

# **Transición Orientacional en Modelos de Cristales Líquidos**

José Antonio Cuesta Ruiz





UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280858

117776/91

# Transición Orientacional en Modelos de Cristales Líquidos

*Memoria que presenta para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas*

José Antonio Cuesta Ruiz

*Dirigida por el profesor*

Carlos Fernández Tejero

Departamento de Física Aplicada I  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid

Enero 1992



N.º REGISTRO

23.521

616477819  
125334645

*a mis padres*



## Agradecimientos

Muchas son las personas que de una forma u otra han contribuido a que esta tesis llegase a su conclusión. Entre ellas mis padres ocupan un lugar destacado porque, sin su ayuda, llegar hasta aquí habría sido completamente imposible. Valga la dedicatoria de esta tesis como una pequeña prueba de mi gratitud. Quiero agradecer también a mis tíos, Juan y Elisa, el haber actuado siempre como unos segundos padres, y a mis hermanas, Mary y Ana, y a mis primos, Javi y –de modo especial– Juanma, el haberme soportado y escuchado todo este tiempo. Quiero dedicar también un agradecimiento muy especial a mi abuelo Manuel, por haber puesto la primera piedra en este negocio cuando yo aún era muy niño; si hay alguien a quien debo mi inclinación científica es a él.

Carlos Fernández Tejero ocupa un lugar destacado entre las personas que han hecho posible esta tesis y que más han contribuido a mi formación científica. Por ello le estoy profundamente agradecido. Marc Baus no se ha quedado atrás en esta labor. Espero haber captado durante este tiempo aunque sea una pequeña parte de su sabiduría. Le estoy también agradecido por su hospitalidad en mis dos visitas a Bruselas. A Daan Frenkel debo prácticamente todo lo que sé de simulación y su cálida acogida durante mis dos estancias en Amsterdam. Hong Xu, Henrique Leitão y Ali Alavi han contribuido con sus valiosas discusiones y aportaciones materiales a desvelar algunos de los misterios con los que me he topado. Por ello y por su amistad les doy mi más sincero agradecimiento.

Mis compañeros de despacho, Ricardo Brito y Juanma Parrondo, y el ‘compañero generalizado’ Anxo Sánchez, han contribuido de muy diversas formas, escuchando, dando ideas, ofreciendo su apoyo y su compañía, tanto en las horas de trabajo como en las de esparcimiento. Gracias a su amistad este trabajo ha sido más llevadero. Y ¿qué habría sido de mí sin el *clan* del Tomi: Angel Pascual, Carmen María Pereña, Jose Olarrea, Leonor Tabernero, Lurdes Araujo, Manuel Mañas, Pepe Aranda, Rodrigo Moreno,

Rosalía Serna, Rubén Pérez, Susana Gilardi, y también Anxo, Juanma y Ricardo? Agradezco también la hospitalidad y la amistad de la gente que conocí en Amsterdam: Ali, Evert Jan, Frédérique, Germonda, Jan de Smet, Jan Veerman, Jon, Lucio, Marjolein, Martin, Peter, Winfried y muy especialmente Jan Felipe, quienes me han enseñado que los idiomas no son una barrera para tener amigos.

Por último, pero no en último lugar, Lurdes merece un agradecimiento muy especial; su apoyo y su compañía todos estos años ha sido decisiva.

J.A.C.

Madrid, 28 de enero de 1992

No quiero olvidarme tampoco de las aportaciones económicas. Este trabajo se ha financiado con los proyectos de la CAICYT PB85-0024 y de la DGICYT PB88-0140, con una Subvención para el Fomento de la Cooperación Científica con países de la CEE (programa SCIENCE) y con una bolsa de viaje de la Universidad Complutense. El FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica de Amsterdam me permitió usar (quizá abusar de) sus ordenadores.

¡Ah! Una cosa más: esta tesis NO está patrocinada por el V Centenario.

# Índice

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Fenomenología de los cristales líquidos</b>	<b>3</b>
1.1	¿Qué es un cristal líquido? . . . . .	3
1.2	Componentes estructurales . . . . .	5
1.3	Clasificación de las mesofases . . . . .	8
1.3.1	Fase nemática . . . . .	8
1.3.2	Fase colestérica . . . . .	10
1.3.3	Fases esmécticas . . . . .	11
1.3.4	Nuevas fases . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Modelos teóricos</b>	<b>19</b>
2.1	Teoría de Onsager . . . . .	20
2.2	Teoría de Maier-Saupe . . . . .	23
2.3	Modelos de moléculas duras . . . . .	25
<b>II</b>	<b>La transición orientacional</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>Descripción teórica de la fase nemática</b>	<b>31</b>
3.1	Parámetro de orden . . . . .	31
3.1.1	Definición macroscópica . . . . .	32
3.1.2	Definición microscópica . . . . .	33
3.2	Teoría de Landau . . . . .	35
<b>4</b>	<b>La transición orientacional en <math>D = 3</math></b>	<b>43</b>
4.1	El funcional energía libre . . . . .	43
4.2	La fase isotropa . . . . .	50
4.3	La fase nemática . . . . .	51

<b>5</b>	<b>La transición orientacional en <math>D = 2</math></b>	<b>61</b>
5.1	El funcional energía libre . . . . .	62
5.2	La fase isotrópica . . . . .	66
5.3	La fase nemática . . . . .	66
5.4	Elipsoides con ligaduras . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Simulación Monte Carlo de un sistema de elipses duras</b>	<b>83</b>
6.1	Método de cálculo . . . . .	83
6.1.1	Detalles técnicos . . . . .	85
6.1.2	Parámetro de orden y correlaciones . . . . .	87
6.2	Resultados . . . . .	92
6.2.1	Elipses con $\kappa = 6$ . . . . .	93
6.2.2	Elipses con $\kappa = 2$ . . . . .	99
6.3	Comparación con la teoría . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Generalización de la teoría del líquido efectivo</b>	<b>111</b>
7.1	Formulación general . . . . .	112
7.2	La transición orientacional en dimensión $D$ . . . . .	116
7.2.1	Volumen excluido de dos cuerpos duros convexos . . . . .	120
7.2.2	La fase isotrópica . . . . .	123
7.2.3	La fase nemática . . . . .	145
7.2.4	El orden de la transición . . . . .	156
7.2.5	El límite de Onsager y la fase nemática en esferocilindros duros . . . . .	160
7.3	La transición orientacional para $D \rightarrow \infty$ . . . . .	162
<b>III</b>	<b>Conclusión</b>	<b>169</b>
<b>8</b>	<b>Conclusiones y cuestiones abiertas</b>	<b>171</b>
8.1	Conclusiones . . . . .	171
8.2	Cuestiones abiertas . . . . .	175
<b>IV</b>	<b>Apéndices</b>	<b>177</b>
<b>A</b>	<b>Teoría del Funcional de la Densidad</b>	<b>179</b>
<b>B</b>	<b>Aproximación del solapamiento gaussiano</b>	<b>187</b>

<i>Indice</i>	xi
<b>C La transición Kosterlitz-Thouless</b>	<b>193</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>199</b>
<b>Referencias</b>	<b>201</b>



## Indice de Tablas

4.1	Resultados de la coexistencia I-N para elipsoides duros . . . . .	55
5.1	Coefficientes $b_n$ y $c_n$ de discos duros . . . . .	65
6.1	Resultados del Monte Carlo de elipses duras con $\kappa = 6$ . . . . .	90
6.2	Dependencia en el tamaño y decaimiento de las correlaciones . . . . .	95
6.3	Resultados del Monte Carlo de elipses duras con $\kappa = 2$ . . . . .	102
6.4	Resultados del Monte Carlo de elipses duras con $\kappa = 4$ . . . . .	103
6.5	Dependencia en el tamaño y decaimiento de las correlaciones . . . . .	104
6.6	Densidades de las transiciones de fase en elipses duras . . . . .	108
7.1	$B_2$ para elipsoides duros de revolución en dimensión $D$ . . . . .	125
7.2	$B_2$ para esferocilindros duros en dimensión $D$ . . . . .	125
7.3	Ecuaciones de estado isotropas de elipses duras . . . . .	128
7.4	Ecuaciones de estado isotropas de circulo-rectángulos duros . . . . .	130
7.5	$b_2$ , $b_3$ y $b_4$ para elipses duras . . . . .	132
7.6	Ecuaciones de estado isotropas de elipsoides duros . . . . .	134
7.7	Ecuaciones de estado isotropas de esferocilindros duros . . . . .	139
7.8	$b_2$ , $b_3$ y $b_4$ para elipsoides duros . . . . .	141
7.9	$b_2$ , $b_3$ y $b_4$ para esferocilindros duros . . . . .	142
7.10	Fraciones de empaquetamiento máximo . . . . .	143
7.11	Derivadas de $W_{\pm}(z)$ para diversos valores de $D$ . . . . .	147
7.12	Transición I-N para elipsoides duros en $D = 3$ . . . . .	151
7.13	Límites de estabilidad para elipsoides duros en dimensión $D$ . . . . .	155
7.14	Transición I-N para elipsoides duros en dimensión $D$ . . . . .	156
7.15	Coexistencia de esferocilindros duros en $D = 3$ . . . . .	160
B.1	Segundo coeficiente del virial en dimensión $D$ según la ASG . . . . .	191



## Índice de Figuras

1.1	Moléculas nematógenas . . . . .	5
1.2	Esteres del colesterol . . . . .	6
1.3	Moléculas discoidales . . . . .	7
1.4	Fases nemáticas . . . . .	9
1.5	Fase colestérica . . . . .	10
1.6	Fase esméctica A . . . . .	12
1.7	Fase esméctica C . . . . .	13
1.8	Formas polimórficas de la fase esméctica A . . . . .	15
1.9	Fases columnares . . . . .	17
2.1	Parámetro de orden de la teoría de Maier-Saupe . . . . .	24
2.2	Fases columnar y cubática de un sistema de 'rodajas esféricas' . . . . .	27
3.1	Energía libre y parámetro de orden en la teoría de Landau . . . . .	38
4.1	Densidad efectiva de un sistema de elipsoides duros . . . . .	49
4.2	Ecuación de estado de la fase isotrópica . . . . .	52
4.3	Mínimos de la energía libre . . . . .	54
4.4	Resultados de la coexistencia I-N . . . . .	56
4.5	Ecuación de estado para $\kappa = 3$ . . . . .	58
5.1	Densidad efectiva de un sistema de elipses duras . . . . .	63
5.2	Factor de compresibilidad . . . . .	67
5.3	Ecuación de estado . . . . .	68
5.4	Parámetro de orden nemático . . . . .	70
5.5	Mínimos de la energía libre . . . . .	72
5.6	Densidad crítica de la transición I-N . . . . .	75
5.7	Ecuaciones de estado para $\kappa = 2, 4$ y $6$ . . . . .	76
5.8	Ecuación de estado de agujas duras . . . . .	78
5.9	Mínimos de la energía libre de elipsoides con ligaduras . . . . .	80

5.10	Densidad crítica de la transición I-N . . . . .	81
6.1	Ecuación de estado de elipses duras con $\kappa = 6$ . . . . .	91
6.2	Parámetro de orden . . . . .	92
6.3	Funciones de correlación $g_2(\tau)$ y $g_4(\tau)$ . . . . .	94
6.4	Función correlación de par $g_0(\tau)$ . . . . .	96
6.5	Configuraciones de las fases que aparecen . . . . .	97
6.6	Ecuación de estado de elipses duras con $\kappa = 2$ . . . . .	98
6.7	Parámetro de orden . . . . .	99
6.8	Configuraciones de las fases que aparecen . . . . .	100
6.9	Ecuación de estado de elipses duras con $\kappa = 4$ . . . . .	101
6.10	Parámetro de orden . . . . .	105
6.11	Configuraciones de las fases que aparecen . . . . .	106
6.12	$B_2$ de elipses duras exacto comparado con el de la ASG . . .	107
7.1	Area excluida de dos esferocilindros duros en $D = 2$ . . . . .	122
7.2	Ecuaciones de estado isotropas de elipses duras . . . . .	127
7.3	Ecuaciones de estado isotropas de circulo-rectángulos duros .	129
7.4	$b_2, b_3$ y $b_4$ para elipses duras . . . . .	131
7.5	Ecuaciones de estado isotropas de elipsoides duros . . . . .	135
7.6	Ecuaciones isotropas de estado de esferocilindros duros . . . .	137
7.7	$b_2, b_3$ y $b_4$ para elipsoides duros . . . . .	138
7.8	Factores de compresibilidad de $D$ -cuerpos duros convexos . .	144
7.9	Ecuación de estado de elipses duras . . . . .	149
7.10	Transición I-N para elipsoides duros en dimensión $D$ . . . . .	150
7.11	Ecuación de estado de elipsoides duros en $D = 3$ . . . . .	153
7.12	Ecuación de estado para elipsoides duros en $D = \infty$ . . . . .	165
7.13	Parámetro de orden de elipsoides duros en $D = \infty$ . . . . .	166
C.1	Creación de un par de disclinaciones . . . . .	197

## Abreviaturas utilizadas

AACLE	aproximación autoconsistente del líquido efectivo
ADL	aproximación de la densidad local
ADS	aproximación de la densidad suavizada
ADSM	<i>idem</i> modificada
AGLE	aproximación generalizada del líquido efectivo
AGLE-c	<i>idem</i> completa
AGLE-f	<i>idem</i> factorizada
ALE	aproximación del líquido efectivo
ASG	aproximación del solapamiento gaussiano
CDC	cuerpos duros convexos
CL	cristales líquidos
CS	Carnahan-Starling
DM	Dinámica Molecular
ECD	esferocilindros duros
ED	esferas duras
EDR	elipsoides duros de revolución
FCD	función de correlación directa
MC	Monte Carlo
PY	Percus-Yevick
PY-c	<i>idem</i> , ruta de la compresibilidad
PY-v	<i>idem</i> , ruta del virial
TCE	teoría del campo escalado
TFD	Teoría del Funcional de la Densidad
TPE	teoría de la partícula escalada





Antonio Fraguas (Forges). *Historia de Aquí.*

**I**

# **Introducción**



# 1

## Fenomenología de los cristales líquidos

### 1.1 ¿Qué es un cristal líquido?

Hasta finales del siglo pasado se pensaba que la materia se presentaba siempre en tres estados o fases: sólido, líquido o gas. Sin embargo, en 1888 el botánico y químico austriaco Friedrich Reinitzer hizo un descubrimiento que iba a cambiar esta concepción. Reinitzer notó un comportamiento anómalo del *colesterylbenzoato* cuando éste pasaba del estado sólido al líquido. El 14 de marzo de 1888 escribió al cristalógrafo Otto Lehmann (Chandrasekhar, 1988):

*La sustancia tiene dos puntos de fusión, si se pueden describir de esa forma. A 145.5° C se funde en un fluido neblinoso pero perfectamente líquido, el cual a 178.5° C se vuelve bruscamente claro.*

Tras los posteriores trabajos de Lehmann (1889, 1900, 1906), Schenk (1905), Vorländer (1908) y Friedel (1922), quedó finalmente establecido que las fases intermedias de éste y otros compuestos similares constituyen nuevos estados de la materia a caballo entre el estado líquido y el estado sólido. Lehmann dio el nombre de *cristales líquidos* (CL) a estas fases, debido a que en su aspecto externo tienen muchas de las propiedades de los líquidos, mientras que estructuralmente poseen parte de la ordenación que caracteriza los cristales. Aunque éste es el nombre con el que se han popularizado, Friedel propuso la denominación, tal vez más descriptiva, de estados *mesomórficos*

(de forma intermedia) o *mesofases*, como finalmente se ha dado en llamar técnicamente a la amplia fauna de fases que se catalogan como CL.

Para entender el significado de estos nuevos estados de la materia conviene recordar la distinción que existe entre un *cristal* y un *líquido*. En un cristal, sus componentes (átomos, moléculas, agregados moleculares,...) están dispuestos de modo que sus centros de gravedad ocupan los nodos de una red periódica tridimensional; en un líquido, por el contrario, no existe ningún tipo de ordenación posicional de los centros de gravedad de sus componentes. Mecánicamente esto se traduce en que un líquido fluye, mientras que un cristal es una estructura rígida. La distinción entre ambos es muy clara a la vista de sus respectivos espectros de difracción de rayos X: el de un cristal muestra unos picos muy definidos denominados picos de Bragg (Ashcroft y Mermin, 1976), característicos de la red, que no aparecen en el de un líquido.

A la vista de las propiedades que caracterizan los líquidos y los sólidos podemos inferir dos mecanismos para la aparición de fases intermedias (de Gennes, 1974):

- a) Imponiendo un orden posicional en una o dos dimensiones en lugar de en tres. En el primer caso, el que más comúnmente se encuentra en la naturaleza, tendremos un conjunto de capas líquidas equiespaciadas, mientras que en el segundo tendríamos un cristal bidimensional formado por columnas líquidas.
- b) Introduciendo algún grado de libertad adicional como, por ejemplo, la orientación molecular en el caso de un fluido de moléculas no esféricas. Una transición orientacional, sin embargo, puede producirse tanto en un cristal como en un líquido. Cuando la anisotropía molecular es muy *pequeña* es de esperar que disminuyendo la temperatura el líquido se convierta en un cristal antes de que las moléculas adopten una orientación colectiva, formando la fase que se denomina *cristal plástico* (que no es propiamente un CL). Disminuyendo aún más la temperatura podemos conseguir que, además, las moléculas se orienten en una misma dirección y formen un cristal perfecto. Cuando la anisotropía de las moléculas es muy *grande*, la transición orientacional se produce siendo la sustancia todavía un líquido, dando lugar a lo que se denomina fluido *nemático*.

Además de estos dos mecanismos intuitivos por los que pueden aparecer mesofases, la forma particular de las moléculas constituyentes del fluido

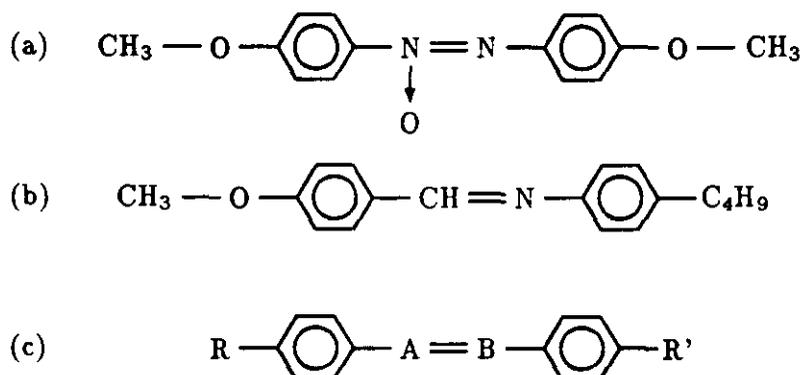


Figura 1.1: Ejemplos de moléculas orgánicas que dan lugar a una fase nemática: (a) *p*-azobianisol (PAA), (b) *p*-metozibencilideno *p*-*n*-butilanilina (MBBA) y (c) estructura general de una clase de nematógenos.

puede dar lugar a nuevos tipos de mesofases de estructura más compleja. Como criterio general podemos buscar en las asimetrías de las moléculas el origen de nuevas mesofases (una asimetría molecular puede inducir una ruptura de simetría a escala macroscópica y originar así una nueva fase).

## 1.2 Componentes estructurales

Para obtener un cristal líquido es preciso construir un sistema cuyos componentes tengan un alto grado de anisotropía. Hasta el momento, todos los experimentos realizados sobre CL están basados en tres tipos de componentes fundamentales (de Gennes, 1974): pequeñas moléculas orgánicas; largas cadenas y agregados moleculares dispuestos en forma de varilla, y estructuras complejas formadas por asociados de moléculas e iones.

Entre las pequeñas moléculas orgánicas los ejemplos clásicos son el *p*-azobianisol (PAA) y la *p*-metozibencilideno *p*-*n*-butilanilina (MBBA), cuyas fórmulas aparecen en la figura 1.1. Ambas moléculas dan lugar a una fase nemática en algún rango de temperaturas (por ejemplo, la MBBA produce un fluido nemático entre  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  y  $47^{\circ}\text{C}$ , lo que la hace muy cómoda para la experimentación) y por este motivo reciben el nombre de 'nematógenas'. En general, toda una clase de moléculas que satisfacen el patrón de la figura 1.1c (dos anillos aromáticos *para*-sustituídos, rígidamente unidos por un doble o triple enlace A-B (de Gennes, 1974)) dan lugar a mesofases.

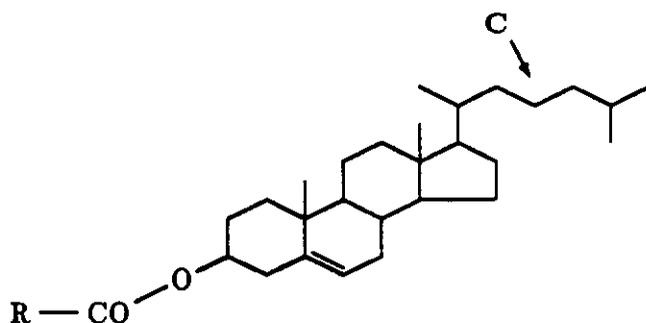


Figura 1.2: Fórmula general de los ésteres del colesterol (C es una cadena saturada y R el radical que define el éster).

Otro tipo muy estudiado de moléculas que dan lugar a CL son los ésteres del colesterol (ver figura 1.2), aunque el propio colesterol, con un H en lugar de R-CO- no origina mesofases. El hecho de que los anillos en este caso no sean aromáticos hace que la estructura de la molécula no sea plana, así que su aspecto es el de un cuerpo rígido en forma de varilla con la cadena saturada C y el radical R colgando como colas flexibles de sus dos extremos.

Por último, hay que destacar otro tipo de moléculas completamente distintas, cuya forma no es alargada sino esencialmente plana, parecida a un disco (Chandrasekhar, 1988). Hasta finales de los años 70 toda la evidencia experimental acumulada parecía indicar que las moléculas debían ser alargadas para generar mesofases. Fue entonces cuando se descubrió (Chandrasekhar *et al.*, 1977; Dubois, 1978; Destrade *et al.*, 1979) que también moléculas con forma de disco podían dar lugar a fluidos nemáticos (que reciben el nombre de nemáticos discóticos) e incluso originaban nuevos tipos de mesofases (como las columnares, descritas en 1.3.4). Algunos ejemplos de estas moléculas son los *hexa-n-alcanoatos de benceno*, los *hexa-n-alcanoatos de trifenileno* y los *hexa-n-alcanoxitriphenilenos* (ver figura 1.3).

En todos los ejemplos de CL mencionados hasta el momento la forma más simple de inducir las transiciones de fase es variando la temperatura. Por este motivo estos CL reciben el nombre genérico de *termótropos*.

En el segundo grupo de componentes fundamentales encontramos un gran número de polipéptidos sintéticos, los cuales adoptan la configuración de varillas de longitud  $\sim 300\text{Å}$  y anchura  $\sim 20\text{Å}$  cuando son disueltos en determinados disolventes. Si la concentración de estas estructuras es sufi-

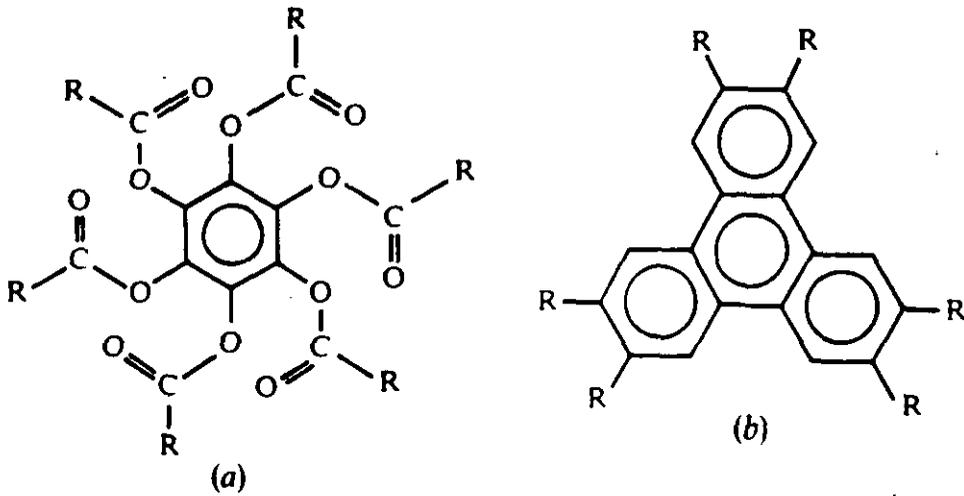


Figura 1.3: Dos ejemplos de estructuras moleculares que originan una fase nemática discótica: (a) *hexa-n-alcanoatos de benceno* y (b) *hexa-n-alcanoatos de trifeníleno y hexa-n-alcanozitrífenílenos*. [Fuente: Chandrasekhar, 1988]

cientemente grande estos sistemas originan mesofases. También a este grupo pertenecen las cadenas de ácido desoxirribonucleico (ADN) y ciertos virus, de entre los cuales el ejemplo clásico es el virus del mosaico del tabaco (longitud  $\sim 3000\text{\AA}$ , anchura  $\sim 200\text{\AA}$ ). Por último, las estructuras más grandes se consiguen en suspensiones de fibras de vidrio o plástico (longitud  $\sim 100\mu\text{m}$ , grosor  $\sim 100\mu\text{m}$ ) en algún líquido. En todos estos sistemas las variaciones de temperatura pueden producir alteraciones serias, llegando incluso a destruirlos; por ello, en lugar de la temperatura, el parámetro que permite controlar las transiciones es la concentración de varillas. Estos CL reciben el nombre genérico de *liótropos*.

El último grupo de componentes fundamentales es el de las estructuras asociadas. Tales estructuras se encuentran, por ejemplo, en el agua con jabón. En ellas aparece el anión alifático  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-CO}_2^-$  (con  $12 \leq n \leq 20$ ) con un catión del tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. La cabeza polar del ácido (el grupo  $\text{-CO}^-$ ) se asocia con las moléculas de agua, mientras que la cadena alifática apolar huye de ellas (los materiales que presentan este comportamiento ambivalente reciben por ello el nombre de compuestos *anfifílicos*). Una única molécula no puede, obviamente, satisfacer ambas tendencias, pero sí puede hacerlo un grupo de ellas. Son estos agre-

gados de moléculas los que pueden originar comportamiento mesomórfico cuando adquieren formas alargadas o planas. Estos sistemas son claramente liótropos. Otro ejemplo de cadenas anfífilas que originan el mismo tipo de geometrías son los bloques copoliméricos. Estos sistemas, sin embargo, pueden ser termótropos.

### 1.3 Clasificación de las mesofases

La primera clasificación de las mesofases la hizo Friedel (Friedel, 1922), introduciendo en ella la terminología básica que actualmente se utiliza. Según él, los CL pueden agruparse en tres clases: nemáticos, colestéricos y esmécticos. En la actualidad se han catalogado catorce fases esmécticas diferentes, se ha probado la existencia de las llamadas fases nemáticas biaxiales y se han descubierto nuevos tipos de mesofases, como la fase columnar y las fases azules. Una detallada descripción de las mesofases clásicas y su fenomenología puede encontrarse, por ejemplo, en de Gennes (1974), Chandrasekhar (1976; 1977), de Jeu (1980), Litster y Birgeneau (1982) y Vertogen y de Jeu (1988); para más información sobre las nuevas mesofases puede consultarse esta última referencia y también Chandrasekhar (1988). En lo que sigue vamos a comentar las características principales de las mesofases conocidas.

#### 1.3.1 Fase nemática

La palabra 'nemático' viene del griego *νημα*, que significa *hilo*. El nombre alude a la estructura en forma de hilo de ciertos defectos (líneas de disclinación (de Gennes, 1974)) observados en los materiales nemáticos. En la fase nemática, los centros de gravedad de las moléculas carecen de cualquier tipo de ordenación (no hay picos de Bragg en los espectros de rayos X). Las correlaciones entre las posiciones de las moléculas son similares a las de un líquido convencional y, de hecho, un nemático fluye igual que un líquido. Sin embargo, sí hay una ordenación macroscópica en las orientaciones de las moléculas, que tienden a alinearse en torno a un eje común arbitrario, descrito por la dirección del vector unitario  $\mathbf{n}$ , conocido como *director*. Todas las propiedades tensoriales de un nemático están afectadas por este hecho. Así por ejemplo, una de las propiedades que más caracteriza los nemáticos (y de hecho, la más explotada tecnológicamente) es la existencia de un eje óptico en la dirección de  $\mathbf{n}$  (birrefringencia), con una diferencia entre índices de refracción medidos con polarizaciones paralela y normal a  $\mathbf{n}$  bastante apreciable (una diferencia típica es de 0.2, para el PAA). Por lo demás, los

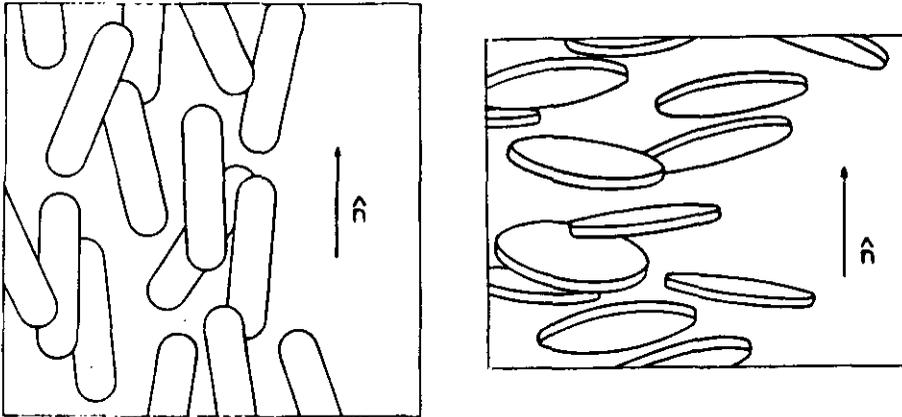


Figura 1.4: Aspecto microscópico de las fases nemáticas de moléculas (a) alargadas o (b) planas. [Fuente: Gramsbergen *et al.*, 1986]

nemáticos poseen perfecta simetría rotacional en torno a  $\hat{n}$ ; además, tienen simetría cuadrupolar en la dirección  $\hat{n}$ , es decir, los estados de director  $\hat{n}$  y  $-\hat{n}$  son indistinguibles (si las moléculas son dipolares esto implica que la fase nemática es paramagnética).

Los fluidos nemáticos dispersan intensamente la luz visible, debido a fluctuaciones de larga longitud de onda del director. La distancia media que un fotón puede recorrer en un nemático sin ser dispersado es  $\sim 1\text{mm}$ , por lo que los nemáticos muestran una apariencia turbia.

La fase nemática sólo se presenta en materiales *quirales* (que no distinguen entre derecha e izquierda), bien porque sus moléculas lo son, bien porque el sistema es una mezcla racémica de moléculas dextrógiras y levógiras. Estas moléculas pueden ser tanto de forma alargada (PAA, MBBA, etc) como planas, con forma de disco. Sin embargo, hay una distinción importante entre ambas: en el primer caso el eje molecular tiende a estar paralelo al director  $\hat{n}$ , mientras que en el segundo es el eje perpendicular al plano molecular el que tiende a alinearse con  $\hat{n}$ ; esto se refleja macroscópicamente en el signo de la birrefringencia (o equivalentemente del parámetro de orden) (Litster y Birgeneau, 1982; Gramsbergen *et al.*, 1986), positivo en el primer caso y negativo en el segundo. Un esquema de la fase nemática aparece en la figura 1.4.

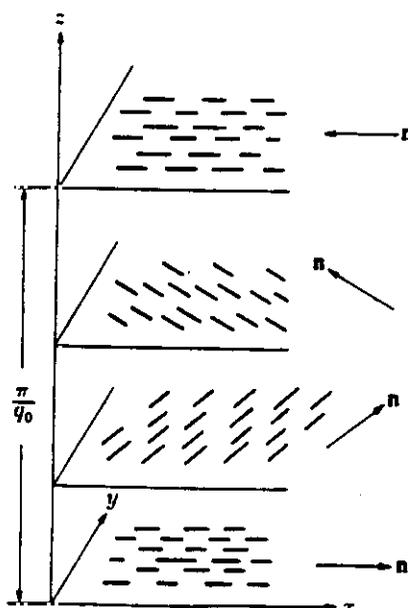


Figura 1.5: Esquema de una fase colestérica. [Fuente: de Gennes, 1974]

### 1.3.2 Fase colestérica

La fase colestérica es localmente igual a la nemática, esto es, los centros de masa de las moléculas están completamente desordenados, mientras que sus orientaciones se concentran preferentemente en torno a un eje marcado por un director  $n$ . Sin embargo, en esta fase  $n$  no es constante en el espacio, como ocurre en la fase nemática; sino que adopta una configuración helicoidal (ver figura 1.5). Así, si tomamos el eje helicoidal paralelo al eje  $Z$ , el director queda parametrizado de la forma:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos q_0(z - z_0) \\ n_y &= \text{sen } q_0(z - z_0) \\ n_z &= 0 \end{aligned}$$

Tanto el eje helicoidal como  $z_0$  son arbitrarios, como ocurría en la fase nemática con la dirección del director y como ocurre siempre que un grupo continuo de simetrías se rompe espontáneamente. Debido a la equivalencia de los estados  $n$  y  $-n$  el sistema es periódico con periodo la mitad del paso de

la hélice, esto es  $L = \pi/|q_0|$ .  $L$  es siempre mucho mayor que las dimensiones moleculares (típicamente  $\sim 3000\text{\AA}$ ) y comparable a las longitudes de onda ópticas, lo que produce dispersión Bragg de los haces de luz (de Gennes, 1974). En todas las restantes propiedades la fase colestérica es similar a la nemática, por lo que ésta última puede considerarse un caso particular de fase colestérica, con  $q_0 = 0$ .

Encontramos fases colestéricas sólomente en sistemas esencialmente *quirales*, bien constituidos por moléculas quirales, bien formados por mezclas *no racémicas*. Esto se traduce en que el signo de  $q_0$  no es arbitrario, sino que depende de la quiralidad del sistema; así, podemos encontrar materiales colestéricos con la hélice a izquierdas o a derechas (siempre en el mismo sentido a la misma temperatura). Ejemplos típicos de materiales colestéricos son los ésteres del colesterol (figura 1.2), de los que esta mesofase recibe su nombre.

### 1.3.3 Fases esmécticas

El término *esmético*, procedente del griego *σμηγμα*, que significa jabón, fue acuñado por Friedel para denotar ciertas mesofases cuyas propiedades estructurales recordaban las de los jabones. Básicamente las fases esmécticas se caracterizan por poseer una estructura de capas con un espaciado muy bien definido, de modo que puede observarse un pico muy acusado en los espectros de difracción de rayos X. Así pues, las fases esmécticas son más ordenadas que las fases nemática y colestérica porque, además de la ordenación orientacional de los constituyentes del sistema, presentan un grado intermedio de orden posicional.

Aunque Friedel reconoció una única fase esmética, enseguida empezó a verse que había varias fases diferentes que poseían la misma propiedad estructural de formar capas. Se las empezó a clasificar añadiendo una letra al nombre de esmético. Hoy día hay identificadas catorce fases esmécticas (Chandrasekhar, 1988) y nada permite suponer que la lista se vaya a cerrar ahí. De entre todas ellas, las tres más importantes son denotadas con las letras A, B y C.

#### Esmética A

Esta fase presenta una estructura en capas de un grosor similar a la longitud de los constituyentes (ver figura 1.6). Los centros de gravedad de las moléculas de cada capa se distribuyen sin ningún orden posicional; además, la correlación entre capas es despreciable, por lo que cada capa puede ser

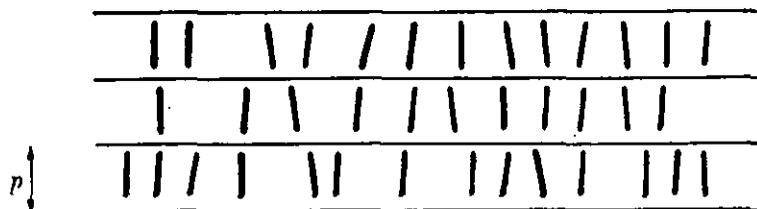


Figura 1.6: Esquema de una fase esméctica A. [Fuente: de Gennes, 1974]

considerada un líquido bidimensional. Por otra parte, las moléculas están orientadas en torno a la dirección perpendicular al plano de la capa (eje Z), de modo que el sistema es ópticamente uniaxial, siendo el eje óptico el normal a las capas. La simetría de la fase queda completamente definida añadiendo que las direcciones  $+z$  y  $-z$  son equivalentes.

### Esméctica C

La única diferencia entre esta fase y la anterior es que el eje en torno al cual se orientan las moléculas no es el normal a las capas, sino que forma con él un ángulo  $\theta$  (ver figura 1.7). De este hecho resulta un espaciado entre las capas  $d = l \cos \theta$ , siendo  $l$  la longitud de los constituyentes. Esta fase es, pues, ópticamente biaxial.

La existencia de la fase esméctica C requiere que los constituyentes del sistema sean ópticamente inactivos o que se trate de una mezcla racémica. Si no es así, en lugar de esta fase se obtiene una equivalente en la que el vector director de la orientación molecular  $n$  precesa en torno al eje normal a las capas, dotando a la fase de una estructura helicoidal cuyo paso de hélice,  $p$ , es mucho mayor que el espaciado entre las capas (típicamente,  $p/d \sim 10^3$ ). Esta fase recibe el nombre de fase esméctica C\*.

### Esméctica B

Lo que diferencia esta fase de las dos anteriores es la ordenación posicional dentro de las capas. Tanto el esméctico A como el C (o el C\*) consisten en un apilamiento de capas líquidas bidimensionales; en el esméctico B las capas están formadas por sólidos bidimensionales con estructura de red triangular o bien por otro tipo de fase bidimensional, a caballo entre el líquido y el sólido, llamada fase *hexática*. Esta fase se caracteriza porque la correlación

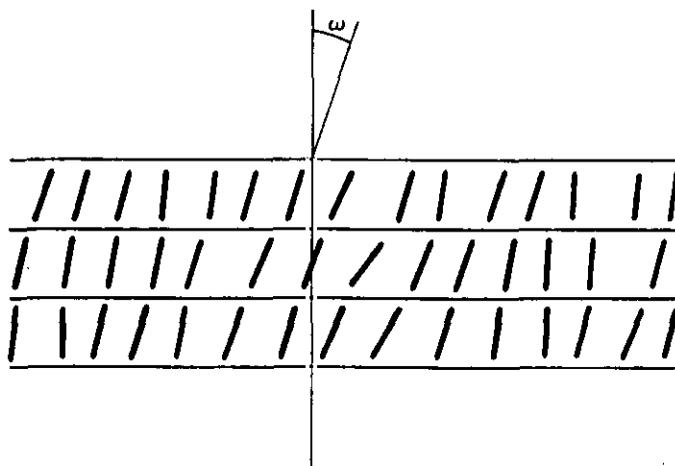


Figura 1.7: Esquema de una fase esméctica C. [Fuente: de Gennes, 1974]

entre posiciones de las moléculas en el plano es de corto alcance, mientras que la orientación de los vectores de la red es constante a lo largo del sistema (Litster y Birgeneau, 1982; Vertogen y de Jeu, 1988; Brock *et al.*, 1989). Por este motivo, el tipo de orden que exhibe esta fase se denomina orden orientacional de enlaces.

La existencia teórica de la fase hexática es una consecuencia de la teoría de Kosterlitz-Thouless (1973) aplicada a la transición sólido-líquido en 2D. La teoría predice una transición continua mediada por la disociación de pares de dislocaciones. Halperin, Nelson y Young (Halperin y Nelson, 1978; Nelson y Halperin, 1979; Young, 1979) elaboraron los detalles de esta teoría y predijeron la existencia de la fase hexática entre el sólido y el líquido (ver también la monografía de Strandburg, 1988). Birgeneau y Litster (1978) sugirieron la posibilidad de encontrar un cristal líquido 3D formado por capas hexáticas 2D cuya interacción diera lugar a una ordenación orientacional de enlaces 3D de largo alcance<sup>1</sup>. La existencia de esta fase quedó establecida inequívocamente tras los experimentos de difracción de rayos X de Pindak *et al.* (1981). Esta fase recibe actualmente el nombre de fase *hexática B* para diferenciarla de la fase esméctica formada por capas de cristales 2D,

<sup>1</sup>En los sistemas estrictamente 2D existe una divergencia de las fluctuaciones de larga longitud de onda (Landau y Lifshitz, 1982) que produce un decaimiento *algebraico* de las correlaciones, destruyendo así el verdadero orden de largo alcance (ver apéndice C).

también denominada *crystal B*. La fase hexática B aparece entre la esméctica A y alguna fase liquido-cristalina con orden posicional en las tres dimensiones (como por ejemplo, la fase cristal B).

### Esmécticos 'exóticos'

El rango de fases esmécticas que no se clasifican en los tres grupos anteriores va desde la D a la K (Chandrasekhar, 1988) (incluyendo algunas variedades 'estrella'). En conjunto reciben el nombre genérico de esmécticos exóticos. Algunas de estas fases parecen ser auténticos cristales con orden 3D de largo alcance, y por lo tanto no pertenecen al ámbito de las mesofases. La mayoría, sin embargo, constituyen variedades de la fase esméctica B que incluyen la inclinación del director de las capas con respecto a la normal (y en algunos casos su precesión) y posibles distorsiones de la red cristalina hexagonal.

#### 1.3.4 Nuevas fases

En las últimas décadas la investigación experimental en cristales líquidos ha dado como fruto el descubrimiento de nuevas mesofases y la confirmación de la existencia de algunas que se habían predicho teóricamente (Chandrasekhar, 1988; Vertogen y de Jeu, 1988). Hoy día la creencia generalizada apunta en la dirección de que toda posible ruptura de las simetrías del sistema tiene una mesofase asociada y uno puede siempre encontrar una molécula u otro componente estructural que la origine. Algunas de las nuevas fases que se han obtenido son: diversas formas polimórficas de la fase esméctica A, las fases azules, la fase nemática biaxial y las fases columnares. Vamos a comentar brevemente en qué consisten.

