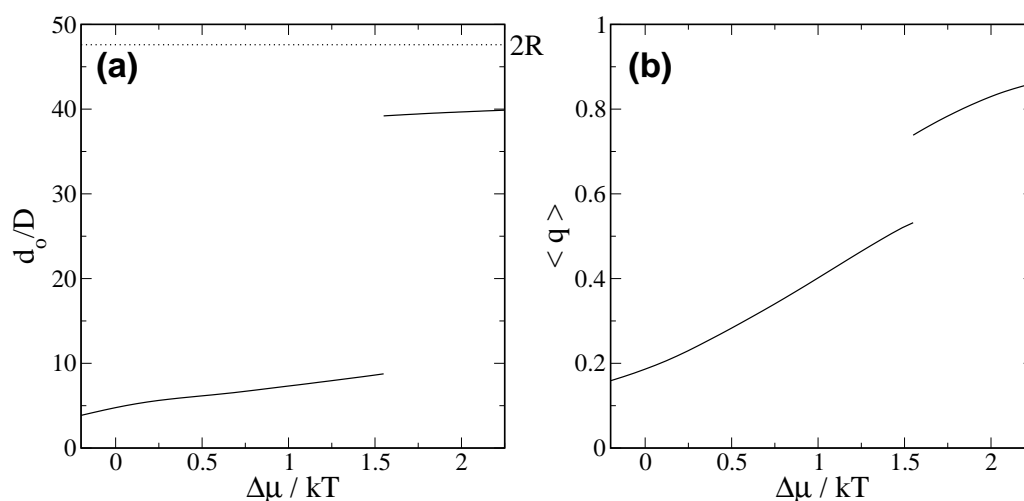


FIGURA 6.9.: (a) Separación entre defectos d_0 como función del potencial químico (medido respecto de la transición IN de volumen) en una cavidad de radio $R = 23.8D = 1.49(L + D)$. La línea punteada marca el valor del diámetro de la cavidad. (b) Promedio del parámetro de orden uniaxial q frente al potencial químico. Existe una transición de fase para un potencial químico $\Delta\mu = \mu - \mu_{coex} = 1.55kT$.

situado en⁵ $R = 23.2D$ y $\Delta\mu = 1.3kT$. La línea discontinua está relacionada con la transición de nematización en la cavidad y la trataremos un poco más adelante.

La estabilidad de una fase con $d_0 < 2R$ para radios grandes está de acuerdo con con el trabajo de Dzubiella *et al* [205]. Los autores realizaron simulaciones Monte Carlo en el mismo sistema: disorcorrectángulos confinados en una cavidad circular que es modelizada vía un potencial duro sobre los centros de masas. Trabajaron con relaciones de aspecto, L/D , entre 16 y 21 y valores de R/L entre 9 y 13 aproximadamente. En todos los casos observaron que la fase más estable contiene dos defectos de carga $1/2$. Para esos valores del radio, nuestro modelo predice igualmente que la fase más estable es la que tiene dos defectos de carga $1/2$. También está en acuerdo con los resultados de Andrienko y Allen [120], que estudiaron, mediante simulaciones Monte Carlo, un sistema de elipsoides duros con relación de aspecto 15 confinado en un cilindro con paredes duras sobre los centros de masa de las partículas. En todas las cavidades, con radios de 2 – 5 veces la longitud molecular, encuentran que la solución estable contiene dos disclinaciones de línea $1/2$. Es interesante observar los perfiles de los parámetros de orden obtenidos en las simulaciones. Estos no presentan oscilaciones fuertes, que estarían presentes en caso de existir orden posicional en el interior de la cavidad. Parece por tanto que el uso de nuestro funcional, que aproxima la densidad pesada por la densidad local, es razonable incluso en cavidades pequeñas, donde el orden posicional podría verse en cierta medida frustrado.

La transición que hemos encontrado se puede entender en el contexto de la teoría elástica de Frank-Oseen [24, 23]. Consideremos los casos extremos ($d_0 = 0$ y $d_0 = 2R$) y veamos la

⁵La posición exacta del punto crítico es difícil de determinar. Hemos comprobado que existe una transición de fase para cavidades de radio $R = 23.4D$ y que dicha transición no existe (o nuestra precisión no nos permite verla) para $R = 23.0D$.

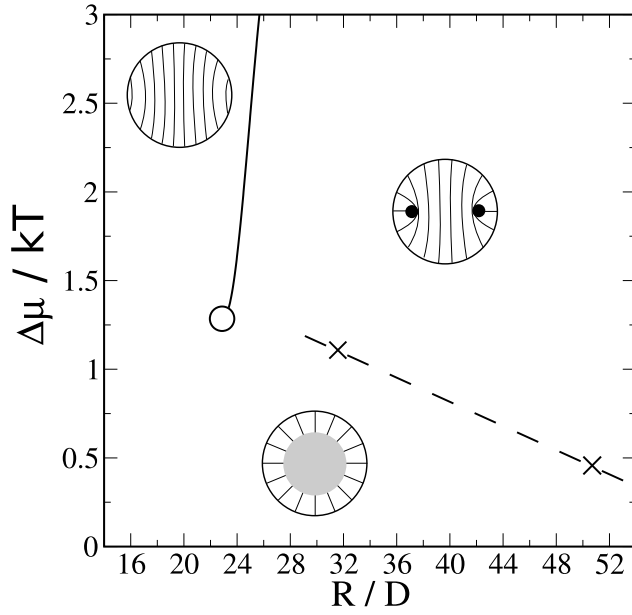


FIGURA 6.10: Diagrama de fases de un sistema de discorrectángulos con $L/D = 15$ confinado en una cavidad circular. Se presenta en el plano potencial químico frente radio de la cavidad en unidades de D (ancho del discorrectángulo). Al potencial químico le hemos restado el valor de la transición isotrópico-nemático de volumen, $\Delta\mu = \mu - \mu_{coex}$. El círculo vacío marca la posición de un punto crítico.

estabilidad relativa entre ambos. El exceso de energía libre del sistema confinado respecto a un nemático en volumen tiene dos contribuciones: la energía elástica y la de superficie. En el caso $d_0 = 2R$ (Fig. 6.6 (c)) podemos considerar que todas las moléculas están orientadas como en el volumen, no hay deformaciones importantes del director y por tanto no hay un exceso de energía elástica respecto a un nemático sin confinar. En la fase radial (Fig. 6.6 (a)) el director tiene una deformación de tipo *splay*. Como veremos un poco más adelante, la energía elástica de esta configuración viene dada por:

$$E_{d_0=0}^{el} = \pi K_1 \ln(R/r_n) + E_n, \quad (6.22)$$

donde K_1 es la constante elástica para deformaciones de tipo *splay* característica de cada cristal líquido, R es el radio de la cavidad, r_n es el radio del núcleo del defecto y E_n es la energía del núcleo defecto (en el núcleo el gradiente del director es tan alto que no se puede tratar con una teoría elástica).

En cuanto al término de superficie, en la configuración $d_0 = 2R$ no se satisface el *anchoring* impuesto por la pared (salvo en una región pequeña) y por lo tanto hay un exceso de energía sobre el volumen que es proporcional a la superficie:

$$E_{d_0=2R}^s \sim a2\pi R, \quad (6.23)$$

siendo a una constante positiva. En la fase radial sí se satisface la condición de contorno que impone el sustrato y por tanto el término de superficie es favorable energéticamente:

$$E_{d_0=0}^s \sim -b2\pi R. \quad (6.24)$$

b es otra constante positiva. Cuando el radio de la cavidad R es muy grande, el balance de energías es siempre favorable para la fase radial, ya que la energía elástica solo crece logarítmicamente con R (r_n y E_n son constantes con R):

$$E_{d_0=0}^{el} + E_{d_0=0}^s < E_{d_0=2R}^s, \quad R \text{ grande.} \quad (6.25)$$

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

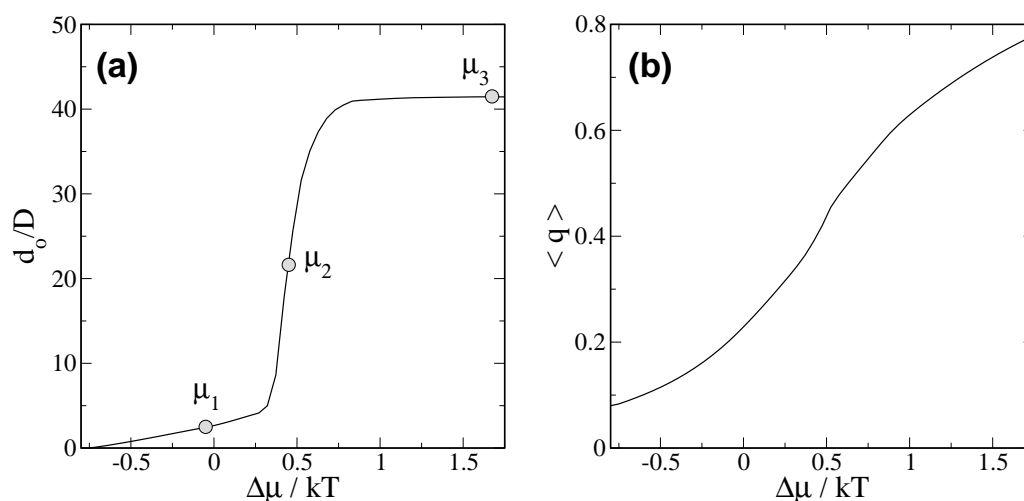


FIGURA 6.11.: (a) Separación entre defectos d_0 como función del potencial químico (medido respecto de la transición IN de volumen) en una cavidad de radio $R = 50.77D = 3.17(L + D)$. (b) Promedio del parámetro de orden uniaxial q frente al potencial químico.

Dependiendo del tipo de superficie y cristal líquido, es posible que para radios pequeños el balance se invierta y la fase con los defectos situados en los polos pase a ser la más estable, exactamente lo que nosotros encontramos. Con este modelo se explica en términos muy sencillos la estabilidad relativa entre la fase con los defectos en los polos y una fase radial. Lo que nosotros hemos encontrado es en realidad una transición entre una fase con los defectos en los polos y otra que contiene dos defectos separados por una distancia $d_0 < 2R$. Es decir, energéticamente resulta más favorable crear dos defectos de carga $1/2$ que un defecto de carga 1 . La contribución a la energía elástica de un defecto de carga $k = 1/2$ es también logarítmica con R :

$$E^{el} = \frac{1}{4} \pi K_1 \ln(R/r_n) + E_n \quad (6.26)$$

y por lo tanto aunque tengamos 2 defectos el balance continúa siendo favorable ⁶.

6.3.3. Separación entre defectos

Hemos visto como la separación entre los dos defectos de carga $1/2$ crece con μ y tiene una discontinuidad al atravesar la transición de fase, llegando a un estado donde se sitúan muy cerca de la superficie de la cavidad. Nos podemos preguntar qué ocurre en la región derecha del diagrama de fases donde el estado con dos defectos separados por una distancia menor que el diámetro de la cavidad es el de mayor estabilidad cuando el potencial químico es suficientemente grande.

En la figura 6.11 hemos representado la separación entre los dos defectos (a) y el promedio del parámetro de orden uniaxial (b) según aumentamos μ para una cavidad con radio $R =$

⁶El argumento es solo válido en una región de radio R alrededor de cada defecto que no incluya el núcleo del otro defecto. Además no estamos haciendo ninguna consideración sobre las energías y el radio de los núcleos del defecto. Estas cuestiones las veremos más adelante.

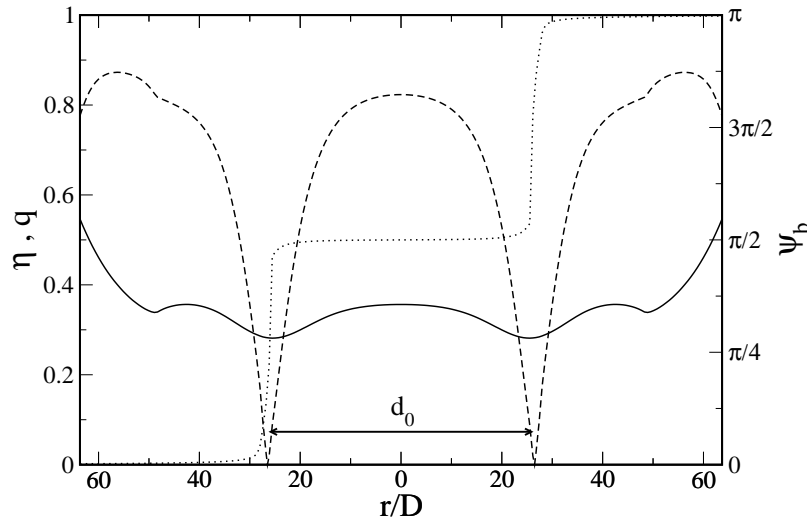


FIGURA 6.12.: Fracción de empaquetamiento η (línea continua), parámetro de orden uniaxial q (línea discontinua) y ángulo de tilt ψ (línea punteada) a lo largo del diámetro de la cavidad marcado por A en Fig. 6.6. El sistema se encuentra a un potencial químico $\Delta\mu/kT = 2.75$. El radio es $R = 3.98(L + D) = 63.7D$

$50.77D = 3.17(L + D)$. Es decir, un radio aproximadamente 2.1 veces superior al caso anterior (Fig. 6.9). Existe una primera región donde los defectos se van separando lentamente del estado radial (el punto marcado como μ_1 pertenece a esta zona), a esta región le sigue otra donde los defectos se separan rápidamente (el punto μ_2 se encuentra en esta zona), y finalmente aparece una tercera donde el crecimiento vuelve a ser lento y parece saturar (por ejemplo μ_3 en la figura) o incluso retrocede levemente. La saturación se produce para un valor $d_0^{eq}/D \approx 41$, parecido al caso anterior (Fig. 6.9) pero con la diferencia de que ahora el diámetro de la cavidad es $2R = 101.54D$ y por lo tanto los defectos están muy lejos de la superficie. El promedio del parámetro de orden (b) tiene un comportamiento similar, si bien se aprecia menos por el orden existente cerca de la superficie.

Otra diferencia con el caso que vimos anteriormente es que la región donde los defectos se separan rápidamente se ha desplazado y tiene lugar para un potencial químico más cercano a la transición IN de volumen, concretamente para $\Delta\mu \approx 0.5kT$ cuando $R = 50.77D$, mientras que en el caso anterior vimos que la transición tenía lugar para $\Delta\mu = 1.55kT$ (el radio era $R = 23.8D$).

Si aumentamos todavía más el radio, la separación entre los defectos una vez alcanzado el régimen de saturación se hace más grande. La figura 6.12 muestra los perfiles de los parámetros de orden para una cavidad de radio $R = 3.98(L + D) = 63.7D$ a un potencial químico $\Delta\mu = 2.75kT$. En este caso se tiene $d_0^{eq}/D \approx 52$. También hemos realizado cálculos selectivos en una cavidad de radio $R = 95.7D$; en esta ocasión hemos encontrado que la separación entre defectos satura para un valor $d_0^{eq}/D \approx 75$.

La distancia de equilibrio entre los defectos es el resultado del balance entre la interacción con la superficie, que tiende a juntarlos, y la interacción entre ellos, que es repulsiva (minimizando así la energía elástica). Siendo este balance distinto para cada valor de R .

Parece que la separación de equilibrio entre defectos escala con el tamaño de la cavidad. Para

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

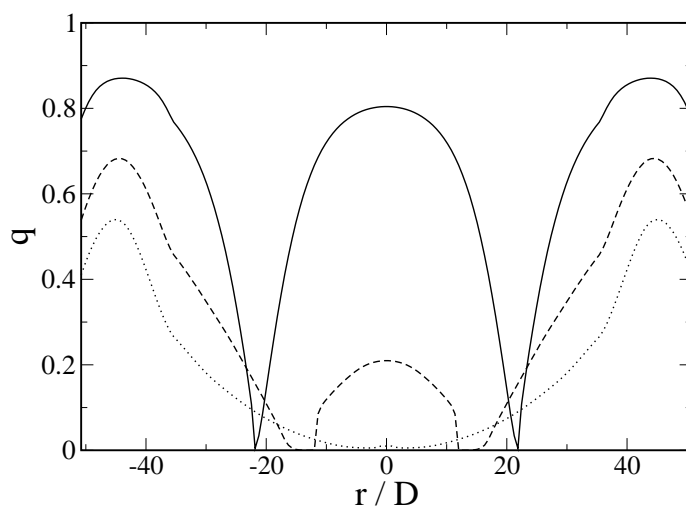


FIGURA 6.13.: Parámetro de orden uniaxial a lo largo del camino marcado por A en la figura 6.6 para una cavidad de radio $R = 50.77D = 3.17(L + D)$. Los distintos casos corresponden a diferentes potenciales químicos marcados como μ_1 , μ_2 y μ_3 en la figura 6.11 (a): línea punteada $\Delta\mu = -0.05kT$, línea a trazos $\Delta\mu = 0.45kT$ y línea continua $\Delta\mu = 1.67kT$.

los tres casos analizados se tiene: $d_0^{eq}/(2R) = 0.41$ cuando $R = 50.77D$, $d_0^{eq}/(2R) = 0.41$ para $R = 63.7D$ y finalmente $d_0^{eq}/(2R) = 0.39$ si $R = 95.7D$. No hemos tenido en cuenta el caso $R = 23.8D$ ya que es diferente por el hecho de que el sistema atraviesa una transición de primer orden a otro estado distinto. Las pequeñas diferencias en el resto de situaciones podrían ser perfectamente atribuibles a la precisión en la minimización. Ligeros cambios en el parámetro d_0 en torno al valor de equilibrio producen pequeñas variaciones en la energía libre total. Yan y Rey [206] estudiaron un sistema muy parecido, formado por partículas discóticas, en el marco de la teoría elástica. Concluyeron que la separación entre los defectos escala con el radio de la cavidad como $d_0^{eq}/(2R) = 5^{-0.25} \approx 0.67$. Para llegar a ese resultado los autores obvian la existencia de una superficie circular y suponen que las deformaciones del director se deben a defectos imaginarios de carga opuesta que están en línea con los defectos reales (“método de las imágenes”). Además, los autores suponen que el parámetro de orden es uniforme en toda la cavidad, utilizan la aproximación de una sola constante elástica y desprecian la energía de los núcleos. Estos tres puntos pueden ser el origen de las diferencias, en particular, la superficie induce cambios importantes en la estructura del parámetro de orden orientacional y en la densidad. No obstante, la conclusión de que la distancia de equilibrio escala con el tamaño de la cavidad parece cumplirse en ambos sistemas.

Observemos ahora en la figura 6.12 la región que hay entre los defectos. Es una zona con orden orientacional $q \approx 0.8$. Sin embargo, en el primer caso que vimos (véase perfil en línea punteada de la figura 6.8 (b)) el orden en esta zona es mucho menor $q \approx 0.2$. Nos podemos preguntar si el orden orientacional en esta región, que separa ambos defectos, tiene alguna relación con el comportamiento de d_0 frente a μ . Para verlo hemos representado en la figura 6.13 el perfil del

parámetro de orden uniaxial para los potenciales químicos marcados como μ_1 (línea punteada), μ_2 (línea a trazos) y μ_3 (línea continua) en la figura 6.11 (a). A la vista de los resultados parece claro que la rápida separación entre defectos está relacionada con un fuerte aumento del orden orientacional en el espacio que hay entre ambos.

Teniendo esto en cuenta, junto con el hecho de que la región que experimenta el crecimiento rápido se aproxima más al potencial químico de la transición IN al aumentar el radio de la cavidad, podemos pensar que estamos viendo la transición continua⁷ de nematización del fluido dentro de la cavidad circular. Dicha nematización tiene lugar, para estos valores de R , a potenciales químicos por encima de la transición de volumen, algo esperable pues el confinamiento en este tipo de cavidades tiende a frustrar el orden en su interior. En el diagrama de fases que mostramos en la figura 6.10 se encuentra representada dicha transición para $R = 31.7D$ y $R = 50.77D$ (puntos indicados por cruces y unidos por una línea discontinua). Para cavidades mayores tenderá al potencial químico de la coexistencia IN de volumen (si bien es posible que en algún punto cruce el valor $\Delta\mu = 0$ obteniéndose un comportamiento no monótono) y para radios más pequeños es posible que muera en la línea de la transición entre el estado con el director uniforme y el estado con dos defectos de carga $1/2$ o en el punto crítico, en cuyo caso se trataría de un punto tricrítico. Actualmente estamos realizando los cálculos necesarios para comprobar ambas tendencias.

6.3.4. Estudio del núcleo de un defecto con DFT

En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de trabajos dedicados al estudio de defectos en cristales líquidos. La inmensa mayoría se basan en la teoría elástica de Frank-Oseen. En dos dimensiones, la densidad de energía elástica f_{el} debida a deformaciones en el director $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ se puede escribir como:

$$f_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2, \quad (6.27)$$

siendo K_1 la constante elástica para deformaciones de tipo *splay* y K_3 la constante elástica involucrada en deformaciones de tipo *bend* (en 2 dimensiones no existen deformaciones de tipo *twist*). Supongamos ahora que queremos estudiar un defecto bidimensional como los que se muestran en la figura 6.14. Ambos son defectos de carga $k = 1$. En (a), un defecto "radial", se tiene $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi)$ y por lo tanto $\nabla \cdot \mathbf{n} = 1/r$ y $\nabla \times \mathbf{n} = (0, 0, 0)$ es decir solo hay contribuciones de tipo *splay*. En (b), defecto que hemos llamado "tangencial", se cumple $\mathbf{n} = (\sin \phi, -\cos \phi)$ de forma que $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ y $(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 = 1/r^2$, es decir, las deformaciones son puramente del tipo *bend*. Entre ambas clases de defectos existe un continuo de posibilidades con las dos deformaciones posibles: *splay* y *bend*.

La energía contenida en un círculo de radio R con origen en el centro del defecto no es más que la integral de superficie de (6.27). Sin embargo, hay un problema evidente: la integral diverge en el centro del defecto. El director varía muy rápidamente en esta zona y la teoría elástica falla por completo en su descripción. Esta región se conoce como el núcleo del defecto. Sean E_n y r_n la energía y el radio del núcleo respectivamente; definidos de alguna manera arbitraria. Entonces,

⁷Podría ser también una transición de primer orden muy débil.

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

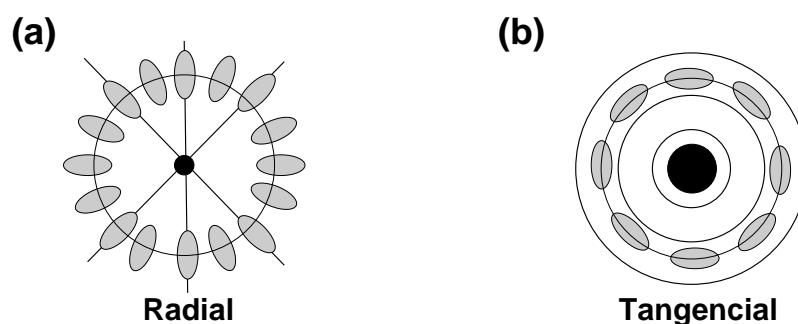


FIGURA 6.14.: Esquema de dos defectos bidimensionales de carga 1. El círculo relleno representa el núcleo del defecto.

la energía acumulada a una distancia R será

$$\begin{aligned} E_r &= \pi K_1 \ln(R/r_n^r) + E_n^r, \\ E_t &= \pi K_3 \ln(R/r_n^t) + E_n^t. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Siendo E_r la energía de un defecto radial de carga 1 con deformaciones de tipo *splay* (apartado (a) de la figura 6.14) y E_t el análogo para un defecto tangencial, con deformaciones de tipo *bend* (apartado (b)). Según (6.28) se tiene $E \rightarrow \infty$ para $R \rightarrow \infty$, es decir, en un plano infinito la energía de un defecto sería infinita. Esta situación no se puede dar en la práctica debido a la presencia de defectos con cargas opuestas que cancelan la carga total del sistema.

Se conoce muy poco sobre la estructura y propiedades del núcleo; generalmente se tratan de forma cualitativa, estimando de algún modo el radio y su energía. En otras ocasiones se supone que su energía es despreciable en comparación con la elástica y se desprecian, una aproximación que puede llegar a ser drástica si el sistema es suficientemente pequeño.

Uno de los primeros intentos de describir el núcleo de un defecto en un cristal líquido se lo debemos a Schopohl y Sluckin [182]. Analizaron el núcleo de una línea de disclinación de carga $1/2$ usando una teoría Landau-de Gennes con el parámetro de orden completo, el tensor $Q_{\alpha\beta}$ que se puede ver en el apéndice A.1. El estudio sirvió para darse cuenta de que el núcleo en este tipo de defectos no es isótropo, como se pensaba hasta entonces. Por el contrario está ordenado a lo largo del eje de la línea de disclinación (en dos dimensiones no existe esta posibilidad y el núcleo es isótropo). Este resultado fue corroborado con las simulaciones Monte Carlo de Hudson y Larson [207] del mismo defecto formado por esferocilindros duros. Encontraron además una nueva estructura con un núcleo triangular estable para moléculas muy elongadas. Sigillo *et al.* [208] usaron un enfoque diferente describiendo el cristal líquido con una función de distribución angular dependiente de la posición, y trataron la interacción entre partículas mediante un potencial de campo medio de tipo Maier-Saupe. Estudiaron líneas de disclinación $+1$ en un cilindro. Observaron como el radio del núcleo disminuye al aumentar el parámetro de orden orientacional de volumen y vieron que los núcleos de los defectos de tipo radial y tangencial tienen el mismo tamaño y energía, si bien los mismos autores recalcan que esto es consecuencia del potencial de interacción intermolecular, que hace que el sistema tenga constantes elásticas idénticas.

A pesar de la poca atención que han recibido, los núcleos parecen jugar un papel determinante

en muchos aspectos. Mottram *et al.* [209, 186] estudiaron líneas de disclinación con cargas 1 y 1/2 en las proximidades de la transición IN en tres dimensiones y vieron como el crecimiento del núcleo (isótropo) es responsable de que no podamos calentar el nemático por encima de una temperatura crítica T_c , que está por encima de la temperatura de transición T_{IN} , pero por debajo de la temperatura de metaestabilidad de la fase nemática. Los núcleos pueden ser también muy relevantes en aspectos dinámicos tales como la velocidad de propagación de un defecto [207, 210].

Nuestro propósito es hacer un primer acercamiento a las propiedades del núcleo de un defecto con una teoría microscópica, en particular una teoría basada en un funcional de la densidad para partículas duras. Ya hemos visto que en el interior de la cavidad circular se forman defectos y por lo tanto es una geometría apropiada para su estudio. A diferencia de otras teorías como la elástica o la teoría Landau, el estudio de un defecto con el formalismo DFT no exige en absoluto distinguir qué forma parte del núcleo y qué no. Luego, lo primero que necesitamos es un criterio que nos permita separar ambas partes. Uno razonable es comparar la densidad de energía que obtenemos como resultado de la minimización funcional con la densidad de energía elástica dada por (6.27). La región que pertenece al núcleo será aquella donde ambas densidades no concuerden. Para ello necesitamos calcular previamente las constantes elásticas K_1 y K_3 .

Constantes elásticas de un fluido de disclinos duros

Hemos seguido dos rutas para el cálculo de las constantes elásticas. La primera consiste en imponer una configuración del director en la que solo aparezcan deformaciones de tipo *splay* o *bend* (como los que vimos en la figura 6.14) y fijar la densidad y el parámetro de orden uniaxial a sus valores de volumen. Hecho esto evaluamos la energía y representamos la densidad de energía a lo largo de un radio cualquiera de la cavidad puesto que hay simetría radial. El último paso es ajustar la densidad de energía en una región lejos de la superficie y del centro de la cavidad. Ya vimos que en ambos casos se tiene un decaimiento de tipo $1/r^2$. A partir de dicho ajuste podemos obtener fácilmente K_1 y K_3 . Hay que tener en cuenta que no estamos minimizando el funcional, simplemente evaluando la energía de una configuración. El proceso es muy rápido y nos permite trabajar en cavidades muy grandes ($R \approx 100(L + D)$) de forma que el cálculo es bastante preciso. No obstante, para estar seguros de que los valores de K_1 y K_3 son correctos, hemos obtenido las constantes elásticas haciendo un desarrollo de la energía de exceso, ec. (6.6), en el director. Comparando el resultado con (6.27) se obtienen las siguientes expresiones para K_1 y K_3 :

$$\begin{aligned} K_1 &= -\frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{\rho_0 \pi \sigma_{eq}^2} \int d\varphi \int d\varphi' \rho'(\varphi) \rho'(\varphi') \mathcal{V}_{yy}(\varphi, \varphi'), \\ K_3 &= -\frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{\rho_0 \pi \sigma_{eq}^2} \int d\varphi \int d\varphi' \rho'(\varphi) \rho'(\varphi') \mathcal{V}_{xx}(\varphi, \varphi'), \end{aligned} \quad (6.29)$$

siendo ρ_0 la densidad de volumen, ρ' la derivada de la función de distribución de una partícula con respecto al ángulo de tilt $\rho' = \partial\rho/\partial\psi = \rho_0 \partial f/\partial\psi$ y donde se ha definido

$$\mathcal{V}_{ij}(\varphi, \varphi') = \int_{\text{área excl.}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}, \varphi, \varphi') x_i x_j. \quad (6.30)$$

En la sección A.5 del apéndice se puede ver el cálculo detallado. Las expresiones (6.29) son análogas a las que se obtienen si en lugar de hacer un desarrollo en el director se trabaja en

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

$\Delta\mu/kT$	η	q	K_1/kT	K_3/kT
0.15	0.270	0.27	0.08	0.11
0.75	0.303	0.63	0.47	1.13
1.75	0.360	0.83	0.93	4.05
2.75	0.410	0.90	1.27	8.72
4.25	0.470	0.94	1.70	17.8
5.25	0.503	0.96	2.01	25.2
6.25	0.533	0.97	2.38	33.8

TABLA 6.1.: Exceso de potencial químico respecto a la coexistencia IN de volumen $\Delta\mu$, fracción de empaquetamiento η , parámetro de orden uniaxial q y constantes elásticas K_1 y K_3 de un fluido de discorrectángulos con $L/D = 15$.

términos de la función de correlación directa y se introduce, en las expresiones generales resultantes, la función de correlación directa de nuestro modelo. El cálculo lo hicieron Poniewierski y Stecki [211] para un funcional general en tres dimensiones, siendo directa la generalización al caso bidimensional.

Como era de esperar, los resultados obtenidos mediante (6.29) y con el ajuste numérico son iguales (salvo pequeñas diferencias atribuibles a la precisión de las integrales angulares y espaciales). Se pueden ver en la tabla 6.1 y en la figura 6.15. El valor de ambas constantes es nulo en la transición IN de volumen y crece conforme nos separamos de esta. K_3 es siempre mayor que K_1 y la diferencia entre ambas crece considerablemente al alejarnos de la transición IN . Cuando la fracción de empaquetamiento es $\eta \approx 0.4$ hay casi un orden de magnitud de diferencia entre ambas. Las deformaciones de tipo *bend* son mucho más costosas que las de tipo *splay*. Esto es algo a tener en cuenta, pues en gran parte de los estudios basados en la teoría elástica se hace la aproximación de una sola constante elástica, en la cual se toma $K_1 = K_3$. En este caso, discorrectángulos con $L/D = 15$, tal aproximación deja de ser razonable en cuanto nos separamos un poco de la transición IN de volumen, de hecho incluso para valores muy próximos a ella hay importantes diferencias (véase la extrapolación en el apartado (d) de la figura). En sistemas como el tratado aquí o en cavidades cilíndricas, el orden nemático estará generalmente frustrado en condiciones de coexistencia IN de volumen y será necesario adentrarse en la región de estabilidad del nemático de volumen para tener orden orientacional en el interior del poro, siendo cada vez peor la aproximación de una sola constante elástica. Es esperable que las diferencias en los valores de K_1 y K_3 disminuyan (aumenten) conforme reducimos (ampliamos) la relación de aspecto L/D de los discorrectángulos.

Una consecuencia de la inhomogeneidad de las constantes elásticas se puede ver en [212]; el autor examina mediante simulaciones Monte Carlo el orden nemático de esferocilindros duros que viven en la superficie de una esfera. La geometría hace que el estado fundamental contenga cuatro defectos de carga $1/2$. Análisis basados en teoría elástica con la aproximación $K_1 = K_3$ predicen que los defectos se sitúan en un tetraedro, pero las simulaciones Monte Carlo muestran que en realidad se localizan en un círculo que divide la esfera en dos hemisferios. De esta forma en cada hemisferio el director se organiza de manera que maximiza las deformaciones de tipo

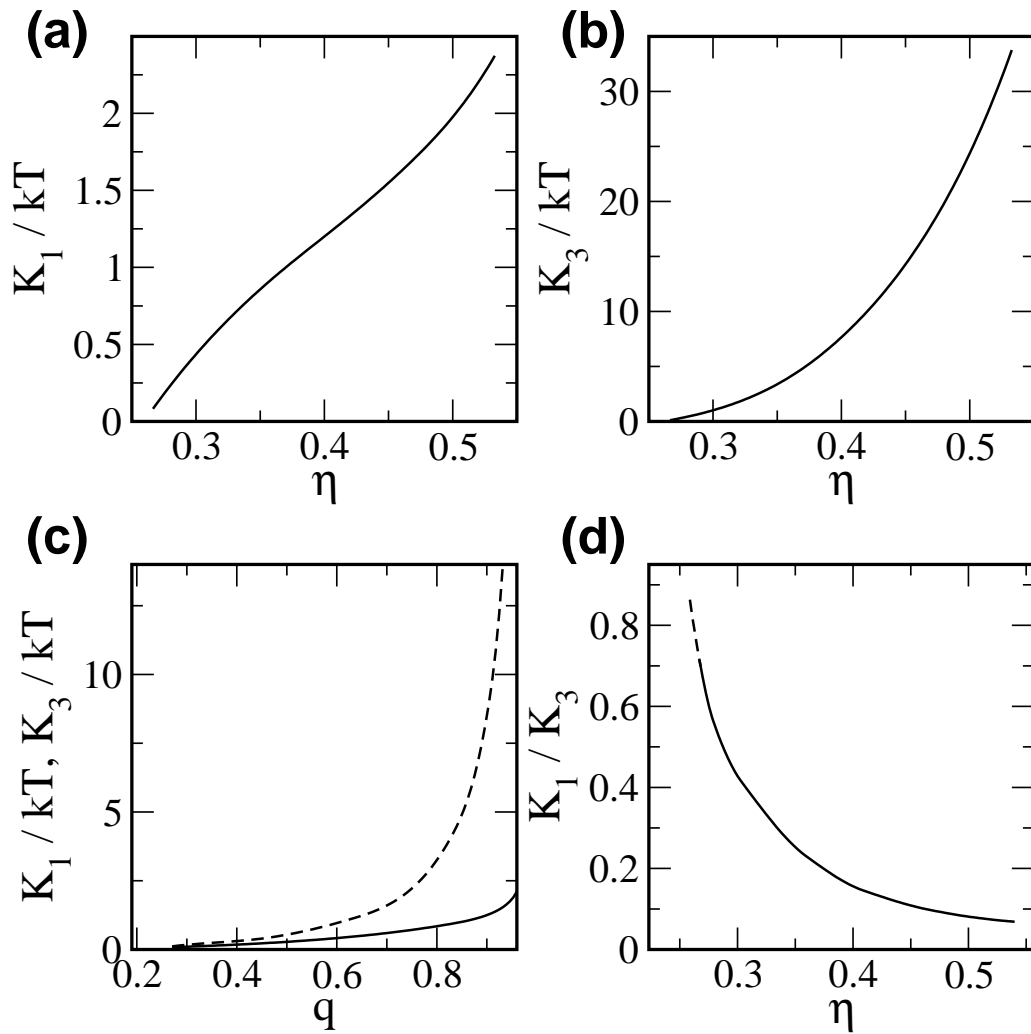


FIGURA 6.15.: (a) Constante elástica K_1 en función de la fracción de empaquetamiento η . (b) Constante elástica K_3 en función de la fracción de empaquetamiento η . (c) K_1 (línea continua) y K_3 (línea discontinua) como función del parámetro de orden uniaxial q . (d) Cociente entre las constantes elásticas: K_1/K_3 . El tramo discontinuo es una extrapolación hasta el η al que tiene lugar la transición IN de volumen.

splay y minimiza las de tipo *bend*, que son mucho más costosas.

Antes de empezar el estudio de los núcleos vamos a realizar un pequeño inciso sobre la transición isotropo-nemático para el fluido de disorrecángulos. Vimos que las simulaciones de Bates y Frenkel [185] estimaban la transición para una fracción de empaquetamiento $\eta = 0.363$. Para hallarla suponen que la transición es del tipo Kosterlitz-Thouless, de forma que cuando la constante elástica alcanza el valor crítico $K_c = 8kT/\pi$ tiene lugar la transición IN [183]. Ahora que conocemos el valor de las constantes elásticas podemos realizar el mismo cálculo. Para ello tomamos K como el promedio de K_1 y K_3 . El resultado, si suponemos que el mecanismo responsable de ordenar el sistema es de tipo Kosterlitz-Thouless, es que la transición ocurre para $\eta = 0.36$, en

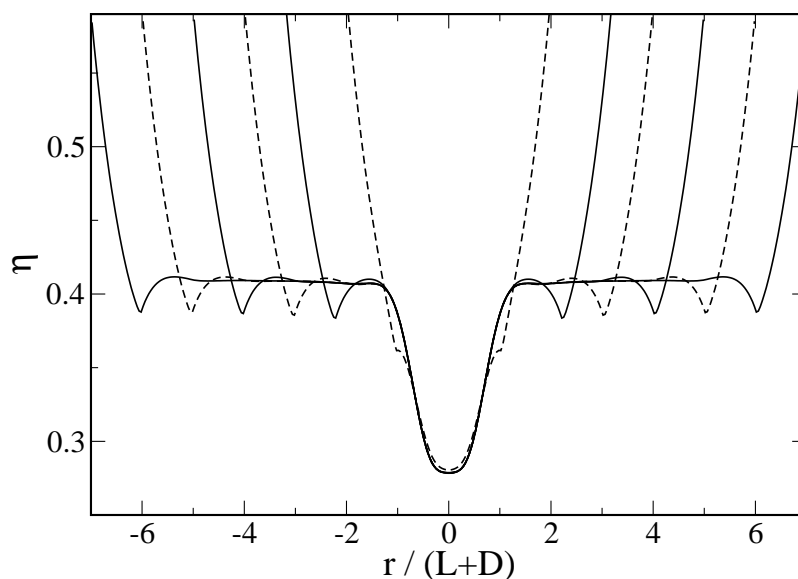


FIGURA 6.16.: Fracción de empaquetamiento local a lo largo de un diámetro cualquiera en un defecto radial para cavidades de radios $R/(L+D) = 1.98, 3.17, 3.98, 4.98, 5.98$ y 7.98 (se alternan líneas a trazos con líneas continuas). El sistema está sometido a un potencial químico $\Delta\mu = 2.75kT$.

muy buen acuerdo con las simulaciones Monte Carlo.

Núcleo de un defecto de carga $k = +1$ (radial)

Conocidas las constantes elásticas vamos a estudiar el núcleo de los defectos que se mostraron en la figura 6.14. Empezamos por el defecto radial donde solo hay deformaciones de tipo *splay* (esquema (a) en la figura). Hemos visto que una fase con esta clase de defecto en el interior de la cavidad es estable únicamente a potenciales químicos bajos, próximos al de la transición *IN* de volumen. Cuando aumentamos el potencial químico se vuelve metaestable y el defecto central termina separándose en dos defectos de carga $1/2$. No obstante, es posible forzarla a que sea al menos metaestable. Para ello imponemos una configuración radial del director y la dejamos fija durante el proceso de minimización funcional. Un ejemplo del resultado final se muestra en la figura 6.16 donde vemos el perfil de la fracción de empaquetamiento local a lo largo de un diámetro cualquiera de la cavidad. Los distintos casos mostrados en la figura corresponden a aumentar progresivamente el radio de la cavidad desde $R/(L+D) = 1.98$ hasta 7.98 . Se observan tres regiones bien diferenciadas. Cerca del centro se produce un descenso brusco en el número de partículas: es el núcleo del defecto. Le sigue una zona donde la densidad es prácticamente constante y después se observa un incremento rápido debido a la adsorción que tiene lugar en la superficie de la cavidad. Puesto que estamos interesados en el núcleo, esperamos que los efectos de la superficie no se propaguen hasta el centro de la cavidad y modifiquen su estructura, así como que los efectos del núcleo no se extiendan demasiado para poder tratar el problema con cavidades relativamente pequeñas. En este sentido sería conveniente minimizar cavidades con un radio muy grande, pero el tiempo de cálculo hace que no podamos ir mucho más allá de

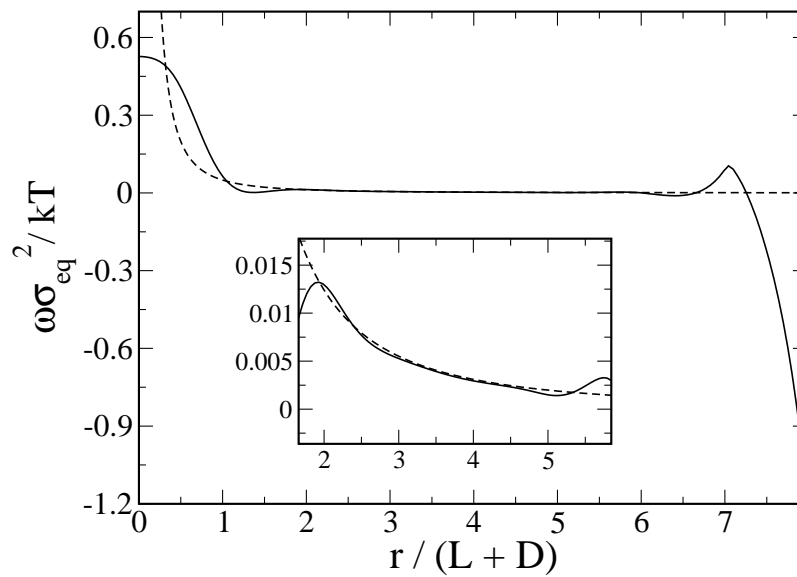


FIGURA 6.17.: Densidad de energía a lo largo de un radio cualquiera de una cavidad con $R = 7.98(L + D)$ (línea continua). El sistema está sometido a un potencial químico $\Delta\mu = 2.75kT$. La línea a trazos es la densidad de energía según la teoría elástica (6.27). El encarte es una ampliación de la región central en la que se aprecia una zona donde ambas coinciden.

$R \approx 10(L + D)$. Una simple inspección de los perfiles de densidad parece indicar que los efectos de la superficie sobre el núcleo son muy leves, incluso en cavidades pequeñas.

Al comparar la densidad de energía resultado de minimizar el funcional con la densidad de energía elástica dada por (6.27) (con las constantes calculadas previamente) se observa que el acuerdo en la región entre el núcleo y la superficie es bueno para cavidades relativamente pequeñas, del orden de $R \approx 10(L + D)$ (véase la figura 6.17). A distancias de $2 - 3(L + D)$ del centro de la cavidad la teoría elástica ofrece resultados muy parecidos a nuestro funcional de la densidad. Para distancias más pequeñas vemos como la teoría elástica diverge en el centro de la cavidad. El desacuerdo entre ambas es también muy apreciable en la región cercana a la superficie.

La figura 6.18 muestra la fracción de empaquetamiento local (a) y el parámetro de orden uniaxial (b) del núcleo del defecto (obtenidos mediante la minimización funcional en cavidades de radio $R = 7.98(L + D)$). Las sucesivas líneas corresponden a aumentos del potencial químico del sistema. La densidad es mínima en el punto central del defecto salvo en los dos últimos casos, los de mayor potencial químico, donde aparece un pequeño máximo local. Si analizamos la densidad de energía para estos casos se observa un mínimo local en el centro del defecto; es debido al máximo local en la densidad. Un resultado similar fue obtenido por Schopohl y Sluckin [182] en el estudio del núcleo de un defecto de línea de carga $+1/2$. No obstante, podría estar relacionado con la metaestabilidad de la fase radial en este sistema. En cualquier caso el efecto es pequeño y no afecta a la estructura general.

Los perfiles de los parámetros de orden (a) y (b) muestran una disminución del tamaño del

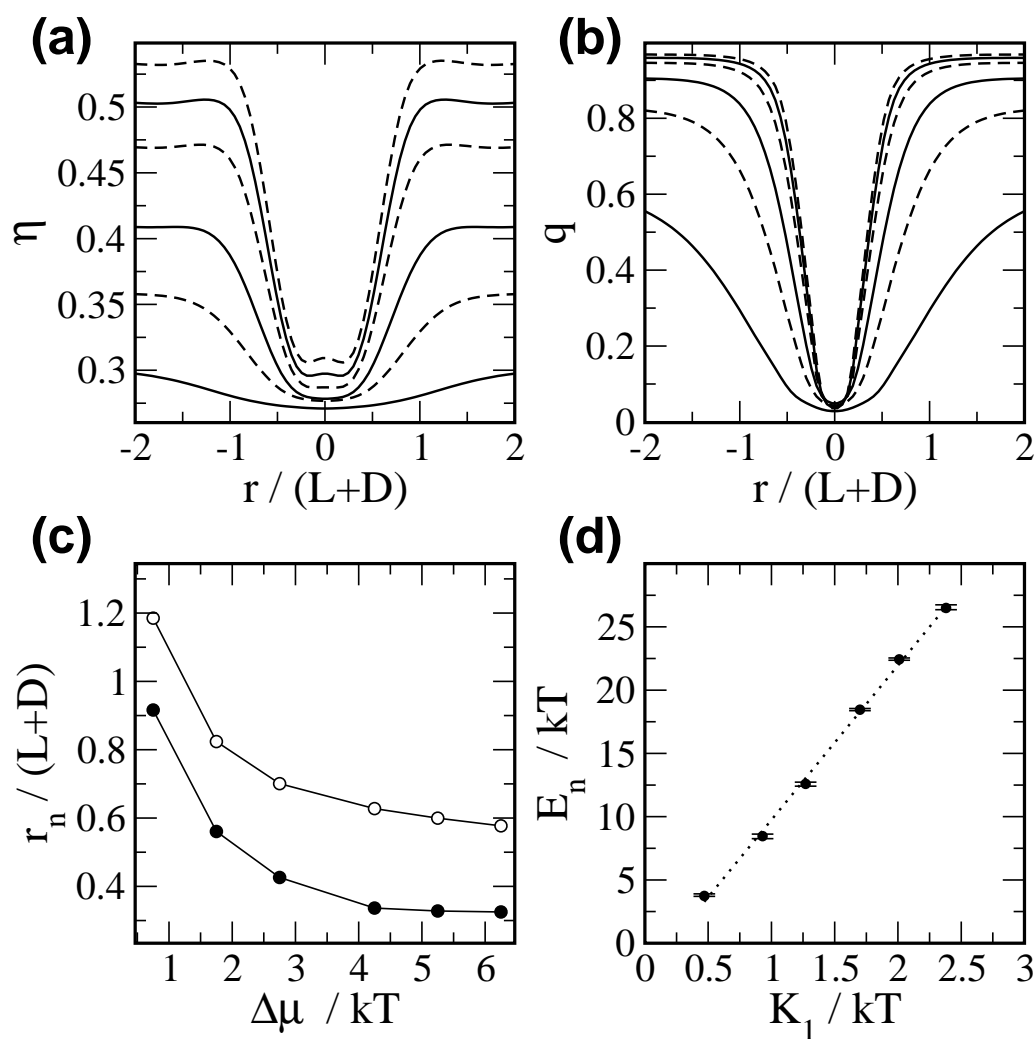


FIGURA 6.18.: Fracción de empaquetamiento local (a) y parámetro de orden uniaxial (b) para un defecto con $k = +1$ y deformaciones de tipo *splay* (obtenidos en una cavidad de radio $R = 7.98(L + D)$). Los distintos perfiles corresponden a aumentar progresivamente el potencial químico: $\Delta\mu/kT = 0.75, 1.75, 2.75, 4.25, 5.25$ y 6.25 . (c) $r_n^{(1)}$ (círculos negros) y $r_n^{(2)}$ (círculos vacíos) como función del potencial químico (detalles en el texto). (d) Energía del núcleo en relación a la constante elástica K_1 , la línea es una regresión lineal.

núcleo al aumentar μ , en acuerdo con [208]. Para cuantificarla de alguna forma hemos analizado cómo se reduce la depleción que tiene lugar en el núcleo del defecto. Hemos definido las cantidades $r_n^{(1)}$ y $r_n^{(2)}$ como el punto de inflexión en el parámetro de orden uniaxial y en la densidad respectivamente. En el apartado (c) de la figura están representadas $r_n^{(1)}$ (círculos negros) y $r_n^{(2)}$ (círculos vacíos). Ambas tienen un comportamiento muy similar: disminuyen rápidamente al alejarnos de la coexistencia *IN* de volumen y tienden a saturar. Parece que la estructura del parámetro de orden uniaxial satura ligeramente antes que el perfil de densidad, si bien es un efecto leve.

El hecho de que el tamaño del núcleo disminuya no implica necesariamente que sus efectos se propaguen menos. La diferencia entre la densidad de volumen y la densidad del núcleo aumenta con μ , provocando que los efectos de éste último se extiendan a distancias mayores. Al comparar la densidad de energía con la elástica vemos que el tamaño efectivo se mantiene más o menos constante en $2.5 - 3(L + D)$, independientemente de μ (entendiendo como tamaño efectivo la región donde la densidad de energía difiere de la elástica). La precisión de nuestro cálculo no nos permite dar un resultado mejor. Es posible que un estudio similar con un funcional que describa mejor las correlaciones dé como resultado un aumento del tamaño efectivo del núcleo con el potencial químico.

Por último, en (d) hemos representado la energía del núcleo del defecto E_n , definida arbitrariamente como la integral de la densidad de energía hasta un radio $r = 2.75(L + D)$, que es donde difiere apreciablemente de la energía elástica (véase la figura 6.17), en función de la constante elástica K_1 . En cada punto apenas se aprecian unas barras de error; corresponden al mismo cálculo pero para radios de $2.5(L + D)$ y $3(L + D)$. Hemos hecho esto ya que es difícil precisar qué zona corresponde al núcleo del defecto, aunque como vemos las diferencias son muy pequeñas. Es común en el tratamiento de defectos usando la teoría elástica hacer la suposición de que la energía del núcleo de una disclinación de carga k es $E_n = k^2\pi K$, donde K es la constante elástica (se suele hacer la aproximación $K_1 = K_3 \equiv K$). Nuestros resultados muestran que efectivamente hay una variación casi lineal de la energía como función de K_1 , aunque la pendiente de la recta de regresión (línea punteada) es $m = 12.2$, aproximadamente cuatro veces mayor que la estimación de la teoría elástica ($k = 1 \Rightarrow E_n = k^2\pi K = \pi K$; $m/\pi = 12.2/\pi \approx 3.9$). La dependencia de E_n con el exceso de potencial químico $\Delta\mu$ es también lineal, siendo la pendiente de la recta de regresión $m' = 4.09$.

Núcleo de un defecto de carga $k = +1$ (tangencial)

El siguiente caso es un defecto de carga 1 tangencial, con efectos elásticos únicamente de tipo *bend*, como el que vimos en la figura 6.14 (b). Para lograr estabilizar un defecto de este tipo en nuestra cavidad necesitamos una superficie que favorezca un *anchoring* planar, es decir, con las partículas orientadas paralelas a la superficie. Para ello, siguiendo las ideas que expusimos en el capítulo 3, modelizamos la superficie por el potencial externo

$$v_{\text{ext}}(r', \varphi) = \begin{cases} \infty, & r' < 0 \\ V_0 \cos(2(\varphi - \psi))e^{-\alpha r'}, & r' \geq 0 \end{cases} \quad (6.31)$$

con r' la distancia mínima entre el centro de masas del discorrectángulo y la superficie circular. Cuando V_0 es suficientemente grande la superficie favorece el tipo de *anchoring* que buscamos. Nosotros hemos comprobado que así ocurre para $V_0 = 0.7kT$ y $\alpha = 1.08(L + D)^{-1}$. Disponemos por tanto de la geometría necesaria para generar un defecto con las características que buscamos.

La adición de este término extra al potencial de superficie, que tiene un decaimiento exponencial, provoca que la superficie interactúe con el cristal líquido a distancias más largas que en el caso anterior. Por otro lado, el núcleo de este tipo de defectos es también más grande (algo que no ocurre por ejemplo en [208], ya que en ese caso $K_1 = K_3$). La combinación de ambos fenómenos hace que para alcanzar el régimen elástico en la zona que separa el núcleo de la superficie sea necesario minimizar el funcional en cavidades mucho más grandes que en el caso

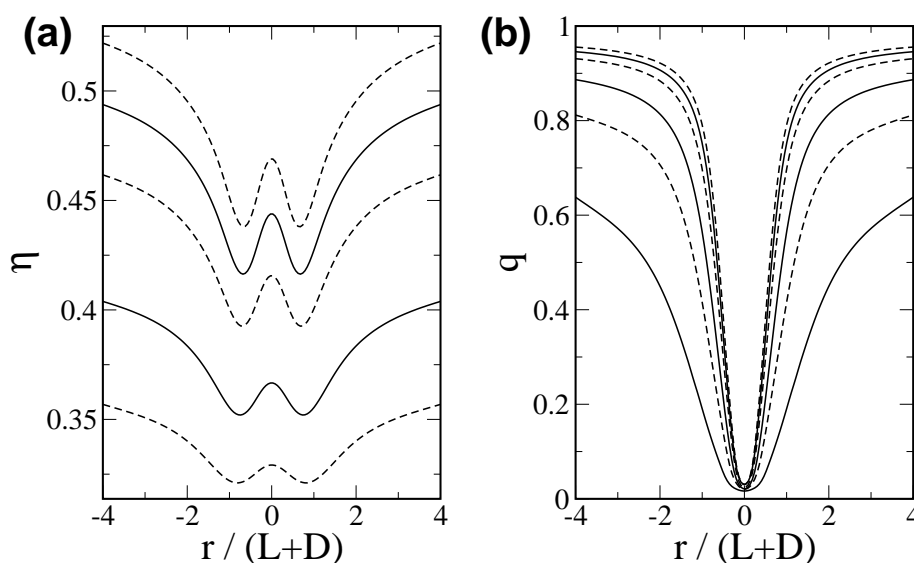


FIGURA 6.19.: Fracción de empaquetamiento local (a) y parámetro de orden uniaxial (b) frente a la coordenada radial para un defecto con $k = +1$ y deformaciones de tipo *bend*. Los distintos perfiles corresponden a aumentar progresivamente el potencial químico: $\Delta\mu/kT = 0.75, 1.75, 2.75, 4.25, 5.25$ y 6.25 .

anterior. Nuestro límite computacional se encuentra en cavidades con $R \approx 15(L + D)$, que no es suficiente para estimar de un modo razonable parámetros como la energía del núcleo. Dicha energía es significativamente mayor que la de un núcleo de tipo radial, con deformaciones de tipo *splay*. Esto era algo esperable teniendo en cuenta las diferencias entre las constantes elásticas involucradas en cada caso.

Aunque no podemos estimar de manera satisfactoria la energía, sí es posible ver la estructura del núcleo. En la figura 6.19 se han representado los perfiles de los parámetros de orden en la región central del núcleo del defecto. Han sido obtenidos con la minimización de cavidades de radio $R = 8(L + D)$ ⁸. El parámetro de orden uniaxial tiene un comportamiento semejante al que vimos previamente (con la diferencia del tamaño). La densidad tiene un máximo bien marcado en el centro del núcleo. El diámetro de la depleción central es mayor que la longitud molecular, permitiendo una mayor concentración de partículas en su interior.

Núcleo de un defecto $k=+1/2$

La geometría usada puede servir también para estudiar un caso más interesante, defectos de carga $k = +1/2$. El estado de mínima energía del sistema contiene, cuando el radio es suficientemente grande, dos defectos de carga $k = +1/2$ separados por una distancia d_0 . Su estudio es mucho más complejo; veamos por qué. Lo primero que necesitamos conocer es la separación de equilibrio entre los defectos del interior de la cavidad, d_0 . Este paso previo exige, como ya comentamos, una serie de minimizaciones parciales del funcional que aumentan el tiempo de cálculo en aproximadamente un orden de magnitud. Por otro lado y a diferencia del defecto radial, ahora es necesario minimizar el funcional respecto de la variable ψ , que es con diferencia la más lenta

⁸Al hacerlo en cavidades mayores se alcanzará el régimen elástico y los perfiles sufrirán alguna leve modificación.

de la tres. La consecuencia práctica es que el radio máximo con el que podemos trabajar se ve reducido, mientras que por otro lado necesitamos cavidades más grandes, ya que los defectos están más próximos a la superficie. Por si no fuera suficiente, existe un término de interacción entre ambos defectos. Esto hace que separar las contribuciones debidas al núcleo del resto sea una tarea complicada (aunque no insalvable si pudiéramos trabajar con cavidades grandes).

En la figura 6.20 se han representado los parámetros de orden de dos configuraciones con defectos de carga $1/2$. Para lograrlas se ha minimizado el funcional en una cavidad de radio $R = 50.8D$, aunque solo se muestra una región cuadrada de dimensiones $30 \times 30 D^2$ que contiene el núcleo de ambos defectos. En la columna de la izquierda vemos la fracción de empaquetamiento local (arriba), el parámetro de orden uniaxial (centro) y el ángulo de tilt (abajo) cuando sometemos el sistema a un potencial químico $\Delta\mu = 1.75kT$. La columna de la derecha muestra los mismos perfiles cuando aumentamos el potencial químico hasta $\Delta\mu = 6.75kT$. En las esquinas de las figuras correspondientes a la densidad (arriba) se aprecia una estructura con simetría radial; se trata de los efectos de la superficie de la cavidad. Es un indicio claro de que si quisiéramos hacer un análisis detallado necesitaríamos cavidades más grandes. Se observa bastante bien que el tamaño de los núcleos disminuye considerablemente al aumentar el potencial químico (el efecto es más visible en el parámetro de orden)⁹. Otro efecto notable es la pérdida de simetría radial del defecto con el aumento del potencial químico. Los perfiles de la columna izquierda (potencial químico bajo) tienen una simetría casi radial respecto al centro del defecto (salvo el tilt, evidentemente). Al aumentar μ (columna derecha) el núcleo se hace más pequeño en todas direcciones, pero especialmente en la región que separa ambos defectos, donde el director es constante.

No podemos estudiar cavidades lo suficientemente grandes como para que la estructura del núcleo y la interacción con la superficie relajen por completo hasta alcanzar el límite elástico. Algo parecido a lo que nos ocurría en el caso anterior, pero no tan drástico, de forma que podemos estimar de forma razonable los parámetros relevantes del núcleo. Estos se pueden ver en la figura 6.21. En (a) está representado el radio medio del núcleo de un defecto frente al potencial químico. Hemos definido el radio medio como el punto de inflexión que aparece en la densidad (igual que en el defecto radial) promediado en las distintas direcciones (no hay simetría radial). Al igual que en el defecto radial, se produce un rápido decaimiento al aumentar μ que tiende a saturar. r_n es aproximadamente la mitad que en el defecto radial (figura 6.18 (c)) y por tanto la superficie del núcleo, proporcional a r_n^2 , es unas cuatro veces menor en el caso $k = 1/2$ que en el defecto con radial con $k = 1$. En (b) vemos la estimación para la energía del núcleo en función de la constante elástica K_1 . La línea es la recta de regresión cuya pendiente es $m = 5.04$, aproximadamente un factor 2.5 más pequeña que en el defecto con $k = 1$. Que al menos exista un factor 2 de diferencia era esperable pues sabíamos que incluso en cavidades muy pequeñas la estructura con dos defectos $1/2$ es más estable que la que tiene un solo defecto radial. En esas circunstancias gran parte de la energía del sistema se debe a los núcleos, y por lo tanto la energía de ambos núcleos más el término de interacción entre ellos debe ser como mucho igual a la energía de un núcleo radial. Ya vimos que usualmente se estima la energía del núcleo como $E_n = k^2\pi K$ y por lo tanto sería esperable que en el caso $k = 1/2$ tuviéramos un factor 4

⁹Nos referimos a una reducción de la estructura, que no implica necesariamente una disminución de la distancia a la que el sistema siente el núcleo del defecto.

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

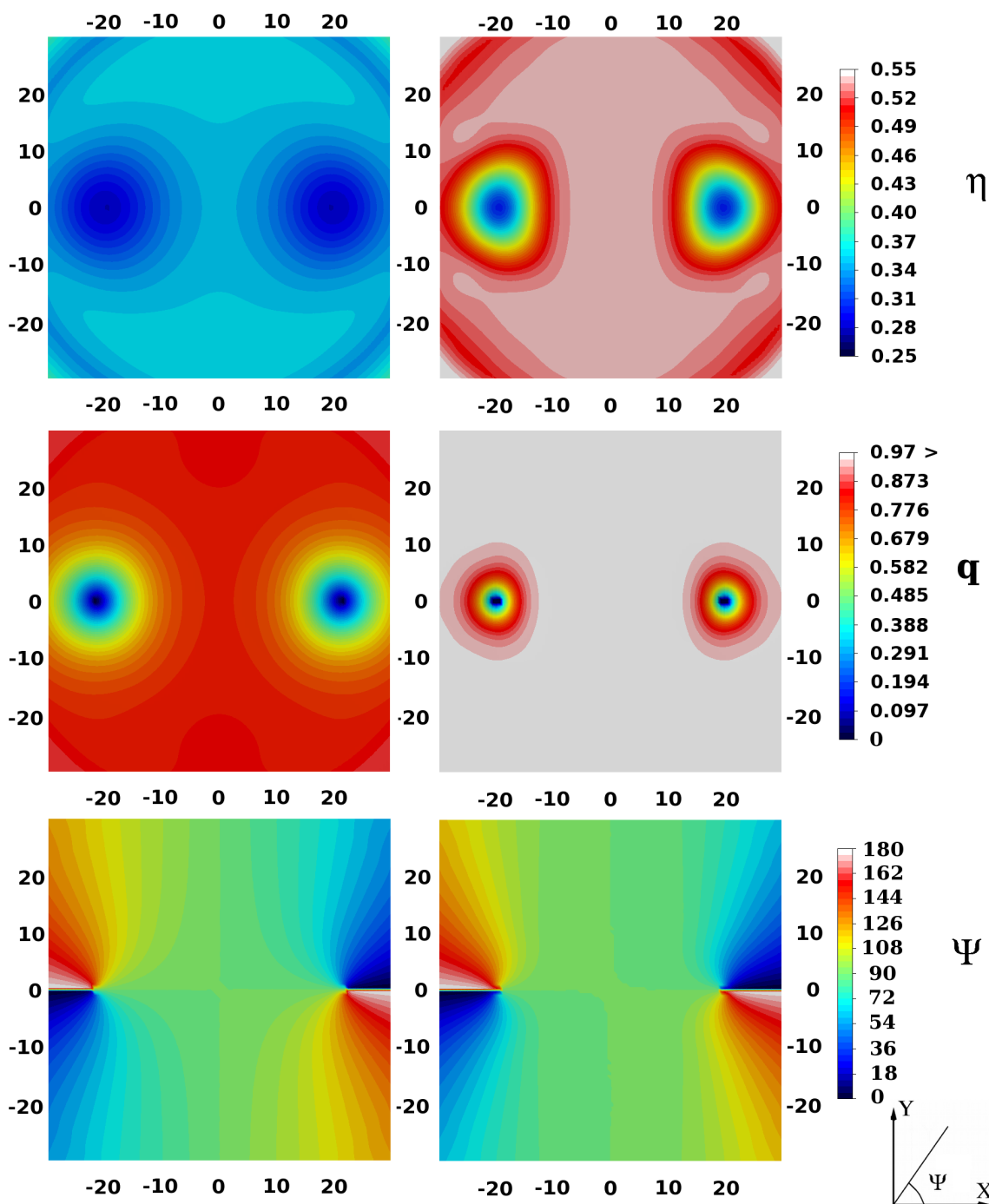


FIGURA 6.20.: Cavity de radio $R = 50.8D$ (solo se muestra una parte) donde se forman dos defectos $k = 1/2$. En la columna izquierda $\Delta\mu = 1.75kT$, en la derecha $\Delta\mu = 6.75kT$. En la fila superior la fracción de empaquetamiento local η , en la central el parámetro de orden uniaxial q y en la inferior el ángulo de tilt ψ (en grados). Coordenadas x e y en unidades del ancho del discorrectángulo D .

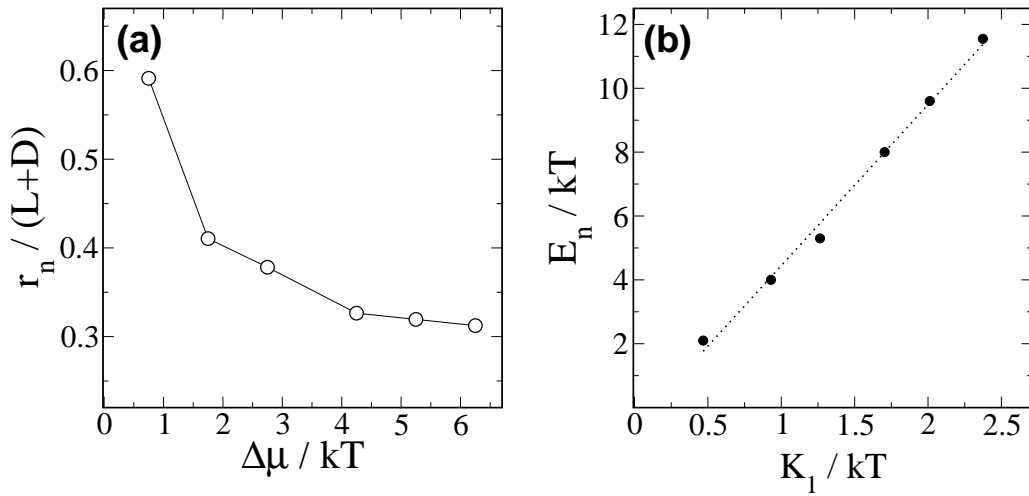


FIGURA 6.21.: Parámetros relativos al núcleo de un defecto de carga $k = 1/2$: (a) r_n , definido como el punto de inflexión en el perfil de la densidad, como función de μ y (b) energía del núcleo en función de la constante elástica K_1

respecto al defecto radial (el tamaño sí es aproximadamente 4 veces menor). Si observamos el comportamiento del director en la región del núcleo, vemos que aparecen deformaciones de tipo *bend* ($\nabla \times \mathbf{n} \neq 0$) para $k = 1/2$ que no están presentes en el defecto radial y pueden ser el origen de esta diferencia.

6.4. Conclusiones y cuestiones abiertas

Hemos aplicado un funcional de la densidad al estudio de esferocilindros duros en dos dimensiones confinados en una cavidad circular. El funcional consiste en una extensión de la teoría de Onsager para fases no uniformes donde las variaciones del perfil de densidad se suponen suaves. Recupera correctamente la ecuación de estado obtenida por simulaciones, si bien discrepa en la densidad a la que tiene lugar la transición isotropo-nemático. Esto era esperable, pues hay indicios [185] de que la transición IN en dos dimensiones puede ser de tipo Kosterlitz-Thouless para este sistema, un mecanismo que no está contemplado en el funcional. Al calcular las constantes elásticas y analizar la transición suponiendo que es de tipo Kosterlitz-Thouless se recuperan los datos de las simulaciones.

En la cavidad circular tiene lugar una transición de fase entre un estado con el director uniforme y otro con dos defectos puntuales de carga $1/2$ separados por una distancia de equilibrio. Esta última fase es la estable para radios grandes. El resultado es compatible con los escasos datos de simulación disponibles, así como con la fenomenología que tiene lugar en un cilindro (teniendo en cuenta que en nuestro caso no existe la solución en la que el director escapa a lo largo del eje del cilindro). La distancia de equilibrio entre los defectos está relacionada con la transición continua de nematización en el poro. Cuando esta tiene lugar se produce una rápida separación de los defectos que después tiende a saturar en un valor que escala con el radio de la

6. Defectos topológicos en un cristal líquido bidimensional

cavidad.

La formación de defectos en el interior de la cavidad nos ha permitido estudiar por primera vez las propiedades del núcleo con un modelo microscópico, libre de parámetros ajustables y que tiene en cuenta las variaciones en la densidad. Todos los casos estudiados muestran un núcleo isótropo, algo esperable en dos dimensiones. La energía de los núcleos es proporcional a la constante elástica, aunque la constante de proporcionalidad varía en función del tipo de defecto estudiado (en nuestra opinión debido al diferente coste energético de las deformaciones de tipo *splay* y *bend*). En cuanto al tamaño físico de los núcleos es del orden del tamaño molecular y decrece hasta saturar conforme aumenta el orden nemático en el resto del sistema.

Son muchas las cuestiones interesantes que se pueden tratar con la técnica desarrollada. La más obvia es estudiar el diagrama de fases en la cavidad con otras condiciones de contorno, en particular con condiciones de contorno homogéneas, es decir, que favorezcan una orientación tangencial de las partículas. Experimentos en medios granulares [213] indican la presencia de una transición de fase entre un estado con el director uniforme y otro con dos defectos en la pared.

También sería interesante analizar otro tipo de defectos así como la interacción entre defectos de igual o diferente carga e incluso los mismos defectos para otras relaciones de aspecto L/D . En este último caso cambiará la proporción entre las constantes elásticas y se podrían sacar conclusiones más sólidas sobre la validez de la aproximación de una sola constante elástica, tan ampliamente utilizada.

Otros sistemas a estudiar son el orden nemático alrededor de partículas coloidales suspendidas en un medio líquido-cristalino [214, 215], o la interacción entre estas partículas mediada por un nemático [216, 217, 218].

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

7.1. Introducción

Las mezclas binarias compuestas por dos cristales líquidos son importantes en diferentes aspectos. Por citar alguno, la mezcla de dos nemáticos que sean estables en rangos de temperaturas diferentes puede dar lugar a un nemático estable en un rango de temperaturas distinto al de los dos componentes de la mezcla. Al añadir un componente quiral a un nemático no quiral se obtiene como resultado un colestérico cuyo paso de hélice depende de la composición de la mezcla. Ambas características son muy utilizadas en aplicaciones comerciales.

Desde un punto de vista más fundamental, el diagrama de fases de una mezcla contiene, por lo general, una fenomenología mucho más rica que el de un sistema monocomponente. Por ejemplo, como resultado de mezclar dos nemáticos uniaxiales se puede obtener un nemático biaxial, una fase que no aparece en los componentes por separado.