#### Polimorfia de la fase esméctica A

Cuando las moléculas de un fluido que exhibe fase esméctica A son fuertemente polares, ésta se desdobra en dos fases diferentes, según que los dipolos de cada capa estén desordenados ( $A_1$ ) u ordenados ( $A_2$ ). En este último caso la orientación de los dipolos de cada capa está acoplada a la de las capas vecinas de forma antiferromagnética (ver figura 1.8b). La primera evidencia experimental de esta polimorfía se debe a Sigaud *et al.* (1979). La fase esméctica  $A_1$  (figura 1.8a), como la esméctica normal, posee un espaciado entre capas ( $l$ ) del orden del tamaño molecular ( $d$ ), mientras que el espaciado en la  $A_2$  es del orden de  $2d$ . Un tercer tipo ha sido identificado ( $A_d$ ), con un espaciado entre  $d$  y  $2d$ . En esta fase, la ordenación de capas es de nuevo

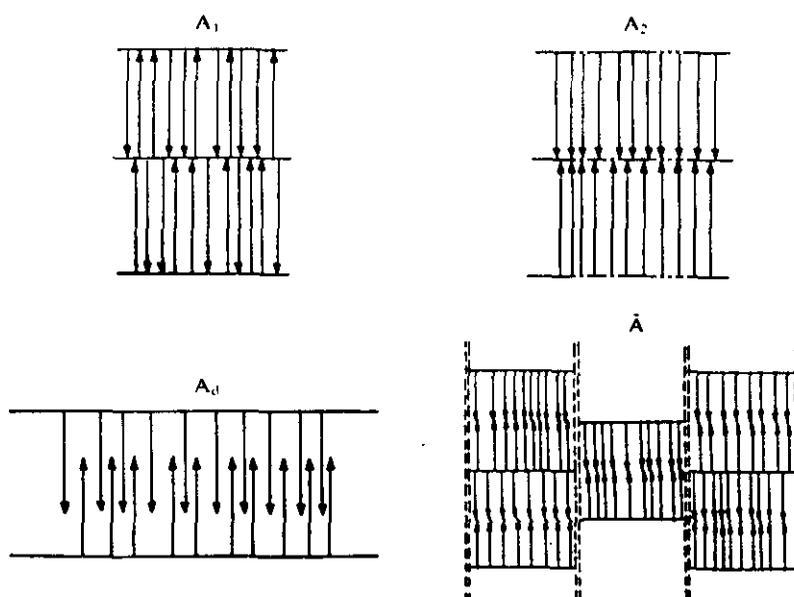


Figura 1.8: Formas polimórficas de la fase esméctica A que aparecen en fluidos fuertemente polares: con dipolos desordenados ( $A_1$ ), con dipolos ordenados antiferromagnéticamente ( $A_2$ ), sin separación completa entre capas consecutivas ( $A_d$ ) y de tipo  $A_2$  con modulación transversal ( $\bar{A}$ ). [Fuente: Chandrasekhar, 1988],

antiferromagnética, pero las capas consecutivas no están completamente separadas (ver figura 1.8c). Puede hacerse una teoría fenomenológica de la fase esméctica A (Prost, 1979; Prost y Barois, 1983) introduciendo dos campos, uno asociado con la densidad molecular y el otro con la densidad dipolar. La energía libre se escribe en función de estos campos con dos términos: uno proporcional a los gradientes al cuadrado de los campos (término elástico) y otro que los acopla favoreciendo el que la periodicidad del primero sea la mitad de la del segundo. Ambos términos compiten en la minimización de la energía libre dando lugar a frustración. Una consecuencia interesante de esta descripción es que puede producirse una modulación transversal que compense dicha frustración, dando lugar a la fase  $\bar{A}$  (ver figura 1.8d), o bien una coexistencia de dos periodicidades inconmensurables, originando la llamadas fases esmécticas A inconmensurables, muy interesantes porque producen solitones unidimensionales.

### Fases azules

Las denominadas fases azules aparecen en sistemas colestéricos cuyo paso de hélice es suficientemente pequeño (menos de  $\sim 5000\text{\AA}$ ). El rango de temperaturas en el que existen es muy estrecho (alrededor de  $1^\circ\text{C}$ ) y está situado entre la fase colestérica y la fase isotrópica, según se aumenta la temperatura. Deben su nombre a la propiedad que tienen de ser ópticamente activas (aun siendo isotrópicas) lo que les da el color azulado característico (a veces aparecen con otros colores, pero se las sigue llamando 'azules'). El primer conocimiento que se tiene de su existencia se remonta al origen de los cristales líquidos, ya que el propio Reinitzer describió una de estas fases en su histórica carta a Lehmann.

La existencia de fases azules está relacionada con la aparición de defectos topológicos en la fase colestérica. Estos defectos consisten en líneas singulares en el campo de orientaciones del vector director  $n$ . Reciben el nombre de *disclinaciones*, imitando el de 'dislocaciones' en los cristales. Una fase azul aparece cuando estas disclinaciones se ordenan en una red cristalina. Lo extraño de este fenómeno es que la sustancia no deja de ser líquida, puesto que las posiciones de sus moléculas continúan desordenadas; es el patrón de orientaciones moleculares lo que presenta una ordenación espacial. Las fases azules son el único ejemplo encontrado en la naturaleza de un líquido que presenta una estructura cristalina. Hasta el momento se han identificado tres fases azules distintas, que se denotan BP I, BP II y BP III. Este es el orden en que aparecen cuando se aumenta la temperatura. Estudios cristalográficos de estas tres fases han demostrado que la BP I es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc, de grupo cristalográfico  $O^8$ ), que la BP II es una red cúbica simple (sc, de grupo cristalográfico  $O^2$ ) y que la BP III (llamada 'niebla azul') es amorfa, probablemente cuasicristalina. Un estudio detallado de las fases azules puede encontrarse, por ejemplo, en Wright y Mermin (1989), y en Seideman (1990).

### Fase nemática biaxial

La fase nemática biaxial ( $N_b$ ) es una posibilidad que aparece en sustancias cuyos componentes no tienen simetría de rotación en torno a un eje. Se caracteriza esta fase porque en ella existen tres ejes ópticos, a diferencia de la nemática normal o uniaxial ( $N_u$ ) en la que solamente existe un eje. La fase  $N_b$  fue descubierta por Yu y Saupe (1980) en un sistema liótrofo; más tarde se observó biaxialidad en polímeros nemáticos, y finalmente auténticos fluidos biaxiales termótropos han sido obtenidos mediante moléculas que combinan

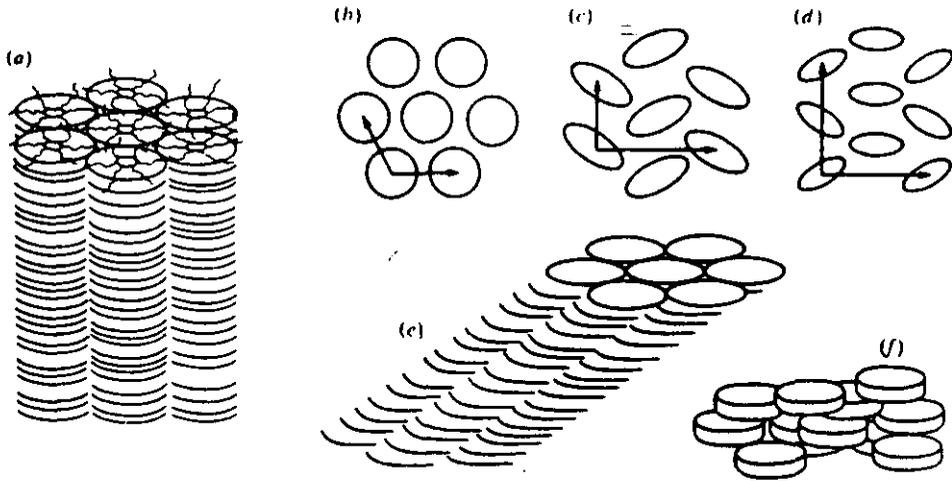


Figura 1.9: Diversas formas que presentan las fases columnares: (a) vertical en sus versiones (b) hexagonal y (c) y (d) rectangulares, y (e) oblicua; (f) muestra la fase nemática, carente por completo de ordenación espacial. [Fuente: Chandrasekhar, 1988]

una forma alargada con un núcleo en forma de disco. El interés de esta fase reside en que sus propiedades son sustancialmente diferentes de las de la fase  $N_u$ . Así por ejemplo ocurre con sus propiedades elásticas y viscosas (se ha demostrado que la fase  $N_b$  ortorrómbica tiene 15 constantes elásticas y 15 viscosidades). Los defectos de la fase  $N_b$  son también distintos, puesto que no presentan la ley de coalescencia de dos defectos que se deduce de la topología algebraica; en su lugar, las reglas de combinación son no conmutativas. Finalmente, existe la posibilidad de enrollamiento de defectos, dando lugar a lo que se ha dado en denominarse 'rigidez topológica' (Toulouse, 1977).

### Fases columnares

Estas fases se producen en fluidos cuyos componentes tienen una estructura plana, en forma de disco, como ocurre con las moléculas que originan nemáticos discóticos (ver figura 1.3). Dichos componentes discoidales se apilan, de forma aperiódica, en columnas, las cuales forman una red cristalina bidimensional. Se trata, pues, de cristales fundidos en una dimensión o, visto de otra forma, de cristales bidimensionales de líquidos unidimensionales. Debido a la forma de los componentes las fases columnares pueden

presentar aspectos diversos (ver figura 1.9), como columnas verticales, columnas oblicuas o diferentes redes cristalinas bidimensionales, dependiendo de si los componentes son más o menos circulares (red hexagonal) o alargados (redes rectangulares).

Aunque ya Peierls y Landau habían considerado el caso de la fusión de un sólido en una de las dimensiones, su conclusión fue que, aunque posible, era muy improbable que ésta se diera. La fase columnar tuvo que esperar a ser confirmada por experimentos de difracción de rayos X (Chandrasekhar *et al.*, 1977; Levelut, 1979, 1983). Los sólidos bidimensionales son inestables cuando el tamaño del sistema crece, porque la amplitud de las fluctuaciones diverge con el logaritmo del tamaño del sistema (Landau y Lifshitz, 1982). Sin embargo las fases columnares son estables gracias a las fluctuaciones elásticas de las columnas líquidas, como ya habían predicho Peierls y Landau en los años 30. Los fluidos columnares son los únicos ejemplos de la naturaleza en que la transición al sólido puede ser de segundo orden y no de primer orden como es lo habitual (Katz, 1978).

## 2

### Modelos teóricos

El estudio teórico de los cristales líquidos se inició a mediados de siglo. El punto de partida fue el trabajo de Onsager (1949) sobre la mecánica estadística de un sistema de varillas rígidas duras, esto es, que no pueden interpenetrarse, cuando éstas son infinitamente largas y el sistema está infinitamente diluido. Onsager demostró que en este límite particular el sistema presenta una transición orientacional de primer orden, pasando de una fase isotrópica a baja densidad (una densidad convenientemente reescalada) a una fase nemática a alta densidad. Posteriormente Maier y Saupe (1958) propusieron una teoría alternativa que atribuía la transición orientacional a la presencia de un potencial de interacción atractivo y anisótropo. El tratamiento dado era de tipo campo medio y sus resultados contrastaban razonablemente bien con algunos datos experimentales. Esta alternativa abrió la discusión sobre si la existencia de mesofases se debe puramente al carácter anisótropo de la molécula o si se necesita una interacción atractiva para producirlas. Este último punto de vista es similar al que existía sobre la fase sólida previamente al descubrimiento del sólido de esferas duras (Alder y Wainwright, 1957). Los posteriores trabajos de simulación han demostrado, como en el caso de la fase sólida, que un potencial puramente repulsivo (como es el potencial duro) puede dar cuenta de la existencia de mesofases. En particular, se han obtenido por simulación la fase nemática, la esméctica A, la columnar, la biaxial y otras fases que no se han encontrado en la naturaleza, como la recientemente descubierta fase cubática. También se ha demostrado que en sistemas bidimensionales pueden existir mesofases. Toda esta evidencia apoya la idea de que cualquier mesofase (real o teórica) puede ser obtenida mediante algún modelo de molécula dura.

## 2.1 Teoría de Onsager

Onsager se planteó el problema de estudiar estadísticamente un sistema de varillas duras (cilindros) de longitud  $L$  y diámetro  $D$ , en el límite de alta longitud y baja densidad. Si  $\rho$  es la densidad, o sea, el número de varillas,  $N$ , dividido por el volumen,  $V$ , podemos definir la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , como la relación del volumen ocupado por las varillas al volumen total, esto es,  $\eta = \rho \frac{\pi}{4} D^2 L$ . La *elongación* de la varilla puede caracterizarse por el cociente entre sus dos dimensiones características,  $\kappa = L/D$ . Con estas definiciones, el límite de Onsager se puede tomar haciendo  $\eta \ll 1$  y  $\kappa \gg 1$ , de modo que el producto  $\eta\kappa$  permanezca finito.

En un sistema tal en equilibrio, la orientación de las varillas está distribuida según una cierta función<sup>1</sup>  $h(\mathbf{u})$ , de tal modo que  $\rho h(\mathbf{u})d\mathbf{u}$  es la fracción de moléculas cuya orientación está dentro del ángulo sólido reducido  $d\mathbf{u}$  ( $\int d\mathbf{u} = 1$ ), en torno al vector unitario  $\mathbf{u}$ . La normalización de esta distribución angular se elige de modo que:

$$\int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) = 1 \quad (2.1)$$

La derivación de la energía libre de este sistema puede hacerse de forma detallada partiendo de la expresión para la función de partición (Sheng en el cap. 5 de Priestley *et al.*, 1975); sin embargo aquí emplearemos un método menos preciso, pero más corto e intuitivo, para llegar a la dicha expresión. La idea es considerar el sistema como una mezcla de moléculas de distintas especies, donde cada una de estas especies corresponde a una determinada orientación. La fracción de moléculas de cada especie es, pues,  $x_{\mathbf{u}} = \rho h(\mathbf{u})d\mathbf{u}$ , así que la densidad de cada especie es  $\rho_{\mathbf{u}} = \rho x_{\mathbf{u}}$ . Puesto que la interacción entre moléculas es dura, existirá en torno a cada partícula una región inaccesible a las demás (Hansen y McDonald, 1986; Vertogen y de Jeu, 1988). Esta región depende de las orientaciones relativas de las moléculas y carece, en principio, de simetría radial porque la interacción entre las moléculas es de tipo 'esfera dura' con un diámetro dependiente no sólo de las orientaciones relativas sino también de las posiciones relativas de las dos moléculas que interaccionan. Sin embargo, puesto que en la fase nemática los centros de masa están distribuidos uniformemente, regiones de forma distinta pero con el mismo volumen darán la misma contribución a la energía libre. El volumen sólo depende de las orientaciones relativas de las moléculas, esto

<sup>1</sup>En adelante se adoptará la convención de que  $f(\mathbf{u})$  denote  $f(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})$ , donde  $\mathbf{n}$  es el director nemático.

es, de las especies de la mezcla, así que la energía libre del sistema será formalmente igual a la de una mezcla de esferas duras con una distribución continua de especies caracterizada por la función  $h(\mathbf{u})$ .

La energía libre de una mezcla *diluida* de  $n$  especies de esferas duras de densidad total  $\rho$  y fracciones moleculares  $x_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, n$ ) viene dada por:

$$\beta F = \beta F_0 + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \ln(x_{\alpha} \rho) + \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} x_{\alpha} x_{\alpha'} W_{\alpha, \alpha'} + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (2.2)$$

donde  $F_0$  es una constante aditiva,  $\beta = 1/k_B T$ , con  $T$  la temperatura absoluta y  $k_B$  la constante de Boltzmann, y  $W_{\alpha, \alpha'}$  el volumen excluido entre las especies  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Aplicando a esta fórmula las equivalencias definidas al principio de la discusión obtenemos como energía libre de un sistema diluido de varillas duras:

$$\begin{aligned} \beta F = \beta F_0 &+ \int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) \ln(\rho h(\mathbf{u})) \\ &+ \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{u} d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') W(\mathbf{u}, \mathbf{u}') + \mathcal{O}(\rho^2) \end{aligned} \quad (2.3)$$

El volumen excluido  $W(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$  de dos de tales varillas con orientaciones  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u}'$  es, despreciando el efecto de los bordes (puesto que  $L \gg D$ ) (de Gennes, 1974):

$$W(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = 2L^2 D [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} \quad (2.4)$$

así que finalmente se obtiene:

$$\begin{aligned} \beta F = \beta F_0 &+ \int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) \ln(\rho h(\mathbf{u})) \\ &+ \frac{c}{2} \int d\mathbf{u} d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} + \mathcal{O}(\rho^2) \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde  $c = \frac{8}{\pi} \eta \kappa$ . Onsager demostró que cuando  $\eta \rightarrow 0$  y  $\kappa \rightarrow \infty$  con  $c$  finita (el límite de Onsager), los términos  $\mathcal{O}(\rho^2)$  son nulos y la expresión (2.5) es exacta. Cuando dicha ecuación se aplica a varillas finitas, su truncamiento en el primer orden del desarrollo conduce a una teoría de campo medio, en el sentido de que se desprecian las fluctuaciones del sistema.

La ecuación (2.5) nos da una expresión de la energía libre como un funcional de la distribución angular, cualquiera que sea ésta. La distribución de equilibrio,  $h^0(\mathbf{u})$ , será aquella que minimice este funcional, tal como prescribe la termodinámica. Así pues, si minimizamos  $F[h]$  como funcional de  $h(\mathbf{u})$ , manteniendo la restricción (2.1), obtendremos para  $h^0(\mathbf{u})$  la ecuación:

$$\ln(h^0(\mathbf{u})) + 1 + \lambda + c \int d\mathbf{u}' [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} h^0(\mathbf{u}') = 0 \quad (2.6)$$

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la condición de normalización (2.1), que puede ser eliminado despejando  $h^0(\mathbf{u})$  en la ecuación anterior y utilizando (2.1); esto es:

$$h^0(\mathbf{u}) = \frac{\exp\{-c \int d\mathbf{u}' [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} h^0(\mathbf{u}')\}}{\int d\mathbf{u}'' \exp\{-c \int d\mathbf{u}' [1 - (\mathbf{u}'' \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} h^0(\mathbf{u}')\}} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) tiene siempre la solución *isótropa*  $h^0(\mathbf{u}) \equiv 1$ , pero cuando  $c$  es suficientemente grande también puede aparecer una solución *anisótropa* que describa la fase nemática. Esta ecuación integro-diferencial no-lineal no se puede resolver exactamente; por ello, Onsager adoptó una estrategia diferente: resolver el problema mediante un método variacional con una función prueba que posea las características que uno espera de  $h^0(\mathbf{u})$ . De este modo tomó una función de la forma:

$$h_\alpha(\mathbf{u}) = K \cosh(\alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \quad (2.8)$$

donde  $K$  es la constante de normalización,  $\mathbf{n}$  es el director nemático y  $\alpha$  un parámetro variacional; y la introdujo en (2.5) para después minimizar  $F(\alpha)$  como simple función del parámetro variacional. En la región de interés  $\alpha$  tiene un valor grande (del orden de 20) y; por lo tanto, la función (2.8) está muy picada en torno a la dirección marcada por  $\mathbf{n}$  ( $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$ ). La simetría cuadrupolar de la fase nemática nos permite definir el parámetro de orden:

$$q = \langle P_2(\mathbf{u}) \rangle \quad (2.9)$$

donde  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  es el polinomio de Legendre de orden 2 (Abramowitz y Stegun, 1965; Gradshteyn y Ryzhik, 1980), y  $\langle \cdot \rangle$  denota el promedio sobre la colectividad de equilibrio (que para el caso de funciones de una partícula es equivalente a  $\langle \cdot \rangle \equiv \int \cdot h(\mathbf{u}) d\mathbf{u}$ ). Este parámetro de orden vale 0 en la fase isótropa y 1 cuando todas las moléculas son perfectamente paralelas.

Llevando a cabo los cálculos de Onsager uno encuentra una transición de primer orden desde la fase isótropa ( $\alpha = 0$ ) a la nemática ( $\alpha \geq 18.6$ ). Cuando las dos fases coexisten en equilibrio la densidad reducida de la fase isótropa es  $c_i = 5.415$ , mientras que la de la nemática es  $c_n = 7.278$ , con un parámetro de orden  $q = 0.848$ . Así pues, la teoría de Onsager predice una transición abrupta y ancha ( $\Delta c/c_n = 0.256$ ) a una fase altamente ordenada. Además, se trata de una teoría atérmica (la temperatura sólo entra como un factor de escala de la energía), como consecuencia del carácter duro de la interacción entre las moléculas (esta característica de los modelos duros será discutida al final de este capítulo).

## 2.2 Teoría de Maier-Saupe

La teoría de Maier y Saupe atribuye la estabilidad de la fase nemática a la existencia de una interacción atractiva entre las moléculas del fluido que favorece su alineamiento paralelo (Maier y Saupe, 1958). Siguiendo el espíritu de la teoría de campo medio (Wojtowicz en el capítulo 3 de Priestley *et al.*, 1975; Vertogen y de Jeu, 1988) podemos intentar reproducir el efecto de esa interacción a través de un potencial efectivo que, actuando sobre cada molécula independientemente, reproduzca la interacción global de todas las demás moléculas. Este potencial puede construirse fenomenológicamente a través de una serie de requerimientos, a saber: debe poseer la correcta dependencia en orientaciones, esto es, ha de ser mínimo cuando la molécula sea paralela al campo creado por las demás moléculas y máximo cuando sea perpendicular (esto puede conseguirse, por ejemplo, si el potencial es proporcional a  $-P_2(\mathbf{u})$ ); debe anularse cuando el sistema esté en la fase desordenada e intensificarse con el grado de orden (lo que se obtiene tomando el potencial proporcional al parámetro de orden  $q$ , definido en (2.9)), y debe tener un factor ajustable,  $v$ , que describa la intensidad global de la interacción para cada sustancia. Combinando todos estos ingredientes obtenemos el siguiente potencial efectivo:

$$V(\mathbf{u}) = -vqP_2(\mathbf{u}) \quad (2.10)$$

En la línea de la teoría de campo medio (Huang, 1987) sustituimos la interacción entre las moléculas del fluido por este potencial 'promedio', ignorando así las fluctuaciones del sistema. Dado que (2.10) es un potencial que actúa independientemente sobre cada partícula, la Mecánica Estadística nos permite escribir la distribución de orientaciones de una molécula como:

$$h(\mathbf{u}) = Z^{-1} \exp\{-\beta V(\mathbf{u})\} \quad (2.11a)$$

$$Z = \int d\mathbf{u} \exp\{-\beta V(\mathbf{u})\} \quad (2.11b)$$

Donde  $Z$  es la función de partición configuracional de una molécula. Con esta función podemos calcular promedios de magnitudes dependientes de la orientación; en particular, el parámetro de orden es:

$$q = \int d\mathbf{u} P_2(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}) = \left[ \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \ln Z \right]_{x=\beta vq} \quad (2.12)$$

Llegamos así a una ecuación autoconsistente que nos permite determinar la función  $q(T)$ . La solución de (2.12) para temperaturas superiores a  $T_c =$

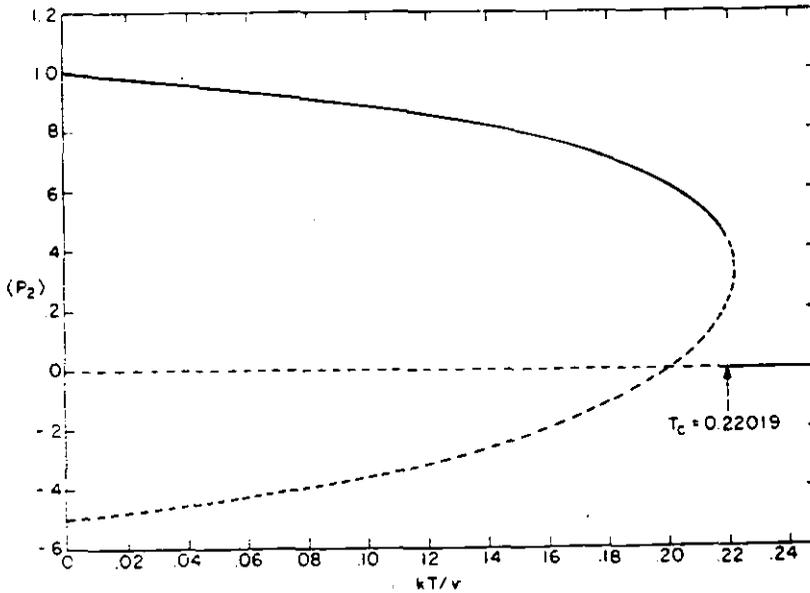


Figura 2.1: Parámetro de orden,  $q \equiv \langle P_2(\mathbf{u}) \rangle$ , en función de la temperatura,  $T$  (en unidades  $v/k_B$ ), según se obtiene de la ecuación autoconsistente (2.12). La solución estable aparece en trazo continuo. [Fuente: Priestley *et al.*, 1975]

$0.22019v/k_B$  es  $q = 0$ , mientras que por debajo de este valor, la ecuación tiene dos soluciones más, que tienden a 1 y a  $-1/2$  cuando  $T \rightarrow 0$  (ver figura 2.1). La primera corresponde a la fase nemática y la segunda a una fase espúrea en la que las moléculas tenderían a alinearse perpendicularmente al campo de orientaciones. A cada temperatura la fase estable será aquella cuya energía libre,  $F$ , sea mínima. Para calcular  $F$  utilizamos la conocida relación termodinámica  $F = E - TS$ , donde  $E$  es la energía interna y  $S$  la entropía.  $E$  se obtiene tomando el valor medio del potencial, es decir:

$$E = \frac{N}{2} \int du V(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} N v q^2 \quad (2.13)$$

donde  $N$  es el número de moléculas del sistema y el factor  $1/2$  evita contar dos veces la interacción molecular, ya que se está aproximando el potencial de par por un potencial unimolecular. La entropía, por definición, tiene la expresión:

$$S = -N k_B \int du h(\mathbf{u}) \ln(h(\mathbf{u})) = \frac{2E}{T} + N k_B \ln Z \quad (2.14)$$

así que la energía libre será:

$$F = -Nk_B T \ln Z - \frac{1}{2} N v q^2 \quad (2.15)$$

La energía libre de la fase isotrópica ( $q = 0$ ) es constante e igual a 0; la de la fase espúrea es negativa pero con valor absoluto pequeño, y la de la fase nemática es negativa y de valor absoluto mayor que el de la fase anterior, que carece, por lo tanto, de significado físico. El valor del parámetro de orden de la fase nemática en  $T_c$  es de  $q = 0.4289$ , y la transición es, por lo tanto, de primer orden.

Aunque, como ya hemos comentado al comienzo del capítulo (y como veremos en la sección siguiente), la existencia de la fase nemática se debe puramente a la geometría anisótropa de los constituyentes (como prueban los modelos de molécula dura), la teoría de Maier-Saupe tiene el mérito de ser más realista a la hora de comparar cuantitativamente con resultados experimentales reales (de Gennes, 1974). En particular, predice una transición menos abrupta que la teoría de Onsager y, sobre todo, muestra una dependencia no trivial con la temperatura. Por ello esta teoría ha sido refinada posteriormente para obtener resultados más precisos. Su forma final es una teoría de campo medio generalizada de los nemáticos (Wojtowicz en el cap. 4 de Priestley *et al.*, 1975) basada en el desarrollo del potencial de interacción en sus armónicos esféricos y en la inclusión de nuevos parámetros de orden. La teoría de Maier-Saupe resulta ser el primer orden de estos desarrollos.

## 2.3 Modelos de moléculas duras

Como ya hemos comentado al principio de este capítulo, la disyuntiva que plantean las dos teorías precedentes es la misma que la que previamente existía acerca de la fase sólida: ¿puede una interacción puramente repulsiva dar lugar a una fase ordenada o, por el contrario, se requiere una interacción atractiva? Intuitivamente, esta última opción parece la correcta. Es fácil visualizar cómo se forma un sólido si existe un potencial atractivo entre las moléculas que obliga a éstas a ocupar los mínimos del potencial en el estado de mínima energía. Análogamente, si uno impone una interacción atractiva anisótropa (como en la teoría de Maier-Saupe, por ejemplo) parece lógico que las moléculas tiendan a orientarse buscando el estado fundamental. Por esta razón sorprendió el descubrimiento de Alder y Wainwright (1957), me-

dianete simulación por Dinámica Molecular<sup>2</sup> (DM), de que un sistema de esferas duras posee una fase sólida. Más tarde los mismos autores (1962) confirmaron la existencia de fase sólida también en un sistema de discos duros<sup>3</sup> (2D).

En lo que se refiere a la presencia de mesofases en sistemas con interacción puramente repulsiva, la primera evidencia se debe a Vieillard-Baron (1972), quien encontró, mediante simulación Monte Carlo (MC), una fase nemática en un fluido de elipses duras. Más tarde, Frenkel y Eppenga probaron por simulación MC la existencia de fase nemática en un sistema 3D de discos duros (Frenkel y Eppenga 1982; Eppenga y Frenkel, 1984) y en un sistema 2D de agujas duras (Frenkel y Eppenga, 1985), aunque en este caso demostraron que las correlaciones en dicha fase decaen algebraicamente (ver apéndice C). Frenkel y colaboradores elaboraron, en una serie de trabajos (Frenkel *et al.*, 1984; 1985; Frenkel y Mulder, 1985; Mulder, 1986), el diagrama de fases de un fluido de elipsoides duros de revolución, mostrando la existencia de fase nemática. Sobre otras fases distintas de la nemática, Stroobants *et al.* (1986; 1987) encontraron evidencias de fases esméctica A y columnar<sup>4</sup> en un sistema de esferocilindros (cilindros rematados con cápsulas semiesféricas) duros perfectamente paralelos. Inmediatamente después los mismos autores (Frenkel *et al.*, 1988; Frenkel, 1988a) encontraron las fases nemática y esméctica A en el mismo sistema de esferocilindros duros, pero totalmente libres. Veerman y Frenkel han completado recientemente el diagrama de fases de este sistema (Veerman y Frenkel, 1990; Veerman, 1991). Por último habría que señalar los recientes trabajos de Frenkel (1989a y b) sobre un sistema de 'rodajas esféricas' (rodajas simétricas cortadas paralelamente al plano ecuatorial de la esfera) que poseen forma de pastillas, y que muestran, además de la fase nemática, una fase columnar con las columnas dispuestas en forma hexagonal, y otra fase a la que se ha denominado provi-

<sup>2</sup>Esta técnica se basa en resolver numéricamente las ecuaciones de Newton del movimiento de todas las moléculas del fluido y utilizar la hipótesis ergódica para calcular promedios termodinámicos. Para más detalles consultar Allen y Tildesley (1987).

<sup>3</sup>Ya hemos mencionado que los sistemas bidimensionales no poseen verdadero orden de largo alcance (ver nota al pie de la pág. 13); sin embargo puede hablarse de transición de fase porque el sistema pasa de tener un decaimiento exponencial de la correlación entre sus moléculas a tener un decaimiento algebraico (ver apéndice C), lo que hace que para tamaños finitos (hasta valores muy grandes) el sistema muestre apariencia de verdadero orden.

<sup>4</sup>Un reciente estudio (Veerman y Frenkel, 1991) ha demostrado que esta fase es inestable, ya que se transforma en una fase cristalina hexagonal al aumentar el tamaño del sistema.

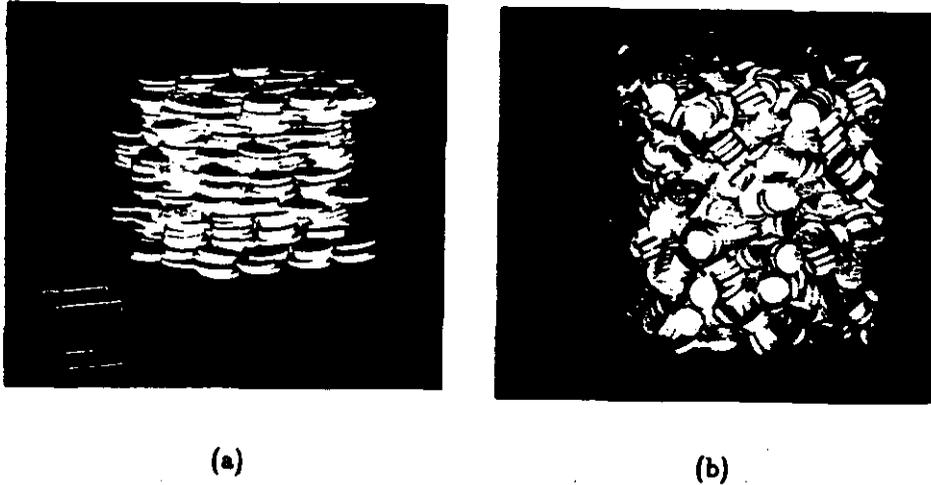


Figura 2.2: Sistema de 'rodajas esféricas', con distancia entre caras  $L$  y diámetro esférico  $D$ , mostrando: (a) la fase columnar, en un sistema de 512 partículas, al 60% del máximo empaquetamiento y con  $L/D = 0.1$ , y (b) la fase cubática, en un sistema de 1728 partículas, al 62.5% del máximo empaquetamiento y con  $L/D = 0.2$ . En la esquina inferior izquierda se muestra la caja de simulación. [Fuente: Frenkel, 1989b]

sionalmente fase *cubática*, que consiste en apilamientos de unas cuantas de estas moléculas que se empaquetan entre sí para producir una distribución orientacional de doble pico (Frenkel, 1989b). Imágenes de estas dos últimas fases aparecen en la figura 2.2. Asimismo, un pequeño resumen de los avances obtenidos en simulación en el campo de los modelos de moléculas duras se puede encontrar en Allen y Wilson (1989).

Que un sistema de moléculas duras pueda experimentar una transición a una fase más ordenada es un resultado no trivial. Esto es fácil de entender a raíz de la siguiente paradoja: la energía libre de un fluido viene dada por la relación termodinámica  $F = E - TS$ , donde  $E$  es la energía interna, o dicho de otro modo, el promedio estadístico de las interacciones moleculares;  $T$  es el parámetro temperatura absoluta, y  $S$  es la entropía del sistema. La interacción dura está representada por un potencial que vale 0 fuera de la región definida por el cuerpo de la molécula, y vale  $\infty$  en el interior. Este último hecho se traduce en que las moléculas no pueden solaparse en absoluto, lo que da lugar a la aparición de un volumen excluido a cada

molécula debido a la presencia de las demás. Al no poder solaparse, la energía de interacción entre las moléculas es siempre 0 y, por lo tanto,  $E = 0$ . Así obtenemos que los modelos de molécula dura satisfacen la relación simplificada  $F = -TS$ . Y aquí se encuentra la paradoja, porque el estado de mínima energía y el de máxima entropía coinciden, y a su vez, el estado de máxima entropía es el de mayor desorden, luego aparentemente, nunca podremos tener una transición a una fase ordenada en estos modelos. Sin embargo, un análisis más detallado de la entropía nos conduce a distinguir dos contribuciones de origen diferente: una *configuracional*, que procede del grado de ordenación de las moléculas, y una *de interacción* debida a la porción de volumen de fase accesible a cada molécula, que varía según el volumen excluido. Lo interesante de esta diferenciación es que ambos términos contribuyen con signo diferente. En otras palabras, mientras la entropía configuracional disminuye al ordenarse el sistema, la de interacción aumenta, debido a que el volumen excluido es menor cuando las moléculas están ordenadas y, en consecuencia, es mayor el volumen de fase accesible. El balance de estos dos términos en uno u otro sentido es el causante de la aparición de las fases ordenadas en los sistemas que estamos discutiendo.

De lo anterior se infiere que los modelos de moléculas duras pueden dar cuenta de todas las mesofases imaginables, y la evidencia pseudoexperimental (procedente de las simulaciones) al respecto es contundente. Pero otra cuestión muy distinta es si en las sustancias reales es este mecanismo y no otro el responsable de la existencia de mesofases. La respuesta a esta pregunta está aún lejos de ser conocida, si bien es de hecho cierto que se necesitan potenciales atractivos para poder reproducir los resultados experimentales. Sin embargo, un hecho probado es la utilidad de los modelos duros como sistemas de referencia para posteriores desarrollos perturbativos (Hansen y McDonald, 1976; Gray y Gubbins, 1984; Vega y Frenkel, 1989; Vega, 1990).

## **II**

# **La transición orientacional**



## 3

# Descripción teórica de la fase nemática

Tras esta introducción a la fenomenología general de los CL, el resto de la memoria estará dedicado a un estudio teórico de la transición orientacional entre la fase isotrópica (I) y la nemática (N). La herramienta teórica a utilizar será la teoría del funcional de la densidad (TFD), que aparece descrita en el Apéndice A. Pero antes de entrar en detalles, vamos a introducir en este capítulo algunos conceptos generales sobre la transición isotrópico-nemático (I-N), tales como la correcta definición de un parámetro de orden para la fase nemática (para este punto puede consultarse cualquiera de las referencias básicas, por ejemplo, de Gennes, 1974; Priestley *et al.*, 1975, o Gramsbergen *et al.*, 1986) y el marco general de la teoría de Landau (una monografía detallada sobre este tema aparece en Gramsbergen *et al.*, 1986), al que de vez en cuando se hará referencia posteriormente.

### 3.1 Parámetro de orden

En el capítulo anterior, al tratar de los primeros modelos teóricos de la fase nemática introdujimos, de forma puramente intuitiva, el parámetro de orden  $q = \langle P_2(\mathbf{u}) \rangle$ . Aunque en rigor un parámetro de orden es simplemente una cantidad  $Q$  que toma el valor  $Q = 0$  en la fase desordenada y  $Q \neq 0$  en la ordenada, lo que en modo alguno define unívocamente  $Q$ , lo deseable es hacer una elección natural del mismo. Así, en la transición líquido-vapor, el parámetro de orden es la diferencia de densidades entre ambas fases (*escalar*); en los sistemas ferromagnéticos es la imanación en ausencia de campo (*vectorial*), y en casos más complejos, su definición se puede formular por

medio de la teoría de grupos, tal y como propuso Landau para las transiciones de segundo orden (Landau y Lifshitz, 1982). En nuestro caso no será necesario recurrir a la teoría de grupos, pero la elección de un parámetro de orden para la fase nemática requiere una serie de consideraciones y, sobre todo, distinguir entre una descripción macroscópica y microscópica del problema. Este último hecho nos va a llevar a dos definiciones posibles de este parámetro, cuya relación en el caso general no está clara, aunque en el modelo simple de moléculas alargadas y rígidas veremos que coinciden.

### 3.1.1 Definición macroscópica

La fase nemática se caracteriza por una anisotropía (uniaxial) del fluido. Consecuentemente, todas las funciones respuesta del material serán también anisótropas (uniaxiales). Tomemos cualquiera de ellas, digamos la susceptibilidad diamagnética por ser una cantidad fácil de medir, aunque cualquier otra cantidad serviría también (permitividad eléctrica, índice de refracción, etc.). Si sobre el material nematógeno se aplica un campo magnético  $\mathbf{H}$ , debido al diamagnetismo aparecerá en él una imanación  $\mathbf{M}$  relacionada con el campo por la ecuación:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (3.1)$$

donde se ha adoptado el convenio de sumación de índices iguales y los índices griegos recorren las tres componentes de un vector. El tensor  $\chi$ , de componentes  $\chi_{\alpha\beta}$ , es la susceptibilidad diamagnética. Dicho tensor es siempre simétrico y en la fase isotrópica es, además, diagonal ( $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$ , con  $\delta_{\alpha\beta}$  la delta de Kronecker). En la fase nemática uniaxial el tensor  $\chi$  tiene dos autovalores diferentes,  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$ , en las direcciones paralela y perpendicular, respectivamente, a la dirección del director  $\mathbf{n}$ ; cuando la fase es nemática biaxial,  $\chi$  tiene tres autovalores diferentes. Por estas razones se puede ver que los requisitos impuestos sobre el parámetro de orden son satisfechos por la parte anisótropa de la susceptibilidad diamagnética, esto es:

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\chi_{\gamma\gamma} \quad (3.2)$$

Así que podemos definir un parámetro de orden tomando esta cantidad convenientemente normalizada (Vertogen y de Jeu, 1988):

$$Q_{\alpha\beta} = \Delta\chi_{\alpha\beta} / \Delta\chi_m \quad (3.3)$$

siendo  $\Delta\chi_m$  la anisotropía máxima, que se observaría en un nemático perfecto (aquél en el que todas las moléculas son paralelas entre sí). Esta

elección del parámetro de orden refleja que la ordenación orientacional es la única característica en la que las fases isotropa y nemática difieren y que esta última no posee ferroelectricidad.

El uso de  $Q$  como parámetro de orden en la teoría de Landau hace que ésta sea independiente de las características de los elementos constituyentes; en particular, consideraciones sobre la flexibilidad de las moléculas no juegan ningún papel. En definitiva,  $Q$  puede considerarse como la elección de parámetro de orden más simple posible compatible con las simetrías del problema. Además, la definición es también válida para la descripción de la fase nemática biaxial, ya que la forma diagonal más general de  $Q$ , compatible con la restricción  $\text{Tr}Q = 0$ , tiene dos parámetros libres:

$$Q = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

de modo que si  $x \neq 0$  e  $y \neq 0$  hay tres autovalores distintos y la fase es biaxial; si  $x \neq 0$  e  $y = 0$  hay sólo dos autovalores y la fase es uniaxial, y si  $x = 0$  e  $y = 0$  la fase es isotropa porque  $Q = 0$ .

### 3.1.2 Definición microscópica

La definición anterior de parámetro de orden ignora por completo los detalles moleculares y, por lo tanto, una teoría de Landau basada en dicho parámetro será tan fenomenológica en su construcción como 'universal' en sus predicciones. Sin embargo, cuando uno trata de construir teorías basadas en primeros principios, hay que partir de un nivel de descripción microscópico y aplicar técnicas de Mecánica Estadística. A este nivel, la definición de un parámetro de orden utiliza promedios estadísticos de variables moleculares y, en consecuencia, su relación con el parámetro de orden macroscópico definido en el apartado anterior no es obvia en absoluto. De hecho, para la mayor parte de los modelos moleculares, dicha relación es aún desconocida. Esto puede dar lugar a una considerable complicación de la teoría de Landau basada en un parámetro de orden microscópico. Vamos a tratar de introducir uno de estos parámetros de orden en un modelo molecular sencillo y después intentaremos ver su conexión con  $Q$ .

Supongamos el modelo más simple imaginable de nematógeno: un fluido de varillas rígidas con simetría axial. En este modelo, la orientación de la molécula queda completamente especificada por un vector unitario,  $u$ , en la dirección del eje de simetría. Un parámetro de orden escalar o vectorial es

impensable, puesto que el primero involucraría el promedio  $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle$  que vale siempre 1, mientras que el segundo tendría en su definición el promedio  $\langle \mathbf{u} \rangle$ , que es siempre 0 debido a que el sistema no es ferroeléctrico. Entonces, la elección más simple de parámetro de orden ha de ser un tensor de segundo orden, que estará definido en términos de promedios del tipo<sup>1</sup>  $\langle \mathbf{u}\mathbf{u} \rangle$ . La forma más sencilla de elegirlo, con el requerimiento de que tenga traza nula para que valga 0 en la fase isotrópica, es:

$$q_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha}u_{\beta} \rangle - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \quad (3.5)$$

siendo  $u_{\alpha}$  las componentes de  $\mathbf{u}$ . La simetría de  $q$  es obvia de la definición. Este tensor diagonaliza en cualquier base que contenga al director  $\mathbf{n}$ , por lo que puede escribirse de una forma mucho más operativa como:

$$q_{\alpha\beta} = q \left( n_{\alpha}n_{\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.6)$$

con  $q$  definido por (2.9). La relación entre  $q$  y  $\mathbf{Q}$  puede obtenerse si se tiene en cuenta que en el modelo de varillas rígidas, la parte anisótropa de la susceptibilidad diamagnética es proporcional a  $q$ :

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \rho\chi_a q_{\alpha\beta} \quad (3.7)$$

siendo  $\rho$  la densidad numérica de partículas y  $\chi_a$  la anisotropía de la susceptibilidad magnética molecular. Puesto que según la definición  $\Delta\chi_m = \rho\chi_a$ , llegamos a la simple relación  $\mathbf{Q} = q$ , que es válida para este modelo particular pero que en ningún modo lo es de forma general.

Para finalizar vamos a hacer unos comentarios acerca del signo de  $q$ . Cuando mediante la acción de un campo externo se obliga a los ejes mayores de las moléculas a permanecer perpendiculares a  $\mathbf{n}$ ,  $\Delta\chi$ , y por tanto  $q$ , tienen signo negativo. Bajo esta interpretación, las moléculas discoidales tienen siempre sus ejes mayores perpendiculares a  $\mathbf{n}$ , así que uno puede asignar a la fase nemática que originan un valor negativo de  $q$  (ver sec. 1.3.1). Como la definición está referida siempre al eje de simetría,  $q$  es positivo tanto para moléculas alargadas como planas; así pues se hace necesaria una modificación de la definición del parámetro de orden, multiplicando el antiguo valor de  $\Delta\chi_m$  por el signo de  $\Delta n \equiv n_e - n_o$ , con  $n_o$  y  $n_e$  los índices

<sup>1</sup>En lo sucesivo, la yuxtaposición de vectores,  $\mathbf{u}\mathbf{u}'$ , denotará el producto tensorial, es decir,  $(\mathbf{u}\mathbf{u}')_{\alpha\beta} = u_{\alpha}u'_{\beta}$ , a distinguir del producto escalar,  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}'$ , que se denota con un punto entre ambos.

de refracción (medidos a la misma longitud de onda) de los rayos ordinario y extraordinario, respectivamente ( $\Delta n > 0$  para moléculas alargadas y  $\Delta n < 0$  para moléculas planas).