Las mezclas de cuerpos duros en tres dimensiones se han estudiado extensivamente desde un punto de vista teórico y experimental [219, 220, 221, 222]. Algunos aspectos han sido ampliamente debatidos. Tal es el caso de la existencia o no de segregación en sistemas sin grados de libertad orientacionales, como la mezcla de esferas duras de diferente tamaño [223, 53, 224, 225, 226, 227, 228]. Se puede concluir de estos estudios la existencia de segregación entre una fase fluida rica en componentes de la especie de partículas más pequeñas y una fase sólida con abundancia de las partículas de mayor volumen. La segregación fluido-fluido está igualmente presente, pero siempre es metaestable frente a la fluido-sólido. Menos atención han recibido las mezclas de cubos duros paralelos [229, 230] donde también hay segregación cuando ambas especies son suficientemente distintas.

La inclusión de grados de libertad orientacionales en sistemas de partículas duras anisótropas abre la posibilidad a otro tipo de segregaciones donde están involucradas fases con orden orientacional. Se ha comprobado que la forma de las partículas (prolata u oblata) [231, 232, 233, 234] así como el grado de anisotropía [235, 236] son aspectos fundamentales que determinan las características de la mezcla. La separación de fases de tipo fluido-fluido es un escenario común en este tipo de sistemas, ya sea esta de tipo isótropo(I)-nemático(N), N-N o I-I. Recientemente también se ha estudiado el efecto que sobre el diagrama de fases tiene la formación de fases estructuradas, como esmécticos o columnares [237, 238, 239].

Este último capítulo de resultados está dedicado al estudio de mezclas de cuerpos duros en dos dimensiones, un campo donde todavía hay pocos trabajos realizados. Talbot [240] analizó mezclas de partículas duras convexas con la teoría de la partícula escalada (SPT) y llegó a la conclusión

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

de que, a diferencia del caso tridimensional, no puede existir segregación isotropo-isotropo en dos dimensiones. La razón es que la ganancia en volumen accesible del estado segregado no es capaz de compensar la pérdida de entropía de mezcla. En la referencia [241] se estudia el límite bidimensional de una mezcla de cuerpos duros convexos haciendo uso de una ecuación de estado obtenida a partir de una aproximación a la función de correlación radial. Según esta aproximación la mezcla es siempre estable en dos dimensiones. Recientemente se ha usado la teoría de la partícula escalada para analizar mezclas de discorrectángulos [242] habiéndose encontrado segregación entre una fase isotrópica y una nemática, así como entre dos fases nemáticas. El estudio demuestra mediante un riguroso análisis de bifurcación la existencia de separación de fases en sistemas bidimensionales y pone de manifiesto la riqueza del diagrama de fases en este tipo de mezclas. Aparecen, por ejemplo, puntos tricríticos o puntos críticos finales que no están presentes en tres dimensiones. Esto es debido a la naturaleza de la transición isotropo-nemático, por lo general continua en dos dimensiones mientras que en tres dimensiones es de primer orden.

El análisis de estos sistemas bidimensionales puede ser útil para comprender las transiciones de fase de superficie que experimentan las monocapas de moléculas adsorbidas o las cuasi-monocapas que se forman en medios granulares. Es además un primer paso útil para entender las repercusiones de la polidispersidad de las partículas en los sistemas reales. Esperamos que también nos sirva para analizar la topología del diagrama de fases y su evolución al variar la geometría y relación de aspecto de las partículas. Para ello vamos a tratar mezclas de distintas especies: discorrectángulos duros y rectángulos duros. En estos últimos es interesante ver como la recientemente postulada fase tetrática [243, 244] se ve alterada por la inclusión de otra especie, de igual o distinta geometría, en el sistema.

7.2. Termodinámica de Mezclas

Dado que el estudio de mezclas es por lo general una materia menos conocida y tratada en los textos usuales, vamos a realizar un breve repaso a la termodinámica de mezclas. Continuaremos exponiendo la teoría de la partícula escalada, que es la teoría mecanoestadística que usaremos posteriormente.

7.2.1. Relación de Gibbs-Duhem

Sea un sistema de m componentes N_1, N_2, \dots, N_m ; podemos escribir la relación fundamental de la termodinámica en la representación energética, esto es, la energía interna como función de los parámetros extensivos del sistema: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_m)$. Diferenciando se tiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i, i=1, \dots, m} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i, i=1, \dots, m} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_i, i=1, \dots, m, i \neq j} dN_j = TdS - PdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j. \quad (7.1)$$

Por otro lado, la energía interna es una ecuación homogénea de primer orden, y por lo tanto

verifica que

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_m) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_m). \quad (7.2)$$

Derivando esta expresión con respecto a λ y haciendo $\lambda = 1$, se llega a

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_m N_m, \quad (7.3)$$

que no es más que la particularización del teorema de Euler para las formas homogéneas a la termodinámica. Se sigue de la ecuación anterior que

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j + \sum_{j=1}^m N_j d\mu_j. \quad (7.4)$$

Comparando con (7.1) es inmediato ver que

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^m N_j d\mu_j = 0. \quad (7.5)$$

Esta ecuación se conoce como la relación de Gibbs-Duhem y establece una ligadura entre los parámetros intensivos de nuestro sistema. En particular, si mantenemos la temperatura constante se cumple

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_i} \right) = \sum_{j=1}^m \rho_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right), \quad T = cte., \quad (7.6)$$

donde hemos definido $\rho_i = N_i/V$.

7.2.2. Potencial de Gibbs y el método de la tangente común

El potencial de Gibbs o la energía libre de Gibbs es la transformada de Legendre de la energía interna que reemplaza como variables independientes a la entropía por la temperatura y el volumen por la presión. Es decir

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_m) = U - TS + PV = \sum_{j=1}^m \mu_j N_j, \quad (7.7)$$

y por tanto el diferencial de la energía libre de Gibbs es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i, i=1, \dots, m} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i, i=1, \dots, m} dP + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_i, i=1, \dots, m, i \neq j} dN_j = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j. \quad (7.8)$$

Consideremos una mezcla binaria. Sea N número total de partículas, $N = N_1 + N_2$ y x_i la fracción molar de la especie i , $x_i = N_i/N$, $i = 1, 2$. Manteniendo constante el número total de partículas se verifica que $dN = dN_1 + dN_2 = 0$ y por lo tanto $dN_1 = -dN_2$. La ecuación (7.8) se reduce entonces a

$$dG = -SdT + VdP + (\mu_2 - \mu_1)dN_2. \quad (7.9)$$

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótrpos en dos dimensiones

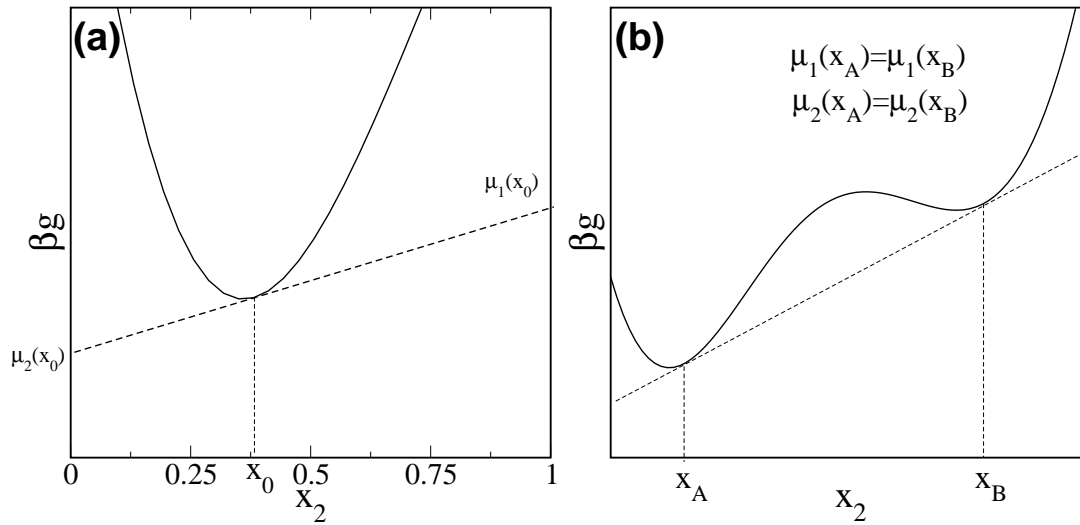


FIGURA 7.1.: Representación esquemática del método de las intersecciones (a) y el método de la tangente común (b)

Dividiendo por el número de partículas N y derivando respecto a x_2 se llega a

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{P,T} = \mu_2 - \mu_1, \quad (7.10)$$

donde hemos definido $g \equiv G/N$, la energía libre de Gibbs por partícula. Por otro lado

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \mu_1(1 - x_2) + \mu_2 x_2. \quad (7.11)$$

Despejando μ_1 de (7.10) e insertándolo en (7.11) es inmediato que

$$\mu_1 = g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{P,T}, \quad (7.12)$$

$$\mu_2 = g + (1 - x_2) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{P,T}. \quad (7.13)$$

El significado de estas relaciones se entiende muy bien gráficamente. En la figura 7.1 se muestra de forma esquemática la energía libre de Gibbs por partícula g como función de la fracción molar x_2 . De las ecuaciones (7.12) y (7.13) se desprende que el valor de g en los extremos se corresponde con el potencial químico de las sustancias en el estado puro:

$$\begin{aligned} g(x_2 = 0) &= \mu_1^0, \\ g(x_2 = 1) &= \mu_2^0. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Para conocer el potencial químico de la mezcla a una concentración dada x_0 tenemos que calcular las intersecciones con los ejes $x_2 = 0$ y $x_2 = 1$ de la tangente en el punto de la curva $(x_0, g(x_0))$ (véase la figura 7.1 (a)). Esto se conoce como el *método de las intersecciones*.

Si es posible encontrar dos puntos x_A y x_B que satisfagan:

$$g(x_B) = g(x_A) + (x_B - x_A)g'(x_A), \quad (7.15)$$

$$g'(x_A) = g'(x_B), \quad (7.16)$$

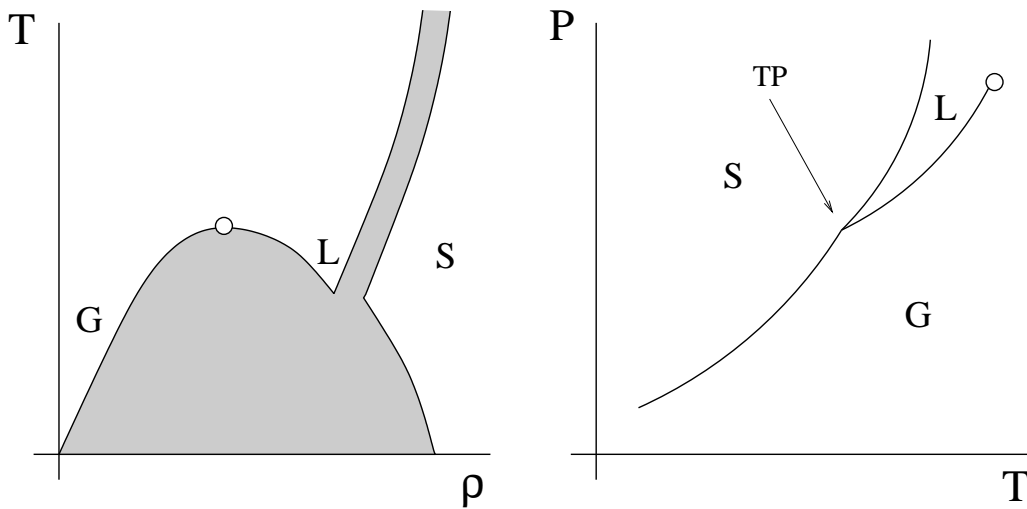


FIGURA 7.2.: Diagrama de fases esquemático de un sistema monocomponente. Representación en el plano temperatura-densidad (izquierda) y presión-temperatura (derecha). Existen tres fases: gaseosa (G), líquida (L) y sólida (S) que coexisten en un punto triple (TP). El círculo denota la existencia de un punto crítico líquido-gas).

donde $g'(x) = (\partial g / \partial x)_{T,p}$. Entonces comparten la misma tangente (véase la figura 7.1 (b)) y significa que los potenciales químicos de ambos componentes son iguales para esas composiciones, es decir

$$\begin{aligned}\mu_1(x_A) &= \mu_1(x_B), \\ \mu_2(x_A) &= \mu_2(x_B).\end{aligned}\tag{7.17}$$

Esta condición junto con las de presión y temperatura constantes (impuestas anteriormente) nos aseguran que existe una coexistencia en equilibrio para esas composiciones. La construcción se conoce con el nombre de *método de la tangente común* o *doble tangente* y resulta de gran utilidad para determinar el diagrama de fases.

Es posible reescalar la función $g(x)$ para que la construcción de la tangente común ocurra siempre en los mínimos locales de una función $g^*(x)$ que viene dada por

$$g^*(x) = g(x) - tx,\tag{7.18}$$

donde t es la pendiente de la tangente común a $g(x)$.

7.2.3. Diagrama de fases global y regla de las fases de Gibbs

Del estudio de las propiedades genéricas de la energía libre de Gibbs (en general de los potenciales termodinámicos) es posible obtener la fenomenología del equilibrio de fases y el comportamiento crítico de sistemas simples o multicomponentes. Gibbs fue uno de los pioneros en el campo introduciendo el concepto de grados de libertad termodinámicos, f , y la bien conocida *regla de las fases de Gibbs*, según la cual:

$$f = c - p + 2,\tag{7.19}$$

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótricos en dos dimensiones

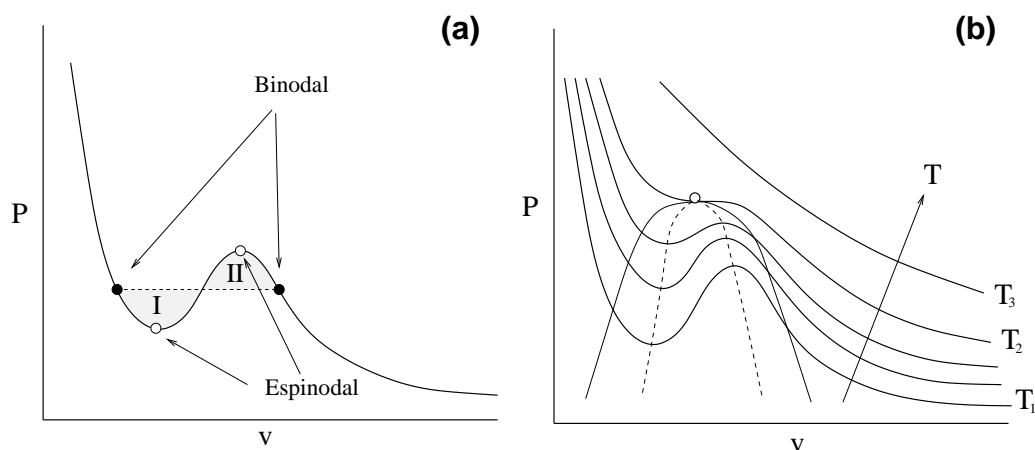


FIGURA 7.3.: Representación de isothermas en el plano presión-volumen por partícula. (a) Una isoterma donde se muestra la binodal (círculos negros), la espinodal (círculos blancos) y la construcción de Maxwell (igualdad de áreas I y II). (b) Serie de isothermas aumentando la temperatura desde $T = T_1$ (por debajo del punto crítico), hasta $T = T_3$ (por encima del punto crítico). La isoterma $T = T_2$ contiene el punto crítico. Está representado por un círculo blanco. La línea discontinua representa la espinodal y la continua de trazo fino la binodal.

siendo c el número de componentes del sistema y p el número de fases. f es el número de parámetros intensivos que pueden variar de forma independiente (dentro de unos límites) sin perder la estabilidad de una mezcla de p fases. Nótese que existen $c + 2$ parámetros intensivos en el sistema ($P, T, \mu_1, \dots, \mu_c$) iguales en cada una de las p fases que coexisten y hay p relaciones de Gibbs-Duhem (cada una de las cuales reduce un grado de libertad). En ocasiones existen otras relaciones (además de las de Gibbs-Duhem) que ligan algunas variables del sistema y por tanto los grados de libertad se ven disminuidos. Tal es el caso de los fenómenos azeotrópicos o críticos que veremos posteriormente.

Sistema monocomponente simple

La figura 7.2 muestra de forma esquemática un diagrama de fases típico de un sistema monoatómico. En un sistema monocomponente simple ($c = 1$), una fase ($p = 1$) tiene 2 grados de libertad. Es decir, podemos variar libremente la presión y la temperatura (zonas en blanco de la figura). Dos fases tienen 1 grado de libertad y por lo tanto pueden coexistir a lo largo de una línea (líneas continuas). Tres fases coexistiendo tienen 0 grados de libertad y solo pueden coexistir en puntos del espacio de las fases. Dichos puntos son puntos triples (indicado por TP). Es posible también encontrar un punto crítico (círculo vacío). Se trata del punto donde muere una línea de coexistencia y las fases se hacen indistinguibles. 4 fases coexistiendo tienen -1 grados de libertad, existen 4 ecuaciones (relaciones de Gibbs-Duhem) que ligan 3 variables (P, T, μ) y por lo tanto no hay (en general) solución posible.

Fijémonos en la línea de coexistencia líquido-gas de la figura 7.2. Si nos movemos a lo largo de una isoterma, a una temperatura intermedia entre la del punto triple y la del punto crítico, veremos un comportamiento parecido al que se muestra en la figura 7.3 (a). Existe una zona

donde el sistema es termodinámicamente inestable; es la comprendida entre los puntos que definen la espinodal. Es una zona inestable ya que en ella no se verifica el principio de estabilidad mecánica

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = -\frac{\partial P}{\partial v} > 0, \quad (7.20)$$

donde u es la energía interna y v el volumen, en ambos casos por partícula. Nótese que en la espinodal se tiene $(\partial P/\partial v)_T = 0$. La condición (7.20) es necesaria para que la energía interna tenga un mínimo y sea por tanto estable frente a la separación de fases. Cuando existe una inestabilidad el sistema se separa en dos o más fases: tiene lugar una transición de fase. Los puntos que definen la binodal (véase la figura 7.3) determinan los valores de v entre los que tiene lugar la transición. Son el resultado de imponer la igualdad de potencial químico en las fases que coexisten (por ejemplo, $\mu_L = \mu_G$ para el caso del líquido y el gas), que en términos de la isoterma implica que las áreas I y II sean iguales (hecho este conocido como la *construcción de Maxwell*). Para ver esto partimos de la relación de Gibbs-Duhem, ec. (7.5), para un sistema monocomponente y a temperatura constante: $d\mu = v dP$. Integrando entre dos estados 1 y 2 se tiene

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 v(P) dP. \quad (7.21)$$

En coexistencia $\mu_1 = \mu_2$ y por lo tanto el área que encierra la isoterma entre los estados que coexisten es nula.

La zona comprendida entre la binodal y la espinodal es termodinámicamente metaestable: es posible encontrar a nuestro sistema en uno de esos estados, pero pequeñas fluctuaciones pueden provocar el salto a regiones termodinámicamente estables.

Además de la discontinuidad en el volumen por partícula que tiene lugar en la transición, otros parámetros como la entropía por partícula son también discontinuos en ese punto. Se dice que es una transición de primer orden pues las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos (volumen, entropía...) son discontinuas.

Supongamos ahora que aumentamos la temperatura y observamos de nuevo otra isoterma. La situación está representada esquemáticamente en la figura 7.3 (b). A medida que aumentamos T y nos acercamos al punto crítico la zona de inestabilidad se reduce y la transición se hace cada vez más débil (las discontinuidades en las derivadas de los potenciales termodinámicos son más pequeñas), hasta que llegamos a la temperatura del punto crítico donde no hay salto en las primeras derivadas del potencial. Más allá la isoterma es monótona; es una región siempre estable. En este sentido se puede definir la región crítica de un sistema como la frontera entre zonas termodinámicamente estables e inestables. En el punto crítico la binodal y la espinodal colapsan, la isoterma presenta un punto de inflexión horizontal y por lo tanto se verifica

$$(\partial P/\partial V)_T = 0; (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0. \quad (7.22)$$

En el punto crítico la transición es continua (los potenciales termodinámicos y sus derivadas son continuos. Nos referimos aquí como segundo orden en el sentido de que no es de primer orden, pero no necesariamente a que exista una discontinuidad en las segundas derivadas o derivadas de orden superior).

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

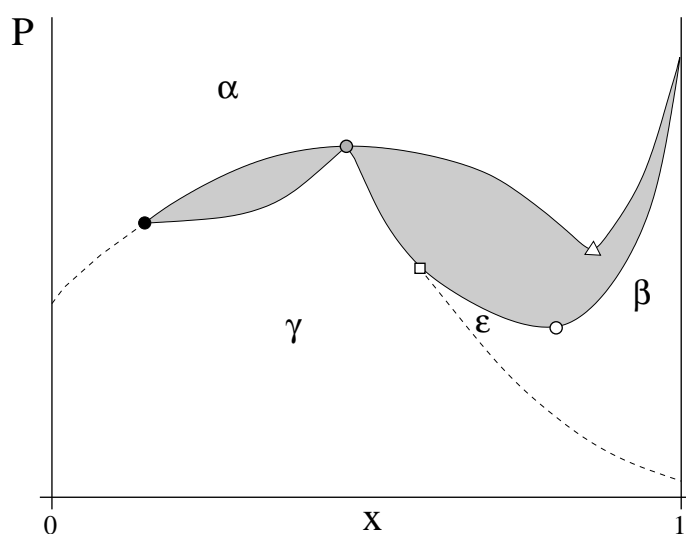


FIGURA 7.4.: Diagrama de fases esquemático de una mezcla binaria en el plano presión-composición ($P-x$). Las líneas a trazos representan transiciones de orden continuo y las líneas sólidas marcan las binodales. Se puede ver la existencia de un punto triple (triángulo), un punto crítico (círculo vacío), un punto tricrítico (círculo negro), un punto crítico final (cuadrado) y un punto azeotrópico (círculo gris).

Mezcla binaria

Supongamos una mezcla binaria ($c = 2$) y tomemos la presión P , la temperatura T , y la fracción molar de una de las especies x como el conjunto de variables de nuestro espacio de fases. La regla de las fases de Gibbs nos dice que una sola fase ($p = 1$) tiene 3 grados de libertad, que corresponde a un volumen de nuestro espacio de las fases (P, T, x). Dos fases ($p = 2$) pueden coexistir con 2 grados de libertad, es decir la elección de P y x (por ejemplo) nos fija el valor de T . Tres fases pueden coexistir a lo largo de una línea en el espacio de fases ($f = 1$) y es posible la ocurrencia de un punto cuádruple donde coexistan 4 fases ($f = 0$).

Existe más fenomenología en sistemas binarios. Puede pasar, por ejemplo, que coexistan dos fases con la misma fracción molar (estado azeotrópico). Esto introduce una ligadura más en el sistema reduciendo los grados de libertad a $f = 1$. También es posible la coexistencia de dos fases (líquido-líquido o líquido-vapor por ejemplo) a lo largo de una línea crítica (en el sistema monocomponente solo era posible un punto crítico). De nuevo las ligaduras impuestas por la criticalidad reducen a uno los grados de libertad.

En la figura 7.4 se representa esquemáticamente la proyección de un hipotético diagrama de fases de un sistema binario en el plano presión-composición (es más usual la representación presión-temperatura, pero en cuerpos duros la temperatura no juega un papel relevante). Vamos a describir las distintas situaciones ayudándonos de las propiedades topológicas de la energía de Gibbs por partícula (reescalada según (7.18) para que la construcción de la tangente común coincida con mínimos locales.)

Binodal. Las regiones sombreadas de la figura 7.4 son zonas prohibidas del diagrama de fases (termodinámicamente inestables). Si nos situamos en esta región se produce una separación en

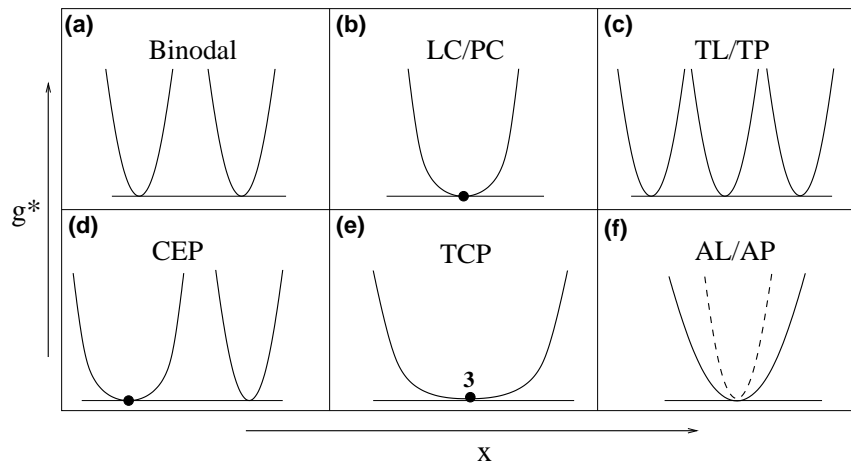


FIGURA 7.5.: Representación esquemática del equilibrio de fases de un sistema binario en diferentes situaciones: (a) dos fases que coexisten a lo largo de una binodal, (b) una línea crítica (o su proyección en un plano, un punto crítico), (c) tres fases coexistiendo en un punto triple, (d) un punto crítico final, (e) un punto tricrítico, (f) una línea azeotrópica (o su proyección en un plano, un punto azeotrópico). Se representa, a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs por partícula escalada g^* frente a la fracción molar de una de las especies x . La energía de Gibbs se ha reescalado para que el equilibrio de fases tenga lugar en mínimos locales. Es equivalente pensar que se representa la energía interna por partícula en lugar de g^* .

dos fases (transición de fase de primer orden) que coexisten a lo largo de la binodal. La binodal encierra las regiones inestables del diagrama de fases. En la figura 7.4 está representada por las líneas continuas (sería una superficie en el diagrama tridimensional). En la binodal existen dos ramas en la energía de Gibbs que comparten una tangente común (véase la figura 7.5 (a)).

Línea crítica. El círculo vacío de la figura 7.4 es una proyección de una línea crítica, es decir un punto crítico. En los puntos críticos colapsan las dos ramas de una binodal (los dos mínimos locales de la g^* , véase la figura 7.5 (b)). Son zonas fronterizas entre la estabilidad y la inestabilidad del sistema ante la separación de fases. La transición de fase a lo largo de una línea crítica es continua. Veámos en (7.22) las condiciones necesarias para tener un punto crítico. En una mezcla y en términos de g las condiciones para una línea crítica se pueden expresar como:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{P,T} = 0. \quad (7.23)$$

Para que sea localmente estable es necesario además que $(\partial^4 g / \partial x^4)_{P,T} > 0$

Línea triple. Es posible la coexistencia de tres fases a lo largo de una línea. En la figura 7.4 se indica con un triángulo la proyección de una línea triple en el plano $P - x$, es decir un punto triple (en realidad el triángulo marca la presión y la fracción molar de una de las fases que coexisten en el punto triple, en concreto la fase α . Este comentario será de aplicación en todos los puntos triples que aparezcan a lo largo del capítulo). En el punto triple del ejemplo coexisten las fases α, β y γ . En g existen tres ramas compartiendo una tangente común (véase la figura 7.5 (c)).

Punto crítico final. Representado en la figura 7.4 por un cuadrado. Es la coexistencia de una fase crítica con una fase no crítica (véase la figura 7.5 (d)).

Punto tricrítico. Representado en la figura 7.4 por un círculo negro. Es el punto donde una fase crítica deja de serlo, dando lugar a una segregación de fases. Las espinodales de la fase no crítica se juntan en el punto tricrítico con la fase crítica. La energía de Gibbs en este punto tiene una sola rama (véase la figura 7.5 (e)) que ha de cumplir las condiciones impuestas por (7.23) y además

$$(\partial^4 g / \partial x^4)_{P,T} = 0; (\partial^5 g / \partial x^5)_{P,T} = 0. \quad (7.24)$$

Para que sea estable localmente se tiene que verificar $(\partial^6 g / \partial x^6)_{P,T} > 0$. Una descripción detallada de las propiedades del punto tricrítico se puede encontrar en la referencia [245].

Línea azeotrópica Los fenómenos azeotrópicos tienen lugar (por lo general) cuando una segunda rama metaestable de la energía de Gibbs toca de forma tangencial a otra rama estable (véase la figura 7.5 (f)). Las fases que coexisten en los fenómenos azeotrópicos tienen por tanto la misma fracción molar. A lo largo de una línea azeotrópica (en la figura 7.4 se representa su proyección, un punto azeotrópico, como un círculo gris) coexisten dos fases (α y γ en nuestro ejemplo). La energía de Gibbs verifica (véase la figura 7.5 (f)):

$$g_\alpha(x) = g_\gamma(x); (\partial g_\alpha(x) / \partial x)_{P,T} = (\partial g_\gamma(x) / \partial x)_{P,T}. \quad (7.25)$$

Existe mucha más fenomenología posible en mezclas binarias: puntos cuádruples, puntos azeotrópicos finales y azeotrópicos críticos... El estudio sistemático del diagrama de fases a partir de la topología de los potenciales termodinámicos es una rama activa que se aleja de los propósitos del presente trabajo. El lector interesado puede remitirse a los trabajos pioneros de van Konynenburg y Scott [246] sobre mezclas binarias simples. Una descripción exhaustiva se puede encontrar en las referencias [247, 248].

7.2.4. Segregación en cuerpos duros, ¿por qué?

La región encerrada por las binodales (zona sombreada de la figura 7.4) es una zona de inestabilidad termodinámica donde el sistema se segrega en dos fases, una rica en partículas de la especie 1 y otra en partículas de la especie 2. Parece lógico pensar que una separación entre dos fases fluidas en una mezcla se produce cuando las partículas de una misma especie se atraen¹, o por el contrario cuando partículas de distintas especies se repelen. Esa repulsión o atracción puede hacerse lo suficientemente grande como para vencer la ganancia entrópica que tiene el sistema mezclado (debida a que existen muchos más microestados en la fase mezclada que cuando los componentes se segregan). Sin embargo ninguno de estos argumentos es válido para explicar la segregación en sistemas duros (donde solo existe interacción cuando dos partículas contactan).

Hasta hace pocos años se pensaba de hecho que no existía separación de fases en fluidos de partículas duras. La creencia se sustentaba en los trabajos de Lebowitz y Rowlinson [53] de 1964 y de Mansoori *et al.* [224] unos años después (1971). En ambos trabajos se estudió una mezcla de

¹Sea ϵ_{ij} la energía de interacción entre partículas de la especie i y la j . Es esperable que ocurra una separación cuando se verifica que $\epsilon_{12} > \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$.

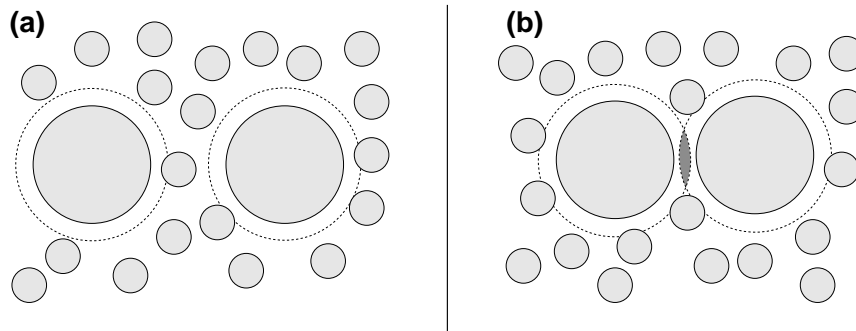


FIGURA 7.6.: Mezcla binaria de esferas duras. El volumen que las esferas grandes excluyen a las pequeñas es la región encerrada por la línea discontinua. Cuando las esferas grandes están muy separadas (a) el volumen que excluyen a las pequeñas es máximo. Si se juntan lo suficiente (b) ese volumen de exclusión puede solapar (zona sombreada) y hay una ganancia de volumen accesible (entropía) en las esferas pequeñas.

esferas duras en tres dimensiones sin encontrar ninguna evidencia de separación de fases. Sin embargo, Biben y Hansen [225] en 1991, haciendo uso de ecuaciones integrales autoconsistentes, encontraron separación de fases en una mezcla de esferas duras si el cociente entre los radios era mayor que 5. Varios trabajos posteriores [226, 227, 228, 223] confirman este escenario², aunque parece claro hoy en día que la separación de fases fluido-fluido es metaestable frente a una separación del tipo fluido-sólido en el modelo de esferas duras.

Dado que estamos hablando de un sistema duro, por tanto sin energía interna, la única explicación posible para la segregación es que se trate de un fenómeno entrópico. El sistema segregado tiene mayor entropía (menor energía libre) que la mezcla. Hablar de más entropía en un sistema de esferas duras es equivalente a hablar de mayor volumen accesible por partícula, y por lo tanto en el sistema segregado las partículas son libres de moverse a través de un volumen más grande que en la mezcla. Para verlo imaginemos una mezcla de esferas grandes (radio R) y pequeñas (radio r). Sea $R \gg r$ (con la única intención de que el argumento sea más intuitivo). En el sistema mezclado cada esfera grande excluye la posibilidad de tener una esfera pequeña en una región esférica de radio $R + r$. Es posible reducir el volumen de exclusión (aumentar el accesible) si acercamos las esferas grandes a una distancia menor que $2R + 2r$ (véase la figura 7.6). De esta forma el volumen que las grandes excluían a las pequeñas se ve reducido, pues ahora está compartido por dos esferas grandes. Puede ocurrir (y ocurre) que, en función de la fracción de empaquetamiento y el cociente entre los radios, la ganancia entrópica generada por ese aumento de volumen accesible supere a la pérdida de entropía de mezcla por segregarse. En ese momento se produce la separación de fases. De forma efectiva es como si las esferas grandes sufrieran una interacción atractiva mediada por las esferas pequeñas. Este punto de vista es bastante intuitivo si pensamos que cuando las esferas grandes están suficientemente cerca (de forma que no quepa una esfera pequeña entre ellas) se produce una descompensación en la presión osmótica que atrae a las esferas grandes. Esa interacción atractiva recibe el nombre de *potencial de depleción* y es bien conocida en mezclas de coloides y polímeros [249]. En realidad, en el sistema de esferas duras

²La relación de aspecto a partir de la cual existe separación de fases es sensible a la aproximación utilizada.

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

antes de que este mecanismo produzca una segregación fluido-fluido tiene lugar la cristalización de una de las especies, produciéndose, como ya mencionamos, una segregación fluido-sólido.

En mezclas de cuerpos duros anisótropos también existe un potencial atractivo efectivo como consecuencia del mejor empaquetamiento de cada especie por separado. La ganancia de entropía en el sistema segregado será mayor cuanto peor sea el empaquetamiento de una mezcla de ambas especies. Es de esperar, por ejemplo, que en una mezcla de esferas y cubos de volumen v_1 y v_2 respectivamente, se produzca una mayor segregación que en una mezcla de cubos (también de volúmenes v_1 y v_2). En mezclas anisótropas existe además otro efecto. Se trata de la ganancia de entropía orientacional que puede existir en el sistema segregado. Supongamos una mezcla de varillas con longitudes muy distintas. A medida que aumentamos la densidad las varillas largas se orientan primero formando una fase nemática y forzando una orientación relativa en las pequeñas, con la consiguiente pérdida de entropía orientacional. La separación de fases puede entonces aumentar la entropía orientacional. En aquellas mezclas donde ambas especies empaqueten bien juntas (mezcla de cuadrados por ejemplo) es donde (generalmente) este efecto puede ser decisivo en el balance final a la hora de determinar la separación o no de fases.