### 3.2 Teoría de Landau

La teoría de Landau es la aproximación más simple al estudio de las transiciones de fase (Stanley, 1971; Landau y Lifshitz, 1982; Huang, 1987). La idea básica que hay tras ella es la suposición de que para temperaturas próximas a la temperatura de transición, el potencial termodinámico del sistema se puede escribir como un desarrollo en potencias del parámetro de orden. Los coeficientes del desarrollo son funciones de las variables del sistema, tales como la presión,  $p$ , la temperatura,  $T$ , y los campos externos,  $h$ , en el caso de fluidos. La teoría de Landau es una teoría fenomenológica y, por tanto, carece de cualquier conexión que permita relacionar dichos coeficientes con las interacciones microscópicas del sistema; la única forma de determinarlos es a través de ajustes empíricos a los datos experimentales. El mayor logro de esta teoría es que bastan una serie de consideraciones generales sobre los coeficientes, la mayor parte de las cuales involucran argumentos de simetría de las fases, para poder predecir el tipo de transición.

La forma del desarrollo de Landau del potencial termodinámico (en lo que sigue denotado por  $F$ ) depende de la dimensión del parámetro de orden, pero los elementos esenciales aparecen ya en el caso en el que este parámetro es escalar,  $Q$ .  $F$ , entonces, puede escribirse como:

$$F(p, T, Q) = F_0(p, T) - hQ + a(p, T)Q^2 + b(p, T)Q^3 + c(p, T)Q^4 + \dots \quad (3.8)$$

El estado de equilibrio del sistema puede obtenerse como el mínimo de (3.8) con respecto a  $Q$ , fijados  $p$ ,  $T$  y  $h$ . Para que exista al menos un mínimo es necesario suponer que  $F \rightarrow \infty$  asintóticamente con  $\pm Q$ , en otras palabras, se requiere que  $c > 0$ . Además, no habrá punto crítico (en el caso de transición de segundo orden) ni espinodal (en el caso de transición de primer orden) a menos que  $a$  cambie de signo para un cierto valor de la temperatura  $T_0$ . Así,  $a(p, T) = 0$  es la ecuación del punto crítico o de la espinodal, y define una línea en el diagrama de fases ( $T_0(p)$ ). Cerca de  $T_0$  podemos escribir  $a$  como:

$$a(p, T) = a_0(T - T_0) \quad (3.9)$$

Por su parte se supone una dependencia débil de los coeficientes  $b$  y  $c$  con la temperatura, así que se consideran prácticamente constantes en las cercanías de  $T_0$ .

Argumentos de simetría también nos dan indicación del tipo de términos permitidos. Así, si las fases entre las que se produce la transición ( $Q = 0$  y  $Q \neq 0$ ) tienen distinta simetría, el término lineal debe ser idénticamente nulo ( $h = 0$ ). Puede ser no nulo en presencia de un campo que rompa la simetría o si el parámetro de orden es escalar. En cuanto al término cúbico, no puede aparecer si el parámetro de orden es vectorial, porque es imposible construir un escalar de tercer orden con un vector. Sí puede estar presente, en cambio, cuando el parámetro de orden es un escalar o un tensor de segundo orden, por ejemplo.

Cuando  $b = 0$  la transición es de segundo orden si, como hemos supuesto,  $c > 0$ . Pero aun siendo  $b = 0$ , si  $c < 0$  la transición puede ser de primer orden, para lo cual se necesita un término de sexto orden estabilizador, con un coeficiente  $e > 0$ . Un interesante fenómeno ocurre cuando  $c$  cambia de signo en algún punto de la línea de transiciones. En ese caso el orden de la transición cambia y ese punto, con unas características peculiares, recibe el nombre de punto tricrítico (Huang, 1987). La transición será de primer orden siempre que exista el término cúbico ( $b \neq 0$ ) y no se pueda eliminar mediante una redefinición del parámetro de orden, como ocurre si éste es escalar (Alexander y Amit, 1975), ya que la transformación  $q = q_0 + q'$  permite elegir  $q_0$  de modo que desaparezca este término. Entonces la expresión de  $F$  resulta idéntica a la del modelo de Ising con campo y una transición de segundo orden es posible en un punto del diagrama de fases. Si el parámetro de orden es un tensor de segundo orden (como en la transición I-N), el término cúbico no puede ser eliminado y, por lo tanto, la transición es de primer orden.

Una vez analizada la teoría en su versión más simple, estamos en condiciones de describir la teoría de Landau de la transición I-N, debida a de Gennes (1969; 1971). La teoría de Landau-de Gennes proporciona un desarrollo de la energía libre  $F$  en términos del parámetro de orden nemático introducido en la sección anterior,  $Q$ . Como  $Q$  es un tensor de segundo orden, mientras que  $F$  es un escalar, la forma de obtener dicho desarrollo es construir primero todos los *invariantes* rotacionales posibles con un tensor de segundo orden. Estos invariantes son polinomios contruidos con las componentes del tensor, que no cambian cuando se reemplazan dichas componentes en un cierto sistema de referencia por las mismas referidas a otro sistema de referencia rotado respecto al primero. La teoría general de

tensores nos dice que la forma más general de un invariante rotacional es:

$$\sum_m \sum_{n_1 \dots n_m} c_{n_1 \dots n_m} \left[ \prod_{i=1}^m \text{Tr}(\mathbf{Q}^{n_i}) \right] \quad (3.10)$$

con  $n_i, m = 1, 2, \dots$ . Una importante propiedad de los tensores simétricos  $3 \times 3$ ,  $\mathbf{Q}$ , es que el término  $\text{Tr}(\mathbf{Q}^n)$  puede ser expresado como un polinomio en  $\text{Tr}(\mathbf{Q})$  (que vale 0 por la condición de traza nula),  $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$  y  $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$  solamente (ver apéndice A de Gramsbergen *et al.*, 1986). Así pues, la energía libre de un nemático puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} F = & F_0 + \frac{1}{2}a\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) + \frac{1}{3}b\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{1}{4}c[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 \\ & + \frac{1}{5}d[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)][\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)] + \frac{1}{6}e[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^3 + e'[\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)]^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

(los coeficientes numéricos se escriben por conveniencia). La ausencia en (3.11) de término lineal en  $\mathbf{Q}$  hace posible la existencia de la fase isotrópica; la introducción de un campo externo (Gramsbergen *et al.*, 1986) destruye esta posibilidad, al hacer aparecer este término. La existencia del término cúbico (y en general, de los términos impares superiores) hace que la transición I-N sea necesariamente de primer orden. Finalmente, la transición ocurre para  $a = 0$ , así que supondremos que este coeficiente puede linealizarse en torno a algún valor de la temperatura  $T^*$  (o sea,  $a = a_0(T - T^*)$ ), próximo a la temperatura de la transición  $T_{IN}$ ; los restantes coeficientes se suponen constantes, tal y como se ha discutido al comienzo de esta sección.

La expresión (3.11) se puede simplificar aún más adoptando para  $\mathbf{Q}$  la forma diagonal (3.4). En esta representación, los dos invariantes que aparecen en (3.11) se transforman en:

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = \frac{1}{2}(3x^2 + y^2) \quad (3.12)$$

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \frac{3}{4}x(x^2 - y^2) \quad (3.13)$$

de cuyas expresiones puede deducirse que  $[\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)]^2 \leq [\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^3$ , donde el signo de igualdad se verifica sólo para el caso uniaxial ( $y = 0$ ). Así pues, el término de sexto orden en  $e'$  es el responsable de la existencia de la fase nemática biaxial; dado que centraremos nuestro interés en la fase nemática uniaxial, en adelante ignoraremos este término ( $e' = 0$ ). Centrándonos, pues, en la fase uniaxial y utilizando (3.12) y (3.13) obtenemos la siguiente

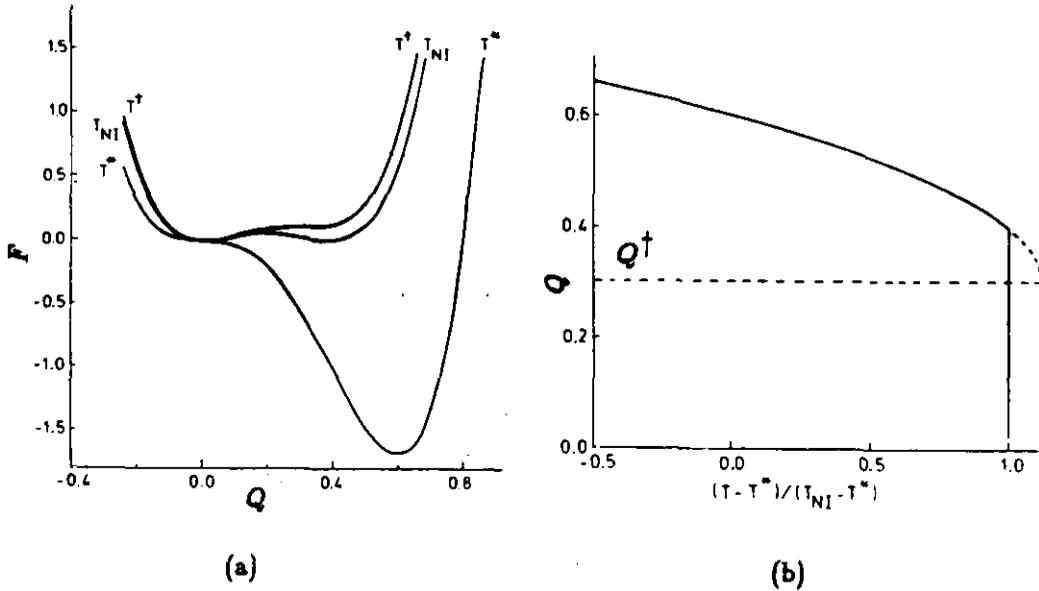


Figura 3.1: (a) Energía libre  $F$  en función del parámetro de orden  $Q$ , para los valores de la temperatura  $T^*$ ,  $T_{IN}$  y  $T^\dagger$ ; (b) parámetro de orden  $Q$  en función de la temperatura, según la ecuación (3.17) (la línea discontinua corresponde a la fase nemática metastable). [Fuente: Gramsbergen *et al.*, 1986]

expresión para la energía libre:

$$F = F_0 + \frac{3}{4}ax^2 + \frac{1}{4}bx^3 + \frac{9}{16}cx^4 + \frac{9}{40}dx^5 + \frac{9}{16}ex^6 \quad (3.14)$$

De esta ecuación general uno puede describir dos situaciones diferentes, según la elección que se haga de los coeficientes. Vamos a discutir las separadamente:

- a) Puesto que (3.14) tiene la misma forma que (3.8), podemos ignorar los términos superiores al cuarto orden ( $d = e = 0$ ) e imponer  $c > 0$  para garantizar la existencia de fase nemática. Distinguiamos, entonces, cuatro regiones de temperatura (ver figura 3.1):
  - (i)  $T^\dagger < T$ : sólo existe la fase isotrópica ( $x_0 = 0$  es el único mínimo de  $F$ );
  - (ii)  $T_{IN} < T < T^\dagger$ : la fase isotrópica es estable ( $x_0 = 0$  es el mínimo absoluto de  $F$ ) y existe una fase nemática metastable ( $x_0 \neq 0$  aparece como mínimo local);

- (iii)  $T^* < T < T_{IN}$ : la fase nemática es estable y la isotrópica queda como fase metastable;
- (iv)  $T < T^*$ : la fase nemática es estable mientras que la isotrópica se hace inestable (es un máximo de  $F$ ).

Así pues,  $T^*$  y  $T^\dagger$  pertenecen a la espinodal. Las expresiones para  $T_{IN}$  y  $T^\dagger$  son:

$$T_{IN} = T^* + \frac{b^2}{27a_0c} \quad (3.15)$$

$$T^\dagger = T^* + \frac{b^2}{24a_0c} \quad (3.16)$$

El parámetro de orden de la fase nemática,  $Q = 3x_0/2$ , viene dado por:

$$Q = Q^\dagger + \left( \frac{3a_0(T^\dagger - T)}{2c} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

con  $Q^\dagger = Q(T^\dagger)$  y  $Q_{IN} = Q(T_{IN})$  dados por:

$$Q^\dagger = \frac{3}{4}Q_{IN} = -\frac{b}{4c} \quad (3.18)$$

- b) Experimentalmente se comprueba que  $b$  y  $c$  son coeficientes muy pequeños (Anisimov *et al.*, 1977), y que, además,  $c$  tiene la simetría de  $a$ , es decir, cambia de signo con  $a$ . Esto hace que  $a$  y  $c$  se anulen simultáneamente, lo que da lugar a un comportamiento tricrítico (Huang, 1987). El modelo que se sigue para estudiar este tipo de comportamiento se obtiene haciendo  $c \approx d = 0$  y  $e > 0$  en (3.14). Los resultados que se obtienen de este modelo son:

$$T_{IN} = T^* + \frac{b^2}{27a_0c} \quad (3.19)$$

$$T^\dagger = T^* + \frac{b^2}{24a_0c} \quad (3.20)$$

$$Q^\dagger = \left( \frac{1}{2} \right)^{1/3} Q_{IN} = \left( -\frac{3b}{16e} \right)^{1/3} \quad (3.21)$$

con el parámetro de orden  $Q(T)$  dado por la ecuación implícita:

$$(Q - Q^\dagger)^4 + 4Q^\dagger(Q - Q^\dagger)^3 + 6(Q^\dagger)^2(Q - Q^\dagger)^2 - \frac{9a_0}{4e}(T^\dagger - T) = 0 \quad (3.22)$$

Del primer modelo se ve que el parámetro de orden satisface, cerca de  $T^\dagger$ , una relación del tipo  $Q - Q^\dagger \sim (T^\dagger - T)^\beta$ , con  $\beta = 1/2$ . Eso quiere decir que si  $b = 0$  (o equivalentemente,  $Q^\dagger = 0$ ) estamos ante un comportamiento crítico clásico (Stanley, 1971), mientras que en el segundo modelo con  $b = 0$  el comportamiento es similar, pero con  $\beta = 1/4$ . Si  $b \neq 0$  en este segundo modelo recobramos  $\beta = 1/2$  (según se obtiene de (3.22)); sin embargo, dado que  $b$  es experimentalmente muy pequeño, cabe esperar que esta situación se produzca en un intervalo de temperaturas tan próximo a  $T^\dagger$  que sea inaccesible a las medidas y, en consecuencia, estaremos ante un comportamiento quasitricrítico, con  $\beta = 1/4$ . Aunque en principio no está claro que la teoría de los puntos críticos describa el acercamiento a una espinodal, de la teoría de Landau se obtiene que no hay diferencia en el tratamiento de ambos. Por otra parte, la dimensión crítica de este comportamiento tricrítico es  $D_c = 3$  (Gramsbergen *et al.*, 1986), así que el valor de clásico  $\beta = 1/4$  será, a su vez, el valor esperable experimentalmente (no así para el comportamiento crítico, en que  $D_c = 5$  (Gramsbergen *et al.*, 1986) y, en consecuencia, los exponentes clásicos son erróneos). Los resultados experimentales aún no son concluyentes; aunque ciertamente el valor  $\beta = 1/2$  está excluido y toda la evidencia parece sugerir el valor  $\beta = 1/4$  (ver los datos de Thoen y Menu (1983), que dan como resultado  $\beta = 0.247 \pm 0.01$ ), el exponente crítico del modelo de Ising ( $\beta = 0.312$ ) no está definitivamente eliminado (la energía libre con  $b = d = e = 0$  es equivalente a la de un modelo de Ising). Una discusión más detallada de la situación experimental aparece en Gramsbergen *et al.* (1986).

Antes de finalizar con la teoría de Landau merece la pena echar un vistazo al caso bidimensional. Por analogía con 3D, en 2D el parámetro de orden microscópico (que, como hemos visto, coincide con el macroscópico en moléculas rígidas) será un tensor simétrico  $2 \times 2$  de segundo orden definido mediante:

$$q_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha u_\beta \rangle - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.23)$$

que reescrito en términos del vector director  $n$  adopta la forma:

$$q_{\alpha\beta} = q \left( n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.24)$$

donde ahora  $q = \langle T_2(\mathbf{u}) \rangle$ , con  $T_2(x) = 2x^2 - 1$  el polinomio de Chebychev de segundo orden (Abramowitz y Stegun, 1965; Gradshteyn y Ryzhik, 1980). Los invariantes rotacionales de  $q$  serán también de la forma (3.10), pero ahora  $q$  es una matriz  $2 \times 2$  y el resultado para matrices simétricas  $2 \times 2$  es

que  $\text{Tr}(\mathbf{q}^n)$  se puede escribir como un polinomio en  $\text{Tr}(\mathbf{q})$  (que vale 0 por la condición de traza nula) y  $\text{Tr}(\mathbf{q}^2)$ ; luego todo lo que aparece en el desarrollo de Landau son potencias de  $\text{Tr}(\mathbf{q}^2)$ , es decir:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) + \frac{1}{4}c[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 + \frac{1}{6}e[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^3 + \dots \quad (3.25)$$

Por consiguiente, si  $c > 0$  la transición es de segundo orden; si  $c < 0$  la transición es de primer orden, y si, como parece ocurrir en 3D,  $c$  cambia de signo con la simetría de  $a$ , entonces habrá un comportamiento tricrítico. No hay resultados experimentales que confirmen ninguno de estos comportamientos, sin embargo, este análisis nos permitirá entender los resultados que aparecen en capítulos posteriores, cuando se estudie la transición I-N en un modelo bidimensional.



## 4

# La transición orientacional en $D = 3$

La TFD (ver apéndice A) ha demostrado ser la herramienta teórica más potente en la descripción de la transición fluido-sólido (F-S) (dos monografías sobre el tema son Baus, 1987 y 1990). Gracias a ella, la termodinámica del sólido de esferas duras (ED) y la coexistencia con el fluido han sido reproducidas con una gran exactitud (Lutsko y Baus, 1990a y b). Como ya se apuntaba en el trabajo pionero de Ramakrishnan y Yussouf (1979) la ventaja de la TFD sobre el resto de las teorías es que permite calcular resultados para una fase inhomogénea a partir de los datos de la fase homogénea. Utilizando esta valiosa propiedad, el formalismo de la TFD ha sido extendido al estudio de las transiciones entre mesofases en sistemas de cuerpos convexos duros anisótropos, de los cuales los más estudiados han sido los elipsoides duros de revolución (EDR), por ser la extensión inmediata de ED a cuerpos anisótropos, y los esferocilindros duros (ECD), cuyas propiedades de empaquetamiento han permitido estudiar fases esmécticas.

### 4.1 El funcional energía libre

Como punto de partida para la obtención de un funcional capaz de describir la fase nemática tomaremos las expresiones (A.21), (A.22) y (A.27) del apéndice A, que refieren la energía libre,  $F[\rho]$ , de una fase de densidad local  $\rho(\mathbf{x})$ , a la de una fase de densidad uniforme e isotrópica  $\rho_R$ . Si añadimos la simplificación de tomar esta densidad igual a la densidad media de la fase inhomogénea, es decir,  $\rho_R = \rho = V^{-1} \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x})$  (con  $V$  el volumen),

obtenemos la siguiente expresión para la diferencia de energías libres:

$$\begin{aligned} \beta \Delta F[\rho] &= \beta F_{\text{ext}}[\rho] + \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln\{\rho(\mathbf{x})/\rho\} \\ &- \int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \Delta\rho(\mathbf{x}) \Delta\rho(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde  $F_{\text{ext}}[\rho]$  es la contribución debida al campo externo;  $C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda])$  es (ver apéndice A) la función de correlación directa (FCD) de un sistema de densidad local  $\rho_\lambda(\mathbf{x}) = \rho + \lambda\Delta\rho(\mathbf{x})$ , con  $\Delta\rho(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \rho$  (que en su forma más general es un funcional de la densidad local, como denotan los paréntesis cuadrados);  $\beta = 1/k_B T$  es la inversa de la constante de Boltzmann por la temperatura, y finalmente  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{u})$  denota las coordenadas espaciales ( $\mathbf{r}$ ) y las orientaciones ( $\mathbf{u}$ ) de las moléculas. El término del campo externo es necesario para confinar el sistema en una región de volumen  $V$  y para romper la simetría rotacional que posee la fase isotrópica; sin embargo, de modo equivalente podemos anular esta contribución imponiendo directamente sobre  $\rho(\mathbf{x})$  condiciones apropiadas. Así pues, dado que estamos interesados en la transición I-N y la única simetría que la fase nemática tiene rota es la orientacional, podemos escribir  $\rho(\mathbf{x}) = \rho h(\mathbf{u})$ , siendo  $h(\mathbf{u})$  la función de distribución angular normalizada ( $\int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) = 1$ ). Por el mismo motivo, la FCD será traslacionalmente invariante, esto es,  $C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho]) = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; [\rho h])$ , así que la diferencia de energía libre por partícula entre las fases nemática e isotrópica,  $\Delta\phi[h] \equiv \Delta F[h]/\rho V$ , vendrá dada por:

$$\begin{aligned} \beta \Delta\phi[h] &= \int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) \ln h(\mathbf{u}) \\ &- \rho \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' \Delta h(\mathbf{u}) \Delta h(\mathbf{u}') \int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; [\rho h_\lambda]) \end{aligned} \quad (4.2)$$

con  $h_\lambda(\mathbf{u}) = 1 + \lambda\Delta h(\mathbf{u})$ , siendo  $\Delta h(\mathbf{u}) = h(\mathbf{u}) - 1$ . Aunque la ec. (4.2) es *exacta*, involucra la FCD de un fluido nemático, que es una función desconocida. De hecho, la obtención de la FCD para una fase inhomogénea es un problema arduo que sólo ha podido ser resuelto para algunos sistemas unidimensionales<sup>1</sup>. Por este motivo es necesario hacer alguna aproximación en (4.2) que evite usar dicha función.

<sup>1</sup> Por ejemplo, Percus obtuvo la FCD de un fluido 1D con interacción a próximos vecinos en un campo externo arbitrario (ver el trabajo de Percus en: Lebowitz, 1987); asimismo, las FCD de algunas cadenas de espines han sido obtenidas por Percus (1977) y Tejero (1987); finalmente, la FCD de un modelo de fluido 1D de partículas duras anisótropas se ha obtenido recientemente (Tejero y Cuesta, 1990).

Sobre la manera de hacer esta aproximación se han seguido diferentes estrategias en la literatura. La forma más inmediata de proceder es hacer un desarrollo del virial de (4.2) que, cuando se trunca en el segundo orden, da lugar a la teoría de Onsager (ver sección 2.1); Mulder y Frenkel (Mulder y Frenkel, 1985; Mulder, 1986) utilizaron además la contribución del tercer coeficiente del virial (que estimaron mediante un cálculo MC) pero aproximando (4.2) por medio de un<sup>2</sup> 'desarrollo  $y$ ' (Barboy y Gelbart, 1979; 1980). Otra forma de abordar el problema es desarrollar la FCD de la fase anisótropa en torno a la de un fluido isótropo de referencia con la misma densidad (Singh y Singh, 1986; Marko, 1988), como ya se había hecho en los primeros trabajos sobre la transición F-S (ver Baus, 1987; 1990). Por último, se puede aproximar la FCD de la fase anisótropa por la de un fluido isótropo con una cierta densidad *efectiva*, como han hecho Baus y colaboradores (Baus *et al.*, 1987; Colot *et al.*, 1988) extendiendo el método que habían aplicado con éxito a la transición F-S (Baus y Colot, 1985; Colot y Baus, 1985; Colot *et al.*, 1986). Esta línea de trabajo es la que ha experimentado un mayor desarrollo en los últimos años bajo la denominación general de 'aproximación del líquido efectivo' (ALE). A ella le vamos a dedicar especial atención en este capítulo, describiendo el trabajo de Baus y colaboradores, ya que su posterior desarrollo en el campo de la transición orientacional ha sido el objetivo principal de esta tesis.

Aplicar la ALE sobre el funcional  $C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; [\rho_\lambda])$  equivale a hacer:

$$C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; [\rho_\lambda]) \approx C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \bar{\rho}_\lambda) \quad (4.3)$$

siendo  $\bar{\rho}_\lambda$  una densidad media efectiva. Como en el caso de la transición F-S, esta densidad efectiva se determina a través de un razonamiento geométrico *ad hoc* que la relaciona con  $\rho_\lambda$ , la densidad *media* correspondiente a  $\rho_\lambda(\mathbf{x})$ . Pero dada la forma de esta función, su densidad media es independiente de  $\lambda$  ( $\rho_\lambda = \rho$ ), luego la densidad efectiva será también independiente de  $\lambda$ , o sea,  $\bar{\rho}_\lambda \equiv \bar{\rho}$ . De este modo hemos reducido el problema a determinar la FCD de un fluido isótropo, una tarea mucho más simple que la de obtener la FCD del fluido anisótropo. A pesar de todo, tampoco se conoce la solución de este problema, ni siquiera, como en el caso de ED, en la aproximación de Percus-Yevick (PY) (Percus y Yevick, 1958; Stell, 1973; Hansen y McDonald, 1986). La FCD del fluido isótropo puede ser obtenida mediante

<sup>2</sup>El desarrollo  $y$  consiste en utilizar como variable  $y = \eta/(1 - \eta)$ , con  $\eta = v_{\text{mol}}\rho$  la fracción de empaquetamiento ( $v_{\text{mol}}$  es el volumen de una molécula), en lugar de la propia densidad; el desarrollo resultante, cuyos coeficientes son resummaciones de los coeficientes del virial, tiene mejores propiedades de convergencia que el desarrollo del virial.

resolución numérica de la ecuación integral de Ornstein-Zernike con diferentes aproximaciones de cierre (Perera *et al.*, 1988), utilizando los desarrollos en invariantes rotacionales de las funciones de correlación (Blum y Torruella, 1972), o bien a través de alguna forma analítica propuesta a partir de algún tipo de consideración física. En esta última línea, que es la que vamos a seguir aquí, se han sugerido dos aproximaciones diferentes, que conducen al mismo resultado cuando se aplican a la transición I-N.

La primera propuesta, debida a Pynn (1974), consiste en *reescalar* la FCD del fluido de ED,  $C_{ED}(r/\sigma; \eta)$  ( $\sigma$  es el diámetro de una ED y  $\eta \equiv v_{mol}\rho$ , con  $v_{mol}$  el volumen molecular, es la fracción de empaquetamiento del fluido), con la distancia de contacto de dos partículas,  $\sigma(\hat{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}')$  (con  $\hat{r} \equiv \mathbf{r}/r$ ):

$$C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \rho) \approx C_{ED}\left(\frac{r}{\sigma(\hat{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}')} ; \eta\right) \quad (4.4)$$

Lado (1985) probó que el carácter isótropo de (4.4) en el límite  $r \rightarrow 0$  no es físico; sin embargo, el test numérico de esta aproximación, aplicada a dímeros formados por dos esferas soldadas, demuestra que, excepto por el mencionado fallo a cortas distancias, la aproximación funciona muy bien para separaciones entre esferas de hasta 0.4 veces su diámetro. Por otra parte, Lado arguye que el fallo a cortas distancias es poco relevante debido al factor  $r^2$  del elemento de volumen. A pesar de todo es presumible que para mayores excentricidades la aproximación (4.4) no sea tan buena.

La segunda propuesta, debida a Baus *et al.* (1987) consiste en *factorizar* las partes radial y angular de la FCD :

$$C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \rho) \approx \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') C_{ED}(r/\sigma_0; \eta) \quad (4.5)$$

donde  $\sigma_0$  está elegido de modo que el volumen de las moléculas coincida con el volumen de las ED de referencia (o sea,  $\sigma_0^3 = \sigma_{||}\sigma_{\perp}^2$  en el caso de EDR de diámetro mayor  $\sigma_{||}$  y diámetro menor  $\sigma_{\perp}$ ). Como indican los autores (Colot *et al.*, 1988), esta aproximación es anisótropa tanto en  $r = 0$  como en  $r = \sigma_0$  (el contacto) y puede ser considerada como el orden cero de algún desarrollo perturbativo de la FCD. Cuando  $\Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')$  se toma igual a la razón entre el volumen excluido de dos moléculas con orientaciones  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u}'$  y el de dos ED de referencia, ambas aproximaciones conducen al mismo resultado, siempre que la densidad local de la fase en cuestión,  $\rho(\mathbf{x})$ , sólo dependa de la orientación<sup>3</sup> (como ocurre con la fase nemática) Así pues, en adelante utilizaremos la forma (4.5) para la FCD del fluido isótropo.

<sup>3</sup> Estrictamente la aproximación de factorización sólo es válida a bajas densidades, ya

Cuando se aplican las ecuaciones anteriores al estudio de EDR, uno encuentra el problema adicional de que no existe una expresión analítica de la distancia de contacto entre dos elipsoides. El problema se soluciona a través de la aproximación del solapamiento gaussiano (ASG), descrita en el apéndice B, que conduce al siguiente resultado para el volumen excluido reducido (ec. (B.11)):

$$\Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') = \left( \frac{1 - \chi^2(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

siendo  $\chi$  un parámetro que mide la excentricidad, relacionado con la 'razón de aspecto',  $\kappa = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  a través de  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ .

Con todo, el mayor problema surge a la hora de elegir un criterio que nos permita determinar la densidad efectiva  $\bar{\rho}$ . Como ya hemos comentado, en la transición F-S esta densidad efectiva viene dada por argumentos geométricos. Para encontrar un argumento similar que nos permita calcular  $\bar{\rho}$  en nuestro problema primero hay que hacer notar que si buscamos un fluido isótropo de referencia tal que su FCD reproduzca, en 'promedio', la estructura de par del fluido nemático de densidad  $\rho$ , entonces  $\bar{\rho}$  ha de ser menor que  $\rho$  para así tener en cuenta la disminución de la interacción que se produce en la fase nemática como consecuencia del aumento del orden molecular (hay que tener en cuenta que la interacción se debe sólo al efecto del volumen excluido, que es menor en las fases ordenadas). De la estructura microscópica de ambas fases es claro que en la fase isótropa un EDR puede rotar más o menos libremente en torno a cualquiera de sus ejes, mientras que en la fase nemática el elipsoide sólo puede rotar libremente en torno a su eje de simetría. Como consecuencia de ello, la distancia media de contacto entre dos EDR vecinos será menor en la fase nemática que en la isótropa. En la fase isótropa esta distancia media es  $\sigma_0$ , por lo que en la fase nemática será  $\alpha\sigma_0$ , con  $0 < \alpha < 1$ . Este factor puede estimarse como la relación entre el volumen accesible a un EDR en la fase nemática y la isótropa, es decir:

$$\alpha(\chi) = \left( \frac{1 - |\chi|}{1 + |\chi|} \right)^{1/2} = \min(\kappa, 1/\kappa) \quad (4.7)$$

que da el mismo peso a configuraciones de moléculas con la misma orientación relativa pero distinta orientación con respecto a  $\hat{r}$ ; de hecho, al estudiar fases espacialmente inhomogéneas (como las esmécticas o la sólida) resulta que mientras que los resultados de la aproximación de Pynn son razonables, la aproximación de factorización lleva a predicciones erróneas (Xu *et al.*, 1991), debido a que las inhomogeneidades resultantes de (4.5) son esencialmente las de un sistema de ED.

De acuerdo con esto, una manera de obtener  $\bar{\rho}$  es exigir que la FCD del fluido efectivo a la distancia media de contacto en la fase nemática,  $\alpha\sigma_0$ , sea igual a la FCD del fluido real a la distancia real de contacto, esto es (dada la factorización en (4.5)):

$$C_{ED}(1; \eta) = C_{ED}(\alpha(\chi); \bar{\eta}) \quad (4.8)$$

que conduce a una relación  $\bar{\eta} = \bar{\eta}(\eta; \chi)$  (la figura 4.1 muestra un dibujo de estas curvas para algunos valores de  $\kappa$ ). La ecuación (4.8) requiere una expresión explícita para la FCD de ED. Esta expresión no se conoce exactamente más que para  $D = 1$ ; sin embargo, en  $D = 3$  existen muy buenas aproximaciones, como la ya mencionada de PY (Hansen y McDonald, 1986), la mejorada de Waisman-Henderson-Blum (Waisman, 1973; Henderson y Blum, 1976) que utilizan Singh y Singh (1986), o la sugerida por Baus y Colot (1987) consistente en una modificación de la PY que permite incorporar la ecuación de estado de ED como dato, corrige la inconsistencia de aquella<sup>4</sup> y proporciona expresiones para cualquier dimensión. Los resultados que se obtienen dependen de forma débil de la elección que se haga, así que puede usarse la simple PY<sup>5</sup>.

Uniendo todos estos ingredientes llegamos por fin a la forma final del funcional (4.2):

$$\beta\Delta\phi[h] = \int du h(\mathbf{u}) \ln h(\mathbf{u}) - \frac{\eta}{2} I_{PY}(\bar{\eta}(\eta; \chi)) [H(\chi; [h]) - H_0(\chi)] \quad (4.9)$$

donde:

$$\eta I_{PY}(\bar{\eta}) = \rho \int dr C_{PY}(r/\sigma_0; \bar{\eta}) = -\eta \frac{8 - 2\bar{\eta} + 4\bar{\eta}^2 - \bar{\eta}^3}{(1 - \bar{\eta})^4} \quad (4.10)$$

$$H(\chi; [h]) = \int du \int du' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \left( \frac{1 - \chi^2(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

$$H_0(\chi) = H(\chi; [1]) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\arcsin \chi}{\chi(1 - \chi^2)^{1/2}} \right) \quad (4.12)$$

<sup>4</sup>La FCD de PY conduce a dos ecuaciones de estado distintas, según se utilice la ecuación del virial o la ecuación de la compresibilidad (Hansen y McDonald, 1986).

<sup>5</sup>La forma de la FCD en aproximación de PY es:

$$C_{PY}(x; \eta) = -\Theta(1 - x) \left\{ \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \left( 1 + \frac{1}{2}\eta x^3 \right) - 6\eta \frac{(1 + \frac{1}{2}\eta)^2}{(1 - \eta)^4} x \right\}$$

donde  $x = r/\sigma$  y  $\Theta(x)$  es la función escalón de Heaviside.

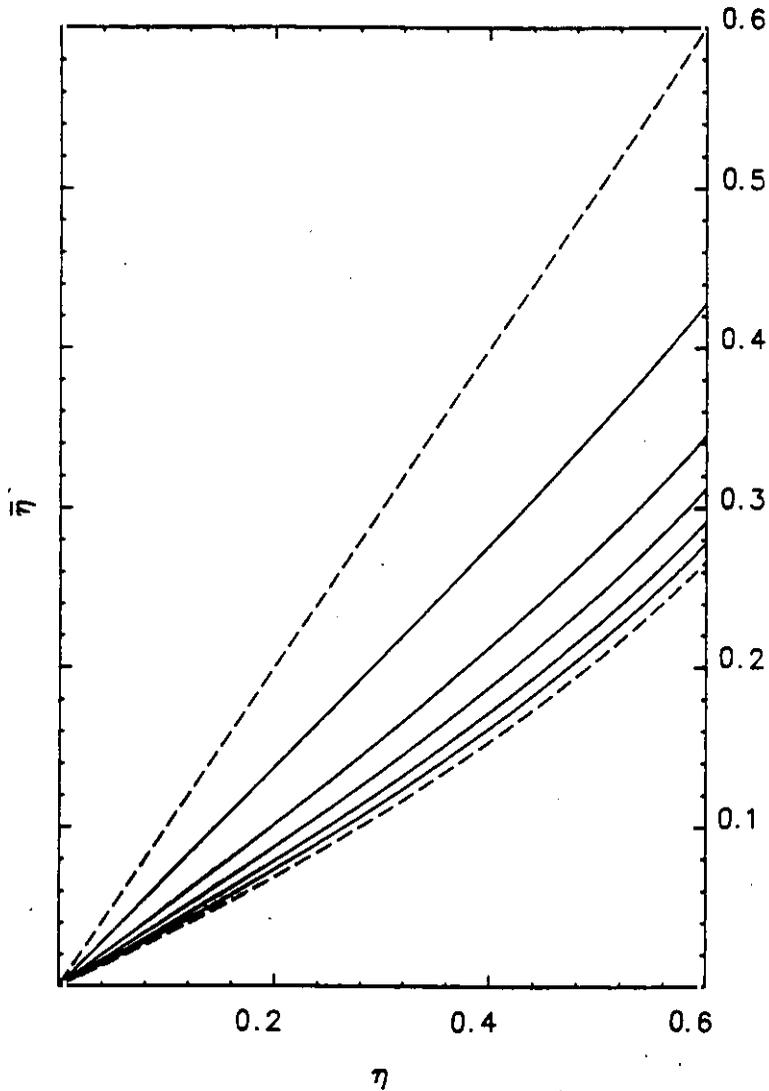


Figura 4.1: Curvas  $\bar{\eta}(\eta)$  obtenidas a partir de (4.8) para varias razones de aspecto, a saber, de arriba a abajo,  $\kappa = 1.3, 2, 3, 5$  y  $10$ . Con líneas discontinuas están representados los casos extremos  $\kappa = 1$  (superior) y  $\kappa = \infty$  (inferior). [Fuente: Colot *et al.*, 1988]

En la obtención de la segunda igualdad de (4.10) se ha utilizado la expresión explícita de la FCD de PY (ver nota 5 a pie de página), mientras que el resultado final de (4.12) ha sido tomado de la tabla B.1 (ver apéndice B). Está claro que la presencia de  $\bar{\rho}$  en (4.9) sólo puede dar cuenta de una manera muy burda de la influencia de los términos de orden superior en un desarrollo en  $\Delta h(\mathbf{u})$  del funcional (4.2); sin embargo su presencia se hace necesaria, como en la teoría de la transición F-S (Baus, 1990), dado que estos términos de orden superior no pueden ser despreciados a causa de la lenta convergencia de los desarrollos en  $\Delta\rho(\mathbf{x})$ . Por otra parte, el funcional (4.2) posee dos importantes propiedades: (i) su dependencia en  $\chi^2$  implica una simetría exacta oblató-prolató ( $\chi \leftrightarrow -\chi$  o, equivalentemente,  $\kappa \leftrightarrow \kappa^{-1}$ ), que resulta ser casi exacta en las simulaciones (Frenkel y Mulder, 1985), y (ii) se reduce (Colot *et al.*, 1988) a la teoría de Onsager (sección 2.1) para un sistema diluido de varillas muy largas<sup>6</sup> ( $\eta \rightarrow 0$  y  $\kappa \rightarrow \infty$  con  $\kappa\eta = \text{const}$ ).

## 4.2 La fase isótropa

La ecuación de estado de la fase isótropa se puede obtener a partir de la ecuación de la compresibilidad:

$$\beta \frac{\partial P}{\partial \rho} = 1 - \rho \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \rho) \quad (4.13)$$

que por medio de (4.5) se transforma en:

$$\beta \frac{\partial P}{\partial \rho} = 1 - H_0(\chi) \rho \int d\mathbf{r} C_{ED}(\mathbf{r}/\sigma_0; \eta) \quad (4.14)$$

Si hacemos  $\chi = 0$  en la ecuación anterior obtenemos la ecuación de la compresibilidad para ED, la cual nos permite reescribir (4.14) como:

$$\beta \frac{\partial P}{\partial \rho} = 1 + H_0(\chi) \beta \frac{\partial P_{ED}}{\partial \rho} \quad (4.15)$$

<sup>6</sup>Colot y colaboradores encuentran que la densidad reducida,  $c$  (ver ec. (2.5)), viene dada en el presente esquema por la expresión  $c = 4\kappa\eta$ , que difiere en un factor  $\pi/2$  del resultado original de Onsager,  $c_{Ons} = 8\eta\kappa/\pi$ . Estos autores atribuyen erróneamente la discrepancia a las diferentes propiedades de empaquetamiento de los elipsoides con respecto a los cilindros; la verdadera razón es que este factor  $\pi/2$  procede de la diferencia entre el segundo coeficiente del virial en la ASG (ec. (4.12); ver también apéndice B) y el exacto (Barker y Henderson, 1976; Boublík y Nezbeda, 1986).

o equivalentemente:

$$\beta \frac{P}{\rho} \equiv Z(\eta; \chi) = 1 + H_0(\chi)(Z_{ED}(\eta) - 1) \quad (4.16)$$

donde se han introducido los factores de compresibilidad de ED,  $Z_{ED}(\eta) \equiv \beta P_{ED}/\rho$ , y de elipses,  $Z(\eta; \chi)$ . En otras palabras, la ec. (4.16) establece que la razón de las sobrepresiones adimensionales correspondientes a EDR y ED es igual a la de sus respectivos volúmenes excluidos medios:

$$\frac{Z(\eta; \chi) - 1}{Z_{ED}(\eta) - 1} = H_0(\chi) \quad (4.17)$$

Nótese que, gracias a la factorización (4.5), no ha sido necesario utilizar la expresión explícita de la FCD de ED en la obtención de (4.16). En consecuencia, el factor de compresibilidad de ED puede ser reemplazado por expresiones aproximadas más precisas que la de PY. De hecho, una familia general de tales aproximaciones viene dada por la ecuación:

$$Z_{ED}(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - a\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4.18)$$

donde si hacemos  $a = 0$  y  $a = 3$  tenemos, respectivamente, las ecuaciones de estado de PY correspondientes a la compresibilidad (PY-c) y al virial (PY-v), mientras que si hacemos  $a = 1$  obtenemos la ecuación de Carnahan-Starling (CS) (Carnahan y Starling, 1969; Hansen y McDonald, 1986). La ecuación de estado de PY-v subestima demasiado los valores exactos (calculados por simulación) del fluido de ED, así que en realidad sólo consideraremos las otras dos aproximaciones. En la figura 4.2 se han representado los resultados de (4.16), con ambas ecuaciones de estado de ED, y las simulaciones de Frenkel y Mulder (1985). La precisión de las curvas teóricas (especialmente la correspondiente a la CS, ya que la PY-c siempre sobreestima un poco la presión) es sorprendentemente buena, dada la simplicidad de la expresión (4.16); de hecho (Baus *et al.*, 1987), el acuerdo con las simulaciones es mejor que el que se obtiene de la extensión de la 'teoría de la partícula escalada' (TPE) a cuerpos convexos (Boublík y Nezbeda, 1986).

### 4.3 La fase nemática

Por tratarse de un sistema EDR es de esperar que la fase nemática sea uniaxial y, por tanto, posea simetría cilíndrica en torno a algún director  $n$  y

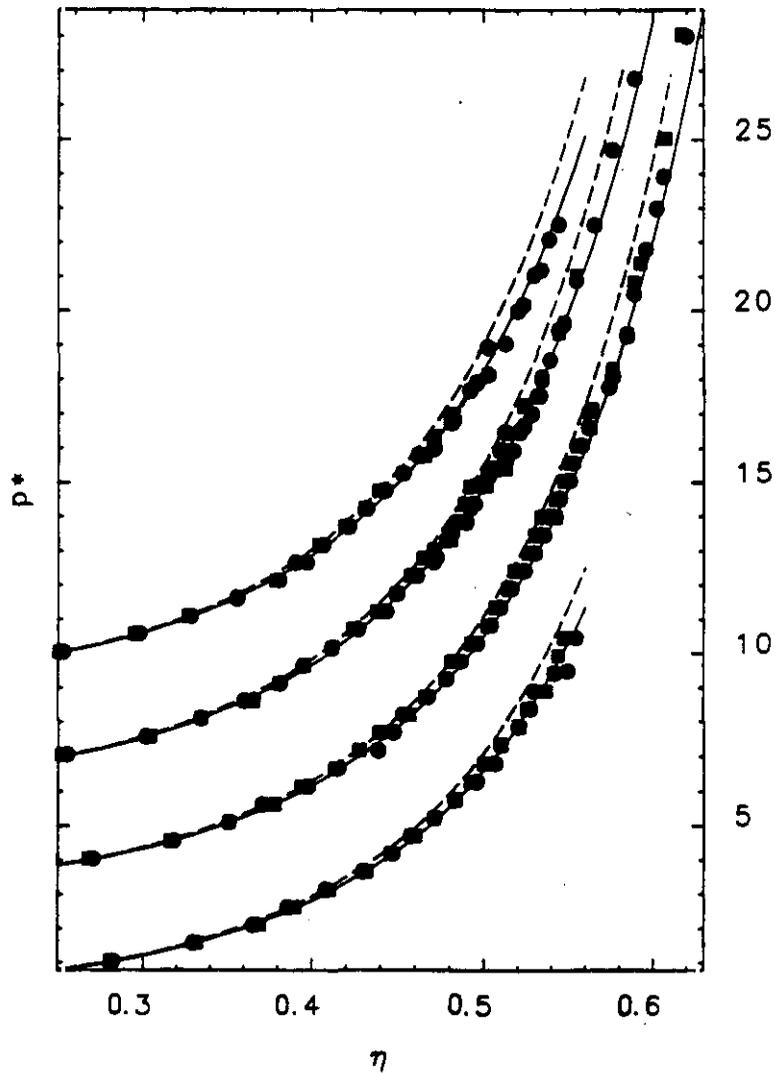


Figura 4.2: Presión reducida,  $p^* = \beta P v_{\text{mol}}$ , frente a la fracción de empaquetamiento,  $\eta = \rho v_{\text{mol}}$ , para la fase *isótropa* de EDR, tal como se obtiene de (4.16) con las ecuaciones de estado de PY-c (líneas discontinuas) y de CS (líneas continuas). Las curvas se comparan con los resultados de simulación de Frenkel y Mulder (1985) para EDR prolatos ( $\kappa > 1$ , círculos) y oblatos ( $\kappa < 1$ , cuadrados). Los valores de  $\kappa$  son, de abajo a arriba,  $\kappa = 1.25, 2, 2.75$  y  $3$ . Las curvas han sido desplazadas cada una tres unidades hacia arriba respecto de la anterior. La simetría casi exacta oblato-prolato de las simulaciones es evidente en el dibujo. [Fuente: Colot *et al.*, 1988]

de reflexión con respecto al plano perpendicular a  $\mathbf{n}$ . Entonces,  $h(\mathbf{u})$  dependerá sólo del ángulo  $\theta$  entre  $\mathbf{n}$  y  $\mathbf{u}$ , o sea,  $h(\mathbf{u}) \equiv h(s) = h(-s)$ , con  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta = s$ , y su normalización será  $\int_0^1 ds h(s) = 1$ . La existencia de una expresión para  $\Delta\phi$  (ec. (4.9)) como funcional de la distribución orientacional,  $h(s)$ , junto con la condición de mínimo que éste debe cumplir (ver apéndice A), sugieren el empleo de un método variacional. Una parametrización completa de  $h(s)$  se consigue mediante su desarrollo en los términos pares (dada la paridad de la función) de la base de polinomios de Legendre ( $h(s) = \sum_n \alpha_{2n} P_{2n}(s)$ ), que satisfacen la relación de ortogonalidad  $\int_0^1 ds P_n(s) P_m(s) \propto \delta_{nm}$ . La desventaja de esta expresión es que, una vez truncada, el carácter positivo de la serie no está garantizada, lo que hace más lenta la convergencia. Este defecto puede remediarse parametrizando el logaritmo de la función ( $\ln h(s) = \sum_n \gamma_{2n} P_{2n}(s)$ ) en lugar de la propia función, y de hecho este método ha sido ya utilizado con éxito en la literatura (Lekkerkerker *et al.*, 1984). La determinación precisa de  $h(s)$  requiere retener varios términos del desarrollo (hasta 7 se han utilizado en la referencia anterior); sin embargo, la potencia del método variacional reside en que incluso una aproximación grosera de  $h(s)$  permite calcular la termodinámica del problema con bastante precisión (Baus, 1987), ya que los detalles de la función se pierden en la integración. Por esta razón sólo retendremos hasta el segundo orden en el desarrollo de  $\ln h(s)$ , lo que, unido a la condición de normalización, conduce a la siguiente función prueba uniparamétrica:

$$h(s) = \Omega(\gamma)^{-1} e^{\gamma P_2(s)} \quad (4.19a)$$

$$\Omega(\gamma) = \int_0^1 ds e^{\gamma P_2(s)} = \frac{e^\gamma}{\sqrt{3\gamma/2}} F(\sqrt{3\gamma/2}) \quad (4.19b)$$

que coincide con la obtenida en la teoría de Maier-Saupe (ec. (2.11)). El último miembro de (4.19b) está contiene la función de Dawson (Abramowitz y Stegun, 1965),  $F(x) \equiv e^{-x^2} \int_0^x dt e^{t^2}$ . Incluir más parámetros en la definición de  $h(s)$  altera el valor de la energía libre como mucho en un 0.5% (Colot *et al.*, 1988). Por otro lado, dado que  $\gamma = 0$  corresponde a la fase isotrópica ( $h(s) = 1$ ) mientras que  $\gamma > 0$  define la fase nemática,  $\gamma$  es, en sí mismo, un parámetro de orden; sin embargo, como ya se discutió en la sección 3.1.2, un parámetro de orden más natural viene dado por:

$$q(\gamma) = \int_0^1 ds P_2(s) h(s) = \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega(\gamma) \quad (4.20)$$

que cuenta con la ventaja de estar acotado ( $0 < q < 1$ ).

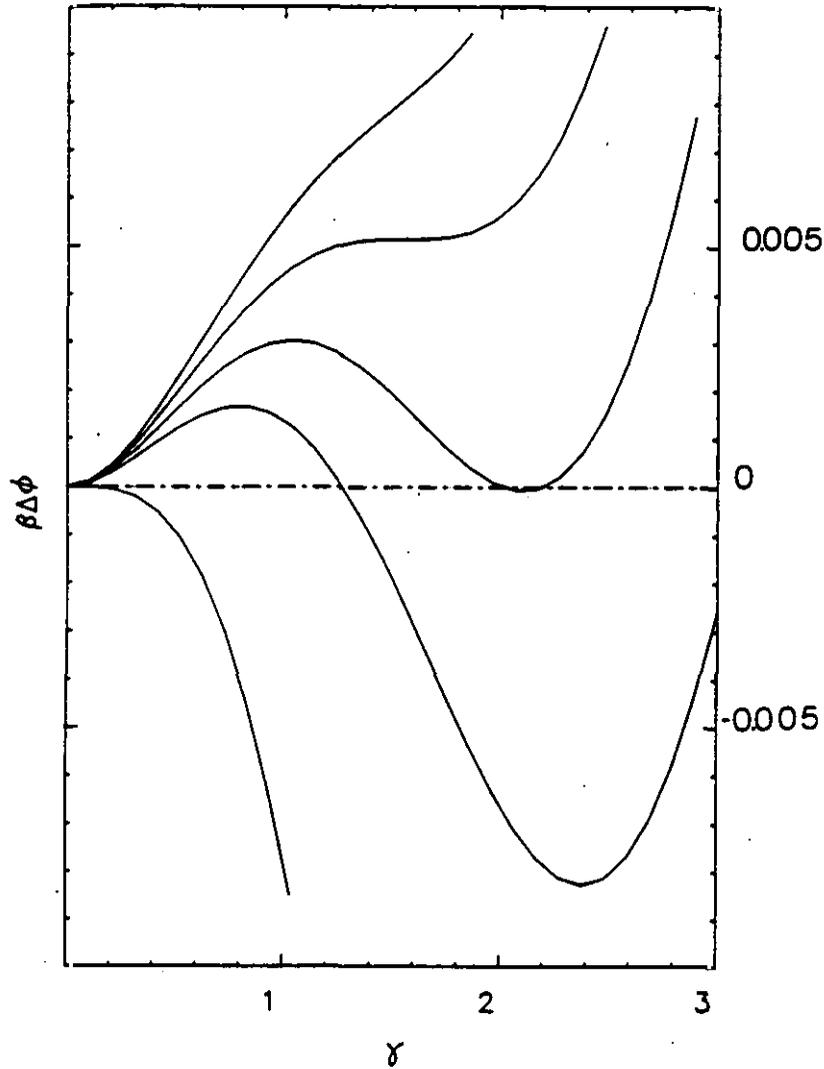


Figura 4.3: Diferencia de energía libre por partícula,  $\beta\Delta\phi$ , según se obtiene de (4.9) al utilizar (4.19), en función del parámetro de orden  $\gamma$ , para EDR con  $\kappa = 3$  y fracción de empaquetamiento (de arriba a abajo)  $\eta = 0.4725, 0.4746, 0.4771, 0.4800$  y  $0.4950$ . Son destacables las minúsculas diferencias de energías libres y la rapidez con que se producen los cambios con respecto a  $\eta$ . [Fuente: Colot *et al.*, 1988]

	$\kappa$	$\eta_I$	$\Delta\eta$	$p^*$	$\mu^*$	$q$
MC	2.75	0.561	0.009	15.7	35.7	
	3	0.507	0.010	9.79	25.1	
Marko	2.75	0.517	0.001			0.010
	3	0.493	0.001			0.017
Colot <i>et al.</i>	2.75	0.501	0.011	9.62	25.7	0.548
	3	0.472	0.012	7.76	22.3	0.561
Mulder y Frenkel	2.75	0.449	0.015	6.55		0.553
	3	0.420	0.018	5.31		0.568
Singh y Singh	2.75	0.329	0.018			0.532
	3	0.309	0.021			0.547

Tabla 4.1: Resultados de la coexistencia I-N según las simulaciones MC (Frenkel y Mulder, 1985), la TFD de Marko (1988), la ec. (4.21) (Colot *et al.*, 1988), el desarrollo y de Mulder y Frenkel (1985) y la TFD de Singh y Singh (1986).  $\eta_{I(N)}$  es la fracción de empaquetamiento de la fase isótropa (nemática),  $\Delta\eta \equiv \eta_N - \eta_I$  es la 'anchura' de la transición,  $p^* = \beta P v_{\text{mol}}$  la presión reducida en la transición,  $\mu^* = \beta(\mu - \mu_0)$  el potencial químico reducido (con  $\mu_0$  el potencial químico del gas ideal) y  $q$  el parámetro de orden en la transición. Aunque la teoría de Marko proporciona unos valores de  $\eta_I$  ligeramente mejores que los de Colot *et al.*, la anchura y el parámetro de orden que predice son excesivamente pequeños. [Fuente: Colot *et al.*, 1988]

Todo lo que nos queda por hacer para completar el programa es insertar estas expresiones en (4.9) y encontrar el mínimo de  $\Delta\phi$  como función de  $\gamma$ . Haciendo esto se encuentra que para valores de  $\eta$  por debajo de un umbral  $\eta_0(\kappa)$  sólo existe un mínimo en  $\gamma = 0$ ; por encima de este valor aparece un segundo mínimo local para un cierto  $\gamma \neq 0$  que muy rápidamente se convierte en mínimo absoluto (estabilizándose así la fase nemática) al seguir aumentando la densidad, hasta ser el único mínimo (con lo que la fase isótropa deja de ser estable) por encima de una cierta densidad  $\eta_i(\kappa)$ . Este comportamiento aparece ilustrado en la figura 4.3. Las funciones  $\eta_i(\kappa)$ ,  $i = 0, 1$ , decrecen muy rápidamente con  $\kappa$  (se considera sólo  $\kappa > 1$ , dada la

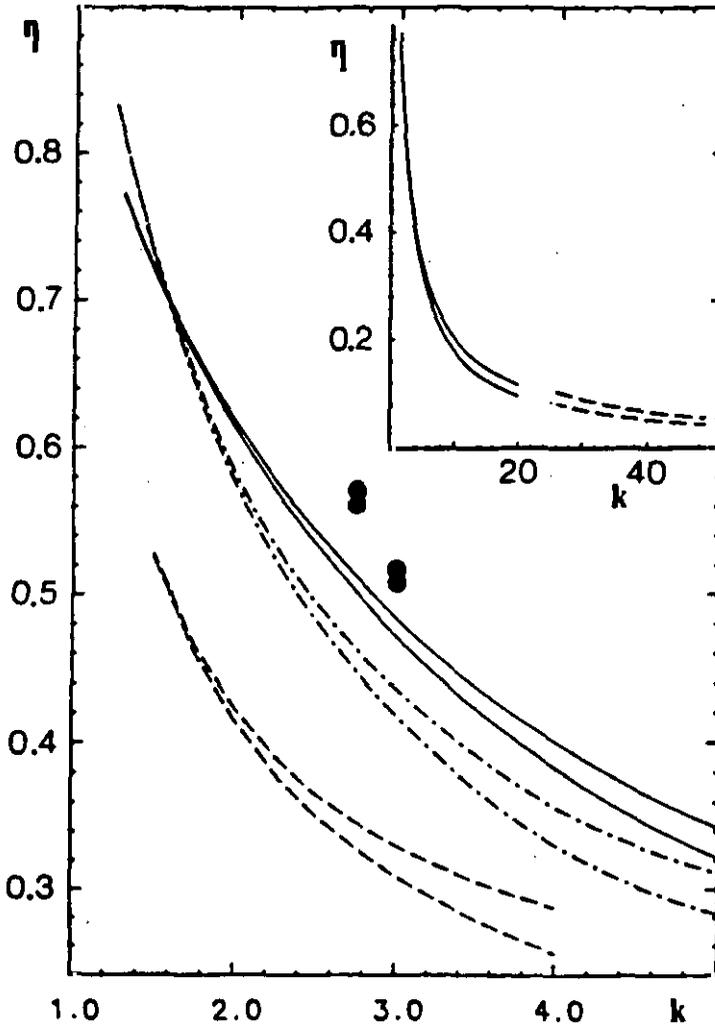


Figura 4.4: Fracciones de empaquetamiento ( $\eta$ ) en la coexistencia de las fases isotrópica (valores inferiores) y nemática (valores superiores), en función de la razón de aspecto ( $\kappa$ ), obtenidas a partir de las simulaciones MC de Frenkel y Mulder (1985) (círculos), la TFD según Baus y colaboradores (Baus *et al.*, 1987; Colot *et al.*, 1988) (línea continua), el desarrollo de Mulder y Frenkel (1985) (línea discontinua con puntos) y la TFD de Singh y Singh (1986) (línea discontinua). El inserto muestra cómo los resultados de Baus y colaboradores se aproximan al límite de Onsager  $\eta \propto 1/\kappa$  (líneas discontinuas). [Fuente: Baus *et al.*, 1987]

simetría oblato-prolato), más incluso de lo que la teoría de Onsager predice ( $\kappa\eta_i(\kappa)$  decrece ligeramente con  $\kappa$ ), mientras que el parámetro de orden en el umbral,  $\gamma_0(\eta_0(\kappa), \kappa)$  (o equivalentemente  $q_0(\gamma_0)$ ), se mantiene prácticamente constante en el valor  $\gamma_0 \approx 3$  ( $q_0 \approx 1/3$ ), sugiriendo la existencia de una regla de Lindemann como ocurre para la transición F-S en ED (Hansen y McDonald, 1986; Colot y Baus, 1986). Si en lugar de estudiar el comportamiento a densidad media constante se hace a presión constante puede determinarse la coexistencia I-N. La vía más inmediata para determinar esta coexistencia es imponer la igualdad de presiones y potenciales químicos de las dos fases. Cuando las expresiones son exactas, estas condiciones son equivalentes a la construcción de la doble tangente de Maxwell:

$$\frac{\partial F_I}{\partial \rho_I} = \frac{\partial F_N}{\partial \rho_N} = \frac{F_N - F_I}{\rho_N - \rho_I} \quad (4.21)$$

donde  $F_{I(N)}$  y  $\rho_{I(N)}$  son, respectivamente, la energía libre y la densidad de la fase isótropa (nemática). Cuando hay aproximaciones involucradas la dos formas de obtener la coexistencia (las ecuaciones de equilibrio y la doble tangente de Maxwell) no coinciden (este fenómeno, denominado inconsistencia termodinámica, es inevitable y aparece siempre que existan dos vías alternativas para la obtención del mismo resultado). Baus y colaboradores utilizan (4.21) por el hecho de que este método sólo requiere las energías libres como dato. Sus resultados, comparados con los de las teorías anteriores y con las simulaciones MC de Frenkel y Mulder (1985), aparecen en la tabla 4.1 y en la figura 4.4. En la región de alta densidad ( $\kappa < 2.5$ ) la fase nemática está precedida por la fase sólida (Frenkel y Mulder, 1985), que no ha sido considerada en la teoría; por lo tanto, la transición I-N carece de sentido en esa región. Una vez localizada la transición, el diagrama de fases puede completarse calculando la presión mediante la relación:

$$\beta \frac{P}{\rho} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \beta \phi \quad (4.22)$$

Los resultados, comparados con las simulaciones MC, aparecen dibujados, para  $\kappa = 3$ , en la figura 4.5 (una comparación también para  $\kappa = 2.75$  puede verse en Colot *et al.* (1988)).

Para terminar, se puede conectar esta teoría con la teoría de Landau para transiciones de primer orden débiles (sección 3.2) desarrollando la energía libre, que es una función de  $\gamma$ , en términos del parámetro de orden nemático  $q$ , que está relacionado con  $\gamma$  a través de la ec. (4.20). Colot *et al.* (1988) encuentran que el desarrollo de Landau truncado en cuarto orden da unos

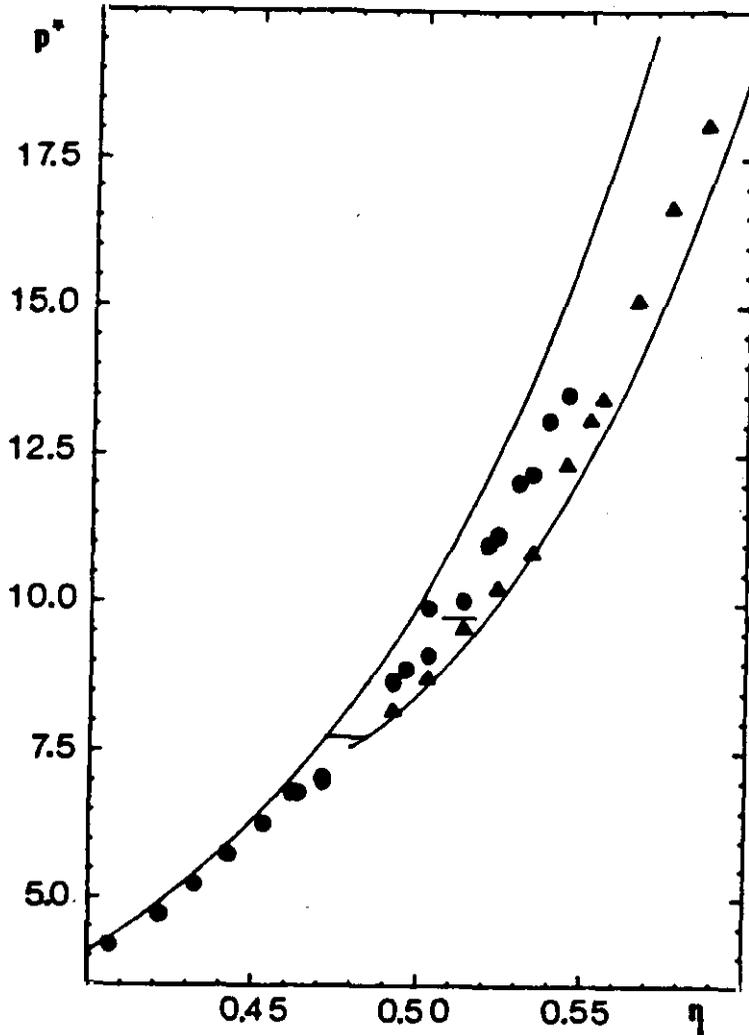


Figura 4.5: Diagrama de fases presión reducida ( $p^*$ )-fracción de empaquetamiento ( $\eta$ ) obtenido por la teoría (línea continua) y por simulación (Frenkel y Mulder, 1985) para EDR con  $\kappa = 3$ . La línea de la izquierda y los círculos representan la rama isótropa, mientras que la de la derecha y los triángulos representan la rama nemática. Los segmentos horizontales representa las coexistencias obtenidas por la teoría (uniendo ambas ramas) y la simulación (uniendo círculos y triángulos). [Fuente: Baus *et al.*, 1987]

resultados sorprendentemente buenos para  $\kappa \leq 3$ , mientras que para  $\kappa > 3$  la transición que predice es demasiado débil y estrecha (las densidades en la coexistencia están muy próximas), si bien proporciona un valor aceptable de la densidad a la que se produce la transición ( $q$  y  $\Delta\eta/\eta_N$  tienden respectivamente a 0.386 y 0.043 en la teoría de Landau cuando  $\kappa \rightarrow \infty$ , mientras que la teoría presentada en este capítulo predice 0.799 y 0.276 y la teoría exacta de Onsager<sup>7</sup> 0.792 y 0.274).

La teoría que acabamos de analizar confirma lo que ya las teorías precedentes habían revelado, y es que la TFD permite obtener unos resultados muy buenos cuando se aplica a problemas de transiciones de fase en cuerpos duros; sin embargo esta teoría incluye un concepto nuevo que parece mejorar los resultados considerablemente: la introducción de un fluido de referencia efectivo. Las teorías similares para la transición F-S han ahondado en esta idea y han llegado a la conclusión de que una elección consistente de este sistema de referencia puede conducir a excelentes resultados. Esta es la idea que vamos a desarrollar en los siguientes capítulos, comprobando su validez también para la transición I-N. Sin adelantar acontecimientos, la siguiente cuestión que nos planteamos es: ¿qué ocurre con los sistemas bidimensionales?

---

<sup>7</sup>Recuérdese que en el límite  $\kappa \rightarrow \infty$  la única diferencia entre esta teoría y la de Onsager, aparte del factor de proporcionalidad de la densidad reducida, es el uso de una función prueba diferente (ver sección 2.1).



## 5

# La transición orientacional en $D = 2$

Los sistemas bidimensionales pueden también experimentar una transición I-N si sus moléculas constituyentes son suficientemente anisótropas. El estudio de estos sistemas es interesante para la física de superficies. Una forma de modelar tales sistemas es, por ejemplo, utilizar monocapas de moléculas adsorbidas sobre una superficie uniforme. Si uno se restringe únicamente al movimiento sobre la superficie (ignorando los efectos debidos a la separación parcial del sustrato que experimentan algunas moléculas) el sistema resultante es puramente bidimensional. Otro ejemplo interesante en el que uno encuentra sistemas de este tipo son las capas de las fases esmécticas de ciertas sustancias. En una fase esméctica C, por ejemplo (ver figura 1.7), las moléculas tienen una proyección anisótropa sobre el plano de cada capa, lo que define un sistema bidimensional de partículas anisótropas; entonces, las transiciones entre diversas fases esmécticas pueden ser interpretadas, en virtud de esta proyección, como transiciones entre fases bidimensionales<sup>1</sup> (Nelson y Halperin, 1980). Otro ejemplo de sistema con dimensionalidad reducida lo constituyen las películas de cristal líquido suspendidas libremente, estudiadas por Young *et al.* (1978). En este capítulo consideraremos un sistema de elipses duras, como extensión del modelo de EDR, introducido en el capítulo anterior, al estudio de la transición I-N en  $D = 2$ .

Es bien conocido que la reducción de la dimensión espacial de  $D = 3$  a

---

<sup>1</sup>Esto no es rigurosamente cierto, ya que el acoplamiento entre capas del fluido esméctico, por débil que éste sea, así como las fluctuaciones transversales de las mismas, hacen que el sistema se comporte en muchos aspectos como tridimensional (Birgeneau y Litster, 1978; Litster y Birgeneau, 1982).

$D = 2$  tiene profundas consecuencias para la naturaleza de las fases ordenadas (ver apéndice C). La reducción de la dimensión normalmente conlleva un aumento de la importancia de las fluctuaciones elásticas de larga longitud de onda excitadas térmicamente, las cuales tienden a destruir el verdadero orden de largo alcance dando lugar a *cuasi-fases*, cuyo orden depende del tamaño del sistema. La dependencia en el tamaño es lo suficientemente débil (logarítmica en  $D = 2$ ) como para que la diferencia entre estas cuasi-fases y las verdaderas fases pueda ser ignorada a efectos prácticos en la mayoría de los sistemas que uno puede conseguir en el laboratorio. El decaimiento algebraico de la función de correlación asociada al parámetro de orden, que está ligado a la presencia de este orden de cuasi-largo alcance, ha sido observado recientemente en simulaciones MC (Frenkel y Eppenga, 1985) y experimentos de laboratorio (Van Winkle y Clark, 1988). A pesar de todo, tales efectos de tamaño finito están fuera del alcance de las teorías actuales sobre las transiciones de fase (Haymet, 1987; Baus, 1987), por lo que serán omitidos en lo que resta de capítulo.

## 5.1 El funcional energía libre

El acuerdo cuantitativo entre los resultados de la TFD aproximada y los de las simulaciones para la transición F-S en un sistema de ED continua siendo bueno cuando la teoría se extiende a un sistema de discos duros ( $D = 2$ ) (Colot y Baus, 1986). Uno espera entonces que algo similar ocurra con la transición I-N, así que lo que vamos a hacer es extender el formalismo del capítulo anterior a  $D = 2$  y aplicarlo a un sistema de elipses duros. Las expresiones generales del funcional energía libre que se han obtenido en dicho capítulo siguen siendo válidas (con la única salvedad de tener en cuenta la bidimensionalidad del espacio) para un sistema de elipses. Así, partiremos también de la expresión exacta (4.2), aplicaremos de la misma forma la ALE (ec. (4.3)), utilizaremos la factorización (4.5) de la FCD (tomando ahora  $\sigma_0^2 = \sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}$ ), donde  $\Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')$  estará dada de nuevo por (4.6) (en el apéndice B se demuestra que dicha expresión es válida para cualquier dimensión  $D \geq 2$ ), y, por último, la misma condición (4.8) será impuesta para determinar la densidad efectiva  $\bar{\eta}(\eta; \chi)$  (cuyo comportamiento, muy similar al caso  $D = 3$  representado en la figura 4.1, aparece en la figura 5.1). Procediendo así se llega a un funcional formalmente igual a (4.9) (aunque sin utilizar la aproximación de PY para la FCD de ED, para la que no existe

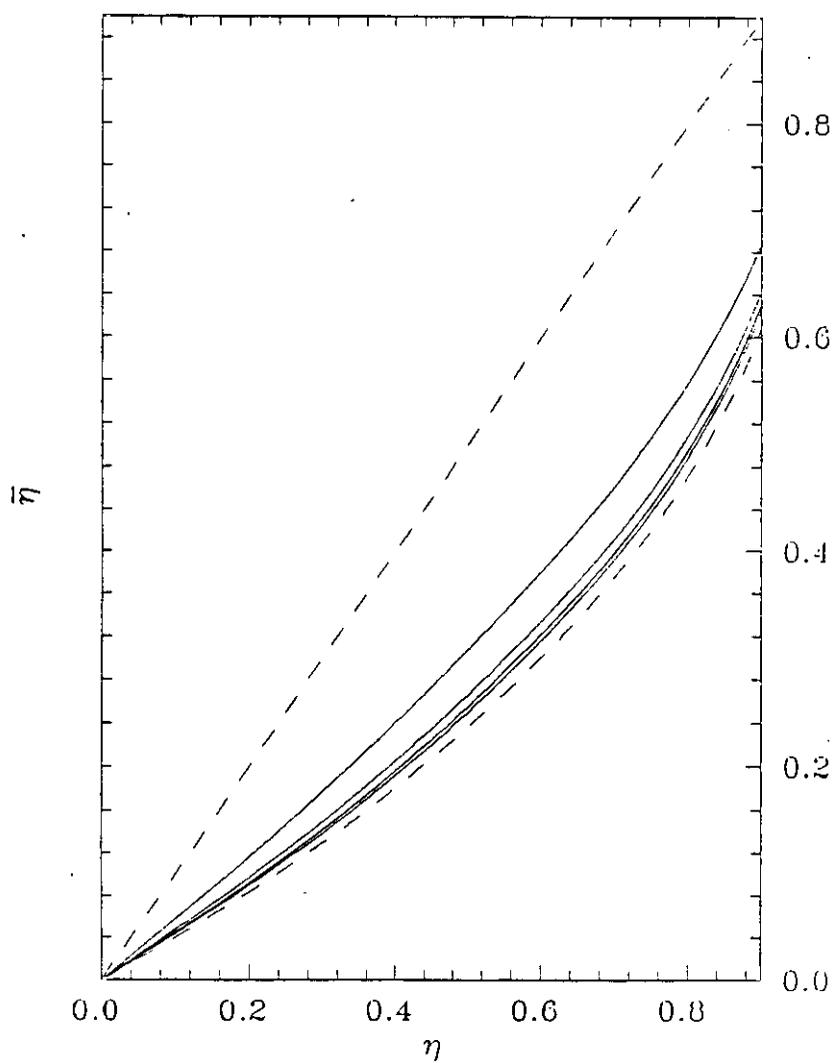


Figura 5.1: Fracción de empaquetamiento efectiva,  $\bar{\eta}$ , como función de la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , para un sistema de elipses duras con razón de aspecto  $\kappa = 2, 4, 6$  y  $8$  (líneas continuas). También se han excluido los casos límites  $\kappa = 1$  y  $\kappa = \infty$  (líneas discontinuas).

expresión analítica en  $D = 2$ ):

$$\beta\Delta\phi[h] = \int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) \ln h(\mathbf{u}) - \frac{\eta}{2} I_{ED}(\bar{\eta}(\eta; \chi)) [H(\chi; [h]) - H_0(\chi)] \quad (5.1)$$

donde las definiciones de las funciones en (5.1) son ahora:

$$\eta I_{ED}(\bar{\eta}) = \rho \int d\mathbf{r} C_{PY}(\mathbf{r}/\sigma_0; \bar{\eta}) = \frac{\eta}{\bar{\eta}} \left( 1 - \frac{\partial}{\partial \bar{\eta}} [\bar{\eta} Z_{ED}(\bar{\eta})] \right) \quad (5.2)$$

$$H(\chi; [h]) = \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \left( \frac{1 - \chi^2 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

$$H_0(\chi) = H(\chi; [1]) = \frac{2E(\chi^2)}{\pi(1-\chi^2)^{1/2}} \quad (5.4)$$

En la obtención de la segunda igualdad de (5.2) se ha utilizado la ecuación de la compresibilidad (ec. (4.14) con  $H_0(\chi) \equiv 1$ ), siendo  $Z_{ED}(\eta)$  el factor de compresibilidad de discos duros. Por otra parte, la expresión final de  $H_0(\chi)$  aparece en la tabla B.1. Nótese que la simetría oblatoprolato de (5.1) es trivialmente exacta en  $D = 2$ .

Para completar la descripción sólo nos queda encontrar una aproximación de la FCD de discos duros. Podemos utilizar, por ejemplo, la expresión de Baus y Colot (1987) (ya comentada en la sección 4.1):

$$C(x; \eta) = -\frac{\partial}{\partial \eta} [\eta Z_{ED}(\eta)] \Theta(1-x) \times \left\{ 1 - a^2 \eta + \frac{2}{\pi} a^2 \eta \left[ \arccos \frac{x}{a} - \frac{x}{a} \left( 1 - \frac{x^2}{a^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (5.5)$$

donde la función  $a(\eta)$  está dada por la ecuación implícita:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \left[ a^2 (a^2 - 4) \arcsen \frac{1}{a} - (a^2 + 2)(a^2 - 1)^{1/2} \right] \\ = \frac{1}{\eta^2} \left[ 1 - 4\eta - \left( \frac{\partial}{\partial \eta} [\eta Z_{ED}(\eta)] \right)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (5.6)$$

En cuanto a la ecuación de estado a utilizar, los autores proponen también una expresión general para ED  $D$ -dimensionales de la forma:

$$Z_N(\eta) = \frac{1 + \sum_{n=1}^N c_n \eta^n}{(1-\eta)^D} \quad (5.7)$$

$n$	$B_{n+1}/(B_2)^n$	$c_n$
1	1	0
2	$\frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi}$	$\frac{7}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi}$
3	$2 - \frac{2\sqrt{3}}{2\pi} - \frac{10}{\pi^2}$	$\frac{22}{3} - \frac{28\sqrt{3}}{\pi} - \frac{80}{\pi^2}$
4	0.33355604(4) <sup>a</sup>	-0.05079452(1)
5	0.19883(1) <sup>a</sup>	-0.05337(9)
6	0.1148(5) <sup>a</sup>	-0.0410(2)

Tabla 5.1: Coeficientes del virial reducidos,  $B_{n+1}/(B_2)^n$ , y coeficientes del numerador de  $Z_N(\eta)$  (ec. (5.7)) de discos duros ( $D = 3$ ) para valores  $n = 1, \dots, 6$ . Las cifras entre paréntesis están afectadas por el error. [<sup>a</sup>Datos tomados de Erpenbeck y Luban (1985)].

que es exacta en el límite  $N \rightarrow \infty$  y converge más rápidamente que la serie del virial. Sus coeficientes  $c_n$  pueden ser relacionados con los coeficientes del virial  $B_n$  sin más que desarrollar el factor  $(1 - \eta)^{-D}$  en serie de Taylor e identificar términos. Así se llega a:

$$c_n = \sum_{p=0}^D (-1)^p \binom{D}{p} \hat{b}_{n-p} \quad (5.8)$$

donde  $\hat{b}_n \equiv 2^{(D-1)n} B_{n+1}/(B_2)^n$  si  $n > 0$ ,  $\hat{b}_0 = 1$  y  $\hat{b}_n = 0$  si  $n < 0$ . Los valores de  $B_{n+1}/(B_2)^n$  y  $c_n$  hasta  $n = 6$  aparecen listados en la tabla 5.1. El estudio comparativo de diversas ecuaciones de estado (Baus y Colot, 1987) demuestra que  $Z_6(\eta)$  es una buena aproximación a los resultados de simulación para el factor de compresibilidad; por este motivo, salvo que se especifique otra cosa, ésta será la fórmula que utilizaremos para  $Z_{ED}(\eta)$  tanto en la expresión de la energía libre (ec. (5.1)) como en la definición de la FCD de discos duros (ecs. (5.5) y (5.6)).

## 5.2 La fase isotrópica

La ecuación de estado de la fase isotrópica se obtiene por el procedimiento descrito en la sección 4.2. Las expresiones que se manejaron allí siguen siendo válidas cualquiera que sea la dimensión espacial, por lo cual, el factor de compresibilidad de elipses duros vendrá dado por la misma ecuación (4.16), o sea:

$$\beta \frac{P}{\rho} \equiv Z(\eta; \chi) = 1 + H_0(\chi)(Z_{ED}(\eta) - 1) \quad (5.9)$$

pero con  $H_0(\chi)$  definido ahora por (5.4). De nuevo, como en  $D = 3$ , la razón de sobrepresiones es igual a la de los volúmenes excluidos medios de elipses y discos. La figura 5.2 ilustra cómo el factor de compresibilidad de elipses,  $Z(\eta; \chi)$ , depende débilmente de la ecuación de estado de discos duros que se está utilizando como dato en (5.9). En la figura 5.3 comparamos los resultados de (5.9) con los obtenidos por Boublík (1975) a partir de la 'teoría de la partícula escalada' (TPE) aplicada a elipses. En este caso utilizamos como ecuación de estado de discos duros el resultado de la TPE,  $Z_{ED}(\eta) = (1 - \eta)^{-2}$ , con el fin de que ambas teorías tiendan al mismo límite cuando  $\kappa \rightarrow 1$ . Comparando las figuras 5.2 y 5.3 podemos concluir que las incertidumbres en la ecuación de estado de elipses duros son similares a las de la ecuación de estado de discos duros que se utiliza para calcularla, pero mientras que ésta ha sido contrastada con resultados de simulación (Colot y Baus, 1986), no puede hacerse lo mismo con aquélla por la ausencia de simulaciones en la región isotrópica de un sistema de elipses duros.

## 5.3 La fase nemática

De modo análogo a como ocurría en  $D = 3$ , la distribución angular,  $h(\mathbf{u})$ , dependerá sólo del ángulo  $\theta$  entre el director,  $\mathbf{n}$ , y la orientación,  $\mathbf{u}$ , de modo que  $h(\mathbf{u}) = h(s) = h(-s)$ , siendo  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta = s$ . Y esto es cierto para la fase nemática uniaxial cualquiera que sea la dimensión,  $D$ , del problema. La única diferencia está en la normalización, que deberá ser:

$$\frac{\int_{-1}^1 ds (1 - s^2)^{(D-3)/2} h(s)}{\int_{-1}^1 ds (1 - s^2)^{(D-3)/2}} = 1 \quad (5.10)$$

A la hora de elegir una base de polinomios,  $M_n^{(D)}(s)$ , adecuada para parametrizar la función  $h(s)$ , lo natural es escogerla de modo que sea ortogonal,

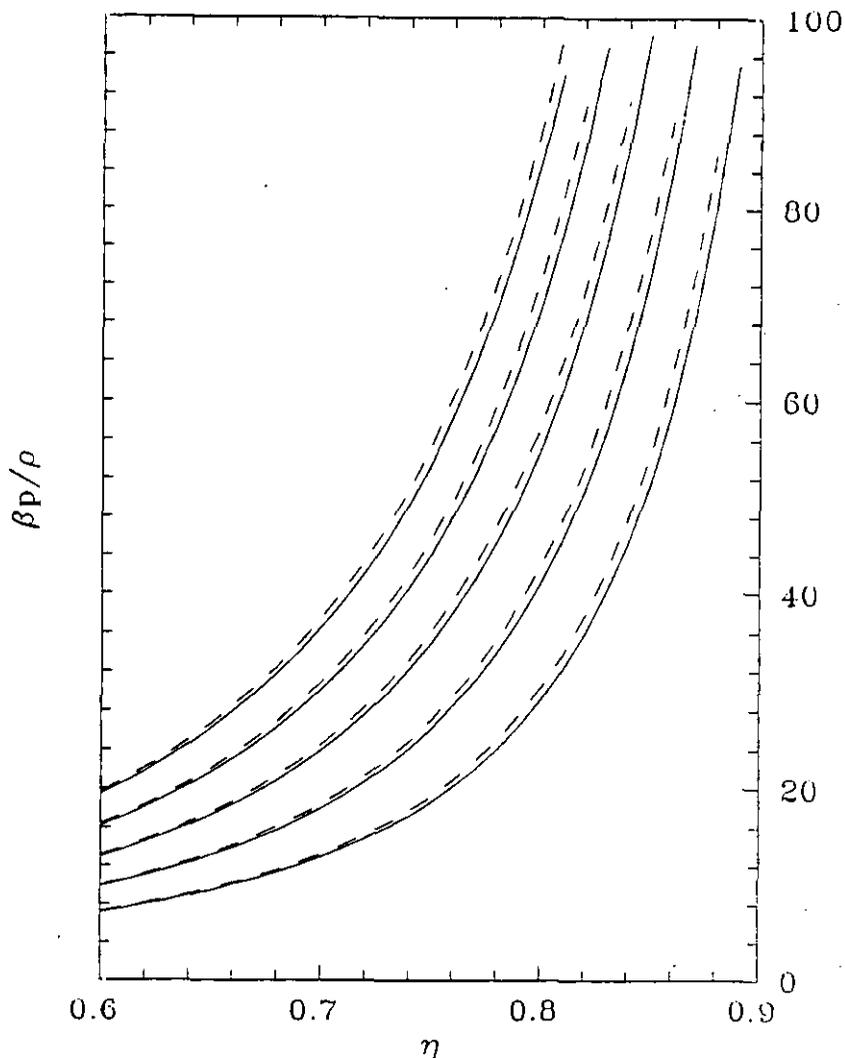


Figura 5.2: Factor de compresibilidad,  $\beta P/\rho$ , como función de la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , de un sistema de elipses duras con razón de aspecto  $\kappa = 2, 4, 6, 8$  y  $10$  (de abajo a arriba), tal como se obtiene de la ec. (5.9) para dos ecuaciones de estado de discos duros diferentes: la ecuación propuesta por Henderson (1975),  $Z_{ED}(\eta) = (1 + \eta^2/8)/(1 - \eta)^2$  (líneas discontinuas), y la  $Z_6(\eta)$  propuesta por Baus y Colot (1987) (líneas continuas). Las diferencias en las ecuaciones de estado de elipses duras resultantes (visibles sólo en la región de alta densidad) son comparables a las que ya existen entre las ecuaciones de estado de discos duros (Colot y Baus, 1987).