7.2.5. Área excluida

Como ya hemos comentado anteriormente, vamos a estudiar el comportamiento de mezclas de rectángulos (HR-HR), discorrectángulos (HDR-HDR) y rectángulo-disincorrectángulo (HR-HDR) en dos dimensiones (nótese que los cuadrados HSQ y los discos HD se pueden ver como un caso particular de los anteriores). Para ello es esencial conocer el área excluida entre dos partículas $V_{excl}^{\tau\nu}(\phi_{12})$, donde τ y ν denotan el tipo de partícula, ya sea un HR o un HDR y ϕ es al ángulo relativo entre las moléculas. En todos los casos las expresiones para el área excluida son analíticas:

$$\begin{aligned} V_{excl}^{HR-HR}(\phi_{12}) &= (L_1L_2 + \sigma_1\sigma_2)|\sin\phi_{12}| + (L_1\sigma_2 + L_2\sigma_1)|\cos\phi_{12}| + v_1 + v_2 \\ V_{excl}^{HDR-HDR}(\phi_{12}) &= L_1L_2|\sin\phi_{12}| + L_1\sigma_2 + L_2\sigma_1 + \frac{\pi}{2}\sigma_1\sigma_2 + v_1 + v_2 \\ V_{excl}^{HR-HDR}(\phi_{12}) &= L_1L_2|\sin\phi_{12}| + L_2\sigma_1|\cos\phi_{12}| + \sigma_1\sigma_2 + L_1\sigma_2 + v_1 + v_2 \end{aligned} \quad (7.26)$$

siendo v_i el área de la partícula i . En el último caso, V_{excl}^{HR-HDR} , es necesario especificar que el subíndice 1 se refiere al rectángulo y el 2 al discorrectángulo, es decir $v_1 = L_1\sigma_1$ y $v_2 = L_2\sigma_2 + \pi\sigma_2^2/4$.

En la figura 7.7 (a) se puede ver el área excluida para el caso de rectángulos y discorrectángulos de igual área y relación de aspecto (longitud/anchura). En ambos casos el área excluida es mínima cuando las partículas están paralelas. En el caso de rectángulos, existe además un mínimo local cuando las moléculas están situadas perpendicularmente. Dicho mínimo adquiere más importancia a medida que reducimos la relación de aspecto del rectángulo. Esto sugiere la posibilidad de que una fase con dos ejes directores podría ser estable bajo ciertas circunstancias, es la llamada fase tetrática [243]. En la parte (b) vemos como se construye el área excluida en dos situaciones distintas.

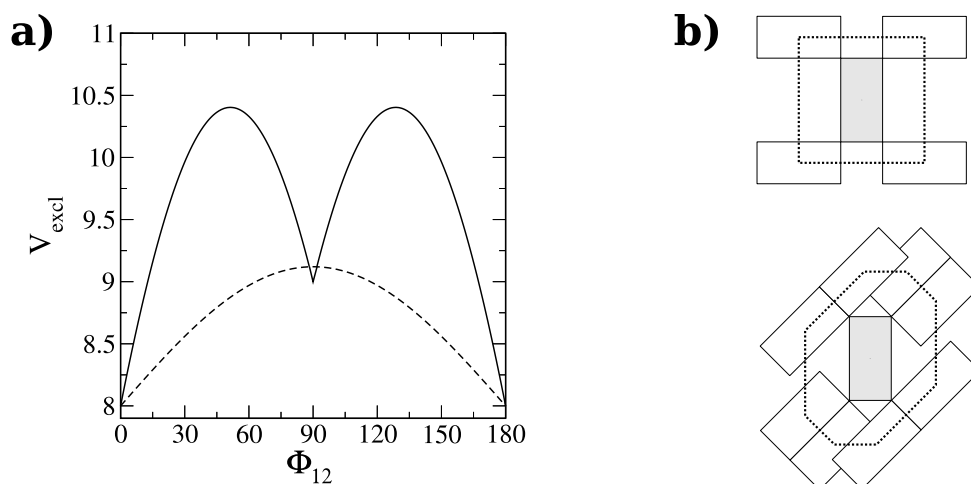


FIGURA 7.7.: (a) Área excluida como función del ángulo relativo, ϕ_{12} , para el caso de rectángulos (línea continua) y disrectángulos (línea discontinua). La relación de aspecto y el área de las partículas es igual a 2 en ambos casos. (b) La línea punteada encierra el área excluida entre dos rectángulos cuando estos están paralelos (arriba) o formando un ángulo de 45° .

7.3. Teoría de la partícula escalada

La teoría de la partícula escalada (SPT) se desarrolló inicialmente para esferas duras [52] y fue extendida para cuerpos duros anisótropos unos años después. Primero para cilindros y esferocilindros perfectamente alineados [250, 251], posteriormente para esferocilindros con 3 posibles orientaciones [252] y finalmente para partículas libremente rotantes [253, 254]. En dos dimensiones se aplicó primero a mezclas de rectángulos duros con 6 posibles orientaciones [255] y años después a mezclas isotrópicas de cuerpos convexos [240]. En lo que sigue nos vamos a limitar al uso de la SPT para cuerpos duros, si bien se puede hacer extensiva a potenciales de interacción más realistas.

La SPT es una aproximación para el potencial químico de nuestro fluido. A partir de él podemos obtener cualquier variable termodinámica.

Sea una partícula cuyas dimensiones están escaladas en un factor λ respecto al resto. Consideremos ahora el trabajo reversible que nos cuesta crear una cavidad fija y del mismo tamaño que la partícula escalada en nuestro fluido. Si a dicho trabajo W le sumamos la energía libre de mezcla que resulta de liberar la cavidad para que pueda desplazarse por el fluido, el resultado será igual al potencial químico de la partícula escalada μ^λ , en realidad de un colectivo de partículas escaladas. Si conseguimos una aproximación razonable para μ^λ solo nos quedará hacer $\lambda = 1$ para tener el potencial químico de nuestro fluido.

En el caso de esferas duras es posible relacionar fácilmente μ^λ con la función de distribución radial [52]. La SPT aplicada a esferas duras da resultados que están en muy buen acuerdo con las simulaciones tanto en sistemas puros de una, dos y tres dimensiones [256] como en mezclas de esferas duras [257].

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisotropos en dos dimensiones

Para el caso de partículas anisotropas, el trabajo necesario para crear dicha cavidad depende (en fases con orden orientacional) de la orientación de la cavidad, lo que se traduce en una dependencia del potencial químico de la partícula escalada: $\mu^\lambda = \mu^\lambda(\phi)$. De forma general:

$$\mu^\lambda(\phi) = \mu_{id}^\lambda + \mu_{exc}^\lambda(\phi) = \mu_{id}^\lambda + W_\lambda(\rho, \phi), \quad (7.27)$$

donde μ_{id}^λ corresponde a la contribución de una mezcla ideal y $W_\lambda(\rho, \phi)$ es el trabajo reversible necesario para crear una cavidad fija del tamaño de la partícula escalada y con orientación ϕ en un fluido de densidad ρ . Entonces, la probabilidad de que se forme una cavidad en el sistema con esas características viene dada por:

$$p_o(\lambda, \phi, \rho) = \exp(-W_\lambda(\rho, \phi)/kT). \quad (7.28)$$

Con lo que la parte de exceso del potencial químico se puede escribir como

$$\mu_{exc}^\lambda(\phi) = W_\lambda(\rho, \phi) = -kT \ln(p_o(\lambda, \phi, \rho)). \quad (7.29)$$

Se puede interpretar p_o como la probabilidad de que al insertar la partícula escalada en el fluido no solape con ninguna de las moléculas del mismo (recuérdese que estamos tratando un modelo duro).

El éxito de la SPT radica en encontrar una aproximación razonable para W o p_o . Para el caso de cuerpos duros anisotropos podemos argumentar lo siguiente. Si las dimensiones de la partícula escalada son mucho mas grandes que las de las partículas del fluido ($\lambda \gg 1$), entonces, el trabajo necesario será simplemente el trabajo termodinámico de abrir una cavidad macroscópica de esas dimensiones, es decir Pv_λ , donde v_λ es el volumen de la cavidad y P la presión

$$W_\lambda(\rho, \phi) = Pv_\lambda \quad \lambda \gg 1. \quad (7.30)$$

Veamos el límite opuesto, $\lambda \ll 1$. Si insertamos una partícula muy pequeña, la probabilidad de que al hacerlo solape con más de una molécula del fluido simultáneamente es despreciable. De forma que el volumen inaccesible para la partícula escalada es aproximadamente la suma del volumen excluido debido a cada una de las partículas del fluido. En términos de p_o :

$$p_o(\lambda, \rho, \phi) = 1 - \rho \langle V_{excl} \rangle(\lambda, \phi) \quad \lambda \ll 1, \quad (7.31)$$

siendo $\langle V_{excl} \rangle(\lambda, \phi)$ el promedio (sobre las orientaciones de la molécula del fluido) del volumen excluido entre la partícula escalada y una partícula del fluido.

Conocidos los límites $\lambda \ll 1$ y $\lambda \gg 1$ tenemos que encontrar una receta que nos permita conocer μ^λ en todo el rango de valores de λ (realmente solo necesitamos conocer $\lambda = 1$). La receta usual de la SPT consiste en hacer un desarrollo de Taylor en torno al punto $\lambda = 0$ reemplazando el término de orden dos por Pv_λ (es como realizar una interpolación lineal entre los límites $\lambda \ll 1$ y $\lambda \gg 1$):

$$\mu_{exc}^\lambda(\phi) \simeq \mu_{exc}^{\lambda=0} + \lambda \left(\frac{\partial \mu_{exc}^\lambda(\phi)}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} + Pv_\lambda. \quad (7.32)$$

$\mu_{exc}^{\lambda=0}$ es el trabajo necesario para insertar una partícula fija de tamaño puntual (obviamente no depende de la orientación) y en términos de p_o es simplemente $\mu_{exc}^{\lambda=0} = -kT \ln(1 - \eta)$ donde

$\eta = \rho v$ es la fracción de empaquetamiento. Haciendo el promedio angular de (7.32) obtenemos el potencial químico del fluido. Antes de seguir desarrollando (7.32) vamos a hacer unas consideraciones generales sobre la validez de la teoría.

Al truncar el desarrollo de Taylor a primer orden, se puede ver que estamos despreciando términos que van como $(1 - \eta)^{-2}$; estos términos pueden no ser despreciables para las densidades típicas de nuestro problema. Parecería por tanto razonable dar un paso más en el desarrollo de Taylor y truncar la serie a orden dos, reemplazando el término de orden tres por Pv_λ . Desgraciadamente, si hacemos esto el potencial químico resultante no es consistente con las relaciones de Maxwell [253]. Si restringimos las orientaciones que pueden tener las partículas a un conjunto discreto, podemos tratar el problema como una mezcla de m especies. Cada una de las especies con una orientación distinta y N_i partículas. Para este sistema se ha de verificar la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right) = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right). \quad (7.33)$$

Esto es precisamente lo que no ocurre al incorporar un término más en (7.32). Esta es la aproximación más fuerte de la SPT que presentamos en este trabajo. La aplicación de (7.32) a un sistema de esferocilindros duros en tres dimensiones no recupera el límite de la SPT para esferas duras cuando hacemos tender la relación de aspecto (longitud-anchura) del esferocilindro a la unidad. Cabe esperar por tanto que las predicciones de la teoría empeoren para relaciones de aspecto pequeñas (para relaciones de aspecto muy grandes se recupera la teoría de Onsager [26] correctamente). Es posible mejorar la aproximación mediante otro tipo de desarrollos en serie del potencial químico [254] que mejoran cualitativamente los resultados. No obstante, con ambas aproximaciones se obtienen resultados cuantitativamente iguales, siendo (7.32) más sencilla de implementar.

Hechas estas consideraciones continuamos con el desarrollo de la teoría. Cuando $\lambda \ll 1$ se tiene

$$\beta \mu_{exc}^\lambda = - \ln \left(1 - \rho \sum_\nu x_\nu \langle V_{exc}^{\nu\nu} \rangle (\lambda, \phi_1) \right). \quad (7.34)$$

El índice $\nu = 1, 2$ recorre las distintas especies de la mezcla, cuya densidad total es $\rho = \rho_1 + \rho_2$. La composición de cada especie es $x_\nu = \rho_\nu / \rho$ y $\langle V_{exc}^{\nu\nu} \rangle$ es el promedio (sobre las orientaciones) del área excluida entre una partícula α escalada en un factor λ con orientación ϕ_1 que es insertada en un fluido con partículas de la especie ν , es decir

$$\langle V_{exc}^{\nu\nu} \rangle = \int d\phi_2 f_\nu(\phi_2) V_{exc}^{\nu\nu}(\lambda, \phi_{12}). \quad (7.35)$$

$f_\nu(\phi_2)$ es la función de distribución angular de la especie ν , que veremos más adelante.

Aplicando (7.32) a (7.34) se llega a

$$\beta \mu_{exc,\nu}(\phi_1) = - \ln(1 - \eta) + \frac{\rho \sum_\tau x_\tau \int d\phi_2 f_\tau(\phi_2) V_{\tau\nu}^{(0)}(\phi_{12})}{1 - \eta} + \beta P v_\nu \quad (7.36)$$

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

donde hemos definido η como la fracción de empaquetamiento total ($\eta = \sum_v \rho_v v_v$) y $V_{\tau v}^{(0)}(\phi_{12}) = V_{excl}^{\tau v}(\phi_{12}) - v_v - v_\tau$. Tomando el promedio angular se obtiene una expresión para el potencial químico de exceso de la especie v :

$$\beta\mu_{exc,v} = \int d\phi_1 f_v(\phi_1) \beta\mu_{exc,v}(\phi_1) = -\ln(1-\eta) + \frac{\rho \sum_\tau x_\tau \langle \langle V_{\tau v}^{(0)} \rangle \rangle}{1-\eta} + \beta P v_v, \quad (7.37)$$

con

$$\langle \langle V_{\tau v}^{(0)} \rangle \rangle = \iint d\phi_1 d\phi_2 f_\tau(\phi_1) f_v(\phi_2) V_{\tau v}^{(0)}(\phi_{12}). \quad (7.38)$$

La contribución de gas ideal al potencial químico es $\mu_{id,v} = kT \ln(\rho_v)$. Teniendo esto en cuenta podemos expresar la relación termodinámica (7.6) como:

$$\beta \frac{\partial P}{\partial \rho_v} = 1 + \beta \sum_\tau \rho_\tau \frac{\partial \mu_{exc,\tau}}{\partial \rho_v}, \quad (7.39)$$

e integrando junto con (7.37) resulta

$$\beta P = \frac{\rho}{1-\eta} + \frac{1}{2} \frac{\rho^2 \sum_{\tau v} x_\tau x_v \langle \langle V_{\tau v}^{(0)} \rangle \rangle}{(1-\eta)^2} \quad (7.40)$$

A partir de la definición de la presión $\beta P = \rho + \beta \sum_v \rho_v \mu_{exc,v} - \Phi_{exc}$ se llega a una expresión para la parte de exceso de la energía libre en unidades reducidas $\Phi_{exc} = \beta F_{exc}/V$

$$\Phi_{exc}[f_1, f_2] = \rho \left(\ln(1-\eta) + \frac{\rho}{2(1-\eta)} \sum_{\tau v} x_\tau x_v \langle \langle V_{\tau v}^{(0)} \rangle \rangle \right). \quad (7.41)$$

En cuanto a la parte ideal se puede escribir exactamente como

$$\Phi_{id}[f_1, f_2] = \sum_v \rho_v \left(\ln \rho_v - 1 + \int_0^{2\pi} d\phi f_v(\phi) \ln[2\pi f_v(\phi)] \right). \quad (7.42)$$

Finalmente, la energía de Gibbs por partícula es $\beta g = (\Phi + \beta P)/\rho$ con Φ la suma de las contribuciones ideal y de exceso $\Phi = \Phi_{id} + \Phi_{exc}$.

Nosotros vamos a particularizar la teoría de la partícula escalada para mezclas HR-HR, HDR-HDR o HR-HDR. Las expresiones del área excluida $V_{excl}^{av}(\lambda, \phi_{12})$ necesarias para tratar estas mezclas se pueden consultar en (7.26), teniendo en cuenta que las dimensiones de la especie 2 están escaladas en un factor λ , es decir $\lambda L_2, \lambda \sigma_2$.

7.3.1. Función de distribución angular

Para la minimización del funcional hemos parametrizado la función de distribución angular ³ como:

$$f_v(\phi) = \frac{e^{\Lambda_v^{(1)} \cos 2\phi + \Lambda_v^{(2)} \cos 4\phi}}{\int_0^{2\pi} d\phi' e^{\Lambda_v^{(1)} \cos 2\phi' + \Lambda_v^{(2)} \cos 4\phi'}}. \quad (7.43)$$

³En los análisis de bifurcación que mencionaremos más adelante se ha realizado una expansión de Fourier en lugar de la parametrización. En el caso de las líneas espinodales ambos tratamientos coinciden. Un camino análogo al tomado en las referencias [242, 258].

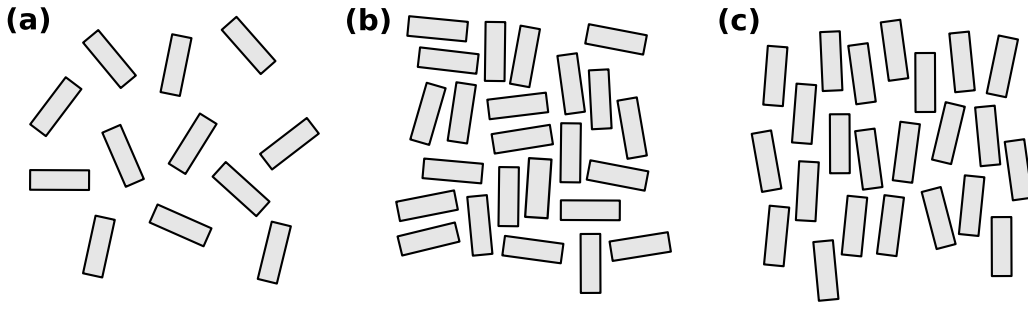


FIGURA 7.8.: Un sistema de rectángulos duros en (a) su fase isotrópica, (b) fase nemática tetrática y (c) en fase nemática uniaxial.

f así definida cumple con el requerimiento de normalización $\int_0^{2\pi} d\phi f = 1$ y con la simetría cabeza-cola de las partículas, $f(\phi) = f(\phi + \pi)$.

La figura 7.8 muestra esquemáticamente las distintas fases que podemos tratar con esta parametrización: (a) isotrópico, (b) nemático tetrático y (c) nemático uniaxial. Los parámetros $\Lambda_\nu^{(k)}$ tienen en cuenta la simetría orientacional de la especie ν , ya sea uniaxial ($k = 1$) o tetrática ($k = 2$). Aunque podríamos utilizar $\Lambda_\nu^{(k)}$ como parámetros de orden, vamos a usar en su lugar los parámetros $q_\nu^{(k)}$ definidos como:

$$q_\nu^{(k)} = \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \cos(2k\phi), \quad k = 1, 2, \quad (7.44)$$

que son proporcionales a los coeficientes de Fourier de la expansión de $f(\phi)$ y se conocen como parámetro de orden uniaxial $q^{(1)}$ y parámetro de orden tetrático $q^{(2)}$. En la tabla 7.1 se resumen los valores que pueden adoptar según la fase en la que nos encontremos. Para encontrar el estado de equilibrio de la mezcla minimizamos la energía libre de Gibbs con respecto a los parámetros $\Lambda_\nu^{(k)}$ (4 en total) para una presión P y composición fija x . Repitiendo el procedimiento para todo el rango de composiciones podemos localizar las binodales del sistema a una presión fija. Para ello usamos el método de la tangente común que vimos en la sección 7.2.2. Barriando en todo el rango de presiones se consigue el diagrama de fases completo. La minimización de la energía libre de Gibbs se ha llevado a cabo siguiendo el método estándar Newton-Raphson.

El hecho de parametrizar la función de distribución angular es una aproximación que introduce cambios en los resultados respecto al cálculo exacto. En lo concerniente al cálculo de los puntos de bifurcación y las espinodales, la parametrización no tiene ningún impacto, pues los primeros

Fase	$\Lambda^{(1)}$	$\Lambda^{(2)}$	$q^{(1)}$	$q^{(2)}$
Isótropo, I	0	0	0	0
Nemático uniaxial, N_u	> 0	≥ 0	> 0	> 0
Nemático tetrático, N_t	0	> 0	0	> 0

TABLA 7.1.: Valores posibles de los parámetros variacionales $\Lambda^{(k)}$ y los parámetros de orden $q^{(k)}$ en las distintas fases tratadas.

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

términos en $\Lambda_v^{(k)}$ de la expansión de f_v :

$$f_v(\phi) = \frac{1}{2\pi} (1 + \Lambda_v^{(1)} \cos 2\phi + \Lambda_v^{(2)} \cos 4\phi) + O(\Lambda_v)^2 \quad (7.45)$$

aparecen como términos cuadráticos en la energía y son tratados de forma exacta. Por el contrario, las binodales y puntos tricríticos sí se ven afectados por la parametrización, ya que su localización depende de términos de orden superior. Para ver hasta qué punto se ven afectados hemos testado la aproximación realizando cálculos puntuales con términos adicionales en la parametrización, $\cos 6\phi$ y $\cos 8\phi$. Las diferencias encontradas en la posición de las binodales son muy pequeñas. Por otro lado, los puntos tricríticos se han obtenido por medio de un análisis de bifurcación teniendo en cuenta los términos cuárticos de la expansión de la energía de Gibbs en $\Lambda_v^{(k)}$ (se pueden ver los detalles en la referencia [259]). Si bien en este caso las diferencias son algo mayores, no llegan a ser importantes y podemos estar seguros de que el hecho de haber usado la parametrización dada por (7.43) apenas tiene relevancia en los resultados que mostramos a continuación.

7.4. Resultados

Las siguientes consideraciones afectan a todos los diagramas de fases expuestos de aquí en adelante:

- Presentamos los diagramas de fases en el plano presión escalada Pv_i/kT frente a la composición de la especie 1, x_1 . Por comodidad omitimos el subíndice 1. La fracción molar de la especie 2 es por tanto $x_2 = 1 - x_1$. En cuanto a v_i se refiere al volumen molecular de la especie i .
- Las regiones sombreadas son zonas donde se produce la segregación de fases. La binodal encierra estas regiones y se representa por una línea continua.
- Líneas discontinuas representan líneas críticas.
- Los puntos críticos, tricríticos y demás puntos singulares siguen la simbología de la figura 7.4; no obstante están explicados en el pie de cada figura.
- Usaremos los siguientes acrónimos para la geometría de las partículas: HD para discos duros, HSQ para cuadrados duros, HDR para disorrecángulos duros, HR para rectángulos duros. Y la siguiente nomenclatura para las fases: I para el isótropo, N_u para el nemático uniaxial y N_t para el nemático tetrático.
- Encima de cada diagrama de fases existe un esquema de las partículas que conforman la mezcla. Dicho esquema guarda las proporciones relativas correctas.

7.4.1. Sistema monocomponente

Antes de exponer el comportamiento en sistemas binarios vamos a repasar escuetamente los diagramas de fases de sistemas monocomponentes de rectángulos y disorrecángulos en dos

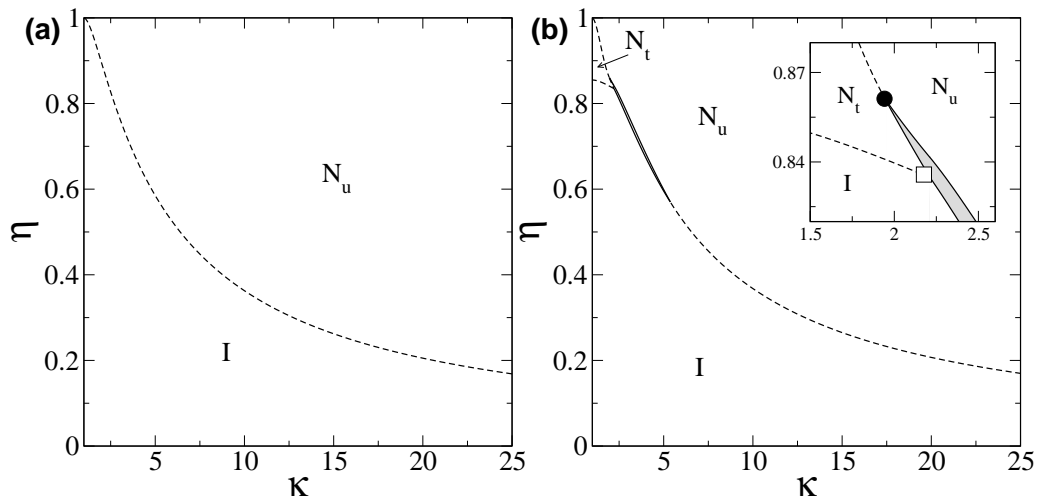


FIGURA 7.9.: Diagrama de fases en el plano fracción de empaquetamiento $\eta = \rho v$ frente a relación de aspecto κ para un sistema de: (a) discorrectángulos duros con $\kappa = (L + D)/D$ y (b) rectángulos duros con $\kappa = L/D$. Aparecen tres fases: isotrópico I , nemático uniaxial N_u y nemático tetrático N_t . El encarte de la gráfica (b) muestra un aumento donde se aprecia un punto tricrítico (círculo negro) y un punto crítico final (cuadrado blanco).

dimensiones. Los resultados expuestos en esta sección fueron obtenidos por Martínez-Ratón, Velasco y Mederos [244] con la teoría de la partícula escalada, descrita anteriormente, particularizada a un sistema monocomponente. La única diferencia es que en [244] se usa un desarrollo de Fourier para la función de distribución angular, en lugar de la parametrización dada por (7.43).

Discorrectángulos

El diagrama de fases de discorrectángulos en dos dimensiones se puede ver en la figura 7.9 (a). Solo aparecen dos fases (uniformes), la isotrópica y la nemática uniaxial. Existe una transición entre ambas fases que es siempre continua y cuya expresión es analítica (en el marco de la SPT) [244].

La teoría de la partícula escalada predice que la transición isotrópico-nemático uniaxial es continua en discorrectángulos y también, como veremos a continuación, en una región amplia del diagrama de fases de rectángulos duros. Sin embargo, en este tipo de sistemas bidimensionales con simetría continua no existe verdadero orden de largo alcance [260, 261] y, en ausencia de otros efectos, la transición orientacional parece estar gobernada por un mecanismo de tipo Kosterlitz-Thouless (KT) [14, 184, 185]. Las teorías de campo medio, como la SPT, no son capaces de describir este tipo de mecanismos, ya que las fluctuaciones y la dinámica de los defectos topológicos no son tratados correctamente. Aún así, no se espera que los efectos tipo KT afecten en lo que respecta a la segregación de fases en mezclas bidimensionales. Dicha segregación tiene su origen en la ganancia entrópica (cualitativamente bien descrita en la aproximación de campo medio) que previsiblemente ha de ser capaz de reemplazar el mecanismo KT.

Rectángulos

La figura 7.9 (b) muestra el diagrama de fases de rectángulos según la SPT. Aparecen tres fases uniformes: isotrópica (I), nemática uniaxial (N_u) y nemática tetrática (N_t) (se puede ver un esquema de cada fase en la figura 7.8). La fase tetrática solo es estable para relaciones de aspecto pequeñas, $\kappa < 2.21$. Para estos valores de κ encontramos una transición $I - N_t$, al aumentar la densidad, que es siempre continua. Si seguimos aumentando la densidad aparece una segunda transición entre dos nemáticos, $N_t - N_u$, que es continua para $1 < \kappa < 1.94$ y de primer orden para $1.94 < \kappa < 2.21$. Para valores de $\kappa > 2.21$ solo encontramos una transición $I - N_u$, que es de primer orden hasta $\kappa = 5.44$ y continua para relaciones de aspecto mayores. Existen por tanto dos puntos tricríticos en $\kappa = 5.44$ y $\kappa = 1.94$ y un punto crítico final en $\kappa = 2.21$.

La estabilidad termodinámica de la fase tetrática respecto a otros estados con orden posicional es una cuestión abierta. Análisis de bifurcación [244] y la inclusión de las correlaciones a tres cuerpos [258] no han sido suficientes para dar una respuesta definitiva, si bien las simulaciones [262, 258, 263] y los experimentos [264, 265] disponibles parecen indicar que el orden tetrático es estable en una región intermedia entre el isotrópico y el sólido. Otras cuestiones, como las relativas a la máxima relación de aspecto para la cual sobrevive una fase tetrática o la naturaleza de las transiciones $I - N_t$ y $N_t - N_u$ también continúan sin una respuesta definitiva. Es previsible que los efectos de *clustering*, que parecen muy importantes a la vista de las configuraciones obtenidas en simulaciones, pero que no están contemplados en la teoría presente, jueguen un papel crucial en la estabilidad de la fase tetrática.

Uno de los puntos interesantes del presente trabajo es comprender cómo se ve afectado el orden tetrático en las distintas mezclas, donde el otro componente puede o no favorecer el orden tetrático.

7.4.2. Mezcla de cuadrados

Hasta la fecha existen muy pocos trabajos sobre mezclas de cuadrados duros. Dijkstra *et al.* en 1994 realizaron simulaciones Monte Carlo en una red de cuadrados duros paralelos [266] y encontraron que la mezcla era estable cuando las fracciones de empaquetamiento eran parecidas. No obstante solo estudiaron el caso donde el cociente entre los lados de ambas especies es $L_1/L_2 = 3$. Cuesta [229] en 1996 estudió el sistema de cuadrados duros paralelos haciendo uso de la aproximación de Rosenfeld de la teoría de medidas fundamentales y tampoco encontró separación de fases. Buhot y Krauth [267] en 1999 sí observaron claros indicios de una separación de fases (fluido-sólido) mediante simulaciones Monte Carlo (también con las orientaciones paralelas) cuando la relación de aspecto de ambas especies es suficientemente grande. Sin embargo, la supresión de los grados de libertad orientacionales (llevada a cabo en los trabajos mencionados) puede ser una aproximación demasiado fuerte, ya que la ganancia de entropía orientacional puede jugar un papel decisivo en la separación de fases. Por ello hemos estudiado la mezcla de cuadrados libremente rotantes dentro de la SPT.

En la figura 7.10 se puede ver el diagrama de fases de una mezcla HSQ/HS⁴ con un cociente

⁴En todos los diagramas se ha representado un esquema a escala de las partículas que componen la mezcla. Está situado justo encima de cada gráfica, a la izquierda la componente 2 de la mezcla ($x_1 = 0 \rightarrow x_2 = 1$) y a la derecha la componente 1.

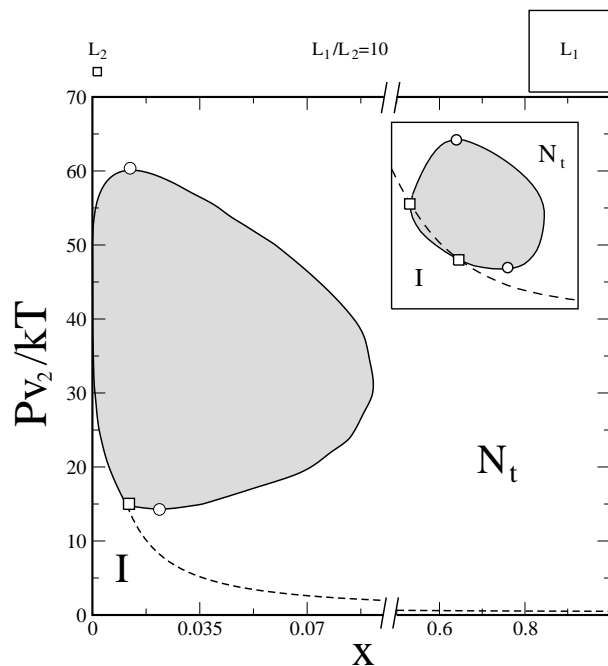


FIGURA 7.10: Diagrama de fases de una mezcla HSQ/HSQ en el plano presión escalada Pv_2/kT frente a composición $x = x_1$. La relación entre los lados de ambas especies es $L_1/L_2 = 10$. Los círculos son puntos críticos y los cuadrados puntos críticos finales. El encarte es una representación esquemática. Nótese que el eje horizontal tiene una escala discontinua.

entre los lados de ambas especies de $L_1/L_2 = 10$. En el sistema monocomponente ambas especies muestran una transición $I - N_t$ (el nemático uniaxial no es posible por la topología de las partículas) continua (según la aproximación SPT). En la mezcla existe una segregación entre una fase isótropa y otra tetrática o bien entre dos fases tetráticas de diferente composición. La zona de separación de fases es una región cerrada delimitada por un punto crítico inferior y otro superior. Para presiones por debajo (encima) del punto crítico inferior (superior) el sistema es completamente miscible. La transición $I - N_t$ del sistema monocomponente se extiende en la mezcla a lo largo de una línea que intercepta la región de separación de fases en dos puntos críticos finales (ver el encarte de la figura 7.10). La separación de fases ocurre para valores de x (composición de los cuadrados grandes) relativamente pequeños, algo que era de esperar si tenemos en cuenta la diferencia en el volumen, área en realidad, de las dos especies ($v_1/v_2 = 100$) y pensamos que la segregación de fases ocurre cuando el volumen está compartido por ambas especies a partes iguales (aproximadamente, por supuesto).

A la vista de los resultados y teniendo en cuenta los trabajos previos en sistemas de cuadrados paralelos, parece claro que los grados de libertad orientacionales juegan un papel clave en la separación de fases de este sistema. Un análisis de los diferentes términos de nuestro funcional muestra que la segregación $N_t - N_t$ a presiones pequeñas es el resultado del balance entre la entropía de mezcla y la ganancia en volumen accesible del sistema segregado. El término de entropía rotacional es convexo para todo el rango de composiciones y por lo tanto favorece que el sistema se mezcle. Sin embargo, a presiones altas la entropía rotacional juega el papel contrario, favoreciendo la separación de fases (el término de entropía rotacional en función de la composición es cóncavo). La ganancia en entropía rotacional de los cuadrados pequeños es la responsable de que la balanza se incline hacia la segregación. El que sea la ganancia de entropía orientacional el mecanismo subyacente en la separación de fases resulta llamativo. Vroege y Lekkerkerker lle-

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

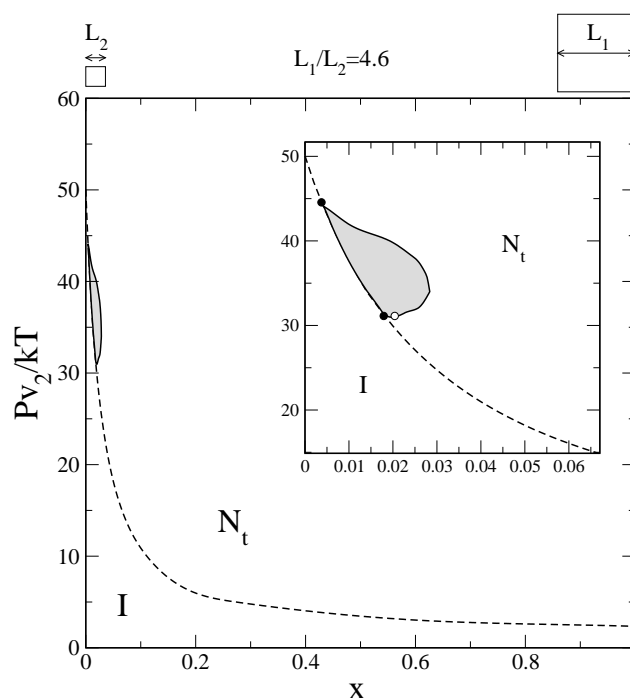


FIGURA 7.11: Diagrama de fases de una mezcla HSQ/HSQ en el plano presión escalada Pv_2/kT frente a composición $x = x_1$. La relación entre los lados de ambas especies es $L_1/L_2 = 4.6$. En el encarte, que es una ampliación de la región de separación de fases, se aprecian dos puntos tricríticos (círculos negros) y un punto crítico (círculo blanco).

garon a la misma conclusión en la segregación entre dos nemáticos de una mezcla de varillas duras en tres dimensiones [268]. Unos años más tarde Roij y Mulder confirmaron el mismo escenario [269].