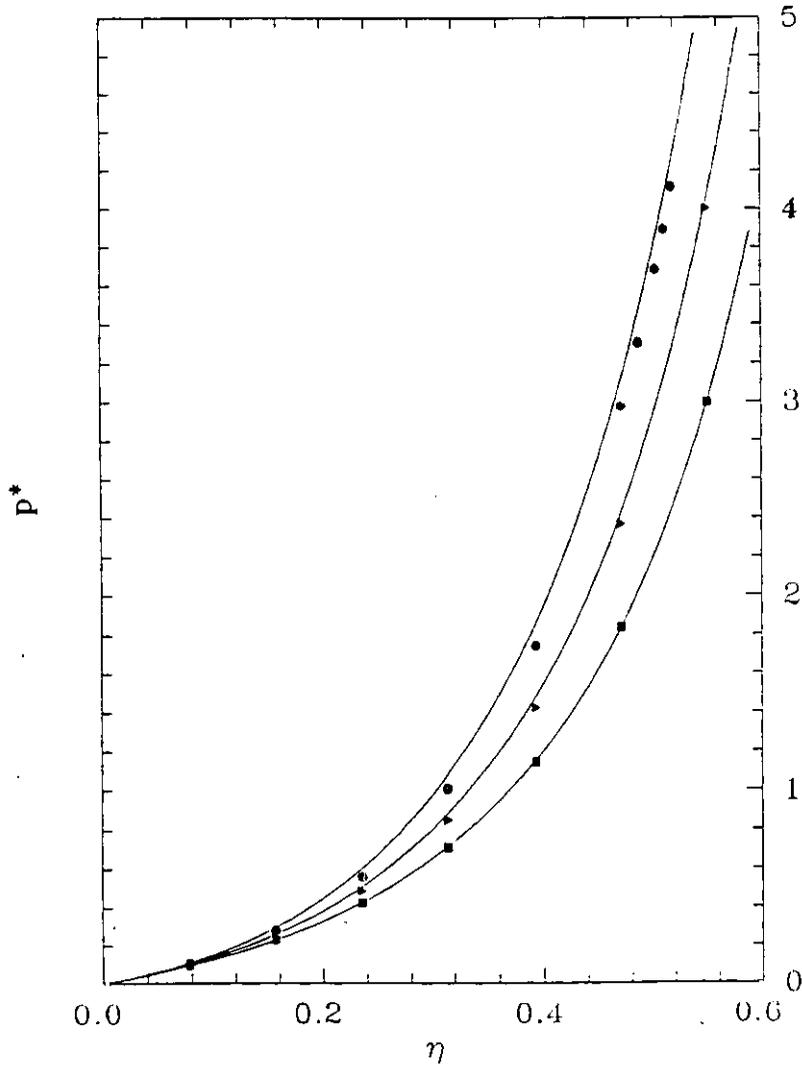


Figura 5.3: Presión reducida,  $p^* = \beta P v_{\text{mol}}$ , como función de la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , de la fase isotrópica de un sistema de elipses duras con razón de aspecto  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  (de abajo a arriba), tal como se obtiene de la ec. (5.9) con el resultado de la TPE para discos duros ( $Z_{\text{ED}}(\eta) = (1 + \eta^2/8)/(1 - \eta)^2$ ) como dato (líneas continuas), y comparada con los resultados de la TPE de Boublík (1975) (círculos). Mientras que ambas teorías son idénticas para  $\kappa = 1$ , su diferencia aumenta según crece  $\kappa$ .

es decir, que verifique:

$$\int_{-1}^1 ds (1-s^2)^{(D-3)/2} M_n^{(D)}(s) M_l^{(D)}(s) \propto \delta_{nl} \quad (5.11)$$

Por otro lado, la paridad de  $h(s)$  exige que  $M_n^{(D)}(-s) = M_n^{(D)}(s)$ . Finalmente, para garantizar que  $\int du M_n^{(D)}(s)h(s) \leq 1$  hay que elegir la normalización de modo que  $|M_n^{(D)}(\pm 1)| = 1$ . Los polinomios de Gegenbauer,  $C_n^{(D-2)/2}(s)$ , definidos para  $D \geq 2$  (Abramowitz y Stegun, 1965), verifican (5.11) y la condición de paridad, pero su normalización es tal que:

$$|C_n^{(D-2)/2}(\pm 1)| = \binom{n+D-3}{n} \quad (5.12)$$

(donde para incluir el caso  $D = 2$  es necesario imponer  $(-1)! = 1/2$ ); entonces las tres condiciones serán satisfechas por los elementos pares de la base:

$$M_n^{(D)}(s) \equiv \binom{n+D-3}{n}^{-1} C_n^{(D-2)/2}(s) \quad (5.13)$$

Nótese (Abramowitz y Stegun, 1965) que  $M_n^{(3)}(s) = P_n(s)$ , los polinomios de Legendre que aparecían en  $D = 3$ , mientras que  $M_n^{(2)}(s) = T_n(s)$ , los polinomios de Chebyshev ( $T_n(\cos \theta) \equiv \cos(n\theta)$ ). La aproximación uniparamétrica de  $h(s)$  será, entonces:

$$h(\cos \theta) = \Omega(\gamma)^{-1} e^{\gamma \cos(2\theta)} \quad (5.14a)$$

$$\Omega(\gamma) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta e^{\gamma \cos(2\theta)} = I_0(\gamma) \quad (5.14b)$$

donde  $I_n(x)$  es la función de Bessel modificada de orden  $n$  (Abramowitz y Stegun, 1965). Con esta parametrización el parámetro de orden nemático,  $q \equiv \int du T_2(u)h(u)$  resulta ser:

$$q(\gamma) = \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega(\gamma) = \frac{I_1(\gamma)}{I_0(\gamma)} \quad (5.15)$$

y su dependencia de  $\gamma$  está ilustrada en la figura 5.4.

Como en  $D = 3$ , esta elección de la función  $h(s)$  convierte el funcional energía libre en una función del parámetro de orden  $\gamma$ , cuyo mínimo determina la fase estable para cada densidad. La diferencia de energía libre por partícula entre la fase nemática y la isotrópica será, pues:

$$\beta \Delta \phi(\gamma) = \gamma \frac{I_1(\gamma)}{I_0(\gamma)} - \ln I_0(\gamma) - \frac{\eta}{2} I_{ED}(\bar{\eta}(\eta; \chi)) [H(\chi; \gamma) - H_0(\chi)] \quad (5.16)$$

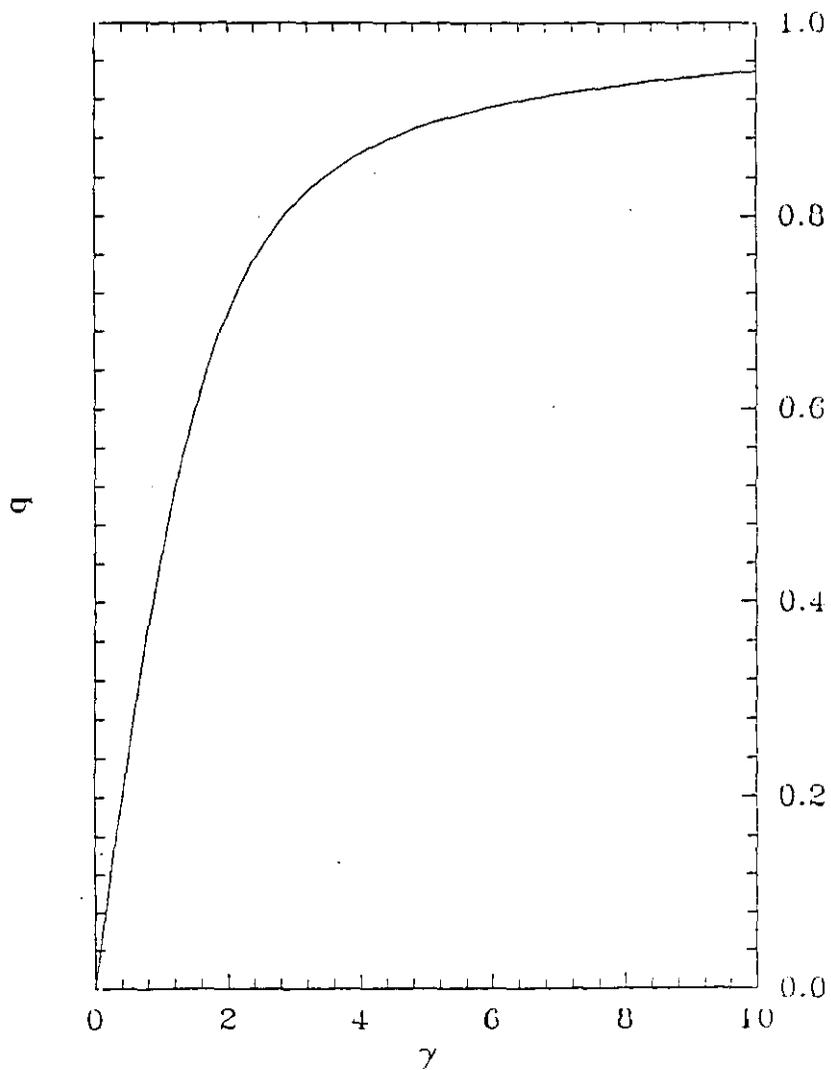


Figura 5.4: Relación entre el parámetro de orden nemático,  $q$ , y el parámetro de orden  $\gamma$ , según expresa la ec. (5.15).

donde el funcional (5.3) ha quedado convertido en la función  $H(\chi; \gamma)$ , cuya forma es:

$$\begin{aligned} H(\chi; \gamma) &= \frac{1}{\pi^2 I_0(\gamma)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\theta' \left( \frac{1 - \chi^2 \cos^2(\theta - \theta')}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \\ &\times \exp \gamma \{ \cos(2\theta) + \cos(2\theta') \} \\ &= \frac{2}{\pi I_0(\gamma)^2} \int_0^{\pi/2} d\varphi \left( \frac{1 - \chi^2 \cos^2 \varphi}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} I_0(2\gamma \cos \varphi) \quad (5.17) \end{aligned}$$

Para llegar a la segunda igualdad de (5.17) hay que pasar a las variables  $\varphi = \theta - \theta'$  y  $\varphi' = \theta + \theta'$ , usar la identidad  $\cos(2\theta) + \cos(2\theta') = 2 \cos \varphi \cos \varphi'$  e integrar en la variable  $\varphi'$ . La función  $\beta \Delta \phi(\gamma)$  aparece representada en la figura 5.5 para varios valores de  $\eta$ . En este caso, la diferencia con el caso  $D = 3$  (figura 4.3) es crucial: hay una clara evidencia de que la transición de primer orden del sistema tridimensional se ha convertido en una transición continua en el sistema bidimensional. Resultados similares en otros sistemas u obtenidos por métodos distintos confirman la idea de que la transición I-N en  $D = 2$  es continua (ver Frenkel y Eppenga, 1985, para una discusión sobre el tema). Es importante destacar que este resultado se obtiene aquí utilizando exactamente el mismo esquema aproximado que en  $D = 3$ , de modo que el cambio del orden de la transición (de primer orden a continua) sólo puede ser debido al cambio en la dimensión. A pesar de todo, uno no puede distinguir gráficamente entre una transición continua y una de primer orden muy débil; este hecho parece especialmente pertinente aquí dado que la transición ya es de primer orden débil en  $D = 3$ . Para dilucidar esta cuestión podemos usar un desarrollo de tipo Landau (ver sección 3.2) aprovechando el hecho de que, en cualquier caso, el parámetro de orden  $q$  va a ser pequeño. Procediendo como en Baus *et al.* (1988), esto es, utilizando el desarrollo de las funciones modificadas de Bessel,  $I_n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (x/2)^{2k+n} / k!(k+n)!$ , obtenemos el desarrollo de  $q(\gamma)$  (o equivalentemente, de  $\gamma(q)$ ) a partir de (5.15):

$$q = \frac{\gamma}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma}{2} \right)^3 + \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma}{2} \right)^5 + \mathcal{O}(\gamma^7) \quad (5.18a)$$

$$\frac{\gamma}{2} = q + \frac{1}{2} q^3 + \frac{5}{12} q^5 + \mathcal{O}(q^7) \quad (5.18b)$$

con lo cual podemos desarrollar  $\beta \Delta \phi(\gamma)$  en potencias de  $\gamma$  y usar (5.18b)

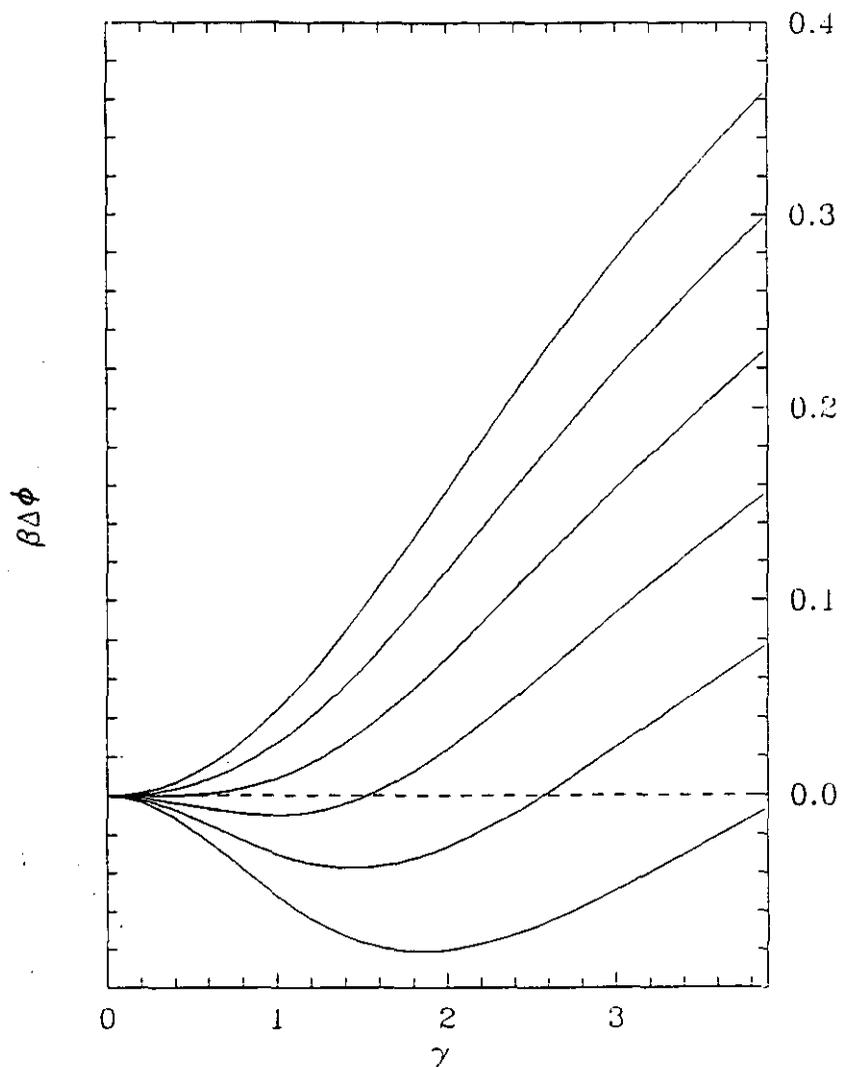


Figura 5.5: Diferencia de energía libre por partícula,  $\beta\Delta\phi$ , según se obtiene de (5.16), en función del parámetro de orden  $\gamma$ , para elipses con  $\kappa = 6$  y fracción de empaquetamiento (de arriba a abajo)  $\eta = 0.29, 0.31, 0.33, 0.35, 0.37$  y  $0.39$ . La isocora crítica,  $\eta^* \approx 0.33$ , separa la región en que la fase isotropa ( $\gamma^* = 0$ ) es el único mínimo de la energía libre ( $\eta < \eta^*$ ), de aquella ( $\eta > \eta^*$ ) en la que el único mínimo es la fase nemática ( $\gamma^* \neq 0$ ).

para convertirlo en un desarrollo en  $q$ . De este modo se llega a:

$$\beta\Delta\phi(\gamma) = \sum_{n=1}^3 a_{2n}q^{2n} + \mathcal{O}(q^8) \quad (5.19)$$

donde  $a_0 = 0$ , ya que  $\gamma = 0$  corresponde a la fase isótropa; los coeficientes de los términos impares son todos nulos ( $a_{2n+1} = 0$ ), ya que la energía libre (5.16) es par en  $\gamma$  y, en virtud de (5.15), también en  $q$ , y los pares, hasta  $a_6$ , están dados por:

$$a_2 = 1 - \eta I_{ED}(\bar{\eta})(A_2 - A_0) \quad (5.20a)$$

$$a_4 = \frac{1}{4} - \eta I_{ED}(\bar{\eta}) \left( \frac{1}{3}A_4 - A_2 + \frac{1}{4}A_0 \right) \quad (5.20b)$$

$$a_6 = \frac{5}{36} - \eta I_{ED}(\bar{\eta}) \left( \frac{2}{45}A_6 - \frac{5}{12}A_2 + \frac{5}{18}A_0 \right) \quad (5.20c)$$

donde las funciones  $A_{2n} = A_{2n}(\chi)$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) vienen dadas por la expresión:

$$A_{2n}(\chi) = \frac{(2n)!}{(n!)^2} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\pi} \left( \frac{1 - \chi^2 \cos^2 \varphi}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \cos^{2n} \varphi \quad (5.21)$$

Dado que  $a_4$  y  $a_6$  son positivos en todo el rango de  $\eta$  y  $\chi$ , el análisis de la sección 3.2 muestra que la transición es de segundo orden. En general, en dimensión  $D$  uno puede probar que  $a_3 \sim \{\Gamma[(D-2)/2]\}^{-4}$ , y como la función  $\Gamma(x)$  tiene una singularidad en  $x = 0$ , se concluye que  $a_3$  tiende a cero de forma continua cuando la dimensión descende, también de forma continua, hasta  $D = 2$ . Esta dimensión aparece, pues, como un valor marginal para el que la transición general de primer orden ( $D > 2$ ) se convierte en continua ( $D = 2$ ).

Vamos ahora a discutir las propiedades generales de la transición I-N en  $D = 2$ . Si denotamos por  $q^*$  el valor del parámetro de orden  $q$  para el que se alcanza el *único* mínimo de la energía libre (dados  $\chi$  y  $\eta$ ), entonces  $q^* = q(\eta; \chi)$  tiende continuamente a cero cuando  $\eta$  descende desde la región de alta densidad hasta un cierto valor crítico  $\eta^*$  (que se obtiene haciendo  $a_2(\eta^*(\chi)) = 0$  en (5.20a)). Para  $\eta \leq \eta^*$  el mínimo de la energía libre permanece en  $q^* = 0$ , y por tanto la única fase estable es la isótropa, mientras que para  $\eta > \eta^*$  se verifica  $q^* \neq 0$ , así que la única fase estable es la nemática. No hay fases metastables, como como es propio de las transiciones continuas; la extrapolación de (5.9) a la región  $\eta > \eta^*$  corresponde, pues, a una fase

isótropa inestable. Se puede probar fácilmente que, en las proximidades de  $\eta^*$  y para cualquier valor de  $\chi$ ,  $q^*$  se comporta como  $q^* \sim (\eta - \eta^*)^{1/2}$ , para  $\eta \leq \eta^*$ . Este comportamiento crítico clásico era de esperar aquí dado que no hemos incluido en la teoría las fluctuaciones del parámetro de orden (Landau y Lifshitz, 1982). La localización del punto crítico  $\eta^*(\chi)$  es muy sensible al valor de  $\chi$ . Para elipses muy alargadas ( $\kappa \rightarrow \infty$ ), de (5.20a) se obtiene que  $\eta^* \rightarrow 0$  como  $\eta^* \sim 3\pi/4\kappa$ . En el límite opuesto de pequeña elongación ( $\kappa \rightarrow 1$ ),  $\eta^* \rightarrow 1$  como  $1 - \eta^* \sim (\kappa - 1)^{2/3}$ . Estos comportamientos, junto con los valores intermedios de  $\eta^*$  aparecen ilustrados en la figura 5.6. Habría que recordar aquí que en la región de alta densidad otras fases que no han sido tenidas en cuenta pueden ocupar el lugar de la fase nemática; por ejemplo, para  $1 < \kappa < 2.5$ ,  $\eta^*$  supera el valor  $\eta = 0.690$  en el que los discos duros ( $\kappa = 1$ ) forman un sólido<sup>2</sup>.

Una vez localizadas las fases estables podemos construir la ecuación de estado completa de la fase nemática. El procedimiento más simple es utilizar la ec. (A.31) haciendo las mismas aproximaciones que hemos introducido para obtener la energía libre. El resultado es la siguiente ecuación:

$$\beta \frac{P_N(\eta; \chi)}{\rho} = \beta \frac{P_I(\eta; \chi)}{\rho} - \frac{\eta}{2} I_{ED}(\bar{\eta}(\eta; \chi)) [H(\chi; \gamma^*(\eta; \chi)) - H_0(\chi)] \quad (5.22)$$

en la que  $\gamma^*$  denota el valor de  $\gamma$  correspondiente al mínimo de la energía libre,  $P_N$  es la presión de la fase nemática y  $P_I$  la de la fase isótropa, dada por la ec. (5.9). Nótese que  $P_I$  ha de ser evaluada en (5.22) en la región  $\eta > \eta^*$ , donde la fase isótropa es inestable (aunque de las figuras 5.2 y 5.3 se ve que esto no ofrece ninguna dificultad). En la figura 5.7 se comparan los resultados de (5.22) y (5.9) con las simulaciones MC de Vieillard-Baron (1972) y con la solución numérica de las ecuaciones de PY obtenida por Ward y Lado (1988). A pesar de que el comportamiento global de los diferentes resultados es bastante similar, de la comparación surgen algunos comentarios. En las simulaciones de Vieillard-Baron aparece una transición I-N de primer orden muy débil, a una densidad considerablemente mayor que la  $\eta^*$  correspondiente a la transición continua que se obtiene de la teoría. Sin embargo, los resultados de esta simulación han sido criticados por Frenkel y Eppenga (1985) aduciendo la inestabilidad de la fase nemática obtenida en la simulación frente al mecanismo de Kosterlitz-Thouless (Kosterlitz y Thouless, 1973) de disociación de disclinaciones (ver apéndice C). Por este

<sup>2</sup> Aún más evidente es el hecho de que  $\eta^*$  ha de verificar  $\eta^* < \pi/2\sqrt{3}$ , que es el valor correspondiente a la configuración de máximo empaquetamiento, y por lo tanto, la región de densidad superior a ésta no tiene significado físico.

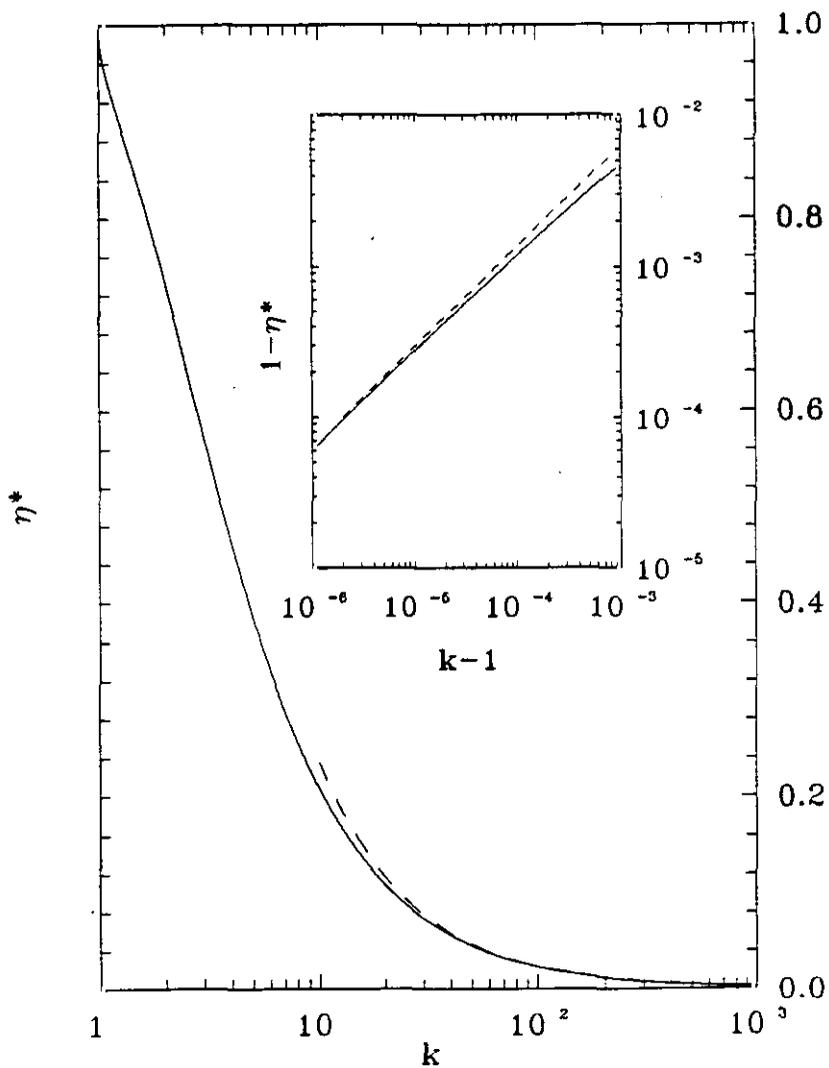


Figura 5.6: Fracción de empaquetamiento crítica,  $\eta^*$ , en función de la razón de aspecto,  $\kappa$ , tal como se obtiene de anular (5.20a) (líneas continuas) y sus comportamientos asintóticos en los límites  $\kappa \rightarrow 1$  y  $\kappa \rightarrow \infty$  (líneas discontinuas).

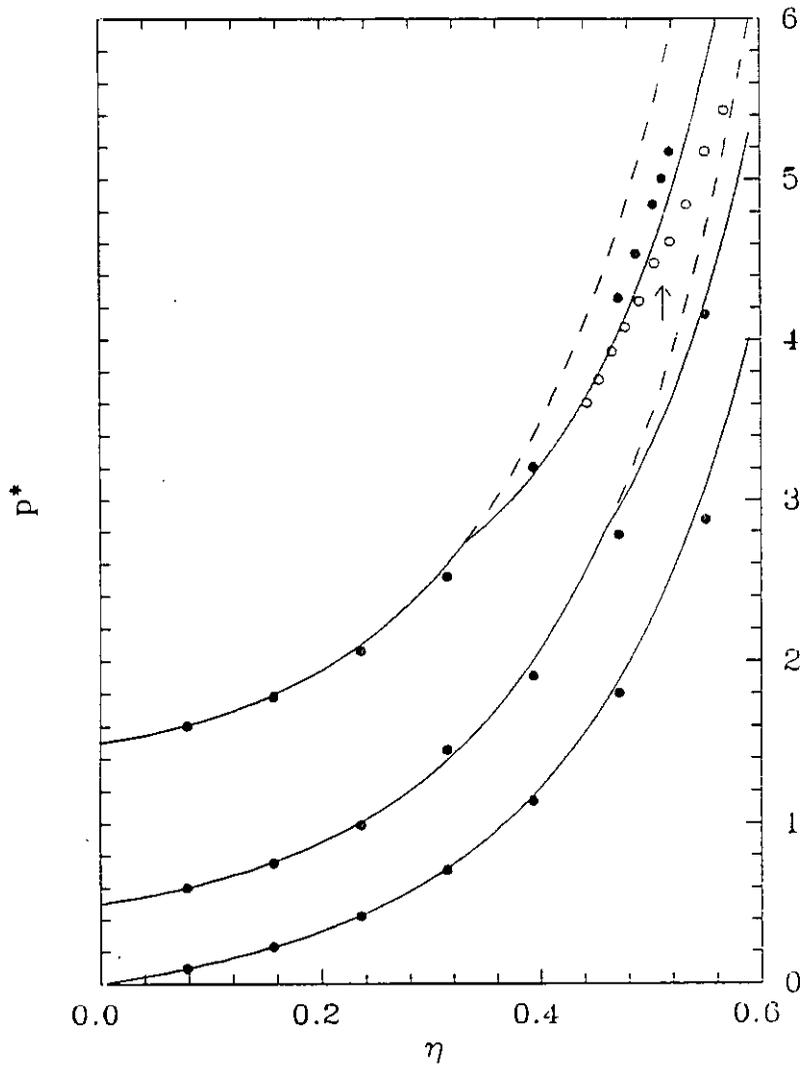


Figura 5.7: Presión reducida  $p^* \equiv \beta P v_{\text{mol}}$  en función de la fracción de empaquetamiento de un sistema de elipses duras con  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  (de abajo a arriba), según se obtiene de las ecs. (5.9) y (5.22) (líneas continuas para las fases estables y líneas discontinuas para la fase isotropa inestable). Las curvas están comparadas con los resultados de simulación (Vieillard-Baron, 1972) para  $\kappa = 6$  (círculos blancos) y con la solución numérica de las ecuaciones de PY (Ward y Lado, 1988) (círculos negros). La flecha indica la densidad a la que las simulaciones muestran una transición de primer orden débil. La teoría muestra transiciones continuas en  $\eta^* = 0.33$  y  $0.46$  para  $\kappa = 6$  y  $4$  respectivamente, mientras que los datos de Ward y Lado no exhiben transición alguna. [Las curvas han sido desplazadas hacia arriba  $0.5$  y  $1.5$  unidades para  $\kappa = 4$  y  $6$ , respectivamente.]

motivo es necesario rehacer las simulaciones antes de perfilar una conclusión definitiva. Algunas reservas deben también hacerse al comparar los resultados de esta teoría con los de Ward y Lado. Así, a pesar de que, sin mostrar transición alguna, la ecuación de estado que obtienen estos autores es comparable a la que se obtiene mediante la teoría, es preciso recordar que Ward y Lado resuelven numéricamente las ecuaciones de PY para elipses duras bajo la suposición de que el sistema es uniforme e *isótropo* (es decir, correspondiente a  $\gamma = 0$ ), pero permitiendo correlaciones de par angulares de largo alcance, características de la fase nemática; no es en absoluto obvio cómo puede relacionarse esto con nuestra definición de un nemático como un sistema uniforme pero con una distribución angular anisótropa ( $\gamma \neq 0$ ).

En el límite de elipses infinitamente alargadas ( $\kappa \rightarrow \infty$ ) o, equivalentemente, infinitamente delgadas ( $\kappa \rightarrow 0$ ) nuestro sistema debería comportarse del mismo modo que el sistema de agujas duras considerado por Frenkel y Eppenga (1985). Como hemos visto anteriormente (ver figura 5.6),  $\eta^*$  se anula en este límite, de modo que podemos esperar que el desarrollo del virial de la energía libre (5.1) sea una aproximación razonable. Este desarrollo producirá una teoría de tipo Onsager (Kayser y Raveché, 1978; Colot *et al.*, 1988). En  $D = 2$ , la correspondiente teoría de Onsager resulta ser particularmente simple. De hecho, tomando el límite  $\kappa \rightarrow \infty$ ,  $\eta \rightarrow 0$  e introduciendo la variable de Onsager  $c = (2/\pi)\eta\kappa$  (que se mantiene finita) las ecs. (5.1) y (5.22) se reducen simplemente a:

$$\beta\Delta\phi_{\text{Ons}}(\gamma) = \left[ \gamma \frac{I_1(\gamma)}{I_0(\gamma)} - \ln I_0(\gamma) \right] - c \left[ 1 - \frac{\int_0^1 dt I_0(2\gamma t)}{[I_0(\gamma)]^2} \right] \quad (5.23)$$

$$\beta \frac{P_{\text{Ons}}}{\rho} = 1 + c - c \left[ 1 - \frac{\int_0^1 dt I_0(2\gamma^*(c)t)}{[I_0(\gamma^*(c))]^2} \right] \quad (5.24)$$

donde  $\gamma^*(c)$  es el valor de  $\gamma$  que minimiza (5.23). Antes de intentar una comparación directa con el sistema de agujas duras (Frenkel y Eppenga, 1985) uno tiene que tener en cuenta que la ASG utilizada para estimar el volumen excluido conduce a una predicción errónea del segundo coeficiente del virial,  $B_2$ , de elipses duras, así que para comparar con el sistema de agujas es necesario imponer la igualdad entre el  $B_2$  de este sistema y el de las elipses en el límite de Onsager, esto es,  $B_2 = \sigma_{\parallel}^2/2 = L^2/\pi$ , donde  $\sigma_{\parallel}$  es el diámetro mayor de las elipses y  $L$  la longitud de las agujas. De hecho, como se ve en (5.23) y (5.24), el único parámetro relevante en el límite de Onsager es la densidad reescalada,  $c$ , que puede escribirse también como  $c = B_2\rho$ . En la figura 5.8 se comparan los resultados de (5.23) y (5.24) con los datos

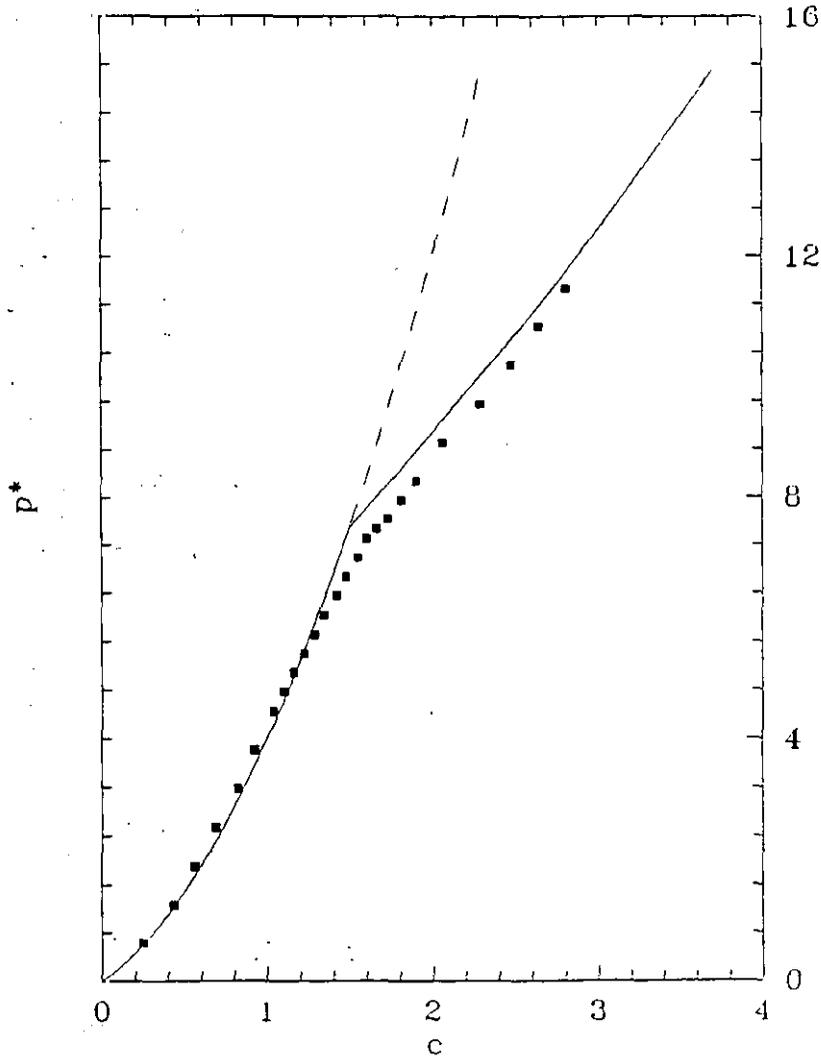


Figura 5.8: Presión reducida,  $p^* \equiv \beta P \sigma_{\parallel}^2$ , frente a la variable de Onsager,  $c = (2/\pi)\eta\kappa$ , según se obtiene de (5.23) y (5.24) (las líneas continuas corresponden a las fases estables y la discontinua a la fase isotrópica inestable). La curva está comparada con los resultados de la simulación MC a presión constante (cuadrados) de Frenkel y Eppenga (1985) para un sistema de 200 agujas duras de longitud  $L = \sigma_{\parallel} \sqrt{\pi/2}$ , de modo que el segundo coeficiente del virial de ambos sistemas coincide. La zona de baja densidad de la rama isotrópica está bien aproximada por  $p^* = 2c(1 + c)$ , y la zona de alta densidad por  $p^* = 4c$ . El punto crítico teórico es  $c^* = 3/2$ .

de las simulaciones de Frenkel y Eppenga (1985) para agujas de longitud  $L = \sigma_{\parallel} \sqrt{\pi/2}$ . El acuerdo entre la teoría y las simulaciones es bastante satisfactorio. Ambas predicen una transición I-N continua y concuerdan bastante bien en el valor del punto crítico,  $c^* = 3/2$ .

## 5.4 Elipsoides con ligaduras

Algo que viene siendo común en la literatura es considerar sistemas en los que algunos de los movimientos de sus partículas están rigurosamente restringidos a un subespacio. Así, por ejemplo, ha sido estudiada la ordenación esméctica de un sistema de ECD que se mantienen estrictamente paralelos entre sí (Stroobants *et al.*, 1987; Mulder, 1987; Holyst y Poniewierski, 1989a; Somoza y Tarazona, 1988 y 1989; Veerman y Frenkel, 1989 y 1991; Xu *et al.*, 1991) o también la ordenación nemática de un sistema de varillas 'injertadas' en un plano (con uno de sus extremos unido al plano) (Halperin *et al.*, 1987; Chen *et al.*, 1988). Aparte de ser más fáciles de simular, uno espera que tales sistemas reproduzcan el comportamiento del sistema original bajo la influencia de campos externos muy intensos (en principio infinitos). Con la presente TFD aproximada es bastante sencillo estudiar estos sistemas, gracias a que con las aproximaciones utilizadas, las variables angulares y espaciales se factorizan. La forma de proceder es distinguir entre la dimensión de la variable espacial  $r$  ( $D$ ) y la de la variable angular  $u$  ( $d$ ), y reducir el valor de  $D$  o  $d$  a la dimensión del subespacio al que se restringen los movimientos de las partículas. Por ejemplo, un sistema de EDR injertados en un plano correspondería a  $D = 2$  y  $d = 3$ ; o bien, un sistema de EDR paralelos correspondería a  $D = 3$  y  $d = 1$ . Inmediatamente surge la pregunta de qué les ocurre a las transiciones existentes en el sistema original cuando se lo somete a una restricción de este tipo. Ya hemos visto que la transición I-N de un sistema de EDR ( $D = d = 3$ ) difiere cualitativamente de la de un sistema de elipses duras ( $D = d = 2$ ) en que aquélla es de primer orden mientras que esta última es continua. De la presente discusión se puede conjeturar que la naturaleza de la transición I-N (continua o de primer orden) estará determinada únicamente por el valor de  $d$  ( $d = 2$  o  $d > 2$ ), sea cual sea el valor de  $D$ . No obstante, el valor de  $D$  influirá en la localización de la transición ( $\eta^*$ ).

Para ilustrar esta discusión, consideremos un sistema de EDR ( $D = 3$ ) cuyos ejes de simetría ( $u$ ) están obligados a permanecer paralelos a un plano dado ( $d = 2$ ). La teoría general desarrollada para elipses puede aplicarse

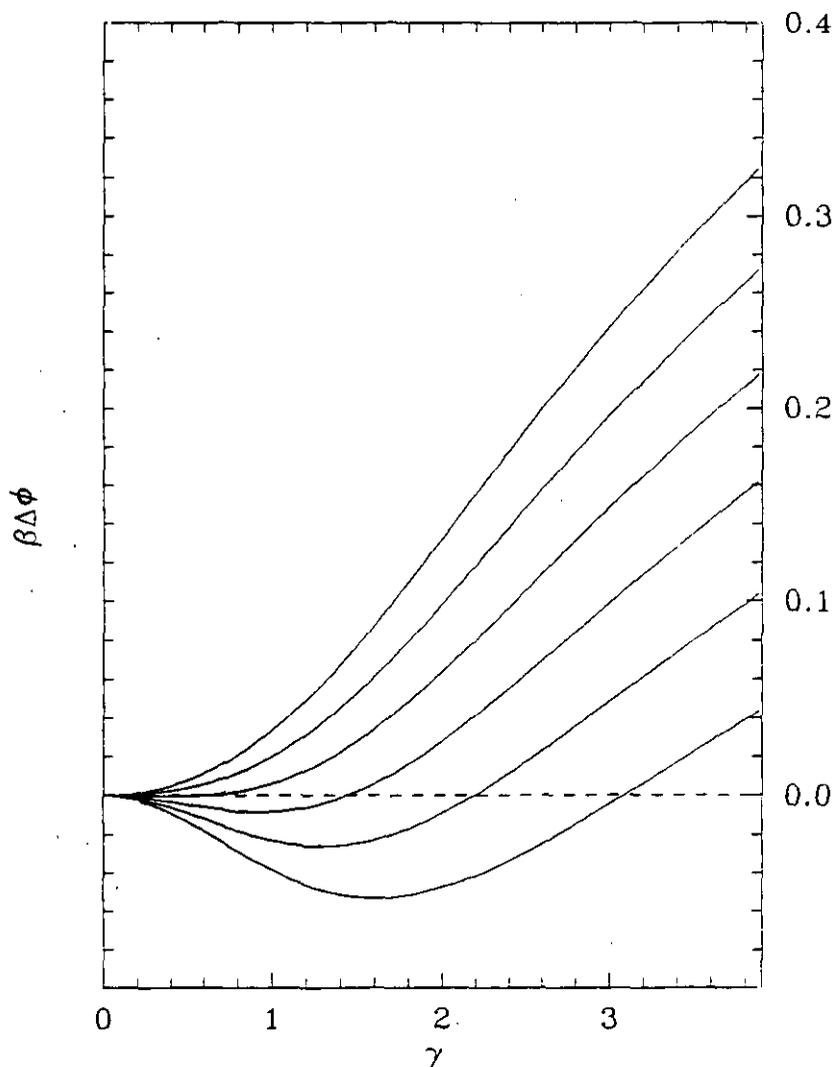


Figura 5.9: Igual que la figura 5.5 pero para un sistema de EDR ( $D = 3$ ) con  $\kappa = 6$ , cuyas rotaciones están restringidas a un plano dado. Las fracciones de empaquetamiento son  $\eta = 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21$  y  $0.22$  (de arriba a abajo) y el valor crítico  $\eta^* \approx 0.19$ .

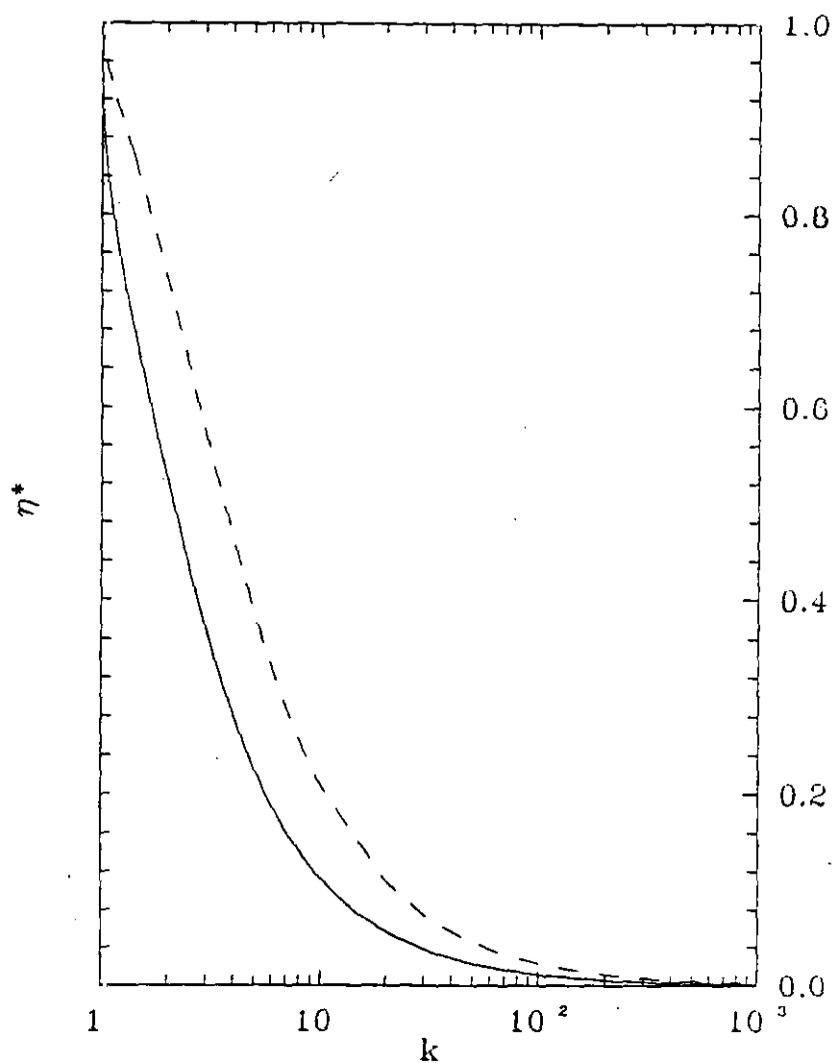


Figura 5.10: Fracción de empaquetamiento crítica,  $\eta^*$ , como función de la razón de aspecto,  $\kappa$ , para la transición I-N continua de un sistema de elipses duras ( $D = 2$ ) (línea discontinua) y de un sistema de EDR ( $D = 3$ ) con rotación restringida a un plano (línea continua).

también a este sistema con la introducción de algunos cambios menores. Para la distribución angular,  $h(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})$ , se puede aún utilizar la parametrización (5.14), dando por sentado que  $\mathbf{n}$  debe ser un vector del plano de ligadura. El estar utilizando elipsoides en lugar de elipses se introduce a través del hecho de que la FCD,  $C(r/\sigma_0; \eta)$ , utilizada en (5.2) debe describir esferas duras ( $D = 3$ ) en lugar de discos duros ( $D = 2$ ). Esto se logra tomando, por ejemplo, la aproximación de PY para ED, que aparece en la nota 5 al pie de la página 48. Como se ve en la figura 5.9 y de acuerdo con la conjetura que hemos hecho, la transición I-N del sistema de EDR con rotación restringida es continua, y no de primer orden como se encuentra en el sistema sin ligaduras (ver capítulo 4); sin embargo, el punto crítico,  $\eta^*$ , está desplazado hacia densidades considerablemente más bajas (ver figura 5.10). De la misma conjetura concluimos también que la transición orientacional de EDR injertados en un plano ( $D = 2, d = 3$ ) será de primer orden. Consecuentemente, a la hora de elegir un modelo para un nematógeno real adsorbido sobre una superficie habrá que tener en cuenta si sus moléculas están fuertemente adheridas al substrato, en cuyo caso se comportarán como elipses duras, o si, por el contrario, tienen tendencia a ponerse de pie, en cuyo caso se comportarán como EDR injertados.

## 6

# Simulación Monte Carlo de un sistema de elipses duras

Ya hemos visto en el capítulo anterior cómo la comparación de los resultados de la TFD aplicados a un sistema de elipses duras ( $D = 2$ ) con resultados numéricos no se puede hacer satisfactoriamente porque la única simulación que existe de este sistema es de hace 20 años (Vieillard-Baron, 1972), cubre una franja muy estrecha de la ecuación de estado y sus resultados son controvertidos en lo que respecta a la transición I-N (Frenkel y Eppenga, 1985). Por otra parte, tampoco hay datos de simulación de ningún otro sistema bidimensional de cuerpos convexos duros. Esto, junto con el hecho de que las grandes fluctuaciones de los sistemas bidimensionales (apéndice C) no son tenidas en cuenta por la teoría (y es de esperar que juegen un papel relevante a la hora de determinar el orden de la transición), justifica el llevar a cabo una simulación más exhaustiva del sistema de elipses duras. Lo que vamos a exponer en este capítulo son los resultados de esta simulación.

### 6.1 Método de cálculo

Fijados los parámetros externos que determinan el estado macroscópico de un sistema estadístico (volumen,  $V$ , o presión,  $P$ ; número de partículas,  $N$ , o potencial químico,  $\mu$ ; temperatura,  $T$ , o energía,  $E$ ; etc.), las posibles configuraciones microscópicas compatibles con ellos siguen una cierta distribución de probabilidad, que define lo que se denomina una colectividad (Balescu, 1975, Landau y Lifshitz, 1982, Huang, 1987). Esta distribución de probabilidad es una función conocida, a excepción de la constante de normalización. Dicha constante, que recibe el nombre genérico de función de

partición, está directamente relacionada con algún potencial termodinámico y, por tanto, encierra toda la información sobre la termodinámica del sistema (Callen, 1981). El cálculo de la función de partición de un sistema estadístico es un problema irresoluble salvo en un reducido número de casos. Sin embargo, la mayor parte de las veces sólo estamos interesados en magnitudes que pueden escribirse como promedios sobre la distribución de probabilidad de la colectividad. El método de Monte Carlo (MC) nos permite calcular estos promedios sin necesidad de conocer la función de partición, mediante el truco de generar un gran número de configuraciones del sistema con la distribución de probabilidad de la colectividad y, posteriormente, hallar el valor medio sobre esas configuraciones de la magnitud correspondiente (hay una amplia literatura sobre el tema; véase por ejemplo: Kalos y Whitlock, 1986; Allen y Tildesley, 1987; Frenkel, 1988b). Existen muchas técnicas para generar configuraciones del modo requerido, pero la más ampliamente utilizada es el 'algoritmo de Metropolis' (Metropolis *et al.*, 1953). La filosofía de este algoritmo es construir un camino aleatorio sobre el espacio de configuraciones (espacio de fases) de modo que el caminante aleatorio visite los puntos de este espacio con una frecuencia proporcional a su probabilidad. Habitualmente las simulaciones MC se realizan en la colectividad canónica ( $V$ ,  $N$  y  $T$  constantes), y en ella, la *receta* del algoritmo es como sigue: (i) genérese una configuración al azar a partir de una configuración inicial (no muy lejana de ella en el espacio de las fases, para no abandonar con demasiada frecuencia la zona de máxima probabilidad) y calcúlese la diferencia de energía entre la configuración generada y la inicial ( $\Delta H$ ), y (ii) elíjase como nueva configuración la configuración obtenida en (i) con probabilidad  $r \equiv \min[1, \exp(-\beta\Delta H)]$ , y la configuración inicial con probabilidad  $1 - r$ , siendo  $\beta = 1/k_B T$ . Metropolis y colaboradores probaron que el conjunto de configuraciones así generado sigue la ley de distribución canónica,  $\mathcal{P}_{\text{can}}(\{\text{conf}\}) \propto \exp(-\beta H(\{\text{conf}\}))$ .

Cuando, como en este caso, uno está interesado en calcular la ecuación de estado de un fluido, la colectividad *isobárica* ( $P$  constante) es la más adecuada. La generalización del algoritmo de Metropolis a esta colectividad es inmediata (Wood, 1968; McDonald, 1972). La única diferencia es que ahora el volumen es una variable aleatoria más, de modo que una configuración consta del conjunto de posiciones y orientaciones de las partículas, definidas en un sistema de coordenadas reescalado de volumen fijo, y el volumen real,  $V$ , del sistema. Dado que la distribución de probabilidad ahora es  $\mathcal{P}_{\text{iso}} \propto V^N \exp(-\beta PV) \mathcal{P}_{\text{can}}$ , la nueva configuración se aceptará con probabilidad  $r \equiv \min[1, \exp\{N \ln(1 + \Delta V/V) - \beta P \Delta V - \beta \Delta H\}]$ . Si además

el sistema está formado por partículas con interacción dura,  $\Delta H$  será 0 si ninguna partícula se solapa con otra en la nueva configuración e  $\infty$  si al menos dos de las partículas se solapan; en este caso  $r = 0$  y la configuración es automáticamente rechazada.

### 6.1.1 Detalles técnicos

Para la simulación del modelo de elipses duras hemos utilizado sistemas típicos de unas 200 elipses en una caja prácticamente cuadrada con condiciones periódicas en los bordes (estrictamente un toro). En los cálculos a alta densidad la forma de la caja no permanece fija, sino que varía durante el proceso (Parrinelo y Rahman, 1980; Frenkel y Mulder, 1985) con el fin de que influya lo menos posible en la formación de fases ordenadas. La forma de implementar esta técnica consiste en realizar el muestreo MC sobre los elementos de la matriz simétrica  $h$ , que relaciona las coordenadas reales de las partículas,  $r_i$ , con las coordenadas reescaladas a una caja de volumen unidad,  $s_i$ , de la siguiente forma:  $r_i = h \cdot s_i$ , donde el índice recorre las  $N$  partículas del sistema. Hemos introducido, sin embargo, la simplificación adicional de tomar  $h$  diagonal, lo que equivale a muestrear independientemente las dos dimensiones de la caja.

Para generar una nueva configuración la coordenada  $x(y)$  de la  $i$ -ésima partícula se desplaza una cantidad aleatoria  $\Delta_{x(y)}$ , uniformemente distribuida en el intervalo  $-\Delta \leq \Delta_{x(y)} \leq \Delta$ , y la orientación, caracterizada por el ángulo  $\theta_i$ , se desplaza también una cantidad aleatoria  $\delta\theta$ , uniformemente distribuida en el intervalo  $-\Delta_\theta \leq \delta\theta \leq \Delta_\theta$ . El movimiento se rechaza si, tras el cambio, la partícula solapa alguna otra y se acepta en caso contrario.  $\Delta$  y  $\Delta_\theta$  están elegidos de tal modo que la probabilidad de que un movimiento sea aceptado esté alrededor del 20-25%. Para saber si dos elipses se solapan utilizamos el criterio de Vieillard-Baron (1972) siguiendo estos pasos en el orden en que aparecen:

1. Si  $|r_i - r_j|^2 > \sigma_{\parallel}^2$  las elipses  $i$  y  $j$  no se solapan.
2. Se calculan las funciones ( $\nu = i, j$ ):

$$f_\nu = 1 + G - (2r \cdot u_\nu)^2 / \sigma_{\parallel}^2 - (2r \cdot u'_\nu)^2 / \sigma_{\perp}^2$$

donde  $u_\nu$  ( $u'_\nu$ ) es el vector unitario sobre el eje mayor (menor) de la partícula  $\nu$  y:

$$G = 2 + (\kappa - 1/\kappa)^2 [1 - (u_i \cdot u_j)^2]$$

Si  $\min(f_i, f_j) > 0$  entonces las elipses sí se solapan.

3. Se calcula la función:

$$\Psi = 4(f_i^2 - 3f_j)(f_j^2 - 3f_i) - (9 - f_i f_j)^2$$

Si  $\Psi > 0 (< 0)$  entonces las elipses *no (sí)* se solapan.

La razón de mantener este orden es que comprobar si una elipse se solapa con otra involucra una gran cantidad de cálculo, que en parte se evita si la comprobación termina en los pasos 1 o 2. Hay que tener también en cuenta que el solapamiento de una elipse sólo ocurrirá con sus vecinas más próximas, de modo que la mayor parte de las veces la comprobación terminará en 1 (el criterio más simple). Otro punto a tener en cuenta a la hora de aumentar la eficiencia del programa es que cuando una elipse *no* solapa ninguna de las restantes, la comprobación necesitará más cantidad de cálculo que si se detecta algún solapamiento, ya que en este último caso inmediatamente se rechaza el movimiento MC y se procede con un nuevo intento<sup>1</sup>. En otras palabras, aceptar una nueva configuración requiere más tiempo de cálculo que rechazarla. Por otro lado, tanto si  $\Delta$  y  $\Delta_\theta$  son demasiado grandes como si son demasiado pequeños, el desplazamiento en el espacio de fases será muy pequeño, en el primer caso porque prácticamente todas las configuraciones se rechazan y en el segundo caso porque los movimientos son muy pequeños en sí mismos. Hay que llegar, pues, a un compromiso para optimizar la eficiencia del muestreo. Si el tiempo de cálculo consumido en aceptar y rechazar fuese el mismo (como ocurre en potenciales continuos, en los que hay que evaluar la energía total de la configuración), el valor óptimo de la probabilidad de aceptar un movimiento estaría en torno al 50%; sin embargo, como hemos visto, aceptar consume más tiempo que rechazar, así que dicha probabilidad deberá ser menor. El valor óptimo está alrededor del 20-25%, y con este criterio se eligen  $\Delta$  y  $\Delta_\theta$ . El último artificio para incrementar la eficiencia de la simulación consiste en aprovechar el alcance finito (igual a  $\sigma_{||}$ ) del potencial de interacción para evitar comprobar el solapamiento con todas las elipses del sistema. Con este fin se divide toda la caja en celdas cuadradas tales que la longitud de su lado sea lo más cercana posible (siempre mayor) a  $\sigma_{||}$ . Con esto estaremos seguros de que cada elipse sólo puede interaccionar con las elipses de su celda y con las de las ocho celdas vecinas (Allen y Tildesley, 1987). Gracias a esta técnica conseguimos que el tiempo de cálculo crezca como  $N$  en lugar de como  $N^2$ .

<sup>1</sup>Esta característica es, lógicamente, extensiva a todos los potenciales duros (Allen y Tildesley, 1987, Frenkel, 1988b)

El cambio de volumen se realiza multiplicando por un factor  $\exp(\alpha\xi)$  bien el volumen,  $V$ , a bajas densidades, o bien uno de los lados de la caja,  $L_{x(y)}$ , elegido aleatoriamente con probabilidad  $1/2$ , a altas densidades.  $\xi$  es una variable aleatoria uniformemente distribuida en el intervalo  $-1/2 < \xi < 1/2$ , y  $\alpha$  se determina, por las mismas razones dadas en el párrafo anterior, de tal modo que la probabilidad de aceptar un cambio de volumen sea del orden del 20-25%. Con este procedimiento no estamos haciendo un muestreo en la variable  $V$ , sino en  $\ln V$ . La razón de hacer esto es que así se garantiza la reversibilidad de la cadena de Markov generada (Eppenga y Frenkel, 1984), ya que el dominio del camino aleatorio en  $\ln V$  coincide con el rango de valores aceptables (positivos) de  $V$ . El movimiento se rechaza si tras cambiar el volumen hay algún solapamiento entre las elipses<sup>2</sup>, y si no lo hay se acepta con probabilidad:

$$r = \min[1, \exp\{(N+1)\ln(1 + \Delta V/V) - \beta P \Delta V\}] \quad (6.1)$$

donde ahora  $\Delta V = [\exp(\alpha\xi) - 1]V$ .

### 6.1.2 Parámetro de orden y correlaciones

Como parámetro de orden nemático de un sistema bidimensional de  $N$  partículas se toma:

$$q = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos 2\theta_i \right\rangle \quad (6.2)$$

donde  $\theta_i$  es el ángulo entre la  $i$ -ésima molécula y el director nemático,  $n$ . Como este vector no se conoce *a priori* es preferible calcular  $q$  a partir del parámetro de orden tensorial (ver ec. (3.23)) para un sistema de  $N$  partículas:

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [2u_{\alpha}(i)u_{\beta}(i) - \delta_{\alpha\beta}] \right\rangle \quad (6.3)$$

donde  $u_{\alpha}(i)$  es la coordenada  $\alpha$  del vector (unitario) de orientación de la molécula  $i$ . En el límite termodinámico, el mayor autovalor de  $q$  coincide con el parámetro de orden  $q$  dado por (6.2), y su correspondiente autovector

<sup>2</sup>Intuitivamente uno piensa que cuando  $\Delta V > 0$  no es necesario comprobar el solapamiento de las elipses porque se ha pasado a un sistema más diluido. Esto es de hecho cierto cuando estamos cambiando el volumen, pero no lo es necesariamente cuando variamos independientemente los lados de la caja. Cuando las elipses son muy alargadas (piénsese en el caso extremo de agujas), ciertas configuraciones producirán solapamientos tras incrementar uno de los lados de la caja.

con el director,  $\mathbf{n}$ . Sin embargo, cuando  $N$  es finito, aparecen correcciones debidas al tamaño del sistema. Para estimar estas correcciones (Eppenga y Frenkel, 1984) hay que diagonalizar la matriz  $\mathbf{m} \equiv N^{-1} \sum_i \mathbf{u}(i)\mathbf{u}(i)$ , cuyo máximo autovalor,  $\mu_+$ , está relacionado con el máximo autovalor de  $\mathbf{q}$  (que denotamos  $q(N)$ ) mediante la ecuación  $q(N) = 2\langle\mu_+\rangle - 1$ . La ecuación de autovalores de  $\mathbf{m}$  es:

$$\mu^2 - \mu + c_N = 0 \quad (6.4)$$

con:

$$c_N \equiv \frac{1}{N^2} \sum_{i \neq j} \{u_x(i)^2 u_y(i)^2 - u_x(i)u_y(i)u_x(j)u_y(j)\} = 0 \quad (6.5)$$

Las dos soluciones de (6.4) son  $\mu_{\pm} = [1 \pm (1 - 4c_N)^{1/2}]/2$ , por lo que:

$$q(N) = \langle(1 - 4c_N)^{1/2}\rangle \quad (6.6)$$

No es posible hacer el promedio de esta función no lineal, pero sí podemos expresar  $c_N$  como  $c_N = \langle c_N \rangle + \Delta_N$  y desarrollar (6.6) en serie de potencias de  $\Delta_N$  (teniendo en cuenta que  $\langle \Delta_N \rangle = 0$ ):

$$q(N) = (1 - 4\langle c_N \rangle)^{1/2} \left( 1 - \frac{2\langle \Delta_N^2 \rangle}{(1 - 4\langle c_N \rangle)^2} + \dots \right) \quad (6.7)$$

Para calcular  $\langle c_N \rangle$  es necesario suponer que la correlación existente entre las orientaciones de dos elipses es despreciable. Así será si la separación entre las elipses es mayor que la longitud de correlación, lo que en general ocurre (si  $N$  es grande) excepto en la proximidad del punto crítico. Por otro lado, supondremos que el director apunta en la dirección del eje X, con lo que  $\langle u_x(i)^2 \rangle = (1 + q)/2$ ,  $\langle u_y(i)^2 \rangle = (1 - q)/2$  y  $\langle u_x(i)u_y(i) \rangle = 0$ , donde  $q$  es el parámetro de orden (6.2) en el límite termodinámico. Con estas simplificaciones:

$$\langle c_N \rangle = \frac{N-1}{4N} (1 - q^2) \quad (6.8)$$

En cuanto a  $\langle \Delta_N^2 \rangle$ , la forma de estimarlo es considerar las variables  $a_i \equiv u_x(i)^2$  y  $b_i \equiv u_x(i)u_y(i)$ , que verifican  $\langle a_i b_j \rangle = 0$  y que, por lo que hemos argumentado en el párrafo anterior, satisfacen en buena aproximación  $\langle a_i a_j \rangle = \langle b_i b_j \rangle \approx 0$ . Supongamos que  $\langle (\Delta a_i)^2 \rangle = \sigma_a^2$  y  $\langle (\Delta b_i)^2 \rangle = \sigma_b^2$ ; entonces, las variables  $a \equiv N^{-1} \sum_i a_i$  y  $b \equiv N^{-1} \sum_i b_i$  que definen la matriz  $\mathbf{m}$  tienen una distribución gaussiana cuando  $N$  es grande, cuyos valores medios son  $\langle a \rangle = \langle a_i \rangle = (1 + q)/2$  y  $\langle b \rangle = \langle b_i \rangle = 0$ , y cuyas dispersiones son  $\langle (\Delta a)^2 \rangle = \sigma_a^2/N$  y  $\langle (\Delta b)^2 \rangle = \sigma_b^2/N$ . La variable aleatoria  $c_N$  no es más que

el determinante  $|m|$  y, por lo tanto, una función polinómica de  $a$  y  $b$ , luego su dispersión puede calcularse inmediatamente a partir de la información anterior y resulta ser:

$$\langle \Delta_N^2 \rangle = q^2 \frac{\sigma_a^2}{N} + \mathcal{O}(N^{-2}) \quad (6.9)$$

así que (6.7) se escribe:

$$q(N) = \left( q^2 + \frac{1 - q^2}{N} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{2\sigma_a^2 q^2 N}{[q^2(N - 1) + 1]^2} + \dots \right) \quad (6.10)$$

La corrección es, a lo sumo (cuando  $q^2 N \sim 1$ ), del orden de  $\sigma_a^2$ , que es de esperar que sea mucho menor que 1, y será despreciable para los casos límite  $q^2 N \gg 1$  y  $q^2 N \ll 1$ .  $q(N)$  viene, pues, determinado por el primer factor de (6.10). Lo que inmediatamente deducimos de esa ecuación es que  $q(N) \approx q$  para  $q \sim 1$  y  $q(N) \approx N^{-1/2}$  para  $q \sim 0$ . Así que incluso en la fase isótropa, el parámetro de orden calculado en nuestro sistema de tan sólo 200 partículas tendrá un valor claramente distinto de cero. En la fase nemática uno espera encontrar orden de cuasi-largo alcance (ver apéndice C), así que también en esta fase el parámetro de orden mostrará una fuerte dependencia con el tamaño del sistema (ec. (C.15)). Hay que hacer notar que en una simulación de un sistema finito la fase isótropa aparentará ser nemática tan pronto como la longitud de correlación de las fluctuaciones nemáticas exceda el tamaño de la caja periódica. Por contra, si la longitud de correlación es menor que el tamaño de la caja periódica, el autovalor  $q(N)$  se comportará como  $n_d^{-1/2}$ , siendo  $n_d$  el número de dominios nemáticos en la caja (hay que recordar que en la obtención de la dependencia de  $q(N)$  hemos supuesto independencia estadística entre partículas diferentes, lo que no es cierto si pertenecen al mismo dominio nemático).

Para determinar el punto donde la fase nemática deviene estable con respecto a la disociación de disclinaciones hay que estudiar los exponentes  $\eta_{2l}$  del decaimiento algebraico de las funciones de correlación  $g_{2l}(\tau)$  (ec. (C.14)) y compararlos con el valor crítico dado por (C.19). Una análisis de la dependencia del parámetro de orden en el tamaño del sistema es también útil a la vista de la ec. (C.15). Semejante estudio nos permite estimar el punto en el que tiene lugar la transición I-N. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la transición I-N en un sistema finito ocurre a una densidad inferior a la que ocurriría en un sistema infinito, ya que la constante de Frank calculada en aquél es mayor que la de éste último (Eppenga y Frenkel, 1984).

$\kappa = 6$								
$P$	$\rho$	$q$	$P$	$\rho$	$q$	$P$	$\rho$	$q$
0.20	0.134	0.0713	2.10	0.499	0.152	9.00	0.846	0.853
0.25	0.156	0.0730	2.20	0.511	0.153	10.0	0.853	0.853
0.30	0.175	0.0745	2.50	0.542	0.180	10.0	0.853	0.853
0.35	0.194	0.0758	2.50	0.545	0.133	10.0	0.860	0.847
0.40	0.211	0.0782	3.00	0.582	0.222	11.0	0.873	0.855
0.45	0.228	0.0801	3.00	0.589	0.175	12.0	0.888	0.855
0.50	0.242	0.0809	3.50	0.614	0.121	13.0	0.899	0.864
0.55	0.253	0.0832	3.50	0.623	0.280	13.0	0.899	0.881
0.60	0.268	0.0839	3.50	0.632	0.387	14.0	0.914	0.879
0.65	0.281	0.0862	4.00	0.656	0.436	14.0	0.918	0.907
0.70	0.292	0.0874	4.00	0.658	0.442	15.0	0.929	0.909
0.75	0.302	0.0894	4.50	0.696	0.661	16.0	0.933	0.915
0.80	0.315	0.0898	4.50	0.701	0.638	16.0	0.939	0.908
0.85	0.325	0.0923	5.00	0.715	0.675	18.0	0.954	0.929
0.90	0.335	0.0930	5.00	0.724	0.704	20.0	0.971	0.941
1.00	0.352	0.101	5.50	0.746	0.794	22.0	0.980	0.936
1.10	0.371	0.100	5.50	0.748	0.789	24.0	0.988	0.926
1.20	0.386	0.108	6.00	0.763	0.792	27.0	0.998	0.937
1.30	0.402	0.102	6.00	0.772	0.785	†27.0	1.03	0.992
1.40	0.419	0.114	6.50	0.781	0.748	†24.0	1.02	0.983
1.50	0.429	0.118	6.50	0.784	0.830	†22.0	0.989	0.971
1.60	0.447	0.120	7.00	0.794	0.752	†20.0	0.972	0.956
1.70	0.456	0.123	7.00	0.780	0.832	†18.0	0.952	0.935
1.80	0.469	0.132	8.00	0.822	0.869	†16.0	0.934	0.936
1.90	0.478	0.133	8.00	0.824	0.853	†15.0	0.926	0.934
2.00	0.490	0.130	9.00	0.841	0.862			

Tabla 6.1: Datos de la ecuación de estado y el parámetro de orden obtenidos por simulación MC a presión constante de un sistema de elipses duras con razón de aspecto  $\kappa = 6$  y número de partículas  $N = 186$ . El número de pasos de cálculo es  $2 \times 10^4$  en todos los casos, y la probabilidad media de que se acepte un movimiento es del 20-25%.  $P$  denota la presión (en unidades  $k_B T / \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}$ ),  $\rho$  la densidad (en unidades  $(\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp})^{-1}$ ) y  $q$  el parámetro de orden bidimensional. La última configuración de cada simulación se toma como configuración inicial para obtener el punto de presión ligeramente superior (o inferior<sup>†</sup>). La configuración inicial de los puntos de densidades máxima y mínima es una red triangular perfecta. La pequeña diferencia (alrededor del 2-3%) entre los datos con daga y sin daga indica la existencia de una transición de primer orden.

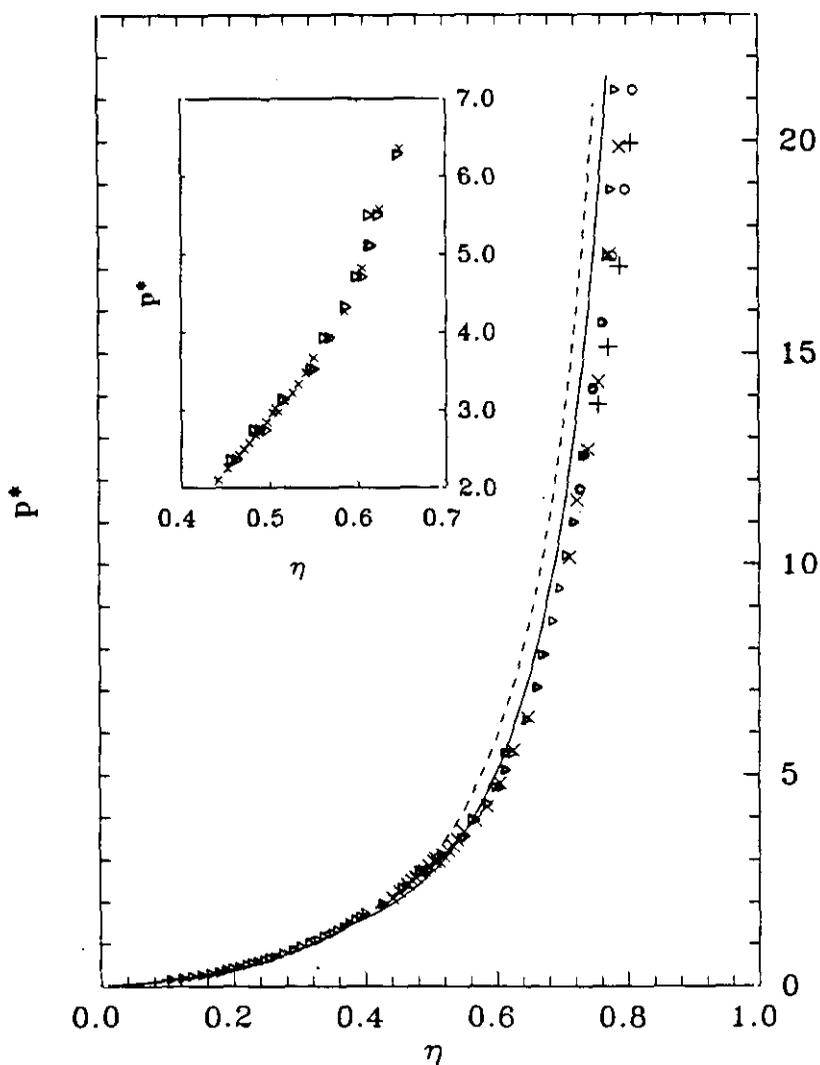


Figura 6.1: Presión reducida ( $P^* \equiv v_{\text{mol}}P/k_B T$ ) en función de la fracción de empaquetamiento ( $\eta \equiv v_{\text{mol}}\rho$ ) para el sistema de elipses duras con  $\kappa = 6$ . Rama fluida de las simulaciones MC: triángulos; rama sólida: círculos; TFD del capítulo 5: línea discontinua; TFD con  $B_2$  corregido (ver sección 6.3): línea continua. La figura muestra también los resultados de Vieillard-Baron (1972) para la rama fluida (aspas) y la rama sólida (cruces). La ampliación muestra con más detalle la región alrededor de la transición I-N encontrada por Vieillard-Baron.

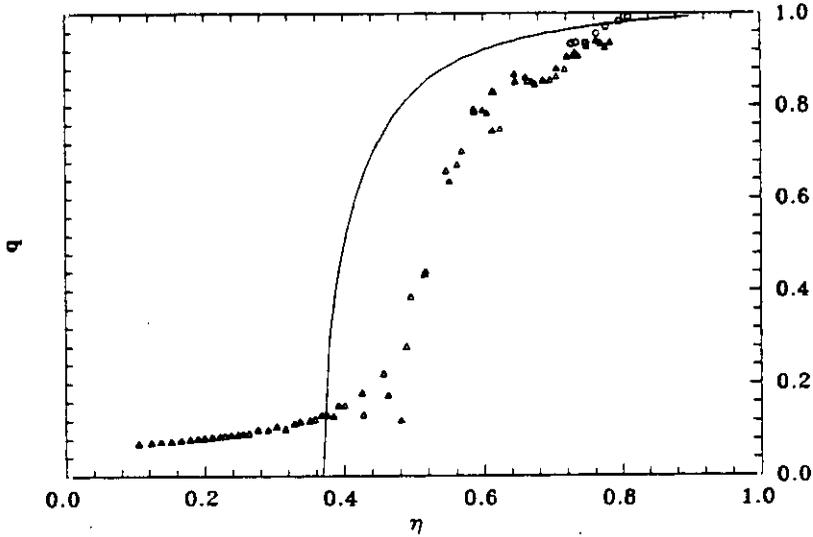


Figura 6.2: Parámetro de orden,  $q \equiv \langle \cos 2\theta \rangle$ , en función de la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , para el sistema de elipses con  $\kappa = 6$ . Los triángulos (círculos) representan los resultados MC de la rama fluida (sólida), mientras que la línea continua representa los resultados de la TFD (capítulo 5) con  $B_2$  corregido (ver sección 6.3).

## 6.2 Resultados

Con el fin de facilitar la comparación con los resultados teóricos del capítulo 5, las simulaciones se realizan para los mismos valores de la razón de aspecto ( $\kappa = 2, 4$  y  $6$ ) que fueron estudiados allí. En los tres casos, la primera configuración inicial se obtiene mediante una dilatación de la configuración de máximo empaquetamiento hasta una cierta densidad  $\rho_0$ . Partiendo de una  $\rho_0$  pequeña y otra grande se obtienen dos ramas de simulación que llamaremos rama *fluida* y rama *sólida*. La elección del número de partículas ( $N = 170, 216$  y  $186$ ) viene impuesta por el requerimiento de que la forma de la caja sea prácticamente cuadrada. Las siguientes simulaciones de cada rama parten de la configuración final de la simulación anterior. Una simulación típica consiste en  $10^4$  'pasos' (intentos de movimiento MC por partícula) de equilibrado y  $2 \times 10^4$  pasos de cálculo. Las unidades del problema se fijan haciendo  $k_B T = 1$  y  $\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp} = 1$ . Esta última elección de la escala de longitud se reduce a la definición  $\sigma = 1$  en el caso de discos duros (Alder y Wainwright, 1962). En las tablas 6.1, 6.3 y 6.4 se muestran los resultados de la simulación para los tres casos, y en las figuras 6.1, 6.6

y 6.9 aparecen dibujadas las ecuaciones de estado (utilizando como variables la presión reducida  $P^* \equiv v_{\text{mol}}P/k_B T$  y la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_{\text{mol}}\rho$ ) junto a las curvas teóricas del capítulo 5. Vamos a hacer un análisis para cada valor de  $\kappa$  por separado.

### 6.2.1 Elipses con $\kappa = 6$

El primer caso que consideramos es el modelo estudiado por Vieillard-Baron (1972). En la figura 6.1 aparecen tanto sus resultados como los de la presente simulación. En ella se puede ver cómo ambos se ajustan la misma curva para la ecuación de estado. En las proximidades de  $\eta \approx 0.51$ , donde Vieillard-Baron encuentra una transición de primer orden débil, la simulación acusa fuertes fluctuaciones; también el parámetro de orden (figura 6.2) muestra un comienzo de ordenación en torno a esta densidad. Sin embargo, el análisis del decaimiento de las correlaciones  $g_2(r)$  y  $g_4(r)$ , así como el comportamiento de  $q$  con el tamaño del sistema (figura 6.3 y tabla 6.2), prueban, de acuerdo con lo que hemos discutido en 6.1.2 (que aparece analizado en más detalle en el apéndice C), que la fase nemática se hace estable frente al mecanismo de disociación de disclinaciones (o de Kosterlitz-Thouless) sólo para  $\eta \gtrsim 0.59$ . Este análisis de estabilidad ya fue hecho por Frenkel y Eppenga (1985) en la vecindad de la transición de Vieillard-Baron (ver la tabla IV de dicha referencia) y los autores llegaron a la misma conclusión sobre la estabilidad de la fase nemática. Aquí ha sido extendido el análisis a densidades más altas con el resultado de que no existe fase nemática al menos hasta  $\eta \approx 0.59$ . La razón por la que aparece una transición a una densidad inferior es, tal como se discutió al final de 6.1.2, el tamaño finito del sistema. En el punto donde la fase nemática se hace estable no se aprecia discontinuidad de las magnitudes termodinámicas (de la presión, por ejemplo) ni hay evidencia de histéresis; es decir, los resultados de la ecuación de estado que se obtienen aumentando y disminuyendo la densidad son los mismos (la presencia de histéresis sería un indicador de la existencia de estados metaestables, característicos de las transiciones de primer orden). La conclusión es, pues, que para  $\kappa = 6$  la transición I-N se produce mediante el mecanismo de disociación de disclinaciones descrito en el apéndice C, tal como ocurre en el sistema de agujas duras (Frenkel y Eppenga, 1985), y es, por lo tanto, una transición *continua*. A densidades más altas ( $\eta \gtrsim 0.76$ ) el sistema parece mostrar una fase sólida, como se concluye de la estructura de picos muy marcados de la función de correlación de par,  $g_0(r)$  (figura 6.4), así como del aspecto de las configuraciones mostradas en la figura 6.5. El va-

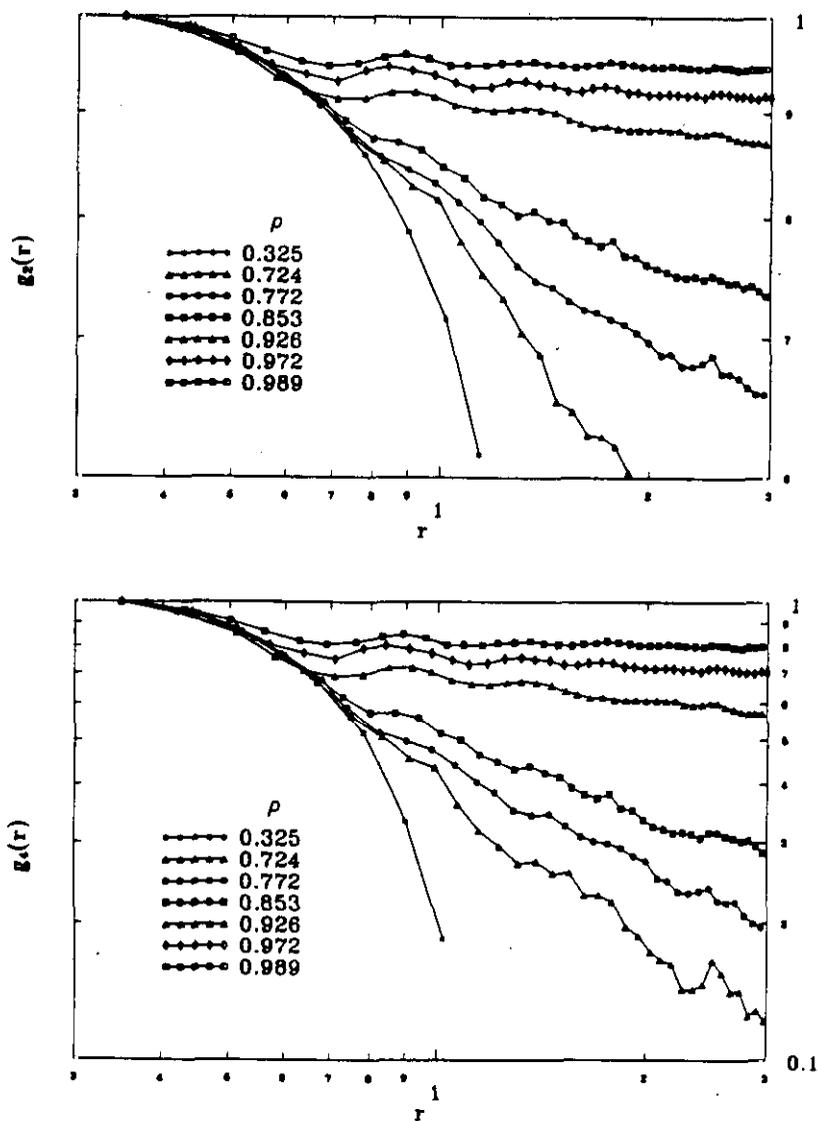


Figura 6.3: Gráficas logarítmicas de  $g_{2l}(r) \equiv \langle \cos 2l[\theta(r) - \theta(0)] \rangle$ , con  $l = 1$  (arriba) y  $l = 2$  (abajo), del sistema de elipses duros con  $\kappa = 6$ , para varios valores de la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ . Estrellas y triángulos negros pertenecen a la fase isotrópica; círculos negros, cuadrados negros y triángulos blancos pertenecen a la fase nemática y rombos y cuadrados blancos pertenecen a la fase sólida.

		$\eta = 0.562$	$\eta = 0.586$	$\eta = 0.599$
$q_1$	1/1	0.675	0.714	0.792
	1/4	0.707	0.767	0.814
	1/16	0.773	0.820	0.856
	1/64	0.847	0.867	0.885
$r_1$		0.990	0.999	0.993
$b_1$		0.056	0.047	0.028
$a_1$		-0.116	-0.088	-0.092
$q_2$	1/1	0.461	0.515	0.628
	1/4	0.513	0.598	0.664
	1/16	0.618	0.689	0.741
	1/64	0.778	0.807	0.832
$r_2$		0.988	1.000	0.989
$b_2$		0.127	0.108	0.069
$a_2$		-0.144	-0.103	-0.123
$q_4$	1/1	0.221	0.274	0.398
	1/4	0.286	0.378	0.448
	1/16	0.421	0.504	0.568
	1/64	0.677	0.715	0.748
$r_4$		0.991	0.999	0.986
$b_4$		0.270	0.299	0.154
$a_4$		-0.154	-0.102	-0.161
$\eta_2$		0.345	0.252	0.145
$c_2$		-0.309	-0.240	-0.250
$r'_2$		0.996	0.996	0.989
$\eta_4$		1.426	1.174	0.658
$c_4$		-0.928	-0.583	-0.844
$r'_4$		0.976	0.988	0.990
$\pi K/8k_B T$		0.868	1.059	1.736

Tabla 6.2: Análisis de la dependencia del parámetro de orden en el tamaño del sistema para  $N = 186$  elipses duras con  $\kappa = 6$ .  $q_i \equiv \langle \cos^i 2\theta \rangle$  es el momento de orden  $i$  del parámetro de orden nemático promediado sobre el sistema completo (1/1) y subsistemas de área 1/4, 1/16 y 1/64 del área total de la caja periódica;  $a_i$  y  $b_i$  son los coeficientes del ajuste por mínimos cuadrados  $\ln q_i = a_i - b_i \ln N$ , donde  $N$  es el número medio de partículas del subsistema correspondiente y  $q_i$  el valor del parámetro de orden del mismo;  $r_i$  es el coeficiente de regresión del ajuste;  $c_{2i}$  y  $\eta_{2i}$  son los coeficientes del ajuste por mínimos cuadrados  $\ln g_{2i}(r) = c_{2i} - \eta_{2i} \ln r$  para valores asintóticos de  $r$ , donde  $g_{2i}(r) \equiv \langle \cos 2i[\theta(r) - \theta(0)] \rangle$ ;  $r'_i$  es el coeficiente de regresión de este ajuste, y  $\pi K/8k_B T$  se obtiene de la expresión  $\langle b \rangle = k_B T/2\pi K$ , donde  $\langle b \rangle$  viene dado por  $\langle b \rangle = (b_1 + b_2/2 + b_4/4 + \eta_2/4 + \eta_4/16)/5$ . Las disclinations comienzan a disociarse cuando  $K$  es menor que el valor crítico dado por  $\pi K_c/8k_B T = 1$  (ver apéndice C).

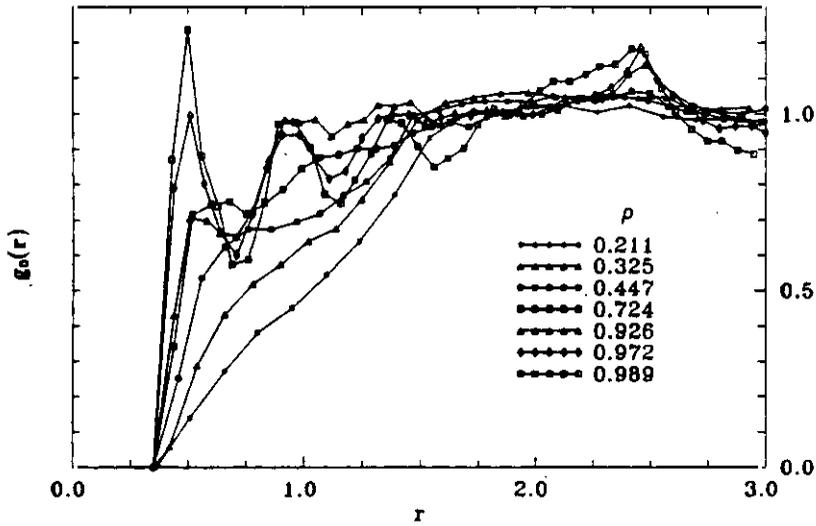


Figura 6.4: Función de distribución radial,  $g_0(r)$ , del sistema de elipses duras con  $\kappa = 6$ , para varios valores de la fracción de empaquetamiento. Estrellas y triángulos negros pertenecen a la fase isotrópica; círculos negros a la fase nemática, y cuadrados negros, triángulos blancos y cuadrados blancos a la fase sólida.

lor  $\eta \approx 0.76$ , que se obtiene a partir de la ecuación de estado, es tan solo una burda estimación de la posible transición F-S; en realidad, es el punto por debajo del cual el sistema es un fluido (nemático en este caso) y, por tanto, una cota inferior del verdadero punto de transición. Los resultados en esta región son muy similares a los de Vieillard-Baron, pudiéndose atribuir las pequeñas diferencias a la distinta colectividad usada en la simulación (Vieillard-Baron simula a volumen constante). La estimación de Vieillard-Baron para el punto de transición F-S ( $\eta \approx 0.789$ ) es ligeramente mayor que la obtenida en la presente simulación, de acuerdo con el carácter de cota inferior que ésta tiene. Hay acuerdo entre ambas simulaciones también en el carácter de primer orden de la transición. A esta conclusión se llega de la observación de histéresis en los datos de la ecuación de estado (figura 6.1 y tabla 6.1): los puntos obtenidos aumentando la presión en una configuración fluida y los que resultan de expandir una configuración sólida no coinciden, sino que están distanciados unos de otros por una diferencia de densidades de 2-3%. No se observa directamente la coexistencia F-S debido a efectos de histéresis que son propios de las simulaciones en sistemas periódicos finitos, y ésta es la razón de que no se puede localizar mejor el punto de transición. Una determinación precisa de dicho punto (y de los valores de las densidades

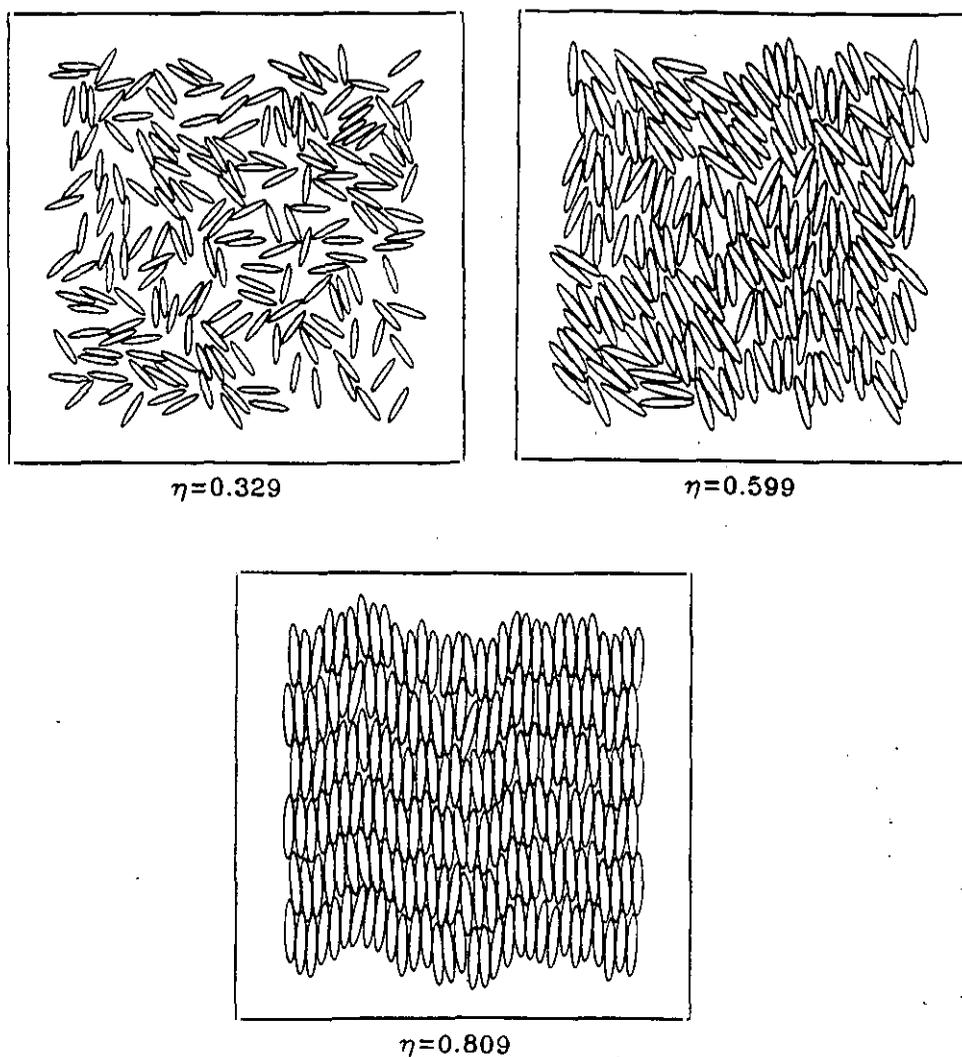


Figura 6.5: Configuraciones del sistema de elipses duras con  $\kappa = 6$  para las tres fases observadas: isotrópica ( $\eta = 0.329$ ), nemática ( $\eta = 0.599$ ) y sólida ( $\eta = 0.809$ ). Nótese que la fase sólida muestra fuertes fluctuaciones anisótropas de gran longitud de onda.