Otro punto interesante es por qué la mezcla se vuelve otra vez estable si seguimos aumentando la densidad. En otras palabras, por qué aparece un punto crítico superior. La intuición sugiere que al aumentar la presión, acercándonos al límite de empaquetamiento máximo, el sistema se ordena cada vez más y la entropía rotacional satura, de forma que no puede seguir compitiendo con la entropía de mezcla. En este límite no se espera segregación alguna (lo cual es compatible con los estudios previos en cuadrados paralelos [229]). Es lo que encontramos en nuestro sistema: por encima del punto crítico superior no hay separación de fases.

Los puntos críticos superior e inferior delimitan una región cerrada de inmiscibilidad. Birshtein *et al.* [270] encontraron también un punto crítico superior en una mezcla en tres dimensiones de varillas duras usando la aproximación de Onsager; sin embargo Vroege y Lekkerkerker [268] en el mismo sistema no hallaron evidencia de tal comportamiento. Parece que en ese sistema y dentro de la aproximación de Onsager, la existencia del punto crítico superior es un resultado espurio consecuencia de la parametrización de la función de distribución angular [269]. DuBois y Perera [232] estudiaron mezclas de esferocilindros y elipsoides en tres dimensiones haciendo uso de un funcional construido a partir de una aproximación a la función de correlación directa. En sus cálculos también encuentran regiones cerradas de inmiscibilidad. Lo sorprendente de este caso es que el estudio se limita a cuerpos duros paralelos y por tanto la entropía rotacional no juegan ningún papel. Para dar una respuesta definitiva a la estabilidad de este tipo de regiones y a su origen es necesario contar con una teoría que incluya también una descripción de fases con orden espacial, ya que pueden jugar un papel determinante.

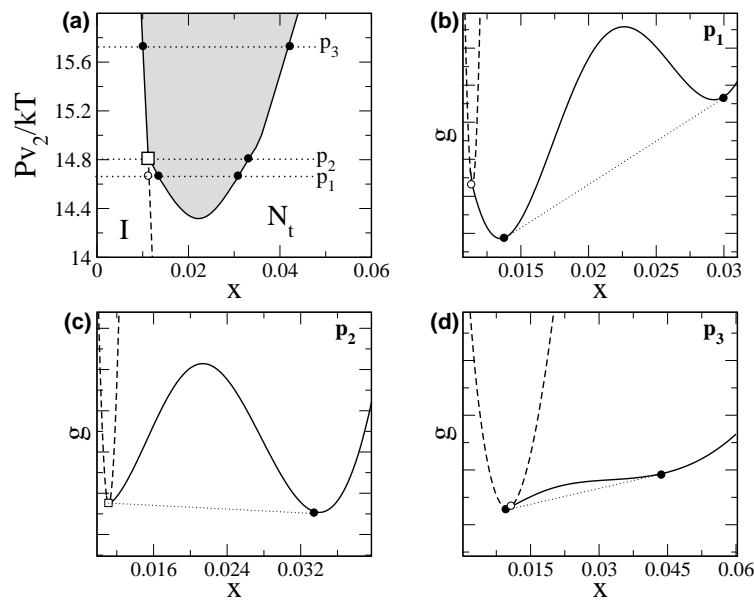


FIGURA 7.12.: (b-d) Energía de Gibbs por partícula (unidades arbitrarias) en las cercanías de un punto crítico final. (a) Ampliación del diagrama de fases de la figura 7.10. Las líneas punteadas horizontales muestran los valores de la presión para los cuales hemos representado la energía de Gibbs por partícula: (b) para una presión p_1 por debajo del punto crítico final; (c) para la presión del punto crítico final p_2 ; (d) a una presión por encima del punto crítico final p_3 . Círculos negros indican la coexistencia entre dos fases (binodal), construida a partir de la tangente común (líneas punteadas). Círculos vacíos indican el punto donde la rama tetrática (línea continua en (b),(c) y (d)) bifurca de la isotropa (línea discontinua). El cuadrado es el punto crítico final.

Para concluir con la descripción de la mezcla de cuadrados, nos preguntamos qué ocurre al hacer las dos especies cada vez más parecidas. La isla de inmiscibilidad se hace cada vez más pequeña y termina por desaparecer, quedando entonces únicamente la línea de la transición continua $I - N_t$ que recorre todo el rango de composiciones. La SPT predice que la separación de fases desaparece cuando el cociente entre los lados es menor que 4 [259]. En la figura 7.11 se puede ver el diagrama de fases para una mezcla HSQ/HSQ con relación entre lados de $L_1/L_2 = 4.6$, próxima a la desaparición de la isla de inmiscibilidad. Se aprecia que los puntos críticos finales se han transformado en puntos tricríticos y como se ha perdido el punto crítico superior (también desaparece el inferior cuando disminuimos más el cociente L_1/L_2).

Los diagramas de fases de mezclas presentan una rica fenomenología que no suele aparecer en sistemas puros. Se trata de la presencia de puntos especiales ya mencionados anteriormente. A lo largo de la presentación de los distintos diagramas de fases iremos viendo la topología de la energía de Gibbs en algunos de estos puntos especiales. Para comenzar, hemos elegido las proximidades de un punto crítico final (CEP, acrónimo de *critical end point*) en la mezcla de cuadrados con $L_1/L_2 = 10$ con objeto de ilustrar las propiedades de estos puntos. En este caso hay dos CEP, uno superior ($x_1 = 8 \times 10^{-5}$, $Pv_2/kT = 49.38$) y otro inferior ($x_1 = 0.012$, $Pv_2/kT = 13.86$). Vamos a centrarnos en el CEP inferior. De aquí en adelante las coordenadas de puntos críticos

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

finales y tricríticos que se proporcionaran son el resultado de un riguroso análisis de bifurcación de la energía libre, y pueden por tanto no coincidir con los obtenidos mediante la minimización variacional del funcional. Los detalles se pueden ver en la referencia [259].

En un CEP coexiste una fase crítica con otra que no lo es. En este caso una fase crítica ($I - N_t^1$) coexiste con otra fase tetrática N_t^2 . Se puede ver la energía de Gibbs por partícula en las proximidades del CEP en la figura 7.12. En (a) vemos una ampliación del diagrama de fases (plano presión frente a composición) con unas líneas horizontales punteadas que marcan las presiones a las que hemos representado la energía de Gibbs por partícula, g :

- Fig. 7.12 (b) $P = p_1$. Presión por debajo del CEP. Para valores de x pequeños tenemos una fase isotrópica (línea discontinua) estable de la que bifurca una rama tetrática (línea continua). El punto de bifurcación está marcado por un círculo vacío en (a) y (b). En la rama tetrática se produce una separación de fases con dos tetráticos que coexisten (círculos negros en (a) y (b)).
- Fig. 7.12 (c) $P = p_2$. Presión del CEP. El punto donde la fase tetrática bifurca de la isotrópica coincide con la coexistencia entre las dos fases tetráticas. Coexisten por tanto una fase crítica $I - N_t$ (cuadrado blanco) con otra fase tetrática (círculo negro).
- Fig. 7.12 (d) $P = p_3$. Presión por encima del CEP. La bifurcación de la fase tetrática (círculo blanco) tiene lugar en una zona de metaestabilidad termodinámica, en la región comprendida entre la coexistencia de una fase isotrópica y una tetrática (círculos negros).

7.4.3. Mezcla de cuadrados y discos

En la figura 7.13 se muestra el diagrama de fases para una mezcla de cuadrados y discos duros. En el sistema puro los cuadrados son los únicos que tienen una transición entre dos fases fluidas, isotrópico-tetrático, que es continua. La relación entre el lado del cuadrado y el diámetro del disco es la unidad (la relación entre las áreas es $v_2/v_1 \simeq 0.79$) y por lo tanto es la geometría de las partículas el factor más determinante.

A presiones altas existe una separación de fases isotrópica-tetrática muy fuerte; está representada esquemáticamente en el apartado (a) de la figura. Conforme disminuimos la presión se va debilitando hasta llegar a ser continua para presiones por debajo de la del punto tricrítico (círculo negro en la figura). A partir de ahí la mezcla es estable, bien sea formando un estado isotrópico (representado esquemáticamente en el apartado (b) de la figura) o un tetrático. Dicho orden tetrático, que exhiben los cuadrados en el sistema puro, persiste en la mezcla hasta composiciones con $x \sim 0.5$. La clásica competición entre la entropía de mezcla y la ganancia en volumen accesible es la responsable de la segregación en esta mezcla.

Un análisis de bifurcación muestra que el punto tricrítico (TCP, de *tricritical point*) de esta mezcla está situado en $x_1 = 0.57$, $Pv_2/kT = 131.95$. Veamos la topología de la energía de Gibbs por partícula en las cercanías del TCP; está presentada en la figura 7.14. En (a) se presenta una ampliación del diagrama de fases de esta mezcla. Las líneas horizontales indican las presiones para las cuales está representada la energía de Gibbs por partícula, g :

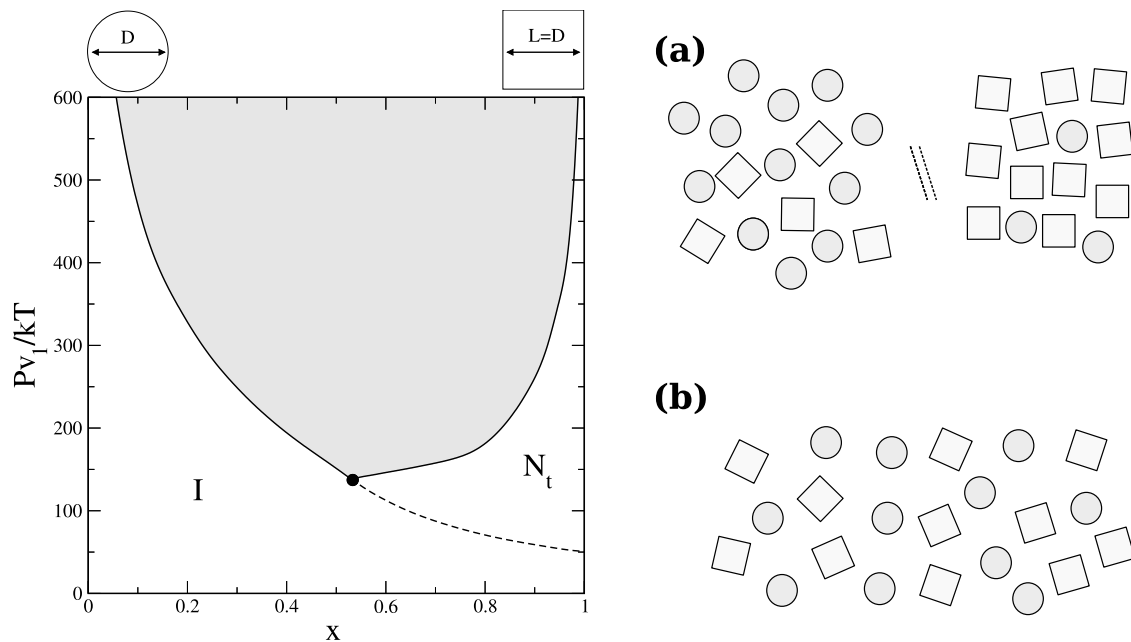


FIGURA 7.13.: A la izquierda el diagrama de fases de una mezcla HSQ/HD en el plano presión escalada, Pv_1/kT frente a composición, $x = x_1$, donde v_1 es el volumen (área) de los cuadrados $v_1 = L_1^2$. Las dimensiones están escogidas de forma que el lado del cuadrado sea idéntico al diámetro del disco. El círculo negro indica la existencia de un punto tricrítico. A la derecha una representación esquemática del aspecto del sistema para $x \sim 0.5$ y a una presión por encima del punto tricrítico (a) y por debajo (b).

- Fig. 7.14 (b), (c) y (d) $P = p_1, p_2, p_3$. Presiones por encima de la del TCP. La línea a trazos es la rama del isótropo y la continua la rama tetrática. El punto donde el tetrático bifurca del isótropo está indicado por un círculo blanco. A estas presiones, la bifurcación se produce siempre en una región de no estabilidad, encerrada por los puntos que forman la binodal (donde coexisten un I y un N_t). Estos se obtienen con la construcción de la tangente común (indicada por una línea de puntos) y están marcados en la figura por círculos negros. Nótese como al acercarnos al TCP (de p_1 a p_3) se va estrechando la separación entre los puntos de la binodal, así como la separación entre el punto de bifurcación y los puntos de la binodal.
- Fig. 7.14 (e) $P = p_4$. Presión del TCP. La distancia entre los puntos de la binodal se hace cero (colapsan) justo en el punto donde la rama tetrática bifurca de la isótropa. El TCP está marcado por un círculo negro grande.
- Fig. 7.14 (f) $P = p_5$. Para presiones por debajo del TCP sobrevive únicamente la transición continua $I - N_t$. En la figura vemos el punto donde el tetrático bifurca de la rama del isótropo (marcado por un círculo vacío).

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

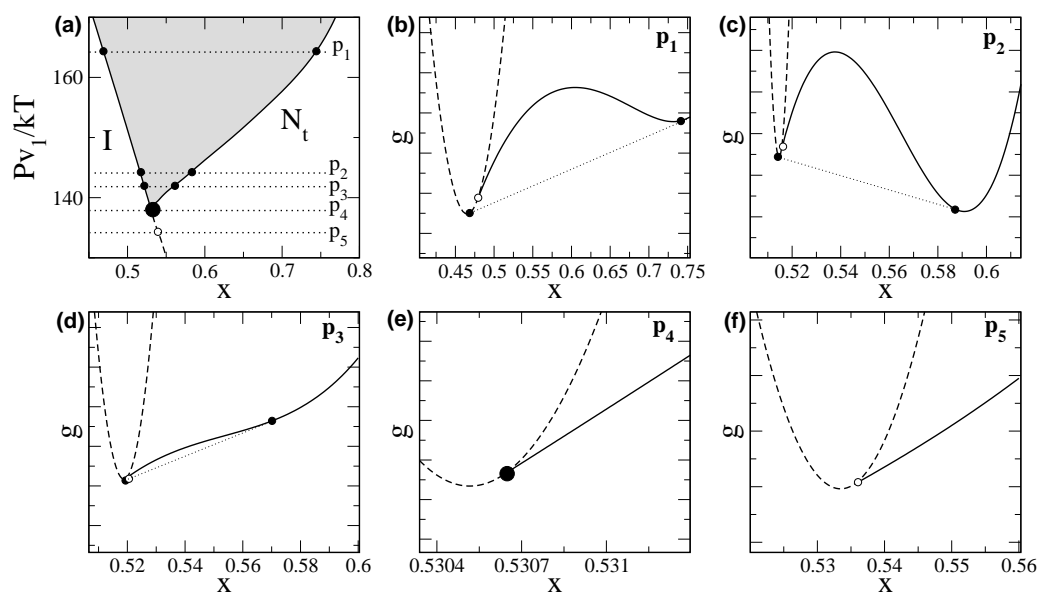


FIGURA 7.14.: (b-f) Energía de Gibbs por partícula (unidades arbitrarias) en las cercanías de un punto tricrítico (TCP). (a) Ampliación del diagrama de fases de la figura 7.13. Las líneas punteadas horizontales muestran los valores de la presión para los cuales hemos representado la energía de Gibbs por partícula: (b),(c) y (d) para presiones por encima del TCP; (e) para la presión del TCP; (f) a una presión por debajo del TCP. Círculos negros pequeños indican la coexistencia entre dos fases (binodal), construida a partir de la tangente común (línea punteada). Círculos vacíos indican el punto donde la rama tetrática (línea continua) bifurca de la isotrópica (línea discontinua). El círculo negro grande es el TCP.

7.4.4. Mezcla de rectángulos y disrectángulos

Las mezclas cruzadas, entre partículas con diferente geometría, resultan de gran utilidad para entender la influencia que la geometría de las partículas tiene sobre el diagrama de fases. En particular estamos interesados aquí en comprender cómo la inclusión de disrectángulos desestabiliza la fase tetrática de los rectángulos.

Para resaltar los efectos de la geometría de las partículas, vamos a tratar primero la mezcla HR/HDR con igual relación de aspecto ($\kappa_1 = \kappa_2 = 2$) e igual área ($2\sigma_1$). El diagrama de fases de esta mezcla se puede ver en la figura 7.15. Para presiones elevadas hay una fuerte segregación entre dos fases nemáticas uniaxiales. Esta segregación $N_{ll} - N_{ll}$ es un efecto de la distinta geometría, ya que cada una de las especies empaqueta mejor por separado (debido a las esquinas redondeadas de los HDR) y la ganancia en volumen accesible provoca la segregación para presiones suficientemente altas. Al disminuir el empaquetamiento (bajar la presión), la segregación es cada vez menor hasta que el sistema se hace completamente miscible para presiones por debajo de la del punto crítico inferior (círculo blanco en la figura). Seguidamente, tenemos un rango de presiones donde el sistema es completamente miscible. En esta zona (donde el empaquetamiento es menor) la ganancia en volumen accesible del sistema segregado no compensa la pérdida de entropía de mezcla y no se produce separación de fases. Si seguimos disminuyendo la presión nos encontramos con un comportamiento de tipo azeotrópico. Un círculo gris en la figura marca

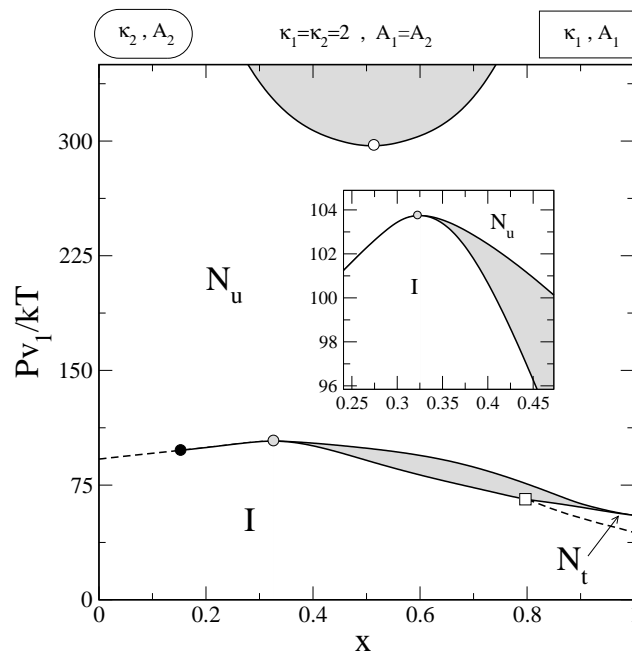


FIGURA 7.15: Diagrama de fases de una mezcla HR/HDR en el plano presión escalada Pv_1/kT frente a composición. Ambas especies tienen el mismo área ($2\sigma_1$) y la misma relación de aspecto $\kappa_1 = \kappa_2 = 2$ (nótese que para los HDR la relación de aspecto es $\kappa = (L + \sigma)/\sigma$). El encarte es un aumento del punto azeotrópico, marcado por un círculo gris. También se observa un punto crítico (círculo blanco), un punto tricrítico (círculo negro) y un punto crítico final (cuadrado).

el punto azeotrópico, que tiene asociado un pequeño rango de presiones donde existe una transición reentrante $N_u - I - N_u$ según variamos la composición de la mezcla. Además, encontramos un punto tricrítico (círculo negro) que separa una región donde la transición $I - N_u$ es continua (línea a trazos), de otra donde es de primer orden.

En cuanto a la fase tetrática, existe solo una pequeña zona donde es estable. Dicha región está separada de la fase uniaxial por una transición de primer orden y de la fase isótropa por una transición continua que termina por coexistir en un punto crítico final con la fase uniaxial (cuadrado en la figura). La estabilidad del tetrático, que ya de por sí es pequeña en el sistema puro, se ve fuertemente debilitada en la mezcla. Solamente hace falta una proporción de HDR superior al 20% para destruir el orden tetrático de la mezcla, un valor pequeño si tenemos en cuenta que ambos componentes tienen el mismo volumen.

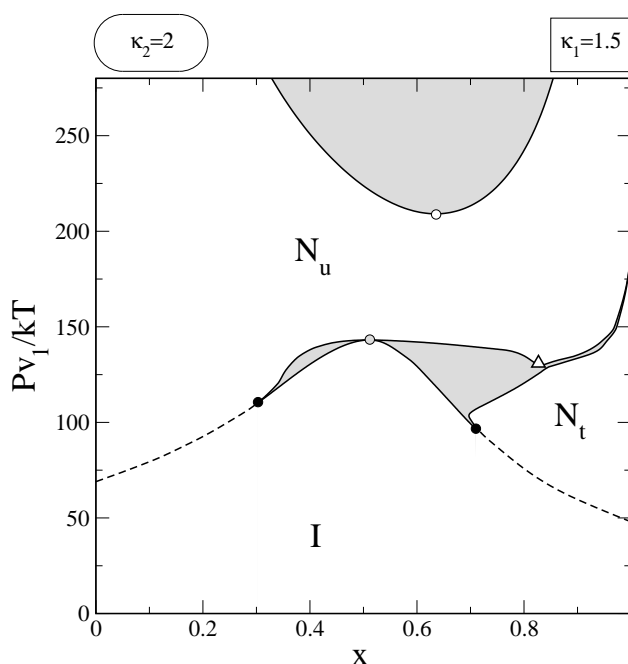
Una forma de aumentar la estabilidad del tetrático es disminuir la relación de aspecto de los HR. Conseguimos así aumentar el rango de presiones donde la fase tetrática es estable en el sistema puro, y es esperable que en la mezcla ocurra algo similar. En la figura 7.16 se muestra el diagrama de fases de una mezcla similar a la anterior, en la que hemos disminuido la longitud de los HR de 2 a 1.5 manteniendo el ancho constante $\sigma_1 = 1$ (el área de los HR ha disminuido por tanto en un 25%).

Se aprecia como el rango de estabilidad de la fase tetrática ha aumentado tanto en presiones como en composiciones. Dicho aumento cobra más significado si pensamos que la fracción de volumen ocupada por los HR es ahora menor, pues hemos disminuido su área en un 25%. Por lo demás, el diagrama de fases es esencialmente el mismo que en la mezcla anterior, salvo porque el punto crítico final pasa a ser un punto tricrítico y por la aparición de un punto triple ($I - N_u - N_t$). En la figura se puede ver la presión del punto triple marcada por un triángulo.

Otra posibilidad para que la región donde el tetrático es estable aumente es acortar la relación de aspecto del HDR. Conseguimos así que la fracción de volumen ocupada por la componente

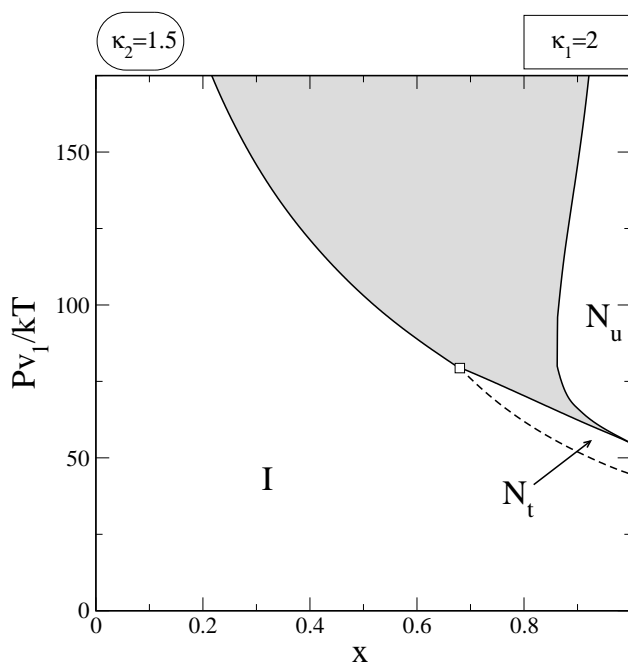
7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótipos en dos dimensiones

FIGURA 7.16: Diagrama de fases de una mezcla HR/HDR en el plano presión escalada Pv_1/kT frente a composición. Los parámetros son: rectángulos $\kappa_1 = 1.5$, $\sigma_1 = 1$; disrectángulos $\kappa_2 = 2$ y mismo área que un rectángulo con esa misma relación de aspecto y $\sigma = 1$. El diagrama de fases presenta un punto crítico (círculo blanco), un punto azeotrópico (círculo gris) y dos puntos tricríticos (círculos negros).



que no tienen fase tetrática disminuya. En la figura 7.17 se puede ver el diagrama de fases de una mezcla de HR con $\kappa = 2, \sigma = 1$ y HDR con $\kappa = 1.5$ y misma área que un HR con esa relación de aspecto y $\sigma = 1$. Hay una fuerte separación de fases $I - N_u$ para presiones por encima de la transición $N_t - N_u$ que los HR experimentan en el sistema monocomponente. Si seguimos aumentando la presión (no se muestra en la figura), la separación pasa a ser entre dos nemáticos uniaxiales (una vez tiene lugar la transición $I - N_u$ en el sistema de HDR). Se puede entender el diagrama como una continuación del mostrado en la figura 7.15 donde las dos regiones de

FIGURA 7.17: Diagrama de fases de una mezcla HR/HDR en el plano presión escalada Pv_1/kT frente a composición. Los parámetros son: rectángulos $\kappa_1 = 2$, $\sigma_1 = 1$; disrectángulos $\kappa_2 = 1.5$ y mismo área que un rectángulo con esa misma relación de aspecto y $\sigma = 1$. Aparece un punto crítico final, indicado en la figura por un cuadrado.



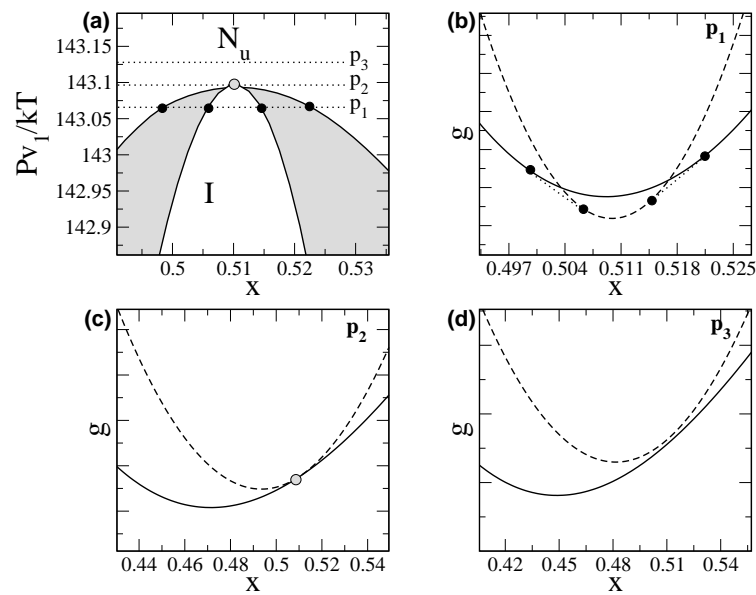


FIGURA 7.18.: Energía de Gibbs por partícula (unidades arbitrarias) en las cercanías de un punto azeotrópico (AP, de *azeotropic point*). (a) Ampliación del diagrama de fases de la figura 7.16. Las líneas punteadas horizontales muestran los valores de la presión para los cuales hemos representado la energía de Gibbs por partícula: (b) a una presión p_1 por debajo del AP; (c) a la presión del AP p_2 ; (d) a una presión p_3 por encima del AP. Círculos negros pequeños indican la coexistencia entre dos fases (binodal), construida a partir de la tangente común (línea punteada). El círculo gris grande es el AP.

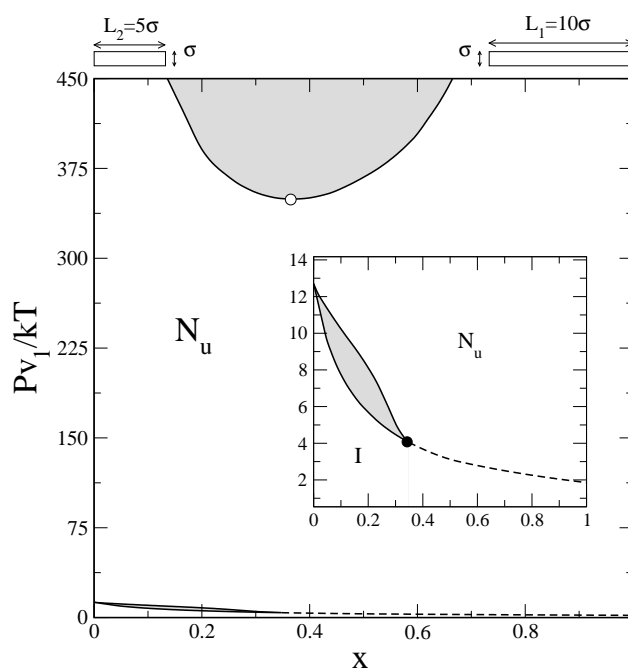
inmiscibilidad han colapsado. Con respecto a la fase tetrática, se aprecia un incremento de su estabilidad, especialmente en el rango de composiciones.

Sigamos ahora el análisis de las ramas de energía en determinados puntos especiales, en concreto en el punto azeotrópico (AP) de la figura 7.16 ($x = 0.51$, $Pv_1/kT = 143.1$). La topología de la energía de Gibbs en las cercanías de este punto se puede ver en la figura 7.18. En el panel (a) se presenta una ampliación de la zona con unas líneas punteadas horizontales que indican la presión para la que hemos representado la energía de Gibbs por partícula, g :

- Fig. 7.18 (b) $P = p_1$. Presión por debajo de la del AP. La línea continua es la rama del nemático uniaxial y la línea a trazos la del isótropo. Los puntos negros marcan la coexistencia entre fases, construida a partir de la tangente común (línea punteada). En esta región se produce una transición reentrante $N_u - I - N_u$ al aumentar la composición de una de las especies.
- Fig. 7.18 (c) $P = p_2$. Presión del AP. En un AP una rama metaestable (en este caso la rama del isótropo) toca tangencialmente a una rama estable (nemático uniaxial). El AP está marcado en la figura por un círculo gris. Si nos situamos a la composición del AP y vamos aumentando la presión, el sistema sufre una transición $I - N_u$ de primer orden (manteniendo x constante).
- Fig. 7.18 (d) $P = p_3$. Presión por encima de la del AP. Al aumentar un poco la presión el

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótropos en dos dimensiones

FIGURA 7.19: Diagrama de fases de una mezcla HR/HR en el plano presión escalada Pv_1/kT frente a composición. La anchura de ambas especies es la misma y la relación de aspecto es $\kappa_1 = 10$ y $\kappa_2 = 5$. Círculo negro: punto tricrítico. Círculo vacío: punto crítico. El encarte es una ampliación de la región de presiones pequeñas.



sistema se vuelve completamente miscible. La fase isótropa tiene más energía para cualquier composición de la mezcla.

7.4.5. Mezcla de rectángulos

Un sistema monocomponente de rectángulos duros se puede clasificar atendiendo a las fases que presenta al variar la fracción de empaquetamiento: I , N_t y N_u o solamente I y N_u . Hemos tratado las posibles combinaciones: (i) Ninguno de los componentes tiene simetría tetrática; (ii) Los dos componentes tienen una fase con simetría tetrática; (iii) Uno de los componentes presenta una fase tetrática y el otro no. En todos los casos la anchura de las partículas es la misma, y hemos variado únicamente la longitud.

(i) Ambas especies sin fase tetrática

En la figura 7.19 se puede ver el diagrama de fases para la mezcla de rectángulos duros con $\kappa_1 = 10$ y $\kappa_2 = 5$ (igual ancho). Ambos tienen en el sistema puro una única transición $I - N_u$ que es continua para κ_1 y de primer orden para κ_2 . A presiones altas, la mezcla presenta una región de separación de fases $N_u - N_u$ que termina en un punto crítico. Le sigue una zona de estabilidad de fases donde la mezcla es miscible a cualquier composición. Esta región se extiende hasta que aparece la transición orientacional $I - N_u$. En mezclas ricas en la especie 1 la transición $I - N_u$ es continua y pasa a ser de primer orden para mezclas donde la especie 2 es mayoritaria. Un punto tricrítico (círculo negro) separa ambas regiones. Sus coordenadas son $x = 0.35$, $Pv_1/kT = 4.07$.

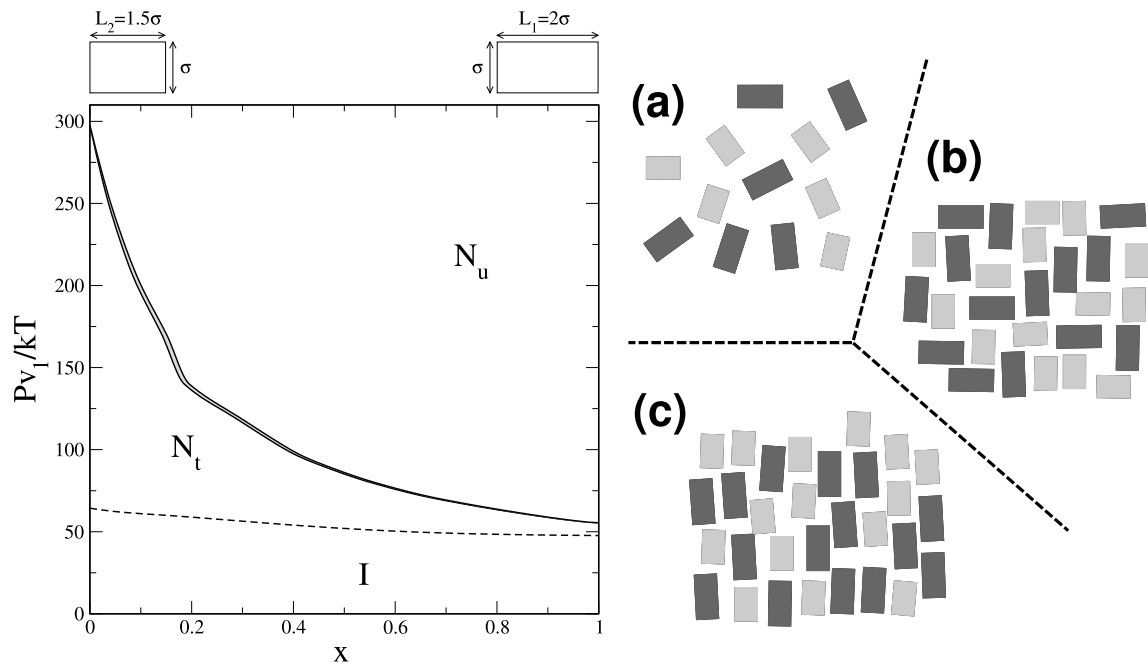


FIGURA 7.20.: (izquierda) Diagrama de fases de una mezcla HR/HR en el plano presión escalada Pv_1/kT frente a composición. El ancho de ambas especies es el mismo y la relación de aspecto es $\kappa_1 = 2$ y $\kappa_2 = 1.5$. Existe una transición continua $I - N_t$ y otra de primer orden $N_t - N_u$, ambas presentes para cualquier composición. (derecha) Esquema de la configuración de las partículas en esta mezcla para una composición $x \approx 0.5$ y a una presión donde la fase estable es: (a) isótropo, (b) nemático tetrático, (c) nemático uniaxial.