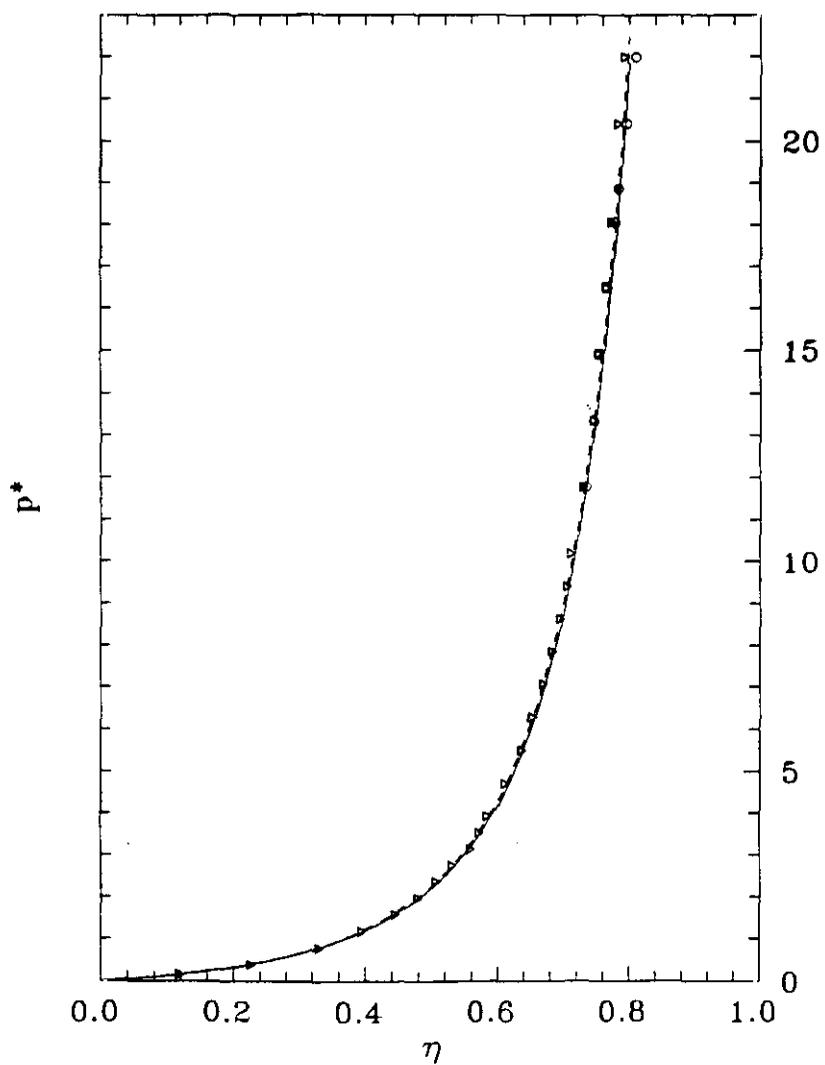


Figura 6.6: Igual que la figura 6.1, para  $\kappa = 2$ .

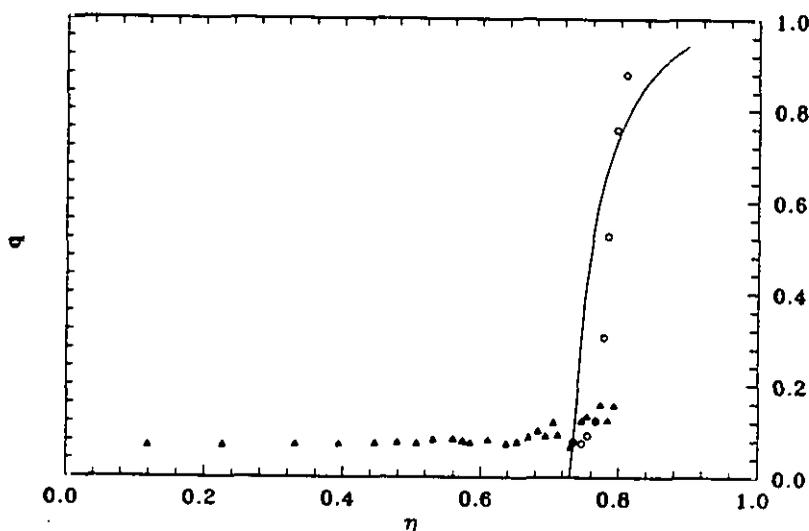


Figura 6.7: Igual que la figura 6.2, para  $\kappa = 2$ .

en la coexistencia) requeriría el cálculo de la energía libre absoluta de ambas fases (Hoover y Ree, 1967; Frenkel y Mulder, 1985; Mulder, 1986).

Para concluir con el análisis de este caso habría que hacer notar las peculiares propiedades de la fase sólida. En la imagen de una configuración de dicha fase (figura 6.5) se puede observar la existencia de fuertes ondulaciones anisótropas de gran longitud de onda. Parece probable que la intensidad de estas oscilaciones aumente con el tamaño del sistema, por lo que no es en absoluto obvio que la fase observada en la imagen sea realmente un sólido cristalino estable. De acuerdo con el esquema teórico de la transición F-S en capas anisótropas mediada por defectos (Ostlund y Halperin, 1981) podría ocurrir que a partir de una cierta escala el sistema se comportase como un esméctico o incluso (a una escala aún mayor) como un nemático. Estas simulaciones no permiten comprobar con detalle las predicciones de esta teoría, aunque la fenomenología observada podría ser compatible con una transición F-S del tipo I (con mediación de una fase esméctica), según la notación de estos autores.

### 6.2.2 Elipses con $\kappa = 2$

Este es el caso más simple de todos los que se han simulado, ya que para este valor de  $\kappa$  el sistema no tiene fase nemática. La fase isotrópica aparece directamente conectada con la fase sólida a través de una transición de

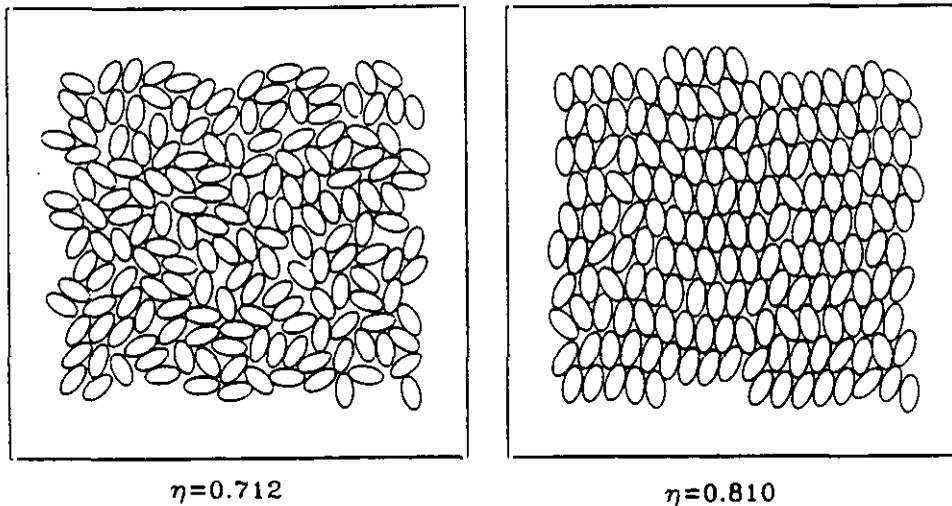


Figura 6.8: Configuraciones del sistema de elipses duras con  $\kappa = 2$  para las dos únicas fases observadas: isotrópica ( $\eta = 0.712$ ) y sólida ( $\eta = 0.810$ ).

primer orden situada en  $\eta \approx 0.78$  (ver figura 6.6). De nuevo, el carácter de primer orden de la transición viene indicado por la existencia de histéresis entre las ramas fluida y sólida de la ecuación de estado (figura 6.6 y tabla 6.3). El parámetro de orden (figura 6.7) no muestra evidencia de orden orientacional, sino que salta abruptamente desde valores próximos a 0 hasta valores cercanos a 1 en  $\eta \approx 0.78$ , así que tampoco hay fase cristal plástica (ver capítulo 1; Vieillard-Baron, 1972, encuentra una fase así para  $\kappa = 1.01$ ). Así pues, solamente dos fases, la isotrópica y la sólida, están presentes en este caso, separadas por una transición de primer orden; sin embargo, como en  $\kappa = 6$ , la fase sólida exhibe fuertes fluctuaciones de larga longitud de onda (ver figura 6.8), si bien menos pronunciadas que las de la figura 6.5, así que las conclusiones acerca de la fase sólida son las mismas.

Este es el caso más interesante de los tres, ya que muestra un resultado totalmente inesperado y cualitativamente diferente de los otros dos. De nuevo aparecen tres fases: sólida, nemática e isotrópica; pero a diferencia del caso  $\kappa = 6$ , para este valor de la razón de aspecto el sistema sufre *dos* transiciones de fase de primer orden (ver figuras 6.9 y 6.10 y tabla 6.4). A medida que ascendemos por la rama fluida desde la fase isotrópica el sistema experimenta un incremento del orden orientacional local, pero fracasa en su intento de formar un verdadero nemático (estable frente al mecanismo

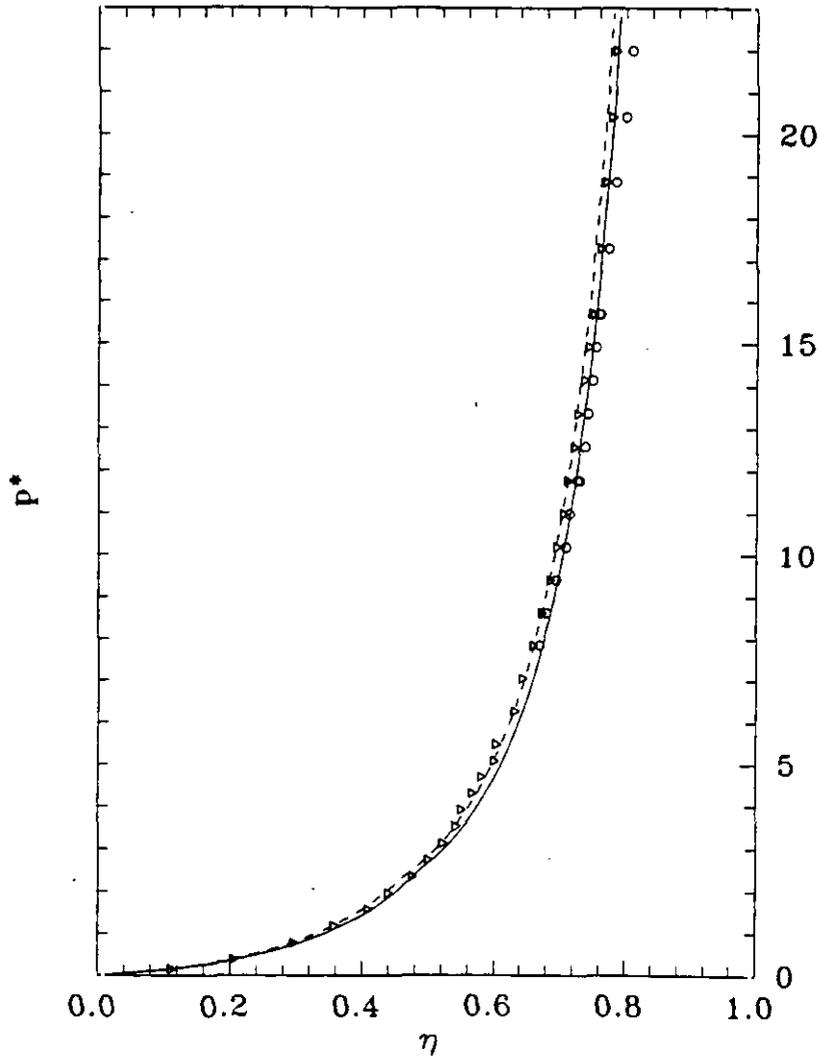


Figura 6.9: Igual que la figura 6.1, para  $\kappa = 4$ .

$\kappa = 2$					
$P$	$\rho$	$q$	$P$	$\rho$	$q$
0.20	0.151	0.0687	12.0	0.899	0.121
0.50	0.288	0.0699	13.0	0.907	0.0939
1.00	0.421	0.0721	15.0	0.930	0.0668
1.50	0.503	0.0726	17.0	0.950	0.124
2.00	0.568	0.0752	19.0	0.960	0.134
2.50	0.610	0.0765	21.0	0.975	0.126
3.00	0.645	0.0741	23.0	0.985	0.159
3.50	0.676	0.0824	26.0	0.998	0.125
4.00	0.713	0.0839	28.0	1.01	0.157
4.50	0.730	0.0804	†28.0	1.03	0.878
5.00	0.745	0.0766	†26.0	1.01	0.757
6.00	0.778	0.0819	†24.0	0.999	0.525
7.00	0.812	0.0743	†23.0	0.991	0.305
8.00	0.831	0.0788	†21.0	0.976	0.122
9.00	0.853	0.0884	†19.0	0.961	0.091
10.0	0.871	0.102	†17.0	0.950	0.074
11.0	0.884	0.0908	†15.0	0.935	0.077

Tabla 6.3: Igual que la tabla 6.1, para razón de aspecto  $\kappa = 2$  y número de partículas  $N = 170$ .

de Kosterlitz-Thouless) (ver figura 6.11). Cuando descendemos por la rama sólida cruzamos un intervalo de densidades donde aparece una fase nemática estable (ver figura 6.10 y tabla 6.5). Durante este descenso el sistema parece cruzar una transición F-S de primer orden, ya que una vez alcanzado el punto de presión reducida  $P^* = 18.8$ , la fase sólida no puede recuperarse recomprimiendo. Así pues, por debajo de este valor el sistema deja de ser sólido; sin embargo, el parámetro de orden nemático muestra un alto grado de ordenación orientacional. Un análisis del decaimiento de  $g_2(r)$  y  $g_4(r)$ , y de la dependencia del parámetro de orden en el tamaño del sistema (ver tabla 6.5), indica que esta fase nemática es estable frente a la disociación espontánea de disclinaciones. A densidades en torno a  $\eta \approx 0.74$  el parámetro de orden experimenta grandes fluctuaciones, y por debajo de esta densidad decrece rápidamente a valores típicos de la fase isotropa. Aumentando el número de pasos de la simulación (hasta  $10^5$  en algunos casos) uno encuentra que todos los puntos con  $\eta < 0.74$  son inestables (no así los de densidad superior). La existencia de histéresis, el salto del parámetro de orden y la

$\kappa = 4$								
$P$	$\rho$	$q$	$P$	$\rho$	$q$	$P$	$\rho$	$q$
0.20	0.143	0.0636	10.0	0.840	0.229	†24.0	0.998	0.932
0.50	0.263	0.0678	11.0	0.859	0.335	†22.0	0.985	0.906
1.00	0.379	0.0735	12.0	0.874	0.324	†20.0	0.969	0.867
1.50	0.456	0.0824	13.0	0.887	0.344	†20.0	0.968	0.862
2.00	0.522	0.0922	14.0	0.899	0.328	†20.0	0.966	0.860
2.50	0.560	0.0995	15.0	0.907	0.323	†19.0	0.960	0.835
3.00	0.608	0.0896	16.0	0.920	0.268	†18.0	0.954	0.806
3.50	0.638	0.103	17.0	0.927	0.321	†17.0	0.946	0.802
4.00	0.665	0.0985	18.0	0.939	0.404	†16.0	0.941	0.821
4.50	0.691	0.168	19.0	0.948	0.503	†16.0	0.941	0.821
5.00	0.702	0.211	20.0	0.957	0.528	†15.0	0.929	0.823
5.50	0.724	0.149	22.0	0.972	0.483	†15.0	0.924	0.835
6.00	0.740	0.108	24.0	0.981	0.514	†14.0	0.909	0.759
6.50	0.766	0.198	26.0	0.992	0.545	†13.0	0.903	0.748
7.00	0.770	0.183	28.0	1.00	0.588	†12.0	0.884	0.639
8.00	0.805	0.229	†28.0	1.03	0.977	†11.0	0.865	0.464
9.00	0.820	0.117	†26.0	1.02	0.965	†10.0	0.851	0.470

Tabla 6.4: Igual que la tabla 6.1, para razón de aspecto  $\kappa = 4$  y número de partículas  $N = 216$ .

estabilidad de la fase nemática frente al mecanismo de Kosterlitz-Thouless nos lleva a la conclusión de que la transición I-N para  $\kappa = 4$  es de primer orden. Este resultado sorprende ya que en todas las teorías de la transición I-N en  $D = 2$  se obtiene una transición continua (ver capítulo 5). En consecuencia, una de las predicciones de esta simulación es la existencia de un punto *tricrítico* (ver el final de la sección 3.2) para algún valor de  $\kappa$  entre 4 y 6.

### 6.3 Comparación con la teoría

Antes de comparar los resultados de la TFD desarrollada en el capítulo 5 con los de la simulación hay que hacer notar que hay un factor de discrepancia en cierto modo irrelevante, como es el hecho de haber utilizado para la teoría el volumen excluido que da la ASG (apéndice B) y para la simulación el criterio *exacto* de Vieillard-Baron (sección 6.1.1). El segundo coeficiente del virial

		$\eta = 0.761$	$\eta = 0.785$
$q_1$	1/1	0.867	0.588
	1/4	0.870	0.715
	1/16	0.882	0.812
	1/64	0.929	0.913
$r_1$		0.889	0.992
$b_1$		0.016	0.104
$a_1$		-0.068	0.053
$q_2$	1/1	0.752	0.346
	1/4	0.757	0.516
	1/16	0.781	0.669
	1/64	0.870	0.845
$r_2$		0.895	0.991
$b_2$		0.034	0.212
$a_2$		-0.126	0.125
$q_4$	1/1	0.566	0.120
	1/4	0.575	0.275
	1/16	0.619	0.470
	1/64	0.774	0.744
$r_4$		0.906	0.990
$b_4$		0.073	0.434
$a_4$		-0.224	0.314
$\eta_2$		0.087	—
$c_2$		-0.214	—
$r'_2$		0.954	—
$\eta_4$		0.388	—
$c_4$		-0.790	—
$r'_4$		0.930	—
$\pi K/8k_B T$		3.289	0.590

Tabla 6.5: Análisis de la dependencia del parámetro de orden en el tamaño del sistema para  $N = 216$  elipses duras con  $\kappa = 4$ . La notación es la misma que la de la tabla 6.2. El punto de densidad  $\eta = 0.761$  se obtuvo descendiendo por la rama sólida y muestra un nemático estable. El punto de densidad  $\eta = 0.785$  se obtuvo ascendiendo por la rama fluida y corresponde a un nemático inestable (a pesar de que la densidad es superior a la del punto anterior). De hecho, el decaimiento de  $g_2(r)$  y  $g_4(r)$  es, para este valor, exponencial (como ocurre en la fase isotropa) en vez de algebraico, por lo que no tiene sentido el ajuste a una recta. La estimación de  $\langle b \rangle$  es, en este caso particular,  $\langle b \rangle = \frac{1}{3} (b_1 + \frac{b_2}{2} + \frac{b_4}{4})$ .

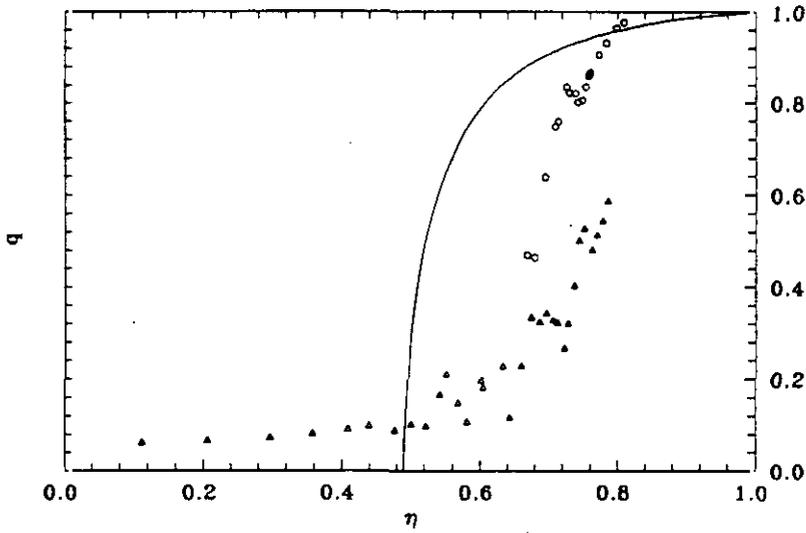


Figura 6.10: Igual que la figura 6.2, para  $\kappa = 4$ .

(el volumen excluido medio) que produce la ASG (tabla B.1) es bastante aproximado al exacto (ver figura 6.12), que está dado por la fórmula de Boublík (1975):

$$B_2(\kappa)/v_{\text{mol}} = 1 + \frac{4\kappa}{\pi^2} [E(1 - \kappa^{-2})]^2 \quad (6.11)$$

con  $E(x) \equiv \int_0^{\pi/2} (1 - x \sin^2 t)^{1/2} dt$  la función elíptica de segunda especie (Abramowitz y Stegun, 1975); sin embargo, se separa bastante del valor real a altas excentricidades (hasta un 57% en el límite de excentricidad infinita). Esta inexactitud puede conducir a discrepancias adicionales entre teoría y simulación y enmascarar en parte el efecto de las aproximaciones relevantes, que es en lo que estamos interesados. Podemos corregir gran parte del daño reescalando el volumen excluido con el factor:

$$\lambda \equiv \frac{B_2(\kappa)}{2v_{\text{mol}}H_0(\chi)} \quad (6.12)$$

con  $B_2(\kappa)$  dada por (6.11) y  $H_0(\chi)$  por (5.4), siendo  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ . De este modo obtenemos una versión 'mejorada' de la teoría descrita en el capítulo 5, en la que el volumen excluido para  $\kappa \rightarrow 0$  y  $\kappa \rightarrow \infty$ , así como el segundo coeficiente del virial, son exactos.

A la hora de realizar una comparación entre resultados teóricos y simulaciones MC hemos de distinguir dos aspectos diferentes: cómo reproduce

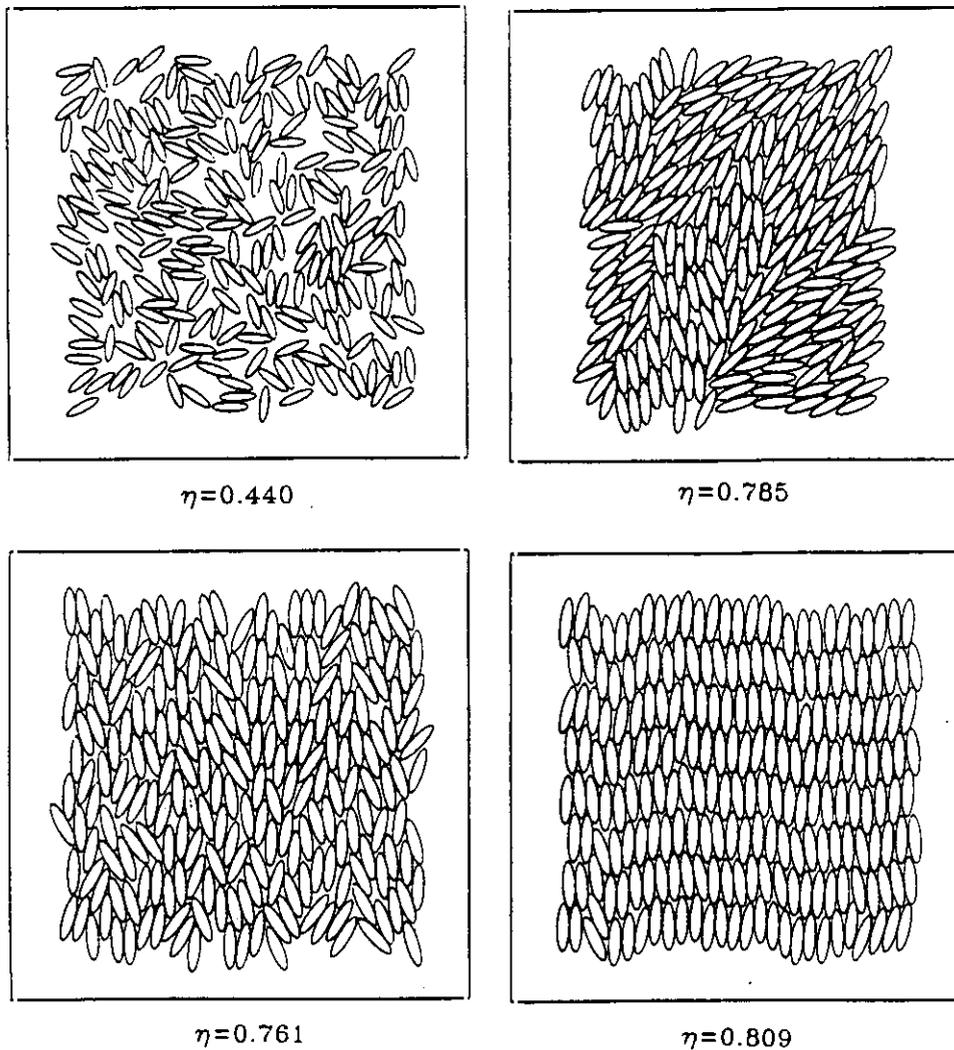


Figura 6.11: Configuraciones del sistema de elipses duras con  $\kappa = 4$  para las fases: isotrópica ( $\eta = 0.440$ ), nemática inestable ( $\eta = 0.785$ ), nemática estable ( $\eta = 0.761$ ) y sólida ( $\eta = 0.809$ ). Las dos primeras configuraciones se obtuvieron ascendiendo por la rama fluida, mientras que las dos últimas se obtuvieron descendiendo por la rama sólida. Nótese la existencia de dominios nemáticos en el nemático inestable.

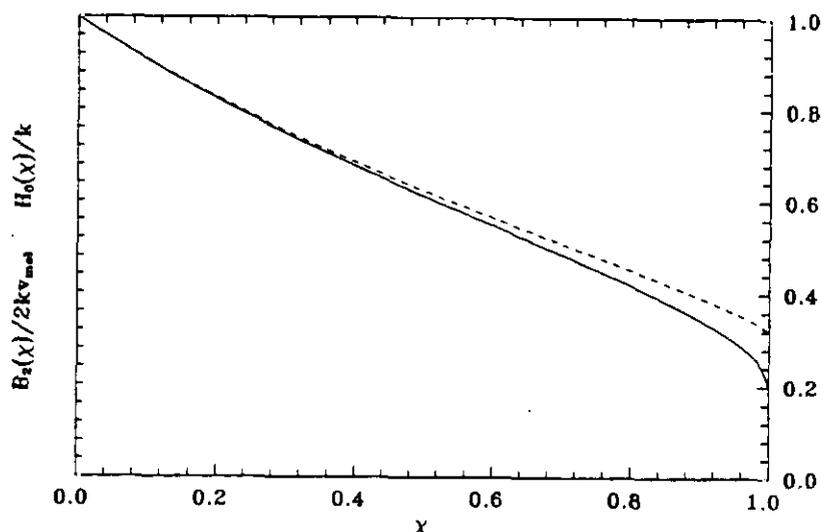


Figura 6.12: Comparación entre el segundo coeficiente del virial exacto y el obtenido mediante la ASG. La línea continua representa  $B_2/2\kappa\nu_{\text{mol}}$ , con  $B_2$  dado por (6.11), y la línea discontinua representa  $H_0/\kappa$ , con  $H_0$  dado por (5.4); ambas curvas están dibujadas frente a la variable  $\chi \equiv (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ , siendo  $\kappa$  la razón de aspecto de las elipses. Para los tres casos simulados,  $\chi(\kappa)$  vale:  $\chi(2) = 0.6$ ,  $\chi(4) = 0.882$  y  $\chi(6) = 0.946$ .

la teoría los datos MC y cómo reproduce la transición I-N. En cuanto a cómo se comparan las curvas de la ecuación de estado con las simulaciones podemos echar un vistazo a las figuras 6.1, 6.6 y 6.9. En ellas están representadas tanto las curvas obtenidas en el capítulo 5 como las resultantes de la modificación que hemos hecho. De ellas se desprende inmediatamente que cuanto menor es la excentricidad de las elipses, mejor se ajustan las curvas a los resultados de simulación. Para  $\kappa = 2$  (figura 6.6) no hay diferencia entre corregir y no corregir el  $B_2$ , y el acuerdo entre la teoría y los valores MC se muestra excelente incluso a densidades altas. Por encima de la transición F-S la comparación pierde significado ya que no hemos excluido la fase sólida en la teoría. Para  $\kappa = 4$  (figura 6.9) la teoría modificada ajusta bastante bien la fase isótropa a bajas densidades y la nemática completa, pero subestima la presión a densidades medias; la versión original ajusta mejor la fase isótropa, pero sobreestima la presión en la nemática. Finalmente, para  $\kappa = 6$  (figura 6.1) se aprecia una desviación considerable con respecto a los resultados MC a medida que aumenta la densidad, si bien la teoría modificada queda más cerca de ellos.

$\kappa$	$\eta_{I-N}^{\text{TFD}}$	$\eta_{I-N}^{\text{MC}}$	$\Delta(\%)$	$\eta_{F-S}^{\text{MC}}$
2	0.74			$\gtrsim 0.78$
4	0.49	$\sim 0.74$	34	$\gtrsim 0.79$
6	0.38	$\sim 0.59$	36	$\gtrsim 0.76$

Tabla 6.6: Localización de los puntos de la transición I-N del sistema de elipses duras. Columna 1: estimación de la densidad de la transición ( $\eta_{I-N}^{\text{TFD}}$ ) basada en la TFD modificada (ver texto); columna 2: estimación de la densidad de la transición ( $\eta_{I-N}^{\text{MC}}$ ) basada en la presente simulación MC; columna 3: desviación relativa ( $\Delta \equiv (\eta_{I-N}^{\text{TFD}} - \eta_{I-N}^{\text{MC}})/\eta_{I-N}^{\text{MC}}$ ) en %, y columna 4: estimación del punto de transición F-S ( $\eta_{F-S}^{\text{MC}}$ ) obtenido de la presente simulación. Nótese que al no haber sido calculadas las energías libres absolutas de las fases involucradas, la localización de las transiciones de primer orden no es muy precisa.

Pero mientras que la TFD proporciona una descripción razonablemente buena de la ecuación de estado de elipses duras, fracasa en la predicción de la transición I-N. En primer lugar, predice una transición continua para cualquier valor de  $\kappa$ ; no hay ninguna evidencia de punto tricrítico y el único efecto que produce reescalar el volumen excluido (ec. (6.12)) es un desplazamiento de la línea de transiciones de fase. Además, los valores de las densidades de la transición que resultan de la teoría están muy desviados de los que se obtienen por simulación, como se puede ver en las gráficas de los parámetros de orden (figuras 6.2, 6.7 y 6.10) y en la tabla 6.6.

No sabemos cuál es la razón de este fallo de la teoría. Ciertamente, en lo que concierne a las transiciones continuas se puede ver en la simulación cómo las fluctuaciones del sistema juegan un papel crucial, mientras que como ya se comentó en el capítulo 5, la teoría desarrollada tiene carácter de campo medio, en el sentido de que no se tienen en cuenta las fluctuaciones del parámetro de orden. Es, pues, razonable que haya discrepancia en la localización de las transiciones continuas, aunque uno esperaría que versiones mejoradas de la teoría, que tengan en cuenta la interacción (contenida en la densidad efectiva) de una forma autoconsistente, pudieran corregir este defecto. Sin embargo, el origen del cambio de orden de la transición I-N es del todo desconocido, y por esta razón no sabemos qué aproximación de la teoría omite este hecho. Este problema aparenta ser mucho más grave que el anterior. En principio, el hecho de que el desarrollo de Landau para un nemático en  $D = 2$  dependa de  $q^2$  (ecs. (3.25) y (5.19)) nos lleva a pensar que la transición que predice cualquier teoría de tipo campo medio

es necesariamente de segundo orden. Como ya se mencionó al final de 3.2, hay una vía de escape dentro de la propia teoría de campo medio, ya que la ec. (3.25) admite un punto tricrítico siempre que el coeficiente de  $q^4$  cambie de signo. No ocurre esto en la TFD que hemos elaborado en el capítulo 5, pero no podemos excluir la posibilidad de que ocurra en futuras versiones de la teoría.



## 7

# Generalización de la teoría del líquido efectivo

La TFD desarrollada en los capítulos 4 y 5 para describir la transición I-N de moléculas anisótropas duras se basa en una idea fundamental que la hace diferente de versiones anteriores (Singh y Singh, 1986; Marko, 1988), como es la introducción de un líquido efectivo que de algún modo incorpore en la teoría los efectos de la interacción molecular en la fase ordenada (este método se aplicó por primera vez en el contexto de la transición F-S: Baus y Colot, 1985; Colot y Baus, 1985; Colot *et al.*, 1986). Sin embargo, la forma de determinar este líquido efectivo es insatisfactoria porque se basa en argumentos geométricos *ad hoc* y depende de la densidad local de la fase ordenada *sólo* a través de su valor medio, ignorando así la información sobre la estructura de esta fase. Sin introducir consideraciones extrañas a la TFD se puede buscar una condición que determine la densidad efectiva imponiendo que la energía libre por partícula del sistema iguale la del líquido efectivo (Baus, 1989), y llegamos así a una nueva formulación de la ALE, que recibe el nombre de 'aproximación autoconsistente del líquido efectivo' (AACLE). Un análisis más detallado lleva a una reformulación más general de la AACLE (Lutsko y Baus, 1990a y b) denominada 'aproximación generalizada del líquido efectivo' (AGLE). Es esta aproximación la que vamos a desarrollar aquí, en una versión ligeramente modificada (la original está escrita para la transición F-S) que permita incorporar grados de libertad internos (orientaciones en nuestro caso) de las moléculas.

## 7.1 Formulación general

Tomemos como punto de partida la ecuación (A.28) del apéndice A, que nos permite escribir la energía libre de interacción por partícula como:

$$\beta\phi_{\text{int}}[\rho] = -\frac{1}{\rho V} \int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\lambda\rho]) \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \quad (7.1)$$

Hay dos formas de definir un líquido efectivo que, juntas, conducen a una ecuación exacta para  $\phi_{\text{int}}[\rho]$  (Lutsko y Baus, 1990b); estas dos formas son: a través de una transformación termodinámica y a través de una transformación estructural.

La *transformación termodinámica* consiste en encontrar un líquido cuya energía libre de interacción por partícula sea igual a la del sistema considerado; en otras palabras, si  $\bar{\rho}_t$  es la densidad de tal líquido:

$$\phi_{\text{int}}[\rho] = \phi_{\text{int}}(\bar{\rho}_t) \quad (7.2)$$

(el funcional  $\phi_{\text{int}}[\rho]$  se convierte en la función  $\phi_{\text{int}}(\rho)$  cuando la densidad local es uniforme). La ecuación (7.2) nos lleva inmediatamente a la siguiente ecuación para  $\bar{\rho}_t$  (que será un funcional de  $\rho(\mathbf{x})$ ):

$$\bar{\rho}_t[\rho] = \frac{1}{\rho V} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') w(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho]) \quad (7.3a)$$

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho]) = \frac{\int_0^1 d\lambda(1-\lambda) C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\lambda\rho])}{\int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' C(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \lambda\bar{\rho}_t[\rho])} \quad (7.3b)$$

Nótese que (7.2) conduce, en el caso en que la densidad sea uniforme, a la relación  $\bar{\rho}_t = \rho$ , y en este caso particular (7.3b) implica que la función *peso*,  $w(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho])$ , está normalizada a la unidad.

La *transformación estructural* se hace necesaria porque  $\bar{\rho}_t$  aparece definida (ec. (7.3)) a través de la (desconocida) FCD de la fase no uniforme. En principio parece que lo que habría que hacer es inventar una transformación que convirtiera dicha FCD en la de un líquido a una cierta densidad efectiva, pero tal transformación no puede existir debido a que las simetrías de la fase líquida están rotas en la fase no uniforme. Sin embargo, en la expresión de la energía libre (ec. (7.1)) la FCD de la fase no uniforme aparece siempre bajo el signo de integración, hecho que podemos utilizar para imponer la condición más débil:

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho]) \\ &= \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \bar{\rho}_e[\rho]) \end{aligned} \quad (7.4)$$

que define perfectamente una nueva densidad efectiva  $\bar{\rho}_e$ , también funcional de  $\rho(\mathbf{x})$  y que, al igual que en la transformación termodinámica, se reduce a  $\bar{\rho}_e = \rho$  en el límite de densidad uniforme.

Como es de esperar, estas dos transformaciones no son independientes; de hecho las ecs. (7.3) y (7.4) conducen inmediatamente a la relación:

$$\bar{\rho}_t[\rho] = \frac{\int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \int_0^1 (1-\lambda) C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \bar{\rho}_e[\lambda\rho])}{-\rho V - \int d\mathbf{x} \int_0^1 (1-\lambda) C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \lambda \bar{\rho}_t[\rho])} \quad (7.5)$$

Hasta aquí todas las ecuaciones son exactas, pero el problema sigue sin resolverse porque las definiciones de  $\bar{\rho}_t$  y  $\bar{\rho}_e$  involucran la FCD de la fase no uniforme. La estrategia a seguir es tomar (7.5) como una ecuación que liga las densidades efectivas e introducir una nueva ecuación *ad hoc* que permita calcularlas. Cada elección que hagamos de ella definirá una aproximación; la más simple consiste en hacer:

$$\bar{\rho}_t[\rho] = \bar{\rho}_e[\rho] \equiv \bar{\rho}[\rho] \quad (7.6)$$

lo que convierte (7.5) en una ecuación de autoconsistencia que define la densidad efectiva  $\bar{\rho}$ . Esta es la AGLE (Lutsko y Baus, 1990b).

Existe otra forma de obtener  $\bar{\rho}$ , alternativa a la resolución de la ecuación integral (7.5), y es convertir ésta en un sistema de ecuaciones diferenciales cuya solución nos defina la densidad efectiva. Para ello introducimos la notación:

$$\Psi(\hat{\rho}; [\rho]) \equiv -\frac{1}{\rho V} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \hat{\rho}) \quad (7.7a)$$

$$\psi(\rho) \equiv -\rho \int_0^1 d\lambda (1-\lambda) \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \lambda\rho) \quad (7.7b)$$

De (7.5) y (7.6) se puede obtener (Lutsko y Baus, 1990b):

$$\frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} (\lambda \beta \phi(\bar{\rho}[\lambda\rho])) = \Psi(\bar{\rho}[\lambda\rho]; [\rho]) \quad (7.8)$$

Así que si definimos las funciones de  $\lambda$ :

$$x(\lambda) \equiv \bar{\rho}[\lambda\rho] \quad (7.9a)$$

$$y(\lambda) \equiv \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda \psi(x)) \quad (7.9b)$$

(7.8) se convierte en el sistema:

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{y - \psi(x)}{\lambda \psi'(x)} \quad (7.10a)$$

$$\frac{dy}{d\lambda} = \Psi(x; [\rho]) \quad (7.10b)$$

donde las primas denotan las derivadas respecto a los respectivos argumentos (la ecuación (7.10a) se obtiene de desarrollar (7.9b)). El sistema anterior no está definido para  $\lambda = 0$ , pero se puede extender por continuidad tomando límites en los miembros de la derecha de (7.10) y utilizando el desarrollo del virial  $\rho\psi'(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} B_{n+1}\rho^n$ . De este modo se obtiene:

$$2B_2x'(0) = y'(0) = \Psi(0; [\rho]) \quad (7.11)$$

Finalmente, el sistema (7.10) se completa con la condición inicial  $x(0) = y(0) = 0$ , que se obtiene de utilizar  $\bar{\rho}[0] = 0$  y de imponer  $|x'(0)| < \infty$ . La densidad efectiva  $\bar{\rho}[\rho]$  se obtiene a partir de la solución,  $x(\lambda)$ , del sistema (7.10) como  $\bar{\rho}[\rho] = x(1)$ .