(ii) Ambas especies con fase tetrática

La figura 7.20 (izquierda) muestra el diagrama de fases de una mezcla de rectángulos duros donde $\kappa_1 = 2$ y $\kappa_2 = 1.5$ (igual ancho). Las dos especies muestran una transición $I - N_t$ y $N_t - N_u$ en el sistema puro. En principio debería de ser una de las mezclas más interesantes, pero debido a la similitud entre ambas especies (la fase tetrática es estable en un rango de κ muy pequeño) el diagrama resultante es muy simple. La mezcla es estable para cualquier presión, salvo una pequeña región de separación de fases $N_t - N_u$ que está presente en todo el rango de composiciones. Para todo el rango de composiciones la transición $N_t - N_u$ es de primer orden y la $I - N_t$ de segundo.

En la misma figura (a la derecha) se puede ver una representación esquemática de la configuración que adoptan las partículas en esta mezcla. Se han representado los tres estados: isótropo (a), nemático tetrático (b) y nemático uniaxial (c), que se van estabilizando conforme aumentamos la presión.

Resulta interesante comparar el diagrama de fases de esta mezcla con los de las figuras 7.16 y 7.17. En ambos casos uno de los HR se ha sustituido por su equivalente HDR (con misma relación de aspecto e igual área). Los diagramas resultantes son completamente distintos, poniendo de manifiesto la importancia que tiene la geometría de las partículas.

(iii) Solo una especie con fase tetrática

Las últimas mezclas que hemos estudiado son dos HR donde solo una de las especies posee fase tetrática. Los diagramas de fases se pueden ver en la figura 7.21 (a-c). Hemos tratado tres mezclas, manteniendo fija la especie con orden tetrático $\kappa_2 = 2$ y variando el otro componente: (a) $\kappa_1 = 4$; (b) $\kappa_1 = 4.6$ y (c) $\kappa_1 = 5$.

Empecemos analizando la mezcla (a). A presiones altas existe una región de separación de fases $N_u - N_u$ que termina en un punto crítico inferior. Otra región de separación de fases aparece para presiones más pequeñas, en este caso asociada a la transición de primer orden $I - N_u$. Este diagrama es topológicamente equivalente ⁵ al que vimos en la mezcla de rectángulos duros de la figura 7.19. En ambos casos hay un factor dos en el cociente entre relaciones de aspecto de las componentes de la mezcla.

En el caso (b) vemos el diagrama de fases que resulta al aumentar la longitud de la especie sin orden tetrático; para ello hemos fijado $\kappa_1 = 4.6$. Las interacciones entre ambas componentes son aún más desfavorables y esto provoca un crecimiento de la región de separación de fases. Dicho crecimiento es especialmente relevante en la zona de presiones altas, pero también se da en la región $I - N_u$. Hemos esquematizado las distintas fases de esta mezcla en la figura 7.21 (d-f). Además del aumento de la región inestable frente a la separación de fases, aparece un punto crítico superior asociado a una región de segregación $N_u - N_u$. Esta fenomenología, dos regiones de segregación $N - N$ separadas por un punto crítico inferior y otro superior, también se ha encontrado en tres dimensiones. Concretamente en mezclas de esferocilindros duros de igual longitud y distinta anchura [271]. En nuestro caso es para partículas de igual anchura y diferente longitud.

La última de las mezclas representadas, apartado (c), corresponde a aumentar todavía un poco más la diferencia entre las dos especies haciendo $\kappa_1 = 5$. Las dos regiones donde había segregación se unen, dando lugar a una zona muy amplia de inestabilidad frente a la separación de fases. Resulta notable que pequeños cambios en la geometría de uno de los componentes de la mezcla tienen efectos drásticos en la estabilidad de la misma: pasar de (a) a (c) supone variar la longitud de una de las especies en solo un 20%.

Un análisis de los distintos términos entrópicos muestra que en este tipo de mezclas la segregación se produce por las interacciones desfavorables de volumen excluido entre las distintas especies así como por la ganancia de entropía rotacional. Esta última contribución es determinante, por ejemplo, en la región de separación de fases $N_u - N_u$ con un punto crítico superior de la mezcla (b). Según vamos aumentando la presión, es la interacción de volumen excluido el término que cobra más relevancia. Presumiblemente esto es debido a la saturación de los grados de libertad orientacionales cuando el empaquetamiento es elevado.

En el análisis anterior no hemos hecho referencia a la fase tetrática. La región en la que es estable es tan pequeña que no se aprecia a simple vista. En los apartados (g-i) de la figura 7.21 se muestra un aumento de la zona de estabilidad del tetrático. Se trata de una región limitada superiormente por la transición de primer orden $N_t - N_u$ e inferiormente por la transición con-

⁵La naturaleza de la transición $I - N_u$ difiere en un rango de composiciones.

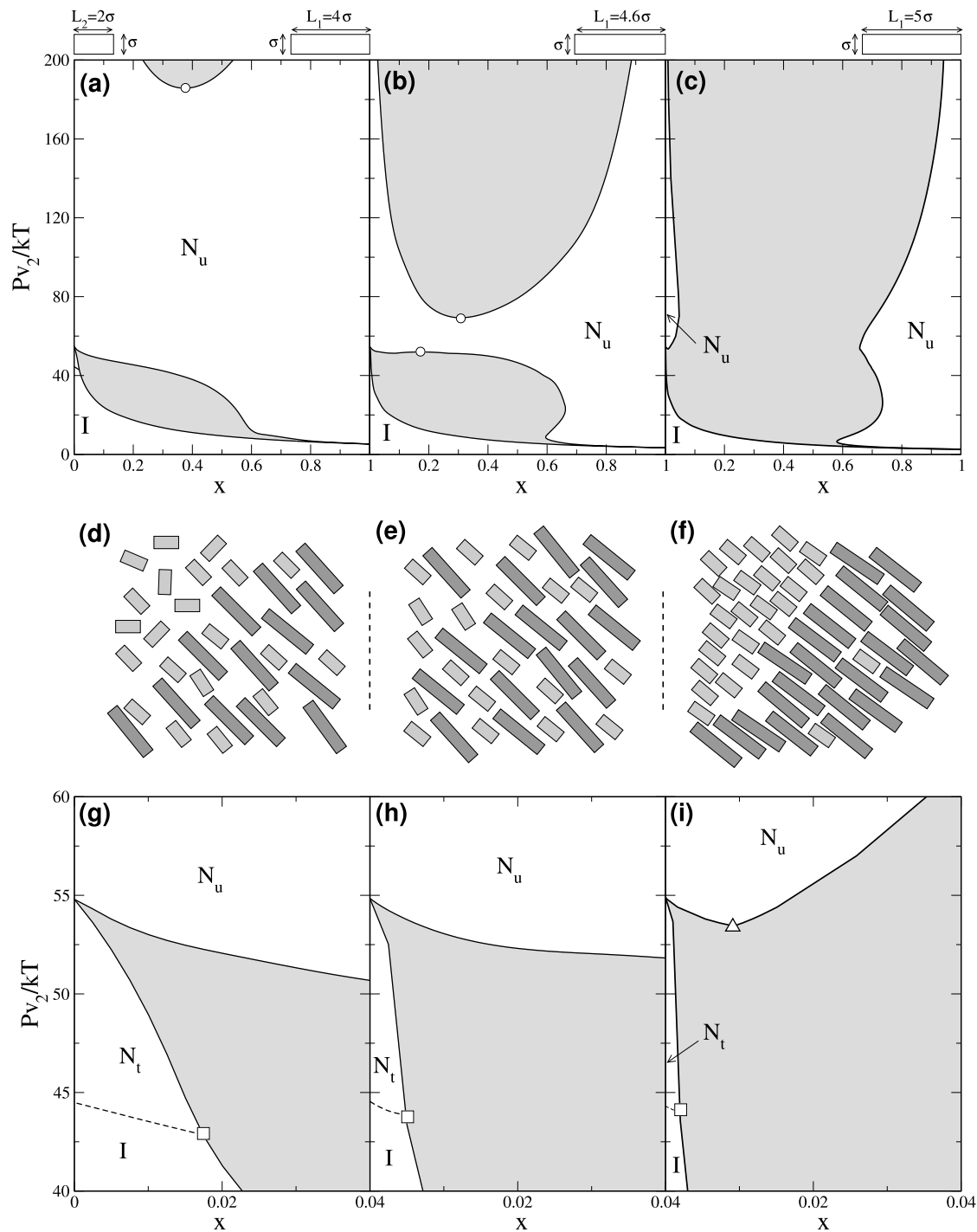


FIGURA 7.21.: (a-c) Diagramas de fases de mezclas HR/HR en el plano presión escalada Pv_2/kT frente a la composición. La especie 2 tiene una anchura σ y una relación de aspecto $\kappa_2 = 2$. La especie 1 tiene el mismo ancho σ y una relación de aspecto: (a) $\kappa_1 = 4$, (b) $\kappa_1 = 4.6$ y (c) $\kappa_1 = 5$. Los círculos vacíos son puntos críticos. (e-g) Esquema de fases para la mezcla $\kappa_1 = 4.6$ y $\kappa_2 = 2$ (apartado (b)). En (d) se produce una segregación entre un I donde predominan las partículas de la especie 2 y un N_u con mayoría de la especie 1. (e) Para una presión donde la mezcla es estable y forma una fase N_u . (f) A presiones más altas se produce una segregación $N_u - N_u$ con diferente composición de cada especie. (g-i) Ampliación de los diagramas de fases en la región de estabilidad de la fase tetrática. Los cuadrados vacíos marcan la posición de puntos críticos finales. En (c) un triángulo marca la presión y la composición de la fase N_u el punto triple (TP)

7. Mezclas binarias de cuerpos duros anisótricos en dos dimensiones

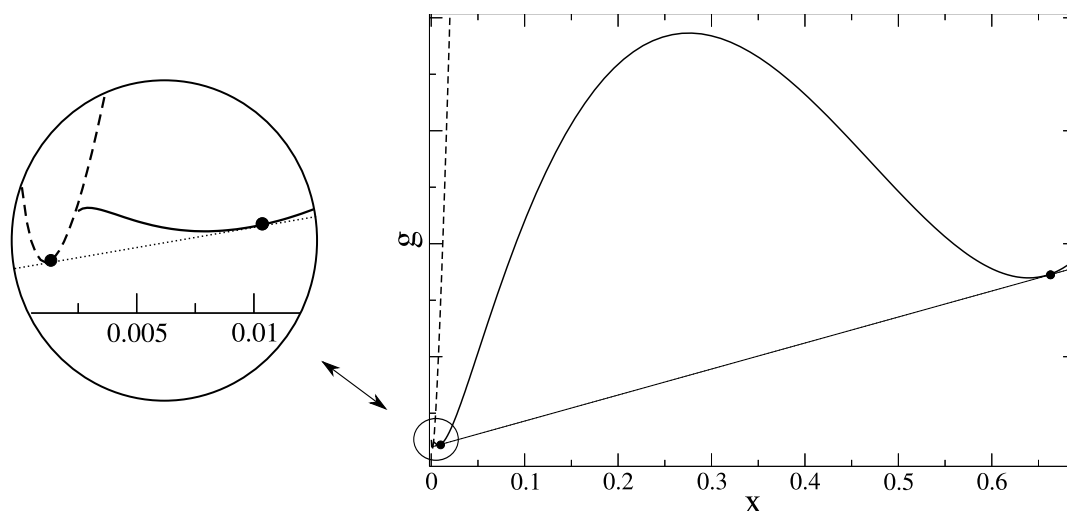


FIGURA 7.22.: Energía de Gibbs por partícula (unidades arbitrarias) en el punto triple (TP) de la mezcla de la figura 7.21 (i). La línea a trazos es la rama del tetrático y la continua la del nemático uniaxial. Los puntos negros indican los valores de la composición para los que coexisten las tres fases $N_t - N_u - N_u$, obtenidos a partir de la tangente común que está representada por una línea punteada. El círculo vacío simplemente marca la región que se puede ver ampliada a la izquierda del gráfico.

tinua $I - N_t$ que termina en un punto crítico final (cuadrados blancos). Como era de esperar se aprecia una disminución de la estabilidad del orden tetrático según aumentamos la longitud de la especie 1. El aumento deja también al descubierto un punto triple $N_t - N_u - N_u$ en la mezcla (c).

Vamos a aprovechar este punto triple para terminar el análisis de la energía de Gibbs. Se puede ver en la figura 7.22. Hay dos ramas de energía, la del tetrático (línea a trazos) y la del nemático uniaxial (línea continua). Se aprecia como existen tres puntos que comparten la misma tangente (marcados por círculos negros), dando lugar a un TP.

Es posible que el lector haya echado en falta una sección dedicada a mezclas del tipo HDR/HDR. Estos sistemas ya fueron tratados anteriormente usando el mismo modelo teórico [242]. Cuando la diferencia entre ambas especies es suficientemente grande se produce una segregación del tipo $N_u - N_u$ a altas presiones, que puede o no conectar con la transición continua $I - N_u$ (un comportamiento muy parecido al mostrado en la figuras 7.13 y 7.19).

7.5. Resumen y conclusiones

Haciendo uso de la teoría de la partícula escalada hemos estudiado el comportamiento de las fases fluidas en mezclas de cuerpos duros libremente rotantes en dos dimensiones. Parte del trabajo se ha centrado en mezclas donde uno de los componentes exhibe orden tetrático y el otro no. Se observa como la fase tetrática persiste en la mezcla pero es relativamente fácil de destruir,

salvo si las dos especies son parecidas y/o la fase tetrática en el sistema puro es muy estable. Es posible que la estabilidad de la fase tetrática aumente considerablemente en mezclas de partículas con igual longitud y distinto ancho. Por ejemplo una mezcla HR/HR con $L_1 = 2\sigma_1$, $\sigma_1 = 1\sigma_{eq}$ y $L_2 = 2\sigma_2$, $\sigma_2 = 0.5\sigma_{eq}$. Esta es una cuestión que queda abierta para futuros trabajos.

Otro punto interesante ha sido el estudio de mezclas de cuadrados duros. Hasta la fecha dicho sistema se había tratado en la aproximación de orientaciones fijas, no habiéndose encontrado indicios de segregación entre fases fluidas. Al liberar las orientaciones el sistema se segrega en dos fases nemáticas. Esto pone de manifiesto la importancia que tiene la ganancia de entropía rotacional para inclinar la balanza hacia la separación de fases.

Ya vimos en el capítulo anterior que la transición isotropo-nemático en sistemas bidimensionales es generalmente de tipo Kosterlitz-Thouless, en particular hay evidencias de que así es en el caso de discorrectángulos duros. El tratamiento de campo medio de la SPT predice por el contrario que es una transición continua de tipo campo medio. En las mezclas, dicha transición continúa y generalmente termina por convertirse en una transición de primer orden para determinados valores de presión y composición de la mezcla. Esta transición, que implica una segregación de fases, se produce por el balance entre las interacciones de volumen excluido, la entropía rotacional y la entropía de mezcla de los distintos componentes. Es razonable pensar que dichas interacciones en la mezcla son capaces de contrarrestar las fluctuaciones que dan lugar al mecanismo Kosterlitz-Thouless en el sistema monocomponente y por tanto es previsible que persista la naturaleza de la transición. No obstante, son necesarias simulaciones para confirmarlo.

Del párrafo anterior se desprende una conclusión interesante. A pesar de que la naturaleza de la transición *IN* en sistemas monocomponentes de tres y dos dimensiones es diferente, el mecanismo que gobierna la segregación de fases en ambos sistemas parece ser el mismo, independiente de la dimensionalidad.

Sin duda la continuación natural de este trabajo es incorporar en la teoría la posibilidad de que se formen en el sistema fases con orden posicional, tales como esmécticos, columnares o sólidos cristalinos. Dichas fases aparecerán a determinadas presiones y puede que parte de la fenomenología encontrada sea metaestable frente a la aparición de estas nuevas fases no uniformes. También es posible que exista segregación entre una fase fluida y otra no uniforme. Para tratar este tipo de cuestiones es necesario contar con un funcional de la densidad más sofisticado que sea capaz de describir correctamente fases con orden posicional. En la literatura existe alguna propuesta para sistemas monocomponentes [244].

También podría ser interesante estudiar el comportamiento de estos sistemas binarios en contacto con superficies o confinados.

8. Conclusiones generales

Al final de cada capítulo de resultados se puede encontrar una sección de conclusiones, por ello nos limitaremos aquí a resumir únicamente las más relevantes.

Transición isotropo-nemático en un poro plano

Haciendo uso de un funcional de la densidad, basado en una extensión de la teoría de Onsager, hemos estudiado la transición de capilaridad isotropo-nemático en un poro plano.

- La diferencia entre las tensiones superficiales sustrato-nemático γ_{SN} y sustrato-isótropo γ_{SI} determina que la transición isotropo-nemático tenga lugar antes (nematización capilar, $\gamma_{SN} < \gamma_{SI}$) o después (isotropización capilar, $\gamma_{SN} > \gamma_{SI}$) que en volumen cuando el poro es suficientemente ancho. Para tamaños de poro de unas pocas longitudes moleculares la interacción entre ambas superficies se hace notable. Si existe *wetting* completo dicha interacción es constructiva siempre, en el sentido de que favorece el orden orientacional. En la zona de *wetting* parcial puede ser constructiva o destructiva (favoreciendo la fase isotropa). Esto da lugar a situaciones donde la transición de capilaridad es no monótona con el ancho del poro: para anchuras pequeñas hay nematización capilar y para poros grandes isotropización capilar.
- La transición isotropo-nemático termina en un punto crítico que tiene lugar en poros con $H \sim 3 - 6(L + D)$. La anchura crítica crece conforme aumenta la intensidad del *anchoring* superficial.
- La transición de *prewetting*, que tiene lugar cuando la transición de *wetting* en el sistema sustrato-fluido es de primer orden, apenas se ve alterada por el hecho de confinarla, incluso cuando el poro tiene tamaños de unas pocas longitudes moleculares. La línea de *prewetting* muere en la línea de nematización capilar.
- La transición de *anchoring* que tiene lugar en el sistema sustrato-fluido sobrevive al confinamiento y muere en la línea de isotropización capilar.

Transición de capilaridad en una celda híbrida

Trabajar con un modelo molecular libremente rotante nos ha permitido estudiar una celda con condiciones de *anchoring* opuesto, comúnmente conocida como celda híbrida.

- La fase escalón, también conocida como fase biaxial, conecta con la fase isotropa de volumen. No se trata, como se pensaba, de una nueva fase. Por tanto, la transición fase escalón-nemático lineal es la clásica transición de capilaridad isotropo-nemático que tiene lugar en una celda híbrida.

8. Conclusiones generales

- Es posible estabilizar una fase con el director uniforme si uno de los sustratos atraviesa una transición de *anchoring*. La fase uniforme sobrevive en poros con tamaño del orden de la longitud molecular y a potenciales químicos por debajo de la transición de *anchoring* en volumen.
- La interacción entre las dos superficies es destructiva cuando ambas se encuentran en el régimen de *wetting* completo. Esto supone una diferencia importante respecto al sistema simétrico.

Esmectización capilar y layering

Hemos estudiado los efectos que el confinamiento produce sobre la fase esméctica y sobre la transición isotropo-esméctico o nemático-esméctico. Para ello se ha utilizado un funcional no local basado en la aproximación WDA adaptada a sistemas con grados de libertad orientacionales.

- Los efectos de conmensuración entre la longitud molecular y la anchura del poro hacen que tengan lugar transiciones de *layering* en el interior de la cavidad. En estas transiciones de *layering* el esméctico gana (pierde) una capa conforme aumentamos (disminuimos) la anchura del poro.
- Las transiciones de *layering* conectan, a potenciales químicos bajos, con la transición de esmectización capilar, ya sea esta isotropo-esméctico o nemático-esméctico. Dicha transición de esmectización tiene un comportamiento periódico cuando el ancho del poro es suficientemente grande. Esta periodicidad se explica bien teniendo en cuenta la respuesta elástica del esméctico a variaciones en su periodo.
- La línea de esmectización capilar no es conexas en todo el rango de anchuras de poro. Cuando $H \sim 100(L + D)$ se produce una ruptura que divide el diagrama de fases en bolsillos esmécticos no conectados. La tensión superficial fluido-esméctico es, probablemente, el factor determinante a la hora de conocer dónde tiene lugar dicha ruptura en el diagrama de fases.
- En cada bolsillo esméctico la línea de esmectización capilar muere en puntos críticos y va siendo cada vez más pequeña conforme reducimos el tamaño del poro. Finalmente termina por desaparecer cuando $H \sim 10(L + D)$. La respuesta del esméctico a deformaciones en su periodo parece estar relacionada con esta desaparición de la esmectización capilar y de las transiciones de *layering*.

Defectos topológicos bidimensionales

Mediante un funcional de la densidad, basado en una extensión de la aproximación de Onsager, hemos estudiado el comportamiento de un cristal líquido confinado en una cavidad circular bidimensional. La formación de defectos en su interior nos ha permitido realizar un primer acercamiento al estudio de las propiedades del núcleo de los defectos con la teoría del funcional de la densidad.

- Existe una transición de fase de primer orden entre un estado con el director uniforme (estable en cavidades pequeñas) y otro que contiene dos defectos de carga $k = 1/2$ separados por una distancia de equilibrio d_0 (estable en cavidades grandes).
- d_0 , la separación entre defectos, está relacionada con la transición de nematización dentro de la cavidad. Cuando el centro de la cavidad permanece en un estado isótropo, d_0 es pequeño. Al inducir orden orientacional (aumentado el potencial químico) d_0 crece rápidamente y termina saturando en un valor que escala con el radio de la cavidad.
- El funcional de la densidad permite estudiar la región del núcleo del defecto, una zona donde otros tratamientos como la teoría elástica o los modelos Landau-de Gennes fallan. En los tres casos analizados los núcleos son isótropos y tienen un tamaño del orden de la longitud molecular.
- La energía libre de los núcleos es proporcional a las constantes elásticas del sistema. La constante de proporcionalidad parece estar relacionada con el tipo de deformaciones (*splay* o *bend*) que tienen lugar en la región del núcleo.
- A la vista de los resultados, el funcional de la densidad es una técnica apropiada para el estudio de las propiedades de defectos en cristales líquidos. El rápido avance de los procesadores de cálculos ha hecho que empiece a ser factible algo que hace pocos años parecía impensable.

Mezclas bidimensionales de cuerpos duros anisótropos

El último de los sistemas tratados ha sido una mezcla de cuerpos duros anisótropos bidimensionales (discorreactángulos y rectángulos). Para ello hemos usado la teoría de la partícula escalada.

- La topología del diagrama de fases de este tipo de mezclas es muy variada; aparecen puntos críticos inferiores y superiores, puntos triples, puntos críticos finales, puntos azeotrópicos y puntos tricríticos.
- Existe separación de fases isótropo-tetrático y tetrático-tetrático en una mezcla de cuadrados duros libremente rotantes de diferente lado. Para ello, el cociente entre los lados de ambas especies ha de ser mayor que 4 (según la teoría de la partícula escalada).
- El orden tetrático, estable en el sistema de rectángulos puros, se destruye fácilmente con la incorporación de otra especie sin orden tetrático.
- Hay tres factores que son cruciales a la hora de determinar la estabilidad de la mezcla o la segregación de fases: la entropía de mezcla (favorece la estabilidad de la mezcla), la ganancia en volumen accesible que se produce cuando se segrega el sistema (favorece por tanto la separación de fases) y la entropía rotacional. Este último puede favorecer o no la segregación de fases dependiendo del tipo de mezcla y la fracción de empaquetamiento.
- La entropía rotacional es la responsable de la aparición de puntos críticos superiores. Si la fracción de empaquetamiento es suficientemente grande, la entropía rotacional satura y

8. Conclusiones generales

llega un momento en que no puede competir con la entropía de mezcla. Es entonces cuando la mezcla se vuelve estable¹ y aparece un punto crítico superior.

Líneas futuras de investigación

También al final de cada capítulo de resultados es posible encontrar los puntos que pueden ser objeto de un trabajo futuro. De todos ellos destacan tres que hemos comenzado a tratar:

- En lo que respecta al *layering* y la esmectización capilar, es necesario liberar los grados de libertad orientacionales para estudiar qué efecto tiene sobre el diagrama de fases. Nuestros cálculos, todavía en una fase muy preliminar, muestran que estados donde se intercalan capas con el director perpendicular entre sí podrían ser estables para determinados anchos de poro. También es posible incluir una interacción cuadrupolar entre las partículas para estabilizar un esméctico C y estudiar cómo el confinamiento altera la transición esméctico A-esméctico C.
- La técnica desarrollada para el estudio del cristal líquido confinado en una cavidad circular es directamente aplicable al tratamiento de otros sistemas, tales como estudiar la interacción entre partículas coloidales en un medio isótropo/nemático o el orden orientacional alrededor de una de estas partículas coloidales.
- En relación al último capítulo, mezclas bidimensionales de cuerpos duros, es interesante incorporar en la teoría la posibilidad de que se establezcan fases con orden posicional: columnares, esmécticos y sólidos. Permitir este tipo de estructuras modificará los diagramas de fases, especialmente en el rango de altas presiones. También dará lugar a nueva fenomenología como la segregación entre una fase con orden posicional y otra sin él.

¹Siempre que los efectos debidos a la entropía de mezcla sean más importantes que la ganancia en volumen accesible.

A. Apéndice

A.1. Parámetros de orden orientacionales

En una fase isótropa las orientaciones moleculares se distribuyen de manera uniforme, no así en la fase nemática, donde el director define una dirección privilegiada a lo largo de la cual se orientan en promedio las partículas del cristal líquido. La transición que tiene lugar entre ambas fases supone una pérdida de simetría al pasar de la menos ordenada (isótropa) a la más ordenada (nemática). Buscamos un parámetro de orden que nos permita describir el estado orientacional del sistema, de igual forma que la diferencia en densidades describe la transición líquido-vapor o las componentes del vector magnetización sirven para estudiar un ferromagneto. La elección en nuestro caso no es tan evidente como en los ejemplos anteriores y por supuesto tampoco es única.

Supongamos un caso sencillo donde las moléculas son varillas duras. Sea \mathbf{a} el vector unitario que define el eje de simetría de las varillas. Estamos interesados en cuantificar de algún modo el orden orientacional en la dirección del director \mathbf{n} . Un candidato podría ser el promedio del producto escalar $\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}$, es decir:

$$\langle \mathbf{a} \cdot \mathbf{n} \rangle = \langle \cos \theta \rangle, \quad (\text{A.1})$$

pero debido a la simetría cabeza-cola dicho promedio es nulo. Es necesario promediar el cuadrado, $\langle \cos^2 \theta \rangle$ para no distinguir entre las direcciones \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$. La forma usual de definir el parámetro de orden es tal que sea nulo cuando el sistema está completamente desordenado y valga 1 en caso contrario. Teniendo esto en cuenta podemos definir el parámetro de orden S como:

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

S también puede tomar valores negativos, hasta $S = -1/2$, en cuyo caso las partículas están perfectamente orientadas en una dirección perpendicular al director. S nos dice cómo de ordenado se encuentra el sistema en la dirección del director, lo cual es útil en nemáticos uniaxiales, pero no es suficiente en nemáticos biaxiales, por ejemplo. Supongamos ahora que nuestra molécula que forma el cristal líquido sigue siendo rígida pero no tiene simetría cilíndrica. En tal caso nos puede interesar saber cómo de ordenado está cualesquiera de sus ejes moleculares: e^i , $i = 1, 2, 3$ a lo largo de los ejes de un sistema cartesiano $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$. Podemos generalizar (A.2) como:

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3e_{\alpha}^i e_{\beta}^j - \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \rangle, \quad (\text{A.3})$$

donde δ es la delta de Kronecker, los índices α, β se refieren al sistema de laboratorio y los i, j al que define los ejes moleculares. El tensor $S_{ij}^{\alpha\beta}$ es útil en la descripción de fases con menor simetría

A. Apéndice

como el nemático biaxial.

Una descripción microscópica del parámetro de orden como la que acabamos de ver no es siempre útil. El caso más claro es el cristal líquido formado por moléculas flexibles, en cuyo caso deberíamos definir distintos sistemas de referencia a lo largo de la molécula. Es conveniente por tanto una definición macroscópica del parámetro de orden, que no tenga en cuenta los detalles moleculares. Necesitamos una magnitud medible que responda de manera diferente en las distintas fases. De Gennes [13] escogió la respuesta del cristal líquido al aplicarle un campo magnético \mathbf{H} :

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta, \quad (\text{A.4})$$

siendo α, β las componentes de un sistema cartesiano, \mathbf{M} la magnetización inducida y $\chi_{\alpha\beta}$ el tensor susceptibilidad magnética (es simétrico). En lo que sigue adoptaremos el convenio de la sumatoria sobre los índices repetidos. En una fase isotrópica se tiene $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$. En un nemático uniaxial, el tensor $\chi_{\alpha\beta}$ tiene dos autovalores distintos y en una fase nemática biaxial los tres autovalores son distintos. Por lo tanto el tensor $\chi_{\alpha\beta}$ nos podría servir como parámetro de orden. Si queremos que en el isotrópico sea nulo, debemos restarle la contribución anisótropa

$$Q_{\alpha\beta} = C \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \chi_{\gamma\gamma} \right), \quad (\text{A.5})$$

siendo C una constante de normalización, usualmente escogida para que en un nemático uniaxial perfectamente alineado la componente de Q a lo largo del director valga 1. En el caso más general podemos diagonalizar Q de forma que

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(P - R) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(P + R) & 0 \\ 0 & 0 & P \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

En el isotrópico $P = R = 0$, en un nemático uniaxial $P \neq 0, R = 0$ y en una fase biaxial $P \neq 0, R \neq 0$.

Existe una relación entre el parámetro de orden macroscópico y el microscópico, que evidentemente es distinta en cada sistema. Salvo algunos casos como el de varillas duras, no es sencillo encontrar dicha relación.

A.2. Minimización del funcional: gradientes conjugados

Existen varias alternativas para afrontar la minimización de un funcional. Una de ellas es suponer una parametrización para los distintos parámetros de orden, de manera que el problema se reduce a la minimización de una función respecto a unos cuantos parámetros variacionales. Este método resulta útil en la minimización de fases de volumen, por ejemplo esmécticos o nemáticos, donde se puede suponer de manera razonable la forma que tendrán los parámetros de orden. Si no elegimos una parametrización adecuada corremos el riesgo de encontrar soluciones muy alejadas de la realidad o no encontrar solución alguna.

Otra opción consiste en discretizar el espacio en un mallado de puntos permitiendo que los parámetros de orden varíen libremente. Los valores de los parámetros de orden en cada punto de la malla son ahora las variables del funcional.

Nosotros, en la mayoría de los casos¹ hemos adoptado un método híbrido. Se ha parametrizado la función de distribución angular en función de un conjunto de parámetros $\{\Lambda_i\}$, pero permitiendo que varíen en cada punto de la malla z_j . En cuanto a la densidad, se ha permitido que varíe libremente en cada punto z_j . Las variables funcionales son $\rho(z_j)$ y el conjunto $\{\Lambda_i(z_j)\}$. Típicamente el mallado es tal que la longitud de una partícula queda dividida en ~ 100 partes y minimizamos en cajas del orden de $10 - 100$ longitudes moleculares. Tenemos por tanto que minimizar una función que depende de $\sim 4000 - 40000$ variables (llegando incluso a superar ampliamente las 10^5 variables en el sistema bidimensional que estudiamos en el capítulo 6). Para ello hemos utilizado el método de *gradientes conjugados*, bastante conocido y que solo vamos a esbozar a continuación.

Sea f una función de n variables $\mathbf{x} = (x^1, x^2, \dots, x^n)$. Buscamos el conjunto \mathbf{x}_{min} para el cual f es mínimo. El método de gradientes conjugados nos proporciona un algoritmo de minimización, en el que partiendo de una configuración inicial \mathbf{x}_0 nos acercamos iterativamente: $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$ hacia el mínimo de la función. Dicho algoritmo es como sigue:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{i+1} &= \mathbf{x}_i + \alpha_{min} \mathbf{c}_i, \\ \mathbf{c}_i &= -\nabla f(\mathbf{x}_i) + \beta_{i-1} \mathbf{c}_{i-1}, \\ \beta_i &= \frac{|\nabla f(\mathbf{x}_{i+1})|^2}{|\nabla f(\mathbf{x}_i)|^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

En cada iteración nos movemos a lo largo de las direcciones ortogonales, \mathbf{c}_i , realizando sobre ellas una minimización unidimensional. El parámetro α_{min} es aquel que hace a la función f mínima cuando nos movemos a lo largo de la dirección dada por \mathbf{c}_i .

El proceso converge en la iteración que verifique $|\nabla f(\mathbf{x}_i)|/n < \varepsilon$, siendo ε el criterio de convergencia. Dependiendo del tipo de problema hemos trabajado con valores de ε entre 10^{-6} y 10^{-8} .

Se trata de un método de fácil implementación, si bien hay algunos puntos a tener en cuenta:

- En cada paso se van acumulando pequeños errores en el cálculo de las direcciones \mathbf{c}_i . Transcurridas N iteraciones la acumulación de errores hace que estemos tratando de minimizar f a lo largo de una dirección casi arbitraria. Por este motivo es necesario *desconjuguar*, es decir, inicializar el proceso desde cero cada vez que hagamos N iteraciones. Evidentemente, se toma como perfil inicial el obtenido en el paso anterior. El número N depende mucho de la precisión con la que calculemos las direcciones \mathbf{c}_i . Cuando el parámetro α_{min} , que gobierna la minimización unidimensional a lo largo de \mathbf{c}_i , se hace muy próximo a cero, es una señal de la necesidad de desconjugar.
- Podemos tener problemas en la minimización unidimensional por otras causas. En nuestro caso, las variables que componen el vector \mathbf{x} son la densidad $\rho(z_j)$, el parámetro de orden uniaxial $\eta(z_j)$, el tilt $\varphi(z_j)$... Las variaciones en la densidad no tienen el mismo efecto sobre

¹La excepción es el capítulo 7 donde solo tratamos mezclas de volumen.

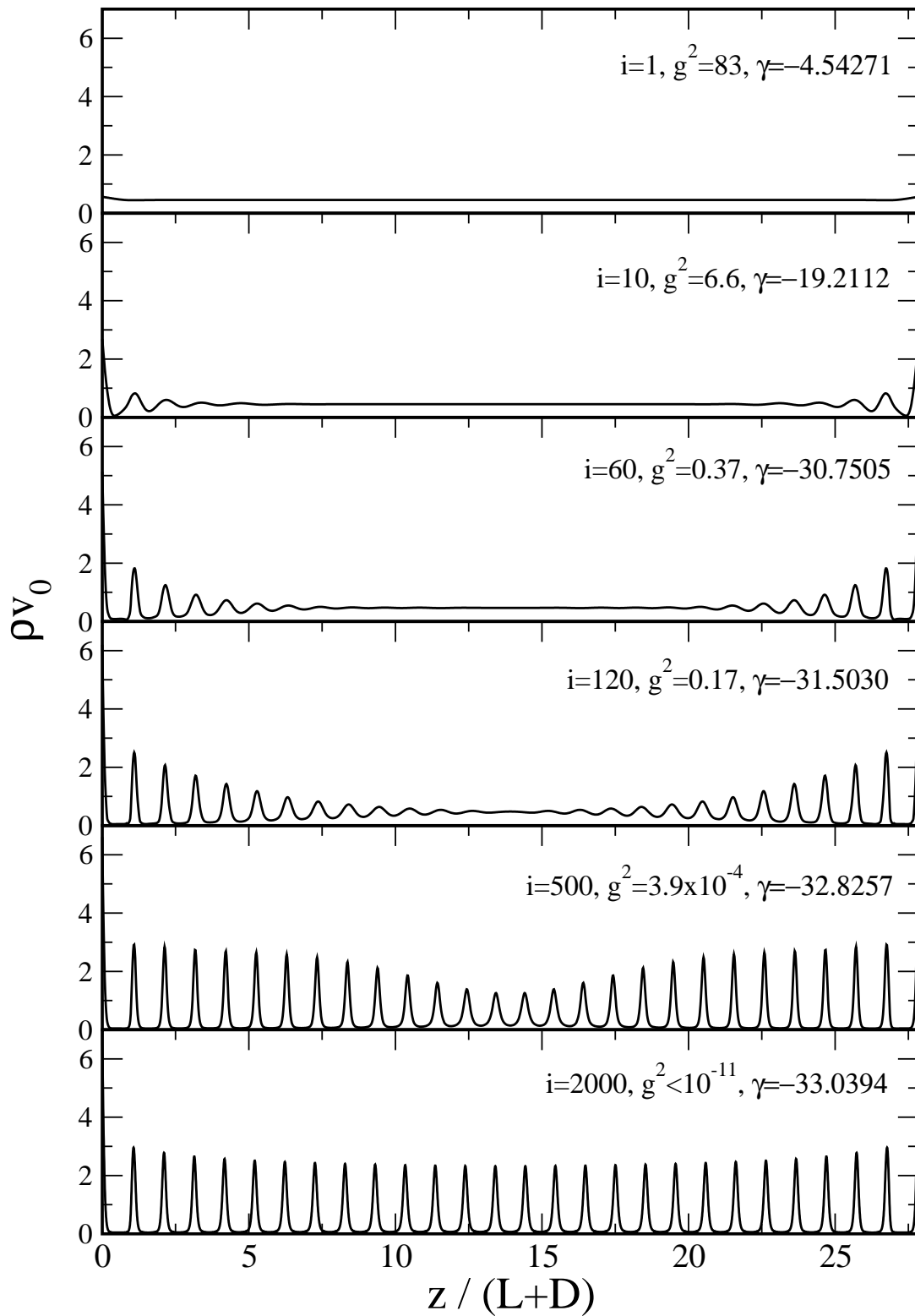


FIGURA A.1.: Secuencia típica de una minimización por gradientes conjugados. En cada gráfica i es el número de iteración, g^2 el gradiente al cuadrado y γ la tensión superficial. En unidades donde $kT = 1$ y $\sigma_{eq} = 1$.

la energía que las variaciones en el tilt, por ejemplo. Esto hace que con relativa frecuencia se paralice la minimización y que el algoritmo no sea capaz de encontrar un α_{min} . Para solucionarlo se pueden realizar bloques de gradientes conjugados donde solo minimicemos un parámetro, dejando el resto constantes. El proceso se puede automatizar; cuando el gradiente en uno de los parámetros sea muy superior al resto minimizamos únicamente en ese parámetro.

- También puede ocurrir que intentemos evaluar f en situaciones donde no esté definida: densidades negativas, parámetro de orden uniaxial superior a uno... Es muy sencillo realizar un control sobre α_{min} para que esto no ocurra, pero puede no ser suficiente si el mínimo de f está muy próximo a una región donde no esté definida. Tal es el caso de un esméctico a presiones altas. En la zona entre capas la densidad toma valores muy próximos a cero. Una solución muy sencilla a este problema pasa por realizar un cambio de variables, de forma que f esté definida en todo el rango de valores de la nueva variable. En el ejemplo de la densidad, resulta muy útil trabajar con $\sqrt{\rho}$ en lugar de con ρ .

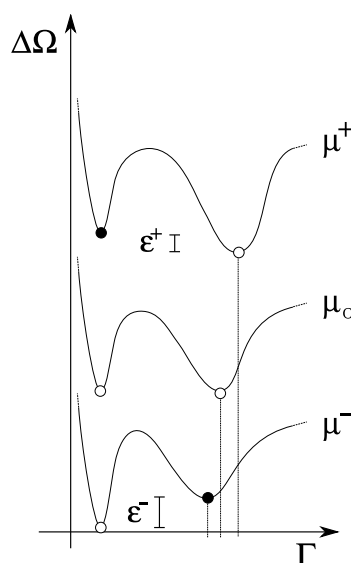
Por último, hay que tener en cuenta que el método de gradientes conjugados no asegura que el mínimo obtenido sea el mínimo global. Aunque es capaz de explorar una región amplia del espacio de fases de la función, es posible que quede atrapado en un mínimo local. En ocasiones este comportamiento puede ser una ventaja, por ejemplo, en la búsqueda de estados metaestables en las proximidades de una transición de primer orden.

Una secuencia típica del proceso de minimización por gradientes conjugados se puede ver en la figura A.1. Corresponde a un cristal líquido de esferocilindros duros con relación de aspecto $L/D = 3.7$ confinado entre dos sustratos duros sobre los centros de masas. El potencial químico se ha fijado a $\Delta\mu = 1.4kT$ por encima de la coexistencia isotropo-esméctico de volumen. El número de variables es $n = 3276$. Comenzamos con un perfil plano en la densidad y el parámetro de orden uniaxial (no se muestra). Al cabo de 2000 iteraciones el proceso converge a un esméctico.

A.3. Buscando el *prewetting*

Las transiciones de *prewetting* son muy escurridizas en sistemas con únicamente grados de libertad traslacionales y mucho más en sistema donde hay grados de libertad orientacionales. En la figura A.2 hemos representado el aspecto que tendría una hipotética energía libre en función de la adsorción (alternativamente se puede pensar en el espesor de la capa de nemático adsorbida). Para potenciales químicos cercanos a la transición, pero un poco por debajo ($\mu = \mu^-$), es estable el estado con una capa adsorbida pequeña y aparece un estado metaestable con una capa adsorbida de mayor espesor. En la coexistencia ($\mu = \mu_c$) ambos estados tienen la misma energía libre, y para potenciales químicos un poco por encima ($\mu = \mu^+$) es estable únicamente el estado con una capa adsorbida ancha. Tal y como se representa en la figura, el primer mínimo apenas experimenta cambios al variar el potencial químico y su localización es sencilla. Sin embargo, el segundo mínimo se desplaza de manera apreciable al variar las condiciones termodinámicas (para interacciones de corto alcance experimenta un crecimiento logarítmico que diverge al potencial químico de la coexistencia IN de volumen).

FIGURA A.2: Representación esquemática del aspecto que tendría el exceso de gran potencial en función de la adsorción cuando el potencial químico es: $\mu = \mu^-$, un poco por debajo de la transición de *prewetting*, $\mu = \mu_c$, al potencial químico de la transición de *prewetting* y $\mu = \mu^+$, un poco por encima de la transición de *prewetting*. Los círculos vacíos marcan en cada caso los estados estables frente a los estados metaestables marcados por círculos negros.



La principal dificultad (usando DFT) radica en el crecimiento extremadamente lento que presenta la capa que experimenta el *prewetting* cuando realizamos una minimización del funcional. Por ello, intentar una minimización global del funcional resulta en la mayoría de los casos inviable.

Una alternativa consiste en realizar minimizaciones parciales [106] para encontrar el mínimo correspondiente a la rama del *prewetting*. Comenzamos con tres perfiles que tienen diferentes anchos de la capa adsorbida y realizamos una minimización parcial (tomando como criterio mismo número de iteraciones o igual gradiente). Observamos la evolución de las capas (aumentan o disminuyen) y dejamos minimizar hasta que el gradiente sea lo suficientemente pequeño como para poder tener un valor preciso de la tensión superficial, pero manteniendo perfiles con diferentes anchos de capa.

Al final del proceso obtenemos lo que se muestra en la figura A.3. Los tres puntos corresponden a tres perfiles con diferentes anchos de capa, y las flechas muestran la evolución que han tenido a lo largo de la minimización parcial. Interpolando los tres perfiles obtenemos los valores del ancho de la capa y la tensión superficial del mínimo de la rama de *prewetting*.

Es importante conocer la tendencia que sigue el perfil durante la minimización. Si alguna de las flechas de la figura apuntara en sentido contrario sería una indicación de que no estamos obteniendo el verdadero mínimo, algo que ocurre con frecuencia.

A.4. Modificaciones a la ecuación de Kelvin

Se indican a continuación las modificaciones en la ecuación de Kelvin en dos situaciones distintas: en condiciones de *wetting* completo en un poro simétrico y en una celda híbrida donde el director rota $\pi/2$ de un sustrato a otro.

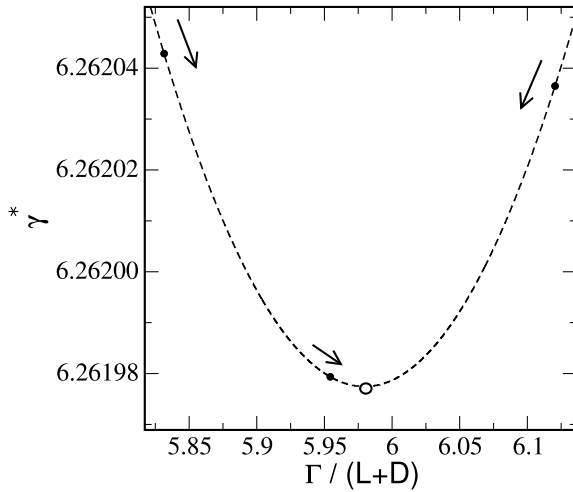


FIGURA A.3: Tensión superficial en unidades reducidas ($\gamma^* = \beta LD\gamma$) frente a la adsorción del parámetro de orden uniaxial para un caso típico de *prewetting*. El círculo vacío indica la posición del mínimo. Nótese la mínima variación que experimenta la tensión superficial al modificar el ancho de la capa de *wetting*. Esto da una idea de la dificultad de localizar este tipo de transiciones.

A.4.1. Ecuación de Kelvin en condiciones de *wetting* completo

La ecuación (4.10) muestra el desplazamiento del potencial químico de la transición *IN* por el hecho de confinarla en un poro de anchura H cuando ambas fases se encuentran en régimen de *wetting* parcial. En condiciones de *wetting* completo por una de las fases ha de ser ligeramente modificada. Supongamos que los sustratos son tales que existe *wetting* completo por nemático en el sistema semi-infinito. Cuando $\Delta\mu \rightarrow 0$ la capa de nemático adsorbida sobre la fase isotrópica tendrá un espesor que en principio no es despreciable (véase la figura A.4). El gran potencial por unidad de área transversal A será entonces:

$$\begin{aligned}\frac{\Omega_I}{A} &= -P_I(H - 2l) - P_N 2l + 2\gamma_{SI}, \\ \frac{\Omega_N}{A} &= -P_N H + 2\gamma_{SN}.\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo la presión por las expresiones dadas en las ecuaciones (4.9) e igualando grandes potenciales se obtiene la ecuación de Kelvin en condiciones de *wetting* completo:

$$\Delta\mu(V_0, H) = \frac{2(\gamma_{SN} - \gamma_{SI})}{(H - 2l)(\rho_N - \rho_I)}, \quad H \rightarrow \infty, \quad (\text{A.9})$$

que es análoga a (4.10) salvo porque la anchura H del denominador se ha visto reducida a $H - 2l$. Esta modificación no es solo aplicable a situaciones donde exista *wetting* completo, es válida siempre que el espesor de la capa adsorbida sobre las superficies no sea despreciable en comparación a la anchura del poro.

A.4.2. Ecuación de Kelvin en una celda asimétrica

Sea una celda híbrida donde uno de los sustratos favorece *anchoring* planar y el otro *anchoring* homeotrópico. Ambos sustratos inducen *wetting* parcial (las modificaciones, si existe *wetting* completo, se pueden ver en la subsección previa²). Cuando $H \rightarrow \infty$ el director en el estado nemático

²Cuando existe *wetting* completo puede pasar que una de las capas sea suficientemente ancha como para que el director rote y minimice de esa forma la energía de la interfase *IN*. En ese caso hay que realizar otra modificación más.

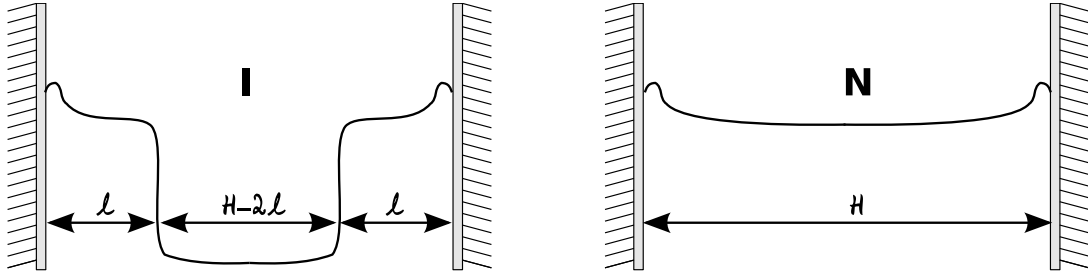


FIGURA A.4.: Esquema de los perfiles del parámetro de orden uniaxial de una fase isotrópica (izquierda) y nemática (derecha) que coexisten en un poro de anchura H a un potencial químico μ por debajo de la coexistencia IN de volumen. Los sustratos inducen *wetting* completo por nemático, de manera que la capa adsorbida sobre la superficie en la fase isotrópica tiene un espesor l no despreciable.

rota $\pi/2$ desde un sustrato al otro, de forma que hay una energía elástica. El gran potencial por unidad de área en la fase nemática es entonces:

$$\frac{\Omega_N}{A} = -P_N H + 2\gamma_{SN} + E_{el}/A, \quad (\text{A.10})$$

con E_{el} la energía elástica. Las deformaciones del director son de tipo *splay* exclusivamente, de forma que:

$$E_{el} = A \frac{1}{2} K_1 \int_0^H dz (\nabla \cdot \mathbf{n}(z))^2 = \frac{\pi^2 K_1}{8H}, \quad (\text{A.11})$$

siendo K_1 la constante elástica para deformaciones de tipo *splay* y donde se ha supuesto una variación lineal del director entre las dos superficies: $\psi(z) = \frac{\pi}{2H}z$ (en realidad, en una región muy próxima a los sustratos esto no es cierto). Sustituyendo E_{el} en el gran potencial de la fase nemática, igualando al gran potencial de la fase isotrópica y teniendo en cuenta las expresiones para la presión dadas por (4.9), se llega a

$$\Delta\mu(V_0, H) = \frac{2(\gamma_{SN} - \gamma_{SI})}{H(\rho_N - \rho_I)} + \frac{\pi^2 K_1}{8H^2(\rho_N - \rho_I)}, \quad H \rightarrow \infty. \quad (\text{A.12})$$

Es decir, la elasticidad introduce una corrección al desplazamiento de la transición de capilaridad que va como $1/H^2$, despreciable frente al término original cuando H es suficientemente grande.

A.5. Cálculo de las constantes elásticas de un fluido de discorrectángulos

Partimos de la energía de exceso para un nemático de volumen, que según (6.6) se reduce a:

$$F_{ex}[\rho] = \frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{2B_2\rho_0} \iint d\mathbf{r} d\hat{\omega} \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \iint d\mathbf{r}' d\hat{\omega}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \varphi, \varphi') \rho(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')), \quad (\text{A.13})$$

con $\hat{\omega} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$. Expandimos la densidad en \mathbf{r}' :

$$\begin{aligned} \rho(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')) &= \rho(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) + \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \hat{\omega}' \cdot [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') - \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})] \\ &+ \frac{1}{2} \rho''(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \left\{ \hat{\omega}' \cdot [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') - \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})] \right\}^2 + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

donde

$$n_\alpha(\mathbf{r}') - n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) (x'_\beta - x_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \partial_{\beta\gamma} n_\alpha(\mathbf{r}) (x'_\beta - x_\beta)(x'_\gamma - x_\gamma). \quad (\text{A.15})$$

De la expansión (A.14), los únicos términos pueden contribuir a la elasticidad son

$$\hat{\omega}' \cdot [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') - \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})] = \sum_{\alpha\beta} \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) (x'_\beta - x_\beta) \omega'_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \partial_{\beta\gamma} n_\alpha(\mathbf{r}) (x'_\beta - x_\beta)(x'_\gamma - x_\gamma) \omega'_\alpha, \quad (\text{A.16})$$

y

$$\left\{ \hat{\omega}' \cdot [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') - \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})] \right\}^2 = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) \partial_{\delta} n_\gamma(\mathbf{r}) (x'_\beta - x_\beta)(x'_\delta - x_\delta) \omega'_\alpha \omega'_\gamma. \quad (\text{A.17})$$

Ahora bien, los primeros términos de (A.16) son nulos por la simetría del área excluida y solo permanecen los segundos, que dan lugar, al introducirlos en la energía de exceso, a integrales de la forma:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \iint d\mathbf{r} d\hat{\omega} \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \iint d\mathbf{r}' d\hat{\omega}' V(\mathbf{r}', \hat{\omega}, \hat{\omega}') \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_{\beta\gamma} n_\alpha(\mathbf{r}) x'_\beta x'_\gamma \omega'_\alpha \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \iint d\hat{\omega} d\hat{\omega}' \omega'_\alpha \left\{ \int d\mathbf{r} \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_{\beta\gamma} n_\alpha(\mathbf{r}) \right\} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}', \hat{\omega}, \hat{\omega}') x'_\beta x'_\gamma, \end{aligned}$$

que integrando por partes resulta

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r} \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_{\beta\gamma} n_\alpha(\mathbf{r}) = \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) \Big|_{x_\gamma=\text{const.}} \\ & - \int d\mathbf{r} \partial_\gamma [\rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}))] \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) = \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}) \Big|_{x_\gamma=\text{const.}} \\ & - \sum_{\delta} \int d\mathbf{r} [\rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \omega_\delta + \rho(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \rho''(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \omega'_\delta] \partial_\gamma n_\delta(\mathbf{r}) \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}). \quad (\text{A.18}) \end{aligned}$$

Despreciando el término de superficie y teniendo en cuenta que el segundo anula exactamente el término que resulta de (A.17), solo contribuye a la energía elástica el tercero, siendo la densidad de energía elástica

$$\begin{aligned} f_{\text{el}}(\mathbf{r}) &= \frac{\Psi_{\text{exc}}(\rho_0)}{4B_2\rho_0} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint d\hat{\omega} d\hat{\omega}' \omega_\alpha \omega'_\delta \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \left[- \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}', \hat{\omega}, \hat{\omega}') x'_\beta x'_\gamma \right] \\ & \times \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})) \partial_\gamma n_\delta(\mathbf{r}) \partial_{\beta} n_\alpha(\mathbf{r}). \quad (\text{A.19}) \end{aligned}$$

Alternativamente, en dos dimensiones se puede hacer una expansión en el tilt $\psi(\mathbf{r})$ en lugar de en el director. En función del tilt, la energía de exceso de un nemático se escribe como

$$F_{\text{ex}}[\rho] = \frac{\Psi_{\text{exc}}(\rho_0)}{2B_2\rho_0} \iint d\mathbf{r} d\varphi \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \iint d\mathbf{r}' d\varphi' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \varphi, \varphi') \rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r}')). \quad (\text{A.20})$$

Ahora expandimos la densidad $\rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r}'))$ en $\psi(\mathbf{r}')$ alrededor de $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$. Tenemos

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi + \frac{1}{2} [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + O(\nabla_{\mathbf{r}} \psi)^3, \quad (\text{A.21})$$

A. Apéndice

y por otro lado

$$\rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r}')) = \rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) + \left. \frac{\partial \rho}{\partial \psi} \right|_{\mathbf{r}} [\psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} \right|_{\mathbf{r}} [\psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r})]^2 + \dots \quad (\text{A.22})$$

Introduciendo (A.21) en (A.22) se tiene

$$\begin{aligned} \rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r}')) &= \rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) + \left. \frac{\partial \rho}{\partial \psi} \right|_{\mathbf{r}} \left[(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi + \frac{1}{2} [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + O(\nabla_{\mathbf{r}} \psi)^3 \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial \psi^2} \right|_{\mathbf{r}} \left[(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi + \frac{1}{2} [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + O(\nabla_{\mathbf{r}} \psi)^3 \right]^2 + \dots \\ &= \rho(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) + \rho'_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi + \\ &+ \frac{1}{2} \rho'_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + \frac{1}{2} \rho''_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi]^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

De donde es inmediato ver que la energía elástica resulta

$$\begin{aligned} F_{\text{elas}}[\rho] &= \Psi_{\text{exc}}(\rho_0) \int \int d\mathbf{r} d\varphi \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \int \int d\mathbf{r}' d\varphi' V(\mathbf{r}', \varphi, \varphi') \\ &\times \left\{ \rho'_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi + \frac{1}{2} \rho'_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) [\mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + \frac{1}{2} \rho''_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) [\mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Tomando $\psi(\mathbf{r}) = 0$ como dirección del director en el argumento de la densidad y sus derivadas; la energía elástica es:

$$\begin{aligned} f_{\text{d}}(\mathbf{r}) &= \frac{\Psi_{\text{exc}}(\rho_0)}{2B_2\rho_0} \int d\varphi \rho(\varphi) \int \int d\mathbf{r}' d\varphi' V(\mathbf{r}', \varphi, \varphi') \\ &\times \left\{ \rho'_{\psi}(\varphi') [\mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi] + \frac{1}{2} \rho'_{\psi}(\varphi') [\mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}}]^2 \psi + \frac{1}{2} \rho''_{\psi}(\varphi') [\mathbf{r}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Puesto que:

$$\int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}', \varphi, \varphi') \mathbf{r}' = \mathbf{0}, \quad (\text{A.26})$$

debido a la simetría $V(\mathbf{r}, \varphi, \varphi') = V(-\mathbf{r}, \varphi, \varphi')$, se tiene que el término lineal en el gradiente de $\int \psi(\mathbf{r})$ se anula, como debe ser. Sea

$$\tilde{\mathcal{V}}(\varphi, \varphi') \equiv \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}, \varphi, \varphi') \mathbf{r} \mathbf{r}, \quad (\text{A.27})$$

entonces

$$\begin{aligned} F_{\text{d}}[\rho] &= \frac{\Psi_{\text{exc}}(\rho_0)}{4B_2\rho_0} \sum_{\beta\gamma} \int \int d\varphi d\varphi' \mathcal{V}_{\beta\gamma}(\varphi, \varphi') \\ &\times \int d\mathbf{r} \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \left[\rho'_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_{\beta\gamma} \psi(\mathbf{r}) + \rho''_{\psi}(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_{\beta} \psi(\mathbf{r}) \partial_{\gamma} \psi(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

De nuevo integrando por partes el término con derivadas segundas:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_{\beta\gamma} \psi(\mathbf{r}) = \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_\gamma \psi(\mathbf{r}) \Big|_{x_\beta = \text{const.}} - \int d\mathbf{r} \left[\rho'_\psi(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) + \rho(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \rho''_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \right] \partial_\beta \psi(\mathbf{r}) \partial_\gamma \psi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.29})$$

El término $\rho\rho''$ se cancela, y obviando la contribución de superficie (que es despreciable si la muestra es grande) se tiene:

$$f_d(\mathbf{r}) = -\frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{4B_2\rho_0} \sum_{\beta\gamma} \int \int d\varphi d\varphi' \mathcal{V}_{\beta\gamma}(\varphi, \varphi') \rho'_\psi(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_\beta \psi(\mathbf{r}) \partial_\gamma \psi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.30})$$

Puesto que $\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \cos(\varphi - \psi)$,

$$\rho'_\psi(\varphi - \psi(\mathbf{r})) = \rho'(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sin(\varphi - \psi), \quad \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) = \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sin(\varphi' - \psi),$$

$$\partial_\beta(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}) = \sum_\alpha \omega_\alpha \partial_\beta n_\alpha = \sin(\varphi - \psi) \partial_\beta \psi, \quad \partial_\gamma(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}) = \sum_\delta \omega'_\delta \partial_\gamma n_\delta = \sin(\varphi' - \psi) \partial_\gamma \psi,$$

y por lo tanto

$$\rho'_\psi(\varphi - \psi(\mathbf{r})) \partial_\beta \psi(\mathbf{r}) = \rho'(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sin(\varphi - \psi) \partial_\beta \psi(\mathbf{r}) = \rho'(\hat{\omega} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sum_\alpha \omega_\alpha \partial_\beta n_\alpha, \\ \rho'_\psi(\varphi' - \psi(\mathbf{r})) \partial_\gamma \psi(\mathbf{r}) = \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sin(\varphi' - \psi) \partial_\gamma \psi(\mathbf{r}) = \rho'(\hat{\omega}' \cdot \hat{\mathbf{n}}) \sum_\delta \omega'_\delta \partial_\gamma n_\delta, \quad (\text{A.31})$$

De forma que ambos desarrollos dan el mismo resultado.

En dos dimensiones, la energía elástica de Frank contiene deformaciones de tipo *splay* y *bend*:

$$f_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 |\nabla \times \mathbf{n}|^2. \quad (\text{A.32})$$

Dado que:

$$(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 = \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 = (\partial_x n_x)^2 + (\partial_y n_y)^2 + 2(\partial_x n_x)(\partial_y n_y), \\ |\nabla \times \mathbf{n}|^2 = \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 = (\partial_x n_y)^2 + (\partial_y n_x)^2 - 2(\partial_x n_y)(\partial_y n_x),$$

identificamos los términos y resulta:

$$K_1 = \frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{2B_2\rho_0} \int \int d\varphi d\varphi' \rho'(\varphi) \mathcal{V}_{xx}(\varphi, \varphi') \rho'(\varphi'), \\ K_3 = -\frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{2B_2\rho_0} \int \int d\varphi d\varphi' \rho'(\varphi) \mathcal{V}_{yy}(\varphi, \varphi') \rho'(\varphi'), \quad (\text{A.33})$$

donde

$$\mathcal{V}_{ij}(\varphi, \varphi') = \int_{\text{área excl.}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}, \hat{\omega}, \hat{\omega}') x_i x_j. \quad (\text{A.34})$$

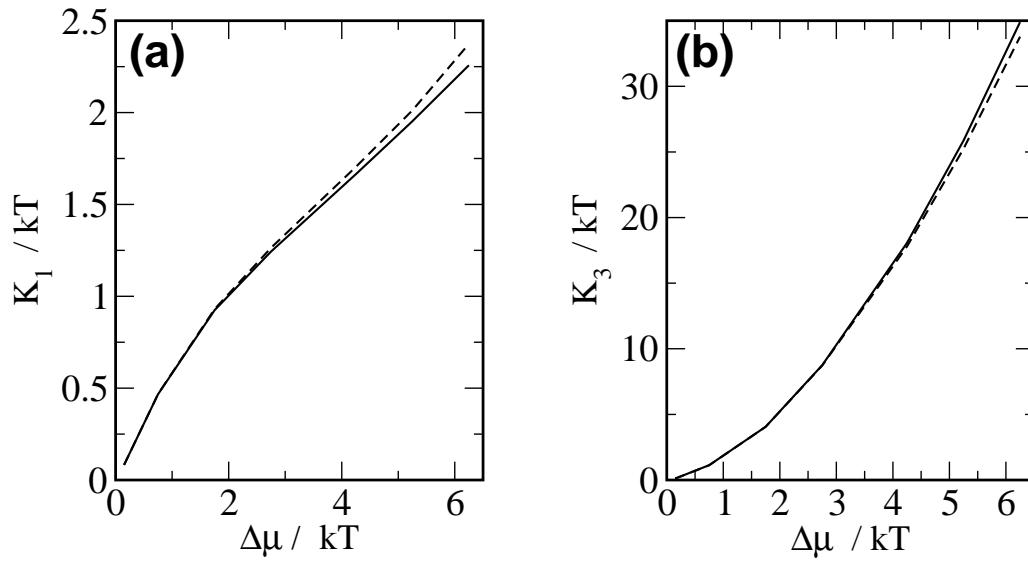


FIGURA A.5.: Constantes elásticas K_1 (a) y K_3 (b) como función del exceso de potencial químico respecto a la coexistencia IN de volumen. La línea continua es el cálculo analítico y la línea a trazos el cálculo numérico.

Recordamos en este punto que hemos supuesto que el director vive a lo largo del eje x . De (A.13) se desprende que la función de correlación directa de nuestro modelo es:

$$c(\mathbf{r}, \hat{\omega}, \hat{\omega}') = -\frac{\Psi_{exc}(\rho_0)}{B_2 \rho_0} V(\mathbf{r}, \hat{\omega}, \hat{\omega}') \rightarrow -V(\mathbf{r}, \hat{\omega}, \hat{\omega}') \quad \text{para } \rho_0 \rightarrow 0, \quad (\text{A.35})$$

y por tanto las expresiones que hemos obtenido para K_1, K_3 coinciden con las expresiones generales de Poniewierski y Stecki [211] para un nemático tridimensional. En la figura A.5 están representadas K_1, K_3 como función del potencial químico. La línea continua son los datos obtenidos según (A.33) y la discontinua los valores que resultan del ajuste numérico (ver sección 6.3.4). Las pequeñas diferencias se deben a la precisión numérica de las integrales angulares.

Bibliografía

- [1] V. Vill, H. Sajuš, and T. Thiemann. *LiqCryst database 4.6*, 2008.
- [2] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntiss des cholesterins (contributions to the understanding of cholesterol). *Monatshefte für Chemie*, 9:421, 1888.
- [3] O. Lehmann. Über fliessende krystalle (on flowing crystals). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:462, 1888.
- [4] D. Vorländer. Einflub der molekularen gestalt aud den krsytallinisch-flüssigen zustand (influence of molecular configuration on the crystalline-liquid state). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40:1970, 1907.
- [5] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière (the mesomorphic states of matter). *Annales de Physique*, 18:273, 1922.
- [6] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, Joseph E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules. *Science*, 278:1924, 1997.
- [7] T. Seideman. The liquid-crystalline blue phases. *Rep. Prog. Phys.*, 53:659, 1990.
- [8] M. J. Freiser. Ordered states of a nematic liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1041, 1970.
- [9] W. Maier and A. Saupe. A simple molecular theory of the nematic crystalline-liquid state. *Zeitschrift fuer Naturforschung*, 13a:564, 1958.
- [10] L. J. Yu and A. Saupe. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1000, 1980.
- [11] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, and E. T. Samulski. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 92:145505, 2004.
- [12] B. R. Acharya, A. Primak, and S. Kumar. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens. *Phys. Rev. Lett.*, 92:145506, 2004.
- [13] G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1993.
- [14] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6:1181, 1973.

Bibliografía

- [15] V. Fréedericksz and V. Zolina. On the use of a magnetic field in the measurement of the force tending to orient an anisotropic liquid in a thin homogeneous layer. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, page 85, 1929.
- [16] I. Chuang, R. Durrer, N. Turok, and B. Yurke. Cosmology in the Laboratory: Defect Dynamics in Liquid Crystals. *Science*, 251:1336, 1991.
- [17] R. Ray and A. M. Srivastava. Measuring cosmic defect correlations in liquid crystals. *Phys. Rev. D*, 69:103525, 2004.
- [18] S.L. Helfinstine, O.D. Lavrentovich, and C.J. Woolverton. Lyotropic liquid crystal as a real-time detector of microbial immune complexes. *Lett. Appl. Microbiol.*, 43:27, 2006.
- [19] J. Fang, W. Ma, J.V. Selinger, and R. Shashidhar. Imaging biological cells using liquid crystals. *Langmuir*, 19:2865, 2003.
- [20] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, and N. A. Clark. End-to-End Stacking and Liquid Crystal Condensation of 6 to 20 Base Pair DNA Duplexes. *Science*, 318:1276, 2007.
- [21] T. S. Gordon. Liquid crystals in biology ii. origins and processes of life. *Liq. Cryst.*, 31:443, 2004.
- [22] J. W. Goodby. Liquid crystals and life. *Liq. Cryst.*, 24:25, 1998.
- [23] C. W. Oseen. The theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 29:883, 1933.
- [24] F. C. Frank. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 25:19, 1958.
- [25] W. L. McMillan. Simple molecular model for the smectic *a* phase of liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 4:1238, 1971.
- [26] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51:627, 1949.
- [27] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208, 1957.
- [28] J. Vieillard-Baron. Phase transitions of the classical hard-ellipse system. *J. Chem. Phys.*, 56:4729, 1972.
- [29] P. Bolhuis and D. Frenkel. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 106:666, 1997.
- [30] J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase behavior of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A*, 45:5632, 1992.
- [31] J. Vieillard-Baron. The equation of state of a system of hard spherocylinders. *Mol. Phys.*, 28:809, 1974.

- [32] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1452, 1986.
- [33] J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase diagram of a system of hard spherocylinders by computer simulation. *Phys. Rev. A*, 41:3237, 1990.
- [34] S. C. McGrother, D. C. Williamson, and G. Jackson. A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 104:6755, 1996.
- [35] J. K. Percus. *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*. W. A. Benjamin, 1964.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [37] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [38] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137:A1441, 1965.
- [39] R. Evans. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Adv. Phys.*, 28:143, 1979.
- [40] R. Evans. *Inhomogeneous Fluid*. D. Henderson, 1992.
- [41] S. Nordholm, M. Johnson, and BC Freasier. Generalized van der waals theory. iii. the prediction of hard sphere structure. *Aust. J. Chem.*, 33:2139, 1980.
- [42] P. Tarazona. A density functional theory of melting. *Mol. Phys.*, 52:81, 1984.
- [43] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 51:635, 1969.
- [44] P. Tarazona and R. Evans. A simple density functional theory for inhomogeneous liquids. *Mol. Phys.*, 52:847, 1984.
- [45] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Phys. Rev.*, 110:1, 1958.
- [46] P. Tarazona. Free-energy density functional for hard spheres. *Phys. Rev. A*, 31:2672, 1985.
- [47] W. A. Curtin and N. W. Ashcroft. Weighted-density-functional theory of inhomogeneous liquids and the freezing transition. *Phys. Rev. A*, 32:2909, 1985.
- [48] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids. *Phys. Rev. A*, 39:4701, 1989.
- [49] J. F. Lutsko and M. Baus. Nonperturbative density-functional theories of classical nonuniform systems. *Phys. Rev. A*, 41:6647, 1990.
- [50] Y. Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Phys. Rev. Lett.*, 63:980, 1989.

Bibliografía

- [51] Y. Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid: “closure” relation between generating functionals for “direct” and “cavity” distribution functions. *J. Chem. Phys.*, 93:4305, 1990.
- [52] H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz. Statistical mechanics of rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 31:369, 1959.
- [53] J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson. Thermodynamic properties of mixtures of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 41:133, 1964.
- [54] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, and P. Tarazona. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing. *Phys. Rev. E*, 55:4245, 1997.
- [55] P. Tarazona and Y. Rosenfeld. From zero-dimension cavities to free-energy functionals for hard disks and hard spheres. *Phys. Rev. E*, 55:R4873, 1997.
- [56] J. K. Percus. Equilibrium state of a classical fluid of hard rods in an external field. *J. Stat. Phys.*, 15:505, 1976.
- [57] P. Tarazona. Density functional for hard sphere crystals: A fundamental measure approach. *Phys. Rev. Lett.*, 84:694, 2000.
- [58] P. Tarazona. Fundamental measure theory and dimensional interpolation for the hard spheres fluid. *Physica A*, 306:243, 2002.
- [59] D. Frenkel. Onsager’s spherocylinders revisited. *J. Phys. Chem.*, 91:4912, 1987.
- [60] J. D. Parsons. Nematic ordering in a system of rods. *Phys. Rev. A*, 19:1225, 1979.
- [61] S. D. Lee. A numerical investigation of nematic ordering based on a simple hard-rod model. *J. Chem. Phys.*, 87:4972, 1987.
- [62] A. M. Somoza and P. Tarazona. Density functional approximation for hard-body liquid crystals. *J. Chem. Phys.*, 91:517, 1989.
- [63] C. Vega and S. Lago. Isotropic-nematic transition of hard polar and nonpolar molecules. *J. Chem. Phys.*, 100:6727, 1994.
- [64] E. Velasco, A. M. Somoza, and L. Mederos. Liquid-crystal phase diagram of the gay–berne fluid by perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 102:8107, 1995.
- [65] A. Samborski, G. T. Evans, C. P. Mason, and M. P. Allen. The isotropic to nematic liquid crystal transition for hard ellipsoids: An onsager-like theory and computer simulations. *Mol. Phys.*, 81:263, 1994.
- [66] P. Padilla and E. Velasco. The isotropic–nematic transition for the hard gaussian overlap fluid: Testing the decoupling approximation. *J. Chem. Phys.*, 106:10299, 1997.
- [67] A. Poniewierski and R. Hołyst. Density-functional theory for nematic and smectic-a ordering of hard spherocylinders. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2461, 1988.

- [68] A. Poniewierski and R. Hołyst. Density-functional theory for systems of hard rods. *Phys. Rev. A*, 41:6871, 1990.
- [69] J. M. Polson and D. Frenkel. First-order nematic-smectic phase transition for hard spherocylinders in the limit of infinite aspect ratio. *Phys. Rev. E*, 56:R6260, 1997.
- [70] A. M. Somoza and P. Tarazona. Nematic-smectic-*a*-smectic-*c* transitions in systems of parallel hard molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2566, 1988.
- [71] A. M. Somoza and P. Tarazona. Nematic and smectic liquid crystals of hard spherocylinders. *Phys. Rev. A*, 41:965, 1990.
- [72] J. P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 1986.
- [73] E. Velasco, L. Mederos, and D. E. Sullivan. Density-functional theory of inhomogeneous systems of hard spherocylinders. *Phys. Rev. E*, 62:3708, 2000.
- [74] Y. Rosenfeld. Density functional theory of molecular fluids: Free-energy model for the inhomogeneous hard-body fluid. *Phys. Rev. E*, 50:R3318, 1994.
- [75] G. Cinacchi and F. Schmid. Density functional for anisotropic fluids. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 14:12223, 2002.
- [76] Y. Martínez-Ratón, J. A. Capitán, and J. A. Cuesta. Fundamental-measure density functional for mixtures of parallel hard cylinders. *Phys. Rev. E*, 77:051205, 2008.
- [77] L. Mederos and D. E. Sullivan. Molecular theory of smectic-*a* liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 39:854, 1989.
- [78] P. Tarazona, U. Marini, and R. Evans. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. *Mol. Phys.*, 60:573, 1987.
- [79] D. de las Heras, L. Mederos, and E. Velasco. Wetting properties of a hard-spherocylinder fluid on a substrate. *Phys. Rev. E*, 68:031709, 2003.
- [80] E. Velasco, L. Mederos, and D. E. Sullivan. Density-functional study of the nematic-isotropic interface of hard spherocylinders. *Phys. Rev. E*, 66:021708, 2002.
- [81] G. Cinacchi. (private communication).
- [82] D. de las Heras, E. Velasco, and L. Mederos. Effects of wetting and anchoring on capillary phenomena in a confined liquid crystal. *J. Chem. Phys.*, 120:4949, 2004.
- [83] D. de las Heras, L. Mederos, and E. Velasco. Capillary and anchoring effects in thin hybrid nematic films and connection with bulk behavior. *Submitted to Phys. Rev. E*, 2008.
- [84] D. de las Heras, E. Velasco, and L. Mederos. Capillary smectization and layering in a confined liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 94:017801, 2005.
- [85] D. de las Heras, E. Velasco, and L. Mederos. Capillary effects in a confined smectic phase of hard spherocylinders: Influence of particle elongation. *Phys. Rev. E*, 74:011709, 2006.

Bibliografía

- [86] B. Jerome. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 54:391, 1991.
- [87] P. Sheng. Phase transition in surface-aligned nematic films. *Phys. Rev. Lett.*, 37:1059, 1976.
- [88] P. Sheng. Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 26:1610, 1982.
- [89] A. Poniewierski and A. Samborski. Anchoring transitions in the nematic-substrate system: Study of the Landau-de Gennes model. *J. Chem. Phys.*, 105:7632, 1996.
- [90] R. Seidin, R. M. Hornreich, and D. W. Allender. Surface phase transitions in nematic liquid crystals with planar anchoring. *Phys. Rev. E*, 55:4302, 1997.
- [91] T. J. Sluckin and A. Poniewierski. Novel surface phase transition in nematic liquid crystals: Wetting and the Kosterlitz-Thouless transition. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2907, 1985.
- [92] M. P. Allen. Molecular simulation and theory of liquid crystal surface anchoring. *Mol. Phys.*, 96:1391, 1999.
- [93] M. P. Allen. Molecular simulation and theory of the isotropic-nematic interface. *J. Chem. Phys.*, 112:5447, 2000.
- [94] A. Poniewierski and R. Holyst. Nematic alignment at a solid substrate: The model of hard spherocylinders near a hard wall. *Phys. Rev. A*, 38:3721, 1988.
- [95] A. Poniewierski. Ordering of hard needles at a hard wall. *Phys. Rev. E*, 47:3396, 1993.
- [96] R. van Roij, M. Dijkstra, and R. Evans. Interfaces, wetting, and capillary nematization of a hard-rod fluid: Theory for the zwanzig model. *J. Chem. Phys.*, 113:7689, 2000.
- [97] M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans. Wetting and capillary nematization of a hard-rod fluid: A simulation study. *Phys. Rev. E*, 63:051703, 2001.
- [98] Ch. Mauguin. Orientation of liquid crystals by mica sheets. *C. R. Acad. Sci.*, 156:1246, 1913.
- [99] J. W. Cahn. Critical point wetting. *J. Chem. Phys.*, 66:3667, 1977.
- [100] C. Ebner and W. F. Saam. New phase-transition phenomena in thin argon films. *Phys. Rev. Lett.*, 38:1486, 1977.
- [101] P. G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827, 1985.
- [102] D. Sullivan and M. M. Telo da Gama. in fluid interfacial phenomena. *edited by C. A. Croxton*, 1986.
- [103] S. Dietrich. Phase transitions and critical phenomena vol 12. *edited C Domb and J L Lebowitz*, 1988.
- [104] D. Bonn and D. Ross. Wetting transitions. *Rep. Prog. Phys.*, 64:1085, 2001.
- [105] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95:65, 1805.

- [106] P. Tarazona and R. Evans. Wetting transitions at models of a solid-gas interface. *Mol. Phys.*, 48:799, 1983.
- [107] M. S. Al-Barwani and M. P. Allen. Isotropic-nematic interface of soft spherocylinders. *Phys. Rev. E*, 62:6706, 2000.
- [108] A. J. McDonald, M. P. Allen, and F. Schmid. Surface tension of the isotropic-nematic interface. *Phys. Rev. E*, 63:010701, 2000.
- [109] K. Shundyak and R. van Roij. Isotropic-nematic interfaces of hard-rod fluids. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 13:4789, 2001.
- [110] Z. Y. Chen and J. Noolandi. Numerical solution of the onsager problem for an isotropic-nematic interface. *Phys. Rev. A*, 45:2389, 1992.
- [111] Z. Y. Chen. Biaxial effect at an isotropic-nematic interface. *Phys. Rev. E*, 47:3765, 1993.
- [112] C. A. Croxton and R. P. Ferrier. Statistical mechanical calculation of the surface properties of simple liquid. i. the distribution function $g_{(1)}(z)$. *J. Phys. C*, 4:1909, 1971.
- [113] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, and M. Deutsch. X-ray reflectivity measurements of surface layering in liquid mercury. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4444, 1995.
- [114] M. J. Regan, E. H. Kawamoto, S. Lee, P. S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, and L. E. Berman. Surface layering in liquid gallium: An x-ray reflectivity study. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2498, 1995.
- [115] E. Chacón, M. Reinaldo-Falagán, E. Velasco, and P. Tarazona. Layering at free liquid surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 87:166101, 2001.
- [116] P. Tarazona, E. Chacón, M. Reinaldo-Falagán, and E. Velasco. Layering structures at free liquid surfaces: The fisher-widom line and the capillary waves. *J. Chem. Phys.*, 117:3941, 2002.
- [117] S. Dietrich. Structures in fluids induced by interfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:9127, 1996.
- [118] K. R. Mecke and S. Dietrich. Effective hamiltonian for liquid-vapor interfaces. *Phys. Rev. E*, 59:6766, 1999.
- [119] R. Checa, E. Chacón, and P. Tarazona. Density functional study of layering at liquid surfaces. *Phys. Rev. E*, 70:061601, 2004.
- [120] D. Andrienko and M. P. Allen. Molecular simulation and theory of a liquid crystalline disclination core. *Phys. Rev. E*, 61:504, 2000.
- [121] D. E. Sullivan and R. Lipowsky. On the free energy of nematic wetting layers. *Can. J. Chem.*, 66:553, 1988.
- [122] T. J. Sluckin and A. Poniewierski. Wetting and capillary condensation in liquid crystal systems. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 179:349, 1990.

Bibliografía

- [123] F. N. Braun, T. J. Sluckin, and E. Velasco. Director distortion in a nematic wetting layer. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 8:2741, 1996.
- [124] A. M. Somoza and P. Tarazona. Frank elastic constants of a nematic liquid crystal of hard molecules. *Phys. Rev. A*, 40:6069, 1989.
- [125] H. Nakanishi and M. E. Fisher. Multicriticality of wetting, prewetting, and surface transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1565, 1982.
- [126] T. Moses and Y. R. Shen. Pretransitional surface ordering and disordering of a liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2033, 1991.
- [127] E. Kadivar, C. Bahr, and H. Stark. Crossover in the wetting behavior at surfactant-laden liquid-crystal–water interfaces: Experiment and theory. *Phys. Rev. E*, 75:061711, 2007.
- [128] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull. Density functional theory study of the nematic–isotropic transition in an hybrid cell. *J. Chem. Phys.*, 122:014903, 2005.
- [129] K. Shundyak and R. van Roij. Hard colloidal rods near a soft wall: Wetting, drying, and symmetry breaking. *Europhys. Lett.*, 74:1039, 2006.
- [130] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona. Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points. *J. Chem. Phys.*, 84:2376, 1986.
- [131] W. T. Thomson. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Phil. Mag.*, 42:448, 1871.
- [132] A. Poniewierski and T. J. Sluckin. Theory of the nematic-isotropic transition in a restricted geometry. *Liq. Cryst.*, 2:281, 1987.
- [133] M. M. Telo da Gama, P. Tarazona, M. P. Allen, and R. Evans. The effect of confinement on the isotropic-nematic transition. *Mol. Phys.*, 71:801, 1990.
- [134] G. D. Wall and D. J. Cleaver. Computer simulation studies of confined liquid-crystal films. *Phys. Rev. E*, 56:4306, 1997.
- [135] J. G. Gay and B. J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site–site potential. *J. Chem. Phys.*, 74:3316, 1981.
- [136] M. Dijkstra R. van Roij and R. Evans. Orientational wetting and capillary nematization of hard-rod fluids. *Europhys. Lett.*, 49:350, 2000.
- [137] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, E. Velasco, L. Mederos, and L. F. Rull. Anchoring and nematic-isotropic transitions in a confined nematic phase. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 12:A363, 2000.
- [138] F. Barmes and D. J. Cleaver. Computer simulation of a liquid-crystal anchoring transition. *Phys. Rev. E*, 69:061705, 2004.
- [139] X. Zhou, H. Chen, and M. Iwamoto. Orientational orders of small anisotropic molecules confined in slit pores. *J. Chem. Phys.*, 120:5322, 2004.

- [140] M. Kuzma and M. M. Labes. Liquid crystals in cylindrical pores: Effects on transition temperatures and singularities. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 100:103, 1983.
- [141] H. Yokoyama. Nematic–isotropic transition in bounded thin films. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 84:1023, 1988.
- [142] K. Kočevar, A. Borštnik, I. Muševič, and S. Žumer. Capillary condensation of a nematic liquid crystal observed by force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5914, 2001.
- [143] MM. Piñeiro, A. Galindo, and AO. Parry. Surface ordering and capillary phenomena of confined hard cut-sphere particles. *Soft matter*, 3:768, 2007.
- [144] H. Reich and M. Schmidt. Capillary nematization of hard colloidal platelets confined between two parallel hard walls. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 19:326103, 2007.
- [145] L. M. Blinov, D. B. Subachyus, and S. V. Yablonsky. The hydrodynamics of surface layers of nematic liquid crystals studied by modulation ellipsometry. *J. Phys. II*, 1:459, 1991.
- [146] A. Mazzulla, F. Ciuchi, and J. R. Sambles. Optical determination of flexoelectric coefficients and surface polarization in a hybrid aligned nematic cell. *Phys. Rev. E*, 64:021708, 2001.
- [147] M. M. Wittebrood, Th. Rasing, S. Stallinga, and I. Muševič. Confinement effects on the collective excitations in thin nematic films. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1232, 1998.
- [148] F. Bisi, E. C. Gartland, R. Rosso, and E. G. Virga. Order reconstruction in frustrated nematic twist cells. *Phys. Rev. E*, 68:021707, 2003.
- [149] G. Barbero and R. Barberi. Critical thickness of a hybrid aligned nematic liquid crystal cell. *J. Phys. (Paris)*, 44:609, 1983.
- [150] E. C. Gartland P. Palffy-muhoray and J. R. Kelly. A new configurational transition in inhomogeneous nematics. *Liq. Cryst.*, 16:713, 1994.
- [151] N. Kothekar H.G. Galabova and D.W. Allender. Stable configurations in hybrid nematic cells in relation to thickness and surface order. *Liq. Cryst.*, 23:803, 1997.
- [152] A. Šarlah and S. Žumer. Equilibrium structures and pretransitional fluctuations in a very thin hybrid nematic film. *Phys. Rev. E*, 60:1821, 1999.
- [153] C. Chiccoli, P. Pasini, A. Šarlah, C. Zannoni, and S. Žumer. Structures and transitions in thin hybrid nematic films: A monte carlo study. *Phys. Rev. E*, 67:050703, 2003.
- [154] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull. Orientational transitions in a nematic liquid crystal confined by competing surfaces. *Phys. Rev. E*, 64:051704, 2001.
- [155] B. Zappone, Ph. Richetti, R. Barberi, R. Bartolino, and H. T. Nguyen. Forces in nematic liquid crystals constrained to the nanometer scale under hybrid anchoring conditions. *Phys. Rev. E*, 71:041703, 2005.
- [156] A. O. Parry and R. Evans. Influence of wetting on phase equilibria: A novel mechanism for critical-point shifts in films. *Phys. Rev. Lett.*, 64:439, 1990.

Bibliografía

- [157] J. Quintana and A. Robledo. Phase properties of nematics confined by competing walls. *Physica A*, 248:28, 1998.
- [158] C. Rosenblatt. Liquid-crystal fréedericksz transition and surface-induced smectic ordering. *Phys. Rev. Lett.*, 53:791, 1984.
- [159] R.G. Horn, J. N. Israelachvili, and E. Perez. Forces due to structure in a thin liquid crystal film. *J. Phys. (Paris)*, 42:39, 1981.
- [160] L. Moreau, P. Richetti, and P. Barois. Direct measurement of the interaction between two ordering surfaces confining a presmectic film. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3556, 1994.
- [161] K. Kočevár and I. Muševič. Surface-induced nematic and smectic order at a liquid-crystal–silanated-glass interface observed by atomic force spectroscopy and brewster angle ellipsometry. *Phys. Rev. E*, 65:021703, 2002.
- [162] K. Kočevár, R. Blinc, and I. Muševič. Atomic force microscope evidence for the existence of smecticlike surface layers in the isotropic phase of a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 62:R3055, 2000.
- [163] K. Kočevár and I. Muševič. Forces in the isotropic phase of a confined nematic liquid crystal 5cb. *Phys. Rev. E*, 64:051711, 2001.
- [164] G. Carbone, R. Barberi, I. Musevic, and U. Krzic. Atomic force microscope study of presmectic modulation in the nematic and isotropic phases of the liquid crystal octylcyanobiphenyl using piezoresistive force detection. *Phys. Rev. E*, 71:051704, 2005.
- [165] L. Wu, B. Zhou, C. W. Garland, T. Bellini, and D. W. Schaefer. Heat-capacity study of nematic-isotropic and nematic–smectic-a transitions for octylcyanobiphenyl in silica aerogels. *Phys. Rev. E*, 51:2157, 1995.
- [166] N. A. Clark, T. Bellini, R. M. Malzbender, B. N. Thomas, A. G. Rappaport, C. D. Muzny, D. W. Schaefer, and L. Hrubesh. X-ray scattering study of smectic ordering in a silica aerogel. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3505, 1993.
- [167] Z. Kutnjak, S. Kralj, G. Lahajnar, and S. Žumer. Calorimetric study of octylcyanobiphenyl liquid crystal confined to a controlled-pore glass. *Phys. Rev. E*, 68:021705, 2003.
- [168] S. Kralj, G. Cordoyiannis, A. Zidanšek, G. Lahajnar, H. Amenitsch, S. Žumer, and Z. Kutnjak. Presmectic wetting and supercritical-like phase behavior of octylcyanobiphenyl liquid crystal confined to controlled-pore glass matrices. *J. Chem. Phys.*, 127:154905, 2007.
- [169] R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, A. Moréac, W. Béziel, M. Guendouz, J.-M. Zanotti, and B. Frick. Molecular dynamics of a short-range ordered smectic phase nanoconfined in porous silicon. *J. Chem. Phys.*, 126:064902, 2007.
- [170] T. Gruhn and M. Schoen. Substrate-induced order in confined nematic liquid-crystal films. *J. Chem. Phys.*, 108:9124, 1998.

- [171] H. Steuer, S. Hess, and M. Schoen. Phase behavior of liquid crystals confined by smooth walls. *Phys. Rev. E*, 69:031708, 2004.
- [172] J. Quintana, E. Poire, H. Dominguez, and J. Alejandro. Phase equilibria of confined liquid crystals. *Mol. Phys.*, 100:2597, 2002.
- [173] P. G. De Gennes. Interactions between solid surfaces in a presmectic fluid. *Langmuir*, 6:1448, 1990.
- [174] Y. Martínez-Raton. Capillary ordering and layering transitions in two-dimensional hard-rod fluids. *Phys. Rev. E*, 75:051708, 2007.
- [175] Y. Martínez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos, and D. E. Sullivan. Smectic-a ordering in liquid crystal films. *Faraday Discuss.*, 104:111, 1996.
- [176] V. Babin, A. Ciach, and M. Tasinkevych. Capillary condensation of periodic phases in self-assembling systems. *J. Chem. Phys.*, 114:9585, 2001.
- [177] P. C. Ball and R. Evans. Structure and adsorption at gas–solid interfaces: Layering transitions from a continuum theory. *J. Chem. Phys.*, 89:4412, 1988.
- [178] G. Navascués and P. Tarazona. A model for capillary crystallization and the capillary triple point. *Mol. Phys.*, 62:497, 1987.
- [179] B. Cappella and G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Rep.*, 34:1, 1999.
- [180] N. D. Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Rev. Mod. Phys.*, 51:591, 1979.
- [181] M. Kleman. Defects in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 52:555, 1989.
- [182] N. Schopohl and T. J. Sluckin. Defect core structure in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2582, 1987.
- [183] D. L. Stein. Kosterlitz-thouless phase transitions in two-dimensional liquid crystals. *Phys. Rev. B*, 18:2397, 1978.
- [184] M. C. Lagomarsino, M. Dogterom, and M. Dijkstra. Isotropic–nematic transition of long, thin, hard spherocylinders confined in a quasi-two-dimensional planar geometry. *J. Chem. Phys.*, 119:3535, 2003.
- [185] M. A. Bates and D. Frenkel. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids. *J. Chem. Phys.*, 112:10034, 2000.
- [186] N. J. Mottram and T. J. Sluckin. Defect-induced melting in nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 27:1301, 2000.
- [187] R. B. Meyer. Piezoelectric effects in liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 22:918, 1969.

Bibliografía

- [188] J. R. Frank and M. Kardar. Defects in nematic membranes can buckle into pseudospheres. *Phys. Rev. E*, 77:041705, 2008.
- [189] J. A. N. Zasadzinski, M. J. Sammon, R. B. Meyer, M. Cahoon, and D. L. D. Caspar. Freeze-fracture imaging of ordered phases of tobacco mosaic virus in water. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 138:211, 1986.
- [190] W. Song, I. A. Kinloch, and A. H. Windle. Nematic Liquid Crystallinity of Multiwall Carbon Nanotubes. *Science*, 302:1363, 2003.
- [191] S. Mkaddem and E. C. Gartland. Fine structure of defects in radial nematic droplets. *Phys. Rev. E*, 62:6694, 2000.
- [192] G. P. Crawford, D. W. Allender, J. W. Doane, M. Vilfan, and I. Vilfan. Finite molecular anchoring in the escaped-radial nematic configuration: A *nmr2* study. *Phys. Rev. A*, 44:2570, 1991.
- [193] G. P. Crawford, M. Vilfan, J. W. Doane, and I. Vilfan. Escaped-radial nematic configuration in submicrometer-size cylindrical cavities: Deuterium nuclear-magnetic-resonance study. *Phys. Rev. A*, 43:835, 1991.
- [194] G. P. Crawford, D. W. Allender, and J. W. Doane. Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities. *Phys. Rev. A*, 45:8693, 1992.
- [195] D. W. Allender, G. P. Crawford, and J. W. Doane. Determination of the liquid-crystal surface elastic constant k_{24} . *Phys. Rev. Lett.*, 67:1442, 1991.
- [196] I. Vilfan, M. Vilfan, and S. Žumer. Defect structures of nematic liquid crystals in cylindrical cavities. *Phys. Rev. A*, 43:6875, 1991.
- [197] S. Kralj and S. Žumer. Saddle-splay elasticity of nematic structures confined to a cylindrical capillary. *Phys. Rev. E*, 51:366, 1995.
- [198] G. De Luca and A. D. Rey. Point and ring defects in nematics under capillary confinement. *J. Chem. Phys.*, 127:104902, 2007.
- [199] K. W. Kratky. Fifth virial coefficient for a system of hard disks. *Physica A*, 85:607, 1976.
- [200] D. Henderson. Monte carlo and perturbation theory studies of the equation of state of the two-dimensional lennard-jones fluid. *Mol. Phys.*, 34:301, 1977.
- [201] L. Verlet and D. Levesque. Integral equations for classical fluids. *Mol. Phys.*, 46:969, 1982.
- [202] A. Santos, M. Lopez de Haro, and S. Bravo Yuste. An accurate and simple equation of state for hard disks. *J. Chem. Phys.*, 103:4622, 1995.
- [203] M. Baus and J. L. Colot. Thermodynamics and structure of a fluid of hard rods, disks, spheres, or hyperspheres from rescaled virial expansions. *Phys. Rev. A*, 36:3912, 1987.

- [204] J. Erpenbeck and M. Luban. Equation of state of the classical hard-disk fluid. *Phys. Rev. A*, 32:2920, 1985.
- [205] J. Dzubiella, M. Schmidt, and H. Löwen. Topological defects in nematic droplets of hard spherocylinders. *Phys. Rev. E*, 62:5081, 2000.
- [206] J. Yan and A. D. Rey. Theory and simulation of texture formation in mesophase carbon fibers. *Carbon*, 40:2647, 2002.
- [207] S. D. Hudson and R. G. Larson. Monte carlo simulation of a disclination core in nematic solutions of rodlike molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2916, 1993.
- [208] I. Sigillo, F. Greco, and G. Marrucci. Model of a disclination core in nematics. *Liq. Cryst.*, 24:419, 1998.
- [209] N. J. Mottram and S. J. Hogan. Disclination core structure and induced phase change in nematic liquid crystals. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 355:2045, 1997.
- [210] G. Tóth, C. Denniston, and J. M. Yeomans. Hydrodynamics of domain growth in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 67:051705, 2003.
- [211] A. Poniewierski and J. Stecki. Statistical theory of the elastic constants of nematic liquid crystals. *Mol. Phys.*, 38:1931, 1979.
- [212] M. A. Bates. Nematic ordering and defects on the surface of a sphere: A monte carlo simulation study. *J. Chem. Phys.*, 128:104707, 2008.
- [213] J. Galanis, D. Harries, D. L. Sackett, W. Losert, and R. Nossal. Spontaneous patterning of confined granular rods. *Phys. Rev. Lett.*, 96:028002, 2006.
- [214] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz. Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids. *Science*, 275:1770, 1997.
- [215] D. Andrienko, G. Germano, and Michael P. Allen. Computer simulation of topological defects around a colloidal particle or droplet dispersed in a nematic host. *Phys. Rev. E*, 63:041701, 2001.
- [216] T. C. Lubensky, David Pettey, Nathan Currier, and Holger Stark. Topological defects and interactions in nematic emulsions. *Phys. Rev. E*, 57:610, 1998.
- [217] C. M. Noël, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri, and S. Lacis. Measurement of elastic forces between iron colloidal particles in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 96:217801, 2006.
- [218] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patrício, M. P. Allen, and M. M. Telo da Gama. Forces between elongated particles in a nematic colloid. *Phys. Rev. E*, 68:051702, 2003.
- [219] G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 55:1241, 1992.

Bibliografía

- [220] G. Nounesis, Satyendra Kumar, S. Pfeiffer, R. Shashidhar, and C. W. Garland. Experimental observation of a transition between two uniaxial nematic liquid-crystal phases. *Phys. Rev. Lett.*, 73:565, 1994.
- [221] F. M. van der Kooij and H. N. W. Lekkerkerker. Liquid-crystalline phase behavior of a colloidal rod-plate mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 84:781, 2000.
- [222] K. R. Purdy, S. Varga, A. Galindo, G. J., and S. Fraden. Nematic phase transitions in mixtures of thin and thick colloidal rods. *Phys. Rev. Lett.*, 94:057801, 2005.
- [223] E. Velasco, G. Navascués, and L. Mederos. Phase behavior of binary hard-sphere mixtures from perturbation theory. *Phys. Rev. E*, 60:3158, 1999.
- [224] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and Jr. T. W. Leland. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 54:1523, 1971.
- [225] T. Biben and J. P. Hansen. Phase separation of asymmetric binary hard-sphere fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2215, 1991.
- [226] H. N. W. Lekkerkerker and A. Stroobants. On the spinodal instability of highly asymmetric hard sphere suspensions. *Physica A*, 195:387, 1993.
- [227] M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans. Direct simulation of the phase behavior of binary hard-sphere mixtures: Test of the depletion potential description. *Phys. Rev. Lett.*, 82:117, 1999.
- [228] M. Dijkstra, R. van Roij, and R. Evans. Phase diagram of highly asymmetric binary hard-sphere mixtures. *Phys. Rev. E*, 59:5744, 1999.
- [229] J. A. Cuesta. Fluid mixtures of parallel hard cubes. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3742, 1996.
- [230] M. Dijkstra and D. Frenkel. Evidence for entropy-driven demixing in hard-core fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 72:298, 1994.
- [231] H. H. Wensink, G. J. Vroege, and H. N. W. Lekkerkerker. Isotropic-nematic phase separation in asymmetrical rod-plate mixtures. *J. Chem. Phys.*, 115:7319, 2001.
- [232] S. DuBois and A. Perera. Entropy driven demixing in fluids of rigidly ordered particles. *J. Chem. Phys.*, 116:6354, 2002.
- [233] S. Varga, A. Galindo, and G. Jackson. Global fluid phase behavior in binary mixtures of rodlike and platelike molecules. *J. Chem. Phys.*, 117:7207, 2002.
- [234] A. Galindo, A. J. Haslam, S. Varga, G. Jackson, A. G. Vanakaras, D. J. Photinos, and D. A. Dunmur. The phase behavior of a binary mixture of rodlike and disclike mesogens: Monte carlo simulation, theory, and experiment. *J. Chem. Phys.*, 119:5216, 2003.
- [235] R. van Roij and B. Mulder. Demixing versus ordering in hard-rod mixtures. *Phys. Rev. E*, 54:6430, 1996.

- [236] M. Dijkstra and R. van Roij. Entropy-driven demixing in binary hard-core mixtures: From hard spherocylinders towards hard spheres. *Phys. Rev. E*, 56:5594, 1997.
- [237] G. Cinacchi, L. Mederos, and E. Velasco. Liquid–crystal phase diagrams of binary mixtures of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 121:3854, 2004.
- [238] G. Cinacchi, Y. Martínez-Ratón, L. Mederos, and E. Velasco. Smectic, nematic, and isotropic phases in binary mixtures of thin and thick hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 124:234904, 2006.
- [239] Y. Martínez-Ratón, E. Velasco, and L. Mederos. Stability of smectic phases in hard-rod mixtures. *J. Chem. Phys.*, 123:104906, 2005.
- [240] J. Talbot. Molecular thermodynamics of binary mixture adsorption: A scaled particle theory approach. *J. Chem. Phys.*, 106:4696, 1997.
- [241] A. Perera. Entropy driven demixing in mixtures of hard convex bodies. *J. Mol. Liq.*, 109:73, 2004.
- [242] Y. Martinez-Raton, E. Velasco, and L. Mederos. Demixing behavior in two-dimensional mixtures of anisotropic hard bodies. *Phys. Rev. E*, 72:031703, 2005.
- [243] Schlacken H., Mogel H.-J., and Schiller P. Orientational transitions of two-dimensional hard rod fluids. *Mol. Phys.*, 93:777, 1998.
- [244] Y. Martinez-Raton, E. Velasco, and L. Mederos. Effect of particle geometry on phase transitions in two-dimensional liquid crystals. *J. Chem. Phys.*, 122:064903, 2005.
- [245] I. I. Novikov. The tricritical point. *High Temp.*, 40:352, 2002.
- [246] P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, 1442:495, 1980.
- [247] J.-L. Wang. *PhD Thesis*. Swinburne University of Technology, 2002.
- [248] J. Kolafa I. Nezbeda and W. R. Smith. Global phase diagrams of binary mixtures systematic basis for describing types of phase equilibrium phenomena. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93:3073, 1997.
- [249] A. Vrij. Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions. *Pure Appl. Chem.*, 48:471, 1976.
- [250] M. A. Cotter and D. E. Martire. Statistical mechanics of rodlike particles. i. a scaled particle treatment of a fluid of perfectly aligned rigid cylinders. *J. Chem. Phys.*, 52:1902, 1970.
- [251] M. A. Cotter and D. E. Martire. Statistical mechanics of rodlike particles. ii. a scaled particle investigation of the aligned \rightarrow isotropic transition in a fluid of rigid spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 52:1909, 1970.
- [252] M. A. Cotter and D. E. Martire. Statistical mechanics of rodlike particles. iii. a fluid of rigid spherocylinders with restricted orientational freedom. *J. Chem. Phys.*, 53:4500, 1970.

Bibliografía

- [253] G. Lasher. Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment. *J. Chem. Phys.*, 53:4141, 1970.
- [254] M. A. Cotter. Hard-rod fluid: Scaled particle theory revisited. *Phys. Rev. A*, 10:625, 1974.
- [255] H. L. Scott. Scaled particle theory of hard rods in two dimensions: Effect of variable rod size and attractive interactions. *Phys. Rev. A*, 21:2082, 1980.
- [256] E. Helfand, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz. Theory of the two- and one-dimensional rigid sphere fluids. *J. Chem. Phys.*, 34:1037, 1961.
- [257] J. L. Lebowitz, E. Helfand, and E. Praestgaard. Scaled particle theory of fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 43:774, 1965.
- [258] Y. Martínez-Ratón, E. Velasco, and L. Mederos. Orientational ordering in hard rectangles: The role of three-body correlations. *J. Chem. Phys.*, 125:014501, 2006.
- [259] D. de las Heras, Y. Martínez-Ratón, and E. Velasco. Demixing and orientational ordering in mixtures of rectangular particles. *Phys. Rev. E*, 76:031704, 2007.
- [260] K. J. Strandburg. Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.*, 60:161, 1988.
- [261] J. P. Straley. Liquid crystals in two dimensions. *Phys. Rev. A*, 4:675, 1971.
- [262] A. Donev, J. Burton, F. H. Stillinger, and S. Torquato. Tetratic order in the phase behavior of a hard-rectangle system. *Phys. Rev. B*, 73:054109, 2006.
- [263] D. A. Tripllett and K. A. Fichtorn. Monte carlo simulation of two-dimensional hard rectangles: Confinement effects. *Phys. Rev. E*, 77:011707, 2008.
- [264] V. Narayan, N. Menon, and S. Ramaswamy. Nonequilibrium steady states in a vibrated-rod monolayer: tetratic, nematic, and smectic correlations. *J. Stat. Mech: Theory Exp.*, 2006:P01005, 2006.
- [265] K. Zhao, C. Harrison, D. Huse, W. B. Russel, and P. M. Chaikin. Nematic and almost-tetratic phases of colloidal rectangles. *Phys. Rev. E*, 76:040401, 2007.
- [266] M. Dijkstra, D. Frenkel, and J. P. Hansen. Phase separation in binary hard-core mixtures. *J. Chem. Phys.*, 101:3179, 1994.
- [267] A. Buhot and W. Krauth. Phase separation in two-dimensional additive mixtures. *Phys. Rev. E*, 59:2939, 1999.
- [268] G. J. Vroege and H.N.W. Lekkerkerker. Theory of the isotropic nematic nematic phase-separation for a solution of bidisperse rodlike particles. *J. Phys. Chem.*, 97:3601, 1993.
- [269] R. van Roij and B. Mulder. Absence of high-density consolute point in nematic hard rod mixtures. *J. Chem. Phys.*, 105:11237, 1996.
- [270] T. M. Birshtein, B. I. Kolegov, and V. A. Pryamitsyn. Theory of athermal lyotropic liquid crystal systems. *Polymer Science U.S.S.R.*, 30:316, 1988.

- [271] S. Varga, K. Purdy, A. Galindo, S. Fraden, and G. Jackson. Nematic-nematic phase separation in binary mixtures of thick and thin hard rods: Results from onsager-like theories. *Phys. Rev. E*, 72:051704, 2005.