Dentro de la filosofía de la TFD, y de forma paralela a la ALE, se ha desarrollado otro método no perturbativo conocido como 'aproximación de la densidad suavizada' (ADS). La aproximación, introducida por Tarazona (1984) y posteriormente desarrollada por Curtin y Ashcroft (1985), mejora la 'aproximación de la densidad local' (ADL) mediante la introducción de una densidad *suavizada* a través de su convolución con una cierta función peso. En la ADL la energía libre de interacción ( $F_{\text{int}}$ ) de un sistema con densidad local  $\rho(\mathbf{x})$  se obtiene a partir de la energía libre de interacción por partícula de la fase fluida ( $\phi_{\text{int}}$ ) mediante:

$$F_{\text{int}}[\rho] = \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \phi_{\text{int}}(\rho(\mathbf{x})) \quad (7.12)$$

Esta aproximación sólo vale para perfiles  $\rho(\mathbf{x})$  muy suaves, ya que debido a las singularidades de la energía libre de interacción,  $\phi_{\text{int}}(\rho(\mathbf{x}))$  puede no estar definida en los picos de  $\rho(\mathbf{x})$ . La ADS evita esta dificultad calculando  $F_{\text{int}}$  a partir de la siguiente versión modificada de (7.12):

$$F_{\text{int}}[\rho] = \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \phi_{\text{int}}(\bar{\rho}(\mathbf{x})) \quad (7.13a)$$

$$\phi_{\text{int}}(\bar{\rho}(\mathbf{x})) = \int d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \bar{\rho}(\mathbf{x})) \quad (7.13b)$$

La función peso se elige de tal modo que (7.13) satisfaga dos requerimientos en el límite de densidad uniforme:

(i) que reproduzca la energía libre del fluido, lo que implica:

$$\int dx' w(\mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \rho) = 1 \quad (7.14)$$

(ii) que reproduzca la FCD del fluido, es decir:

$$-\beta \left\{ \frac{\delta^2 F_{\text{int}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x}) \delta \rho(\mathbf{x}')} \right\}_{\rho(\mathbf{x}) \equiv \rho} = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; \rho) \quad (7.15)$$

Bajo la hipótesis adicional de que tanto la función peso como la FCD del fluido admiten un desarrollo del virial, (i) y (ii) pueden ser satisfechos truncando las series a orden cero (Tarazona, 1984), uno, dos (Tarazona, 1985),... Este procedimiento plantea la cuestión de si un desarrollo tal converge. Por esta razón Curtin y Ashcroft (1985) consideraron la resolución de la ecuación integral no lineal completa (7.15), que en transformada de Fourier se convierte en una ecuación diferencial no lineal ordinaria en la densidad. El método, sin embargo, involucra una gran cantidad de cálculo numérico debido a que dicha ecuación ha de ser resuelta para cada valor del vector de ondas. Denton y Ashcroft (1989) propusieron una versión modificada de la ADS (ADSM) en la que la ecuación a la que se llega transformando Fourier es algebraica y lineal, por lo que puede ser resuelta analíticamente. Los resultados de la ADS y la ADSM son muy similares cuando se aplican a la transición F-S en ED, pero la ADSM es ya en su formulación una teoría de líquido efectivo (Baus, 1990) en el sentido de que la densidad 'suavizada' tiene la forma (7.3a) y satisface (7.2) (aunque se determina utilizando (7.15) en lugar de (7.3b)). Es en este punto donde los métodos de la ADS y la ALE convergen, ya que Lutsko y Baus (1990b) han demostrado que la ADSM se obtiene de la AGLE cuando la densidad efectiva de esta última se desarrolla en serie de la forma:

$$\bar{\rho}[\lambda\rho] = \lambda \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda - 1)^n \rho^{(n)}[\rho] \right] \quad (7.16)$$

y se trunca en segundo orden<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Cuando se trunca en orden cero, esto es,  $\bar{\rho}[\lambda\rho] = \lambda\rho^{(0)}[\rho]$ , uno obtiene la AACLE (Baus, 1989) siendo  $\rho^{(0)}$  la correspondiente densidad efectiva.

## 7.2 La transición orientacional en dimensión $D$

Utilizando las nuevas posibilidades que ofrece la AGLE vamos a continuación a estudiar la transición I-N para un fluido de cuerpos duros convexos (CDC) anisótropos en dimensión  $D$ . Como hicimos en el capítulo 4, escribimos la energía libre por partícula,  $\phi[\rho]$ , como suma de tres términos (ec. (A.22)):

$$\phi[\rho] = \phi_{\text{ext}}[\rho] + \phi_{\text{id}}[\rho] + \phi_{\text{int}}[\rho] \quad (7.17)$$

y eliminamos el término de campo externo ( $\phi_{\text{ext}}[\rho]$ ) imponiendo directamente sobre  $\rho(\mathbf{x})$  la simetría de la fase nemática; en otras palabras, tomamos  $\rho(\mathbf{x}) = \rho h(\mathbf{u})$  con  $\int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) = 1$ . En cuanto a los términos ideal ( $\phi_{\text{id}}[\rho]$ ) y de interacción ( $\phi_{\text{int}}[\rho]$ ), para aplicar la AGLE es preciso que estén referidos al sistema infinitamente diluido, en lugar de al sistema isótropo, como hacíamos en los capítulos 4 y 5; así, su forma será:

$$\beta\phi_{\text{id}}[h] = \ln(\Lambda^{2D}\rho) - 1 + \int d\mathbf{u} h(\mathbf{u}) \ln h(\mathbf{u}) \quad (7.18)$$

$$\begin{aligned} \beta\phi_{\text{int}}[h] &= -\rho \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \\ &\times \int_0^1 d\lambda (1-\lambda) \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}; \mathbf{u}, \mathbf{u}'; [\lambda h]) \end{aligned} \quad (7.19)$$

donde ya se ha utilizado la invariancia traslacional de la fase nemática;  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica generalizada (ver ec. (A.19)). Para aplicar la AGLE echamos mano de la relación (7.4), con la densidad efectiva obtenida a través del sistema (7.10). Este paso nos permite obviar el problema de calcular la FCD de la fase nemática y utilizar en su lugar la FCD de la fase isótropa. Igual que en el capítulo 4, la FCD de la fase isótropa la obtenemos de la de ED mediante la aproximación de Pynn (ec. (4.4)) o equivalentemente (dado que nos restringimos a estudiar sólo la fase nemática) mediante la aproximación de factorización (ec. (4.5)). En consecuencia, (7.19) adoptará la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \beta\phi_{\text{int}}[h] &= \left\{ -D2^D \eta \int_0^1 d\lambda (1-\lambda) \int_0^\infty dx x^{D-1} C_{\text{ED}}(x; \bar{\eta}[\lambda h]) \right\} \\ &\times \left\{ \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \end{aligned} \quad (7.20)$$

donde  $\eta = v_{\text{mol}}\rho$  es la fracción de empaquetamiento, siendo  $v_{\text{mol}}$  el volumen molecular, y:

$$\Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \equiv \frac{1}{D2^D v_{\text{mol}}} \int d\hat{\mathbf{r}} \{ \sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}, \mathbf{u}') \}^D$$

$$= \frac{1}{2^D v_{\text{mol}}} \int d\mathbf{r} \Theta(\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}, \mathbf{u}') - r) \quad (7.21)$$

es la relación del volumen excluido de dos CDC de orientaciones  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u}'$  al de dos ED de volumen molecular  $v_{\text{mol}}$  ( $\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}, \mathbf{u}')$  es la distancia de contacto de los dos CDC y  $\Theta(x)$  es la función escalón). En este punto ya se puede ver que una consecuencia directa del uso de la aproximación de Pynn (o de la de factorización) para la FCD es que la energía libre (7.20) se factoriza en una parte radial y otra angular, dando lugar de este modo a una teoría tipo Onsager (1949). De hecho, el resultado original de Onsager se recupera reemplazando la FCD de ED en (7.20) por su límite de baja densidad ( $C_{\text{ED}}(x; 0) = -\Theta(1 - x)$ ). La ecuación (7.20) se puede simplificar aún más utilizando algunas identidades del fluido de ED  $D$ -dimensionales (Baus y Colot, 1987). Si como en los capítulos 4 y 5 denotamos por  $Z_{\text{ED}}(\eta)$  el factor de compresibilidad de las ED ( $\beta P_{\text{ED}}/\rho$ ) y definimos la función  $I_{\text{ED}}(\eta)$  a través de la relación:

$$Z_{\text{ED}}(\eta) = 1 - \frac{1}{\eta} \int_0^\eta dy y I_{\text{ED}}(y) \quad (7.22)$$

entonces la ecuación de estado de la compresibilidad ( $\beta \partial P_{\text{ED}}/\partial \rho = 1 - \rho \int d\mathbf{r} C_{\text{ED}}(\mathbf{r}/\sigma; \eta)$ ) conduce al resultado:

$$I_{\text{ED}}(\eta) = D 2^D \int_0^\infty dx x^{D-1} C_{\text{ED}}(x; \eta) \quad (7.23)$$

que sustituido en (7.20) permite escribir  $\phi_{\text{int}}[h]$  como:

$$\begin{aligned} \beta \phi_{\text{int}}[h] &= \left\{ -\eta \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) I_{\text{ED}}(\bar{\eta}[\lambda h]) \right\} \\ &\times \left\{ \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \end{aligned} \quad (7.24)$$

En el espíritu de la AGLE, la forma de determinar la densidad efectiva  $\bar{\eta}[h]$  es imponer la condición (7.2), que equivale a resolver el sistema (7.10). La forma de este sistema, reescrito en las variables  $x(\lambda) \equiv \bar{\eta}[\lambda h]$  e  $y(\lambda) = \partial(\lambda \psi(x/v_{\text{mol}}))/\partial \lambda$  y utilizando las identidades para ED, es la siguiente:

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{x}{\lambda} \left( \frac{y - Q_{\text{ED}}(x)}{Z_{\text{ED}}(x) - 1} \right) \quad (7.25a)$$

$$\frac{dy}{d\lambda} = \eta_s[h] \frac{d}{dx} (Z_{\text{ED}}(x) - 1 + Q_{\text{ED}}(x)) \quad (7.25b)$$

$$x(0) = y(0) = 0 \quad (7.25c)$$

con la función  $Q_{ED}(\eta)$  definida como:

$$Q_{ED}(\eta) \equiv \int_0^{\eta} dy \frac{Z_{ED}(y) - 1}{y} \quad (7.26)$$

y el funcional  $\eta_s[h]$  dado por:

$$\eta_s[h] \equiv \eta \frac{\int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')}{\int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')} \quad (7.27)$$

La solución de este sistema es<sup>2</sup>:

$$\bar{\eta}[\lambda h] = \lambda \eta_s[h] \quad (7.28)$$

Este resultado es hasta cierto punto extraño porque, debido a la factorización, la densidad efectiva entra sólo en la parte radial de (7.24), mientras que según (7.27) y (7.28) está definida puramente (y de forma explícita) en función de las variables angulares; con ello, la idea de autoconsistencia se pierde de algún modo. Sin embargo, se puede aprovechar la factorización de (7.24) para imponer la condición (7.2) *sólo* sobre la parte radial de la energía libre de interacción. Cuando se hace esto la densidad efectiva viene dada también por el sistema de ecuaciones (7.25), pero ahora el funcional  $\eta_s[h]$  está definido por:

$$\eta_s[h] \equiv \eta \quad (7.29)$$

de modo que la solución (7.28) sigue siendo válida, pero esta vez con la definición (7.29). Así pues, hay dos versiones alternativas de la AGLE en el problema de la transición I-N: la que llamaremos 'completa' (AGLE-c), dada por la siguiente expresión para  $\phi_{int}[h]$ :

$$\beta \phi_{int}^c[h] = Q_{ED}(\bar{\eta}[h]) \left\{ \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \quad (7.30a)$$

$$\bar{\eta}[h] = \eta \frac{\int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')}{\int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')} \quad (7.30b)$$

y la que llamaremos 'factorizada' (AGLE-f), cuya expresión para  $\phi_{int}[h]$  es:

$$\beta \phi_{int}^f[h] = Q_{ED}(\eta) \left\{ \int d\mathbf{u} \int d\mathbf{u}' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \quad (7.31)$$

La AGLE-c es idéntica a la expresión obtenida por Hołyst y Poniewierski (1989b) siguiendo el formalismo de la ADS (ver final de la sección 7.1), mientras que la AGLE-f coincide con el funcional obtenido por Parsons (1979),

<sup>2</sup> Nótese que como se verifica  $\bar{\eta}[\lambda h] = \lambda \bar{\eta}[h]$  la AGLE y la AACLE coinciden.

posteriormente aplicado por Lee a la transición I-N en ECD (Lee, 1987) y en EDR (Lee, 1988) en  $D = 3$ , al que también se reduce el funcional propuesto por Somoza y Tarazona (1988; 1989) dentro del marco de la ADS cuando éste se aplica a la transición I-N. En el marco general de la ALE, estos dos funcionales surgen, como acabamos de ver, de una forma natural, según impongamos una condición u otra para determinar la densidad efectiva. La ventaja de este enfoque es que las aproximaciones involucradas están localizadas en dos puntos: la aproximación de factorización para la FCD (ecs. (4.4) y (4.5)) y la condición de autoconsistencia sobre la energía libre de interacción. La primera es la responsable de la factorización final del funcional, mientras que la segunda es necesaria para encontrar una expresión explícita del mismo. La primera es mejorable buscando expresiones más precisas de la FCD; respecto a la segunda, no es evidente cómo introducir una forma sistemática de mejorarla. Esto último constituye el principal defecto de la ALE (compartido también por la ADS), pero no es más que el precio a pagar por disponer de una teoría *no* perturbativa de las fases inhomogéneas. La ventaja es que, cuando se aplican, por ejemplo, a la transición F-S (y lo mismo veremos que ocurre para la transición I-N), las teorías no perturbativas demuestran ser más eficaces que los desarrollos perturbativos (Baus, 1990).

Una vez obtenidas las expresiones para la energía libre, las de la presión y potencial químico se derivan de las ecs. (A.31) y (A.32) respectivamente, que escritas para un sistema de referencia infinitamente diluido ( $\rho_R \equiv 0$ ) tienen la forma:

$$\beta \frac{P[\rho]}{\rho} = 1 - \frac{1}{\rho V} \int dx \int dx' \rho(x) \rho(x') \int_0^1 d\lambda \lambda C(x, x'; [\lambda \rho]) \quad (7.32)$$

$$\beta \mu[\rho] = \beta \frac{P[\rho]}{\rho} + \beta \phi[\rho] \quad (7.33)$$

Aplicando las mismas aproximaciones que para la energía libre obtendremos para la presión dos expresiones distintas, según que utilicemos la AGLE-c o la AGLE-f; estas expresiones son, respectivamente:

$$\beta \frac{P^c[h]}{\rho} = 1 + (Z_{ED}(\bar{\eta}[h]) - 1) \left\{ \int du \int du' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \quad (7.34)$$

$$\beta \frac{P^f[h]}{\rho} = 1 + (Z_{ED}(\eta) - 1) \left\{ \int du \int du' h(\mathbf{u}) h(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \right\} \quad (7.35)$$

Las correspondientes al potencial químico ( $\mu^c$  y  $\mu^f$ ) se siguen de (7.33)

utilizando para la presión y la energía libre las respectivas expresiones aproximadas.

Por último, antes de seguir adelante es interesante mencionar el hecho de que ambos funcionales de la energía libre (AGLE-c y AGLÉ-f) se reducen al mismo (el correspondiente a la teoría de Onsager) cuando se toma el límite de bajas densidades ( $Q_{ED}(\eta) = \eta/2$ ).

### 7.2.1 Volumen excluido de dos cuerpos duros convexos

Al hablar de cuerpos duros hay que hacer una distinción fundamental entre cuerpos convexos y no convexos (Boublík y Nezbeda, 1986). Un cuerpo convexo (Ishihara y Hayashida, 1951; Kihara, 1953; Mulder, 1986) se puede definir como una región del espacio euclídeo tal que dos puntos cualesquiera de la misma pueden unirse por una recta completamente contenida en ella. En sistemas de CDC que se mueven libremente, la interacción es debida al volumen excluido de pares de cuerpos, por lo que la TFD desarrollada en la sección precedente es perfectamente aplicable a estos sistemas. En sistemas de cuerpos duros no convexos pueden darse situaciones, a altas densidades, en las que dos o más cuerpos bloqueen el movimiento de otro atrapándolo en los huecos que dejan sus concavidades. Este efecto produce interacciones importantes de tres o más cuerpos, que no están contempladas en la teoría que hemos elaborado.

Los CDC más estudiados en la literatura son los EDR, tanto oblatos como prolatos, y los ECD, fundamentalmente prolatos (cilindros rematados por semiesferas), aunque también oblatos (toros rematados por discos). El sistema de EDR es la extensión inmediata del modelo de ED a moléculas anisótropas, y de hecho ha sido uno de los primeros modelos en los que se ha estudiado la fase nemática; los ECD fueron introducidos para estudiar fases esmécticas, ya que tienen mayor capacidad de empaquetamiento que los EDR. Otros tipos de formas geométricas han sido también consideradas en la literatura (Kihara, 1953; Boublík y Nezbeda, 1986), pero se les han dedicado pocos y muy específicos estudios (normalmente a la búsqueda de alguna fase concreta o para modelar algún tipo particular de molécula), por lo que para nuestro propósito general las ignoraremos. También son interesantes los casos límites de moléculas extremadamente alargadas (agujas; ver Frenkel y Eppenga, 1985, y el capítulo 5) o extremadamente planas (discos; ver Eppenga y Frenkel, 1984; Colot *et al.*, 1988, y el capítulo 4), ya que en estos límites la fase nemática no está perturbada por la presencia de una fase sólida (agujas y discos carecen de volumen molecular).

El cálculo del volumen excluido de un sistema de EDR en dimensión  $D$  es un problema sin resolver. Para  $D = 2$  y  $D = 3$  Vieillard-Baron (1972) obtuvo sendos criterios para comprobar el solapamiento de dos EDR y, posteriormente, Perram y Wertheim (1985) obtuvieron un criterio alternativo, válido para cualquier dimensión. Tales criterios se utilizan en las simulaciones de estos sistemas, pero no proporcionan una expresión analítica para el volumen excluido de dos EDR. A veces se utilizan desarrollos de Fourier (Tjipto-Margo y Evans, 1990) o integraciones numéricas de la ec. (7.21) (Perera *et al.*, 1988; Holyst y Poniewierski, 1989b) para calcular dicho volumen excluido, pero el método más extendido es la ASG de Berne y Pechukas (1972), que aparece descrita en detalle en el apéndice B. La gran ventaja de esta aproximación es que proporciona una expresión analítica (ec. (B.11)) para  $\Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')$  (ec. (7.21)) válida siempre que  $D \geq 2$ . La ASG ha sido empleada exhaustivamente en la literatura (Singh y Singh, 1986; Marko, 1988; Colot *et al.*, 1988; Lee, 1988) y su principal defecto es que sobreestima el volumen excluido exacto de dos EDR (Tjipto-Margo y Evans, 1990), de manera que el segundo coeficiente del virial (ecs. (B.13) y (B.18)) difiere del valor exacto (como puede verse, por ejemplo, en la figura 6.12). Una ligera corrección de la TFD se puede conseguir (ver sección 6.3) reescalando el volumen excluido con el factor  $B_2^{\text{exacto}}/B_2^{\text{ASG}}$ , siempre que el segundo coeficiente del virial se conozca de forma exacta (lo que ocurre para  $D = 3$  y  $D = 2$ ; Boublík, 1974; 1975). En lo que sigue, los cálculos referidos a EDR utilizarán la ASG, reescalando siempre que sea posible.

Para ECD el problema es mucho más simple (Balberg *et al.*, 1984). Los parámetros que definen un ECD son la longitud del cilindro,  $L$ , y el diámetro de las semiesferas (o del cilindro),  $W$ . La razón de aspecto (la relación de la longitud total al diámetro) será entonces  $\kappa = 1 + L/W$ . En  $D = 2$  el volumen (área) excluido está dado por el área del objeto generado en la figura 7.1 por el deslizamiento de un ECD sobre otro que permanece fijo, manteniendo constante la orientación relativa. Tal objeto está formado por cuatro rectángulos de lados  $L$  y  $W$ , cuatro sectores de círculo que en total forman un círculo completo de radio  $W$ , y un paralelogramo de lado  $L$  y ángulo  $\theta$ , siendo  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' = \cos \theta$  (con  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u}'$  las orientaciones de los ECD). Así:

$$V_{\text{excl}}^{2\text{-ECD}}(\theta) = 4LW + \pi W^2 + L^2 |\sin \theta| \quad (7.36)$$

De la figura 7.1 se puede también inferir cómo es el volumen excluido en  $D = 3$ : los rectángulos se reemplazan por semicilindros de altura  $L$  y radio  $W$ ; los sectores de círculos se convierten en casquetes de esfera con el mismo radio,  $W$ , y el paralelogramo adquiere un espesor  $2W$  convirtiéndose en un

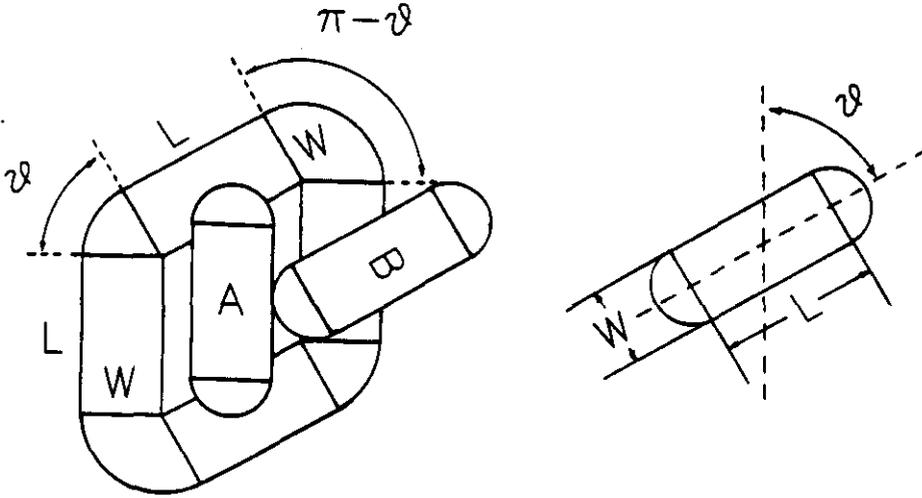


Figura 7.1: Area excluida de dos ECD en  $D = 2$  (o círculo-rectángulos) con orientación relativa  $\theta$ ; o, equivalentemente, proyección del volumen excluido de dos ECD en  $D = 3$  con la misma orientación relativa,  $\theta$ , sobre el plano que contiene sus ejes de simetría. La figura está generada por el centro de masas del cuerpo B cuando éste se desliza alrededor del A manteniendo al menos un punto de contacto.

paralelepípedo, así que:

$$V_{\text{excl}}^{3-\text{ECD}}(\theta) = 2L\pi W^2 + \frac{4}{3}\pi W^3 + 2WL^2|\sin \theta| \quad (7.37)$$

El paso de  $D = 2$  a  $D = 3$  da idea de como generalizar la figura 7.1 cuando aumentá  $D$ . Procediendo de la misma forma se llega a<sup>3</sup>:

$$V_{\text{excl}}^{D-\text{ECD}}(\theta) = 2LV_{D-1}W^{D-1} + V_D W^D + V_{D-2}W^{D-2}L^2|\sin \theta| \quad (7.38)$$

<sup>3</sup>Parece claro que los cilindros se transforman en hipercilindros y las esferas en hiperesferas cuando aumentamos el número de dimensiones por encima de  $D = 3$ ; sin embargo, no es trivial en qué se convierte el paralelepípedo central. Sabemos que la proyección sobre el plano que contiene los ejes de simetría debe ser la figura 7.1, de modo que dos de las caras de la extensión del paralelepípedo a un espacio  $D$ -dimensional conservarán esta forma. Los otros  $D - 1$  pares de caras han de estar producidos por la intersección de cada uno de los hipercilindros con los hiperplanos que contienen sus respectivos ejes de simetría. Si escribimos la ecuación de un tal hipercilindro como  $x_1^2 + \dots + x_{D-1}^2 \leq W^2$ ,

donde  $V_n$  denota el volumen de una esfera  $n$ -dimensional de radio unidad, es decir,  $V_n = \pi^{n/2}/\Gamma(1+n/2)$ . Ahora, si tenemos en cuenta que el volumen de un ECD es  $v_0 = V_D(W/2)^D + LV_{D-1}(W/2)^{D-1}$ , el volumen excluido reducido (7.21) adoptará la forma:

$$\Sigma^{\text{ECD}}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') = 1 + \frac{D}{2\pi} \frac{(\kappa - 1)^2}{[1 + (\kappa - 1)/N_{D+2}]} [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} \quad (7.39)$$

con:

$$N_D \equiv \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{D-1}{2})}{2 \Gamma(\frac{D}{2})} \quad (7.40)$$

Nótese que  $\lim_{\kappa \rightarrow 0} \kappa \Sigma^{\text{ASG}}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \propto \Sigma^{\text{ECD}}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') - 1$ , de modo que el comportamiento de un sistema de ECD está contenido en el límite de muy alta excentricidad de un sistema de EDR, como veremos en la sección 7.2.5.

### 7.2.2 La fase isótropa

Una de las características más interesantes de las ecuaciones de estado (7.34) y (7.35) es la libertad que nos da el hecho de que ambas estén expresadas en función de la ecuación de estado de ED, sin hacer uso explícito de la forma analítica de la FCD. Gracias a ello la teoría conduce a resultados diferentes según la elección que hagamos de  $Z_{\text{ED}}(\eta)$ , así que es conveniente hacer un estudio de esta dependencia. Vamos a considerar en primer lugar la fase isótropa.

La ecuación de estado de la fase isótropa se obtiene tomando  $h(\mathbf{u}) \equiv 1$  en las ecs. (7.34) y (7.35). Ambas ecuaciones conducen al mismo resultado:

$$\beta \frac{P_1}{\rho} = 1 + H_D^0(Z_{\text{ED}}(\eta) - 1) \quad (7.41a)$$

$$H_D^0 \equiv \int d\mathbf{u} \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \quad (7.41b)$$

resultado que, por otra parte, coincide con el que ya se obtuvo para EDR en  $D = 3$  y  $D = 2$  (ecs. (4.16) y (5.9)). La ecuación (7.41) es también una consecuencia *directa* de la aproximación de factorización utilizada para la FCD (ecs. (4.4) y (4.5)). El factor de compresibilidad de ED,  $Z_{\text{ED}}(\eta)$ , se puede obtener de las distintas aproximaciones disponibles en la literatura.

con la restricción  $x_D^2 \leq L^2/4$ , y la del correspondiente hiperplano como  $x_1 = 0$ , entonces la intersección aparece como otro (hiper)cilindro  $(D-1)$ -dimensional (nótese que esto equivale a un segmento de longitud  $L$  en  $D = 2$  y a un rectángulo de lados  $L$  y  $2W$  en  $D = 3$ , como de hecho ocurre).

Como vimos en capítulo 5, para ED  $D$ -dimensionales Baus y Colot (1987) proponen una versión reescalada del desarrollo del virial (ecs. (5.7) y (5.8)). Cuando se compara con resultados de simulación y con otras ecuaciones de estado aproximadas, hasta  $D = 5$  (Baus y Colot, 1987), se ve que los resultados de este método son muy precisos. Luban y Michels (1990) ofrecen una forma alternativa para  $Z_{ED}(\eta)$ :

$$Z_{ED}(\eta) = 1 + \frac{S(\eta/\eta_{cp})}{T(\eta/\eta_{cp})} \quad (7.42a)$$

$$S(x) = B_2^* x \left\{ 1 + \left( \frac{B_3^*}{B_2^*} - \zeta(x) \frac{B_4^*}{B_3^*} \right) x \right\} \quad (7.42b)$$

$$T(x) = 1 - \zeta(x) \frac{B_4^*}{B_3^*} x + (\zeta(x) - 1) \frac{B_4^*}{B_2^*} x^2 \quad (7.42c)$$

donde  $B_n^* \equiv B_n^{ED} \rho_{cp}^{(n-1)}$  y  $\eta_{cp} = v_0 \rho_{cp}$ , siendo  $\rho_{cp}$  la densidad de la configuración de máximo empaquetamiento.  $\zeta(x)$  es una función desconocida cuya relación con el desarrollo del virial está definida a través de (7.42), y que Luban y Michels determinan empíricamente mediante un ajuste lineal a los datos de simulación.

Es interesante comparar los resultados de la ec. (7.41) (utilizando las ecuaciones de estado de ED (5.7) y (7.42)) con otras ecuaciones de estado aproximadas propuestas para fluidos de CDC y, por supuesto, con los resultados de simulación, cuando los haya. Entre las aproximaciones tenemos, por ejemplo, la de Song y Mason (1990), que construye la ecuación a partir del conocimiento de los tres primeros coeficientes del virial, es decir:

$$Z_{SM} = 1 + B_2^{CDC} \rho G(\eta) \quad (7.43a)$$

$$G(\eta) = \frac{1 - \gamma_1 \eta + \gamma_2 \eta^2}{(1 - \eta)^D} \quad (7.43b)$$

$$\gamma_1 = D - 2^{D-1} b_2^{CDC} H_D \quad (7.43c)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} D(D-1) - 2^{D-1} D b_2^{CDC} H_D + 4^{D-1} b_3^{CDC} H_D^2 \quad (7.43d)$$

con  $b_n \equiv B_{n+1}/(B_2)^n$ . Otra aproximación es la obtenida mediante la TPE, en sus dos versiones (Boublík, 1974; 1975; Rosenfeld, 1988), que no tiene una expresión general con la dimensión. También es interesante comparar los coeficientes del virial que predicen estas teorías con los exactos, obtenidos mediante integración numérica de los desarrollos en diagramas de

$D$	EDR	ASG
2	$1 + \frac{4\kappa}{\pi^2} \left[ E \left( 1 - \frac{1}{\kappa^2} \right) \right]^2$	$\frac{4}{\pi} \frac{E(\chi^2)}{\sqrt{1-\chi^2}}$
3	$1 + \frac{3}{4} \left[ 1 + \frac{\ln(\lambda + \sqrt{\lambda^2 - 1})}{\lambda\sqrt{\lambda^2 - 1}} \right] \left[ 1 + \frac{\lambda^2 \arccos \frac{1}{\lambda}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \right]$	$2 \left[ 1 + \frac{\arcsin \chi}{\chi\sqrt{1-\chi^2}} \right]$
$D$	—	$2^{D-1} \frac{F(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{D}{2}; \chi^2)}{\sqrt{1-\chi^2}}$

Tabla 7.1: Expresiones para el segundo coeficiente del virial de EDR  $D$ -dimensionales y su forma aproximada en la ASG.  $\kappa$  es la razón de aspecto,  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ ,  $\lambda = [(1 + |\chi|)/(1 - |\chi|)]^{1/2} = \max(\kappa, 1/\kappa)$ ,  $N_D$  está dado por la ec. (7.40),  $E(x) = \int_0^{\pi/2} d\phi \sqrt{1 - x \sin^2 \phi}$  es la función elíptica de segunda especie y  $F(\alpha, \beta; \gamma; x)$  es la función hipergeométrica (Abramowitz y Stegun, 1965).  $B_2^{\text{EDR}}$  para  $D = 2$  y  $D = 3$  han sido obtenidos a partir de las fórmulas generales para el volumen excluido de dos CDC (Ishihara, 1950; Kihara, 1953; Boublík, 1974; 1975; Barker y Henderson, 1976; Boublík y Nezbeda, 1986);  $B_2^{\text{ASG}}$  está calculado en el apéndice B.

$D$	ECD
2	$2 + \frac{4(\kappa - 1)^2}{\pi^2 + 4\pi(\kappa - 1)}$
3	$4 + \frac{3(\kappa - 1)^2}{3\kappa - 1}$
$D$	$2^{D-1} \left[ 1 + \frac{D}{4} \frac{(\kappa - 1)^2}{[(D - 1)N_D^2 + DN_D(\kappa - 1)]} \right]$

Tabla 7.2: Expresiones para el segundo coeficiente del virial de ECD  $D$ -dimensionales.  $\kappa$  es la razón de aspecto ( $\kappa = 1 + L/W$ ; con  $L$  la longitud del cilindro y  $W$  el diámetro de las semiesferas), y  $N_D$  está dado por la ec. (7.40).

dichos coeficientes<sup>4</sup> (Ree y Hoover, 1964). De la ec. (7.41) se sigue inmediatamente que:

$$b_n^{\text{CDC}} = (H_D^0)^{-(n-1)} b_n^{\text{ED}} \quad (7.44)$$

Puesto que  $B_2^{\text{CDC}}$  se requiere como dato en todas las teorías, sus expresiones para EDR (exactos y en la ASG) y ECD en dimensión  $D$  aparecen, respectivamente, en las tablas 7.1 y 7.2. En lo que sigue, la comparación se hará independientemente para  $D = 2$ ,  $D = 3$  y  $D > 3$ .

$D = 2$

Para evaluar (7.41) hemos utilizado tanto  $Z_6$  (en la notación (5.7) con los coeficientes de la tabla 5.1) como (7.42). Como ya se discutió en el capítulo 5, la ecuación de estado (7.41) no es demasiado sensible a la elección que uno haga de  $Z_{\text{ED}}(\eta)$  y, de hecho, se encuentra poca diferencia en utilizar una u otra aproximación (excepto a muy altas densidades). La ecuación de estado de Song y Mason se calcula utilizando las estimaciones numéricas de Tarjus *et al.* (1991) para  $B_3^{\text{EDR}}$  y  $B_4^{\text{EDR}}$ . Por último, la ecuación de estado de la TPE (Boublík, 1975) es:

$$Z_{\text{TPE}} = \frac{1 + (\alpha - 1)\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (7.45)$$

donde  $\alpha \equiv B_2^{\text{CDC}}/v_{\text{mol}} - 1$ . La fórmula anterior nos lleva a una expresión muy simple para los coeficientes del virial reescalados:

$$b_n^{\text{CDC}} = \frac{1 + n\alpha}{(1 + \alpha)^n} \quad (7.46)$$

Para EDR en  $D = 2$ , la ecuación de estado de Song y Mason y el desarrollo del virial hasta el término en  $B_4$ , para  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  han sido comparados por Tarjus *et al.* (1991) con los resultados MC del capítulo 6. En la figura 7.2 se comparan las ecuaciones de estado aproximadas mencionadas anteriormente (incluyendo por completitud la de Song y Mason) con los mismos resultados MC, y en la tabla 7.3 se proporcionan algunos valores de los

<sup>4</sup>El método de integración es de tipo MC. Consiste en generar una cadena de  $n$  moléculas cada una de las cuales solapa la anterior y comprobar los eventuales solapamientos producidos entre moléculas no contiguas. Si representamos cada molécula por un punto y cada uno de estos solapamientos por una línea continua que una las moléculas que se solapan, estaremos asociando un diagrama a la configuración generada. Si tal diagrama aparece en el desarrollo de  $B_n^{\text{CDC}}$ , la configuración generada contribuirá, con el peso asociado al diagrama, a la correspondiente integral.

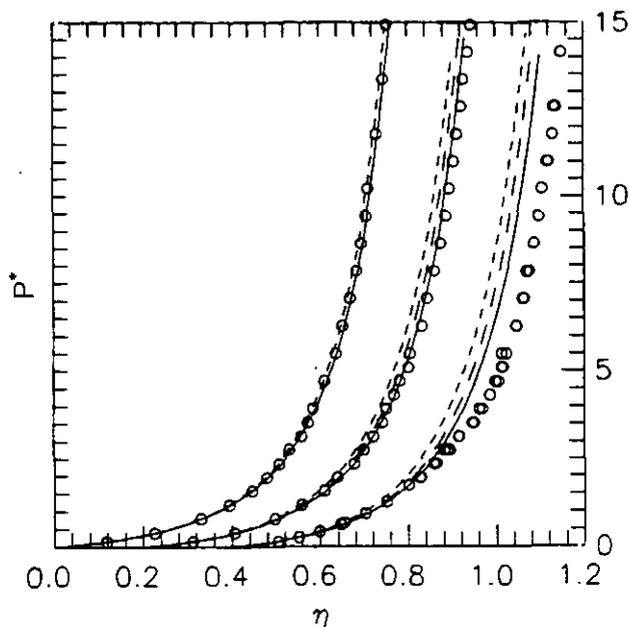


Figura 7.2: Presión reducida,  $P^* \equiv \beta P v_{\text{mol}}$  de EDR en  $D = 2$  (elipses duras) como función de la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_{\text{mol}} \rho$ , para  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  (de izquierda a derecha). Las líneas continuas representan la ec. (7.41) (los resultados utilizando (5.7) o (7.42) son indistinguibles en la escala del dibujo), las líneas discontinuas de trazos largos muestran los resultados de la TPE (ec. (7.45)), las de trazos cortos muestran los resultados de la ecuación de Song y Mason (ec. (7.43)) con los coeficientes del virial numéricos obtenidos por Tarjus *et al.* (1991). Por último, los círculos representan las simulaciones MC del capítulo 6. Los valores de  $\eta$  para  $\kappa = 4$  y  $6$  están desplazados hacia la derecha 0.2 y 0.4 unidades respectivamente. Para  $\kappa = 2$  todas las líneas se superponen. Para  $\kappa = 6$  hay una transición Kosterlitz-Thouless (ver capítulo 6) a una fase nemática en  $\eta = 0.59$ ; además, una transición de primer orden aparente (debida al tamaño finito del sistema) aparece en  $\eta = 0.51$ , de modo que los resultados por encima de estos valores han de analizarse con cuidado.

$\kappa$	$\eta/\eta_{cp}$	$Z_{MC}$	$Z_6$	$Z_{LM}$	$Z_{TPE}$	$Z_{SM}$
2	0.1308	1.325	1.317	1.317	1.316	1.320
	0.2497	1.734	1.746	1.746	1.743	1.760
	0.4352	2.985	2.947	2.946	2.932	3.014
	0.5588	4.650	4.526	4.526	4.503	4.700
	0.6736	7.714	7.383	7.377	7.366	7.810
	0.7788	13.344	13.068	13.043	13.140	14.148
	0.8747	27.723	26.389	26.412	26.899	29.390
4	0.1238	1.400	1.388	1.388	1.392	1.404
	0.3279	2.641	2.500	2.500	2.546	2.659
	0.4520	3.832	3.760	3.760	3.889	4.158
	0.5521	5.490	5.466	5.465	5.746	6.247
	0.6634	8.486	8.897	8.890	9.576	10.560
	0.7786	15.573	16.763	16.730	18.637	20.733
	0.8669	27.972	31.984	31.985	36.732	40.934
6	0.1158	1.524	1.453	1.453	1.460	1.485
	0.3341	3.102	2.956	2.956	3.067	3.334
	0.4422	4.314	4.327	4.326	4.595	5.140
	0.5679	6.097	7.096	7.094	7.793	8.906
	0.6682	7.772	11.241	11.232	12.756	14.660
	0.7785	14.462	20.900	20.858	24.781	28.264
	0.8645	27.054	39.318	39.311	48.614	54.506

Tabla 7.3: Resultados para el factor de compresibilidad,  $Z(\eta) = \beta P/\rho$ , de un sistema de EDR en  $D = 2$  (elipses duras) de razón de aspecto  $\kappa$ , como función de  $\eta/\eta_{cp}$ , con  $\eta$  la fracción de empaquetamiento del fluido isótropo y  $\eta_{cp}$  la fracción de empaquetamiento máximo (ver tabla 7.9).  $Z_{MC}$  son los resultados MC del capítulo 6;  $Z_6$  y  $Z_{LM}$  se obtienen de (7.41) con (5.7) y (7.42), respectivamente, como ecuación de estado de ED;  $Z_{TPE}$  son los resultados de (7.45), y  $Z_{SM}$  son los resultados de (7.43) con los coeficientes del virial de Tarjus *et al.* (1991). Para  $\kappa = 6$  se produce una transición de Kosterlitz-Thouless a una fase nemática en  $\eta/\eta_{cp} = 0.65$ ; además, hay una transición de primer orden aparente en  $\eta/\eta_{cp} = 0.56$  debido al tamaño finito del sistema, así que los resultados por encima de estos valores deben analizarse con cuidado.

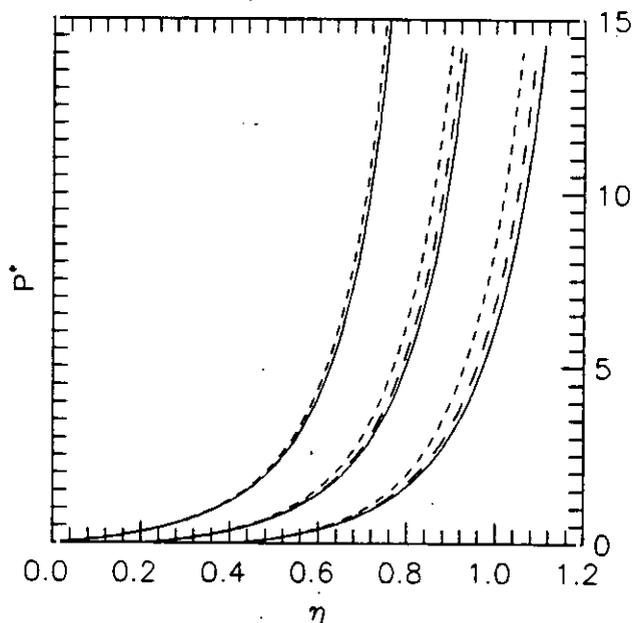


Figura 7.3: Igual que la figura 7.2 para ECD en  $D = 2$  (circulo-rectángulos). No hay resultados de simulación disponibles para este sistema, así que sólo aparecen las ecuaciones de estado aproximadas que predicen las diferentes teorías.

factores de compresibilidad. Nótese que el comportamiento general de las diferentes aproximaciones verifica  $Z_{LM} \lesssim Z_6 < Z_{SPT} < Z_{SM}$  (siguiendo la notación descrita en el pie de la tabla 7.3). Para excentricidades pequeñas todas ellas proporcionan muy buenos resultados (la de Song y Mason es la mejor, ya que reproduce de forma exacta el tercer y cuarto coeficientes del virial), sin embargo, cuando la excentricidad aumenta tienden a sobreestimar el valor de la presión; así pues, son  $Z_{LM}$  y  $Z_6$  las que tienen un rango de validez más amplio. En cualquier caso, al aumentar la excentricidad se pone de manifiesto que ninguna de las aproximaciones proporciona una buena descripción del fluido bidimensional isótropo de EDR. La razón de este fallo se hará evidente un poco más adelante, cuando analicemos el comportamiento de los coeficientes del virial.

Para ECD en  $D = 2$  no hay resultados de simulación disponibles con los que hacer comparaciones. A pesar de ello, en la figura 7.3 y en la tabla 7.4 se muestran los resultados de las diferentes ecuaciones de estado aproximadas

$\kappa$	$\eta/\eta_{cp}$	$Z_6$	$Z_{LM}$	$Z_{TPE}$	$Z_{SM}$
2	0.1	1.2442	1.2442	1.2437	1.2458
	0.2	1.5842	1.5842	1.5815	1.5920
	0.3	2.0752	2.0752	2.0680	2.0974
	0.4	2.8184	2.8183	2.8035	2.8707
	0.5	4.0141	4.0137	3.9890	4.1305
	0.6	6.1080	6.1049	6.0765	6.3697
	0.7	10.2654	10.2499	10.2639	10.8999
	0.8	20.4206	20.3919	20.6550	22.2291
4	0.1	1.3175	1.3175	1.3199	1.3265
	0.2	1.7634	1.7634	1.7755	1.8041
	0.3	2.4143	2.4143	2.4505	2.5208
	0.4	3.4129	3.4129	3.5030	3.6404
	0.5	5.0493	5.0486	5.2603	5.4963
	0.6	7.9898	7.9849	8.4894	8.8574
	0.7	14.0667	14.0421	15.3448	15.8499
	0.8	30.0094	30.0019	33.9242	34.3346
6	0.1	1.3921	1.3921	1.3978	1.4124
	0.2	1.9442	1.9442	1.9729	2.0340
	0.3	2.7529	2.7529	2.8378	2.9791
	0.4	3.9992	3.9991	4.2076	4.4569
	0.5	6.0535	6.0526	6.5324	6.8868
	0.6	9.7764	9.7699	10.8838	11.2235
	0.7	17.5737	17.5415	20.3369	20.0827
	0.8	38.5379	38.5509	46.8397	43.1488

Tabla 7.4: Igual que la tabla 7.3, pero para ECD en  $D=2$  (circulo-rectángulos). Las fracciones de empaquetamiento máximo,  $\eta_{cp}$ , aparecen en la tabla 7.9.  $\kappa = 1 + L/W$ , siendo  $L$  la longitud del rectángulo y  $W$  su anchura y el diámetro de los semicírculos.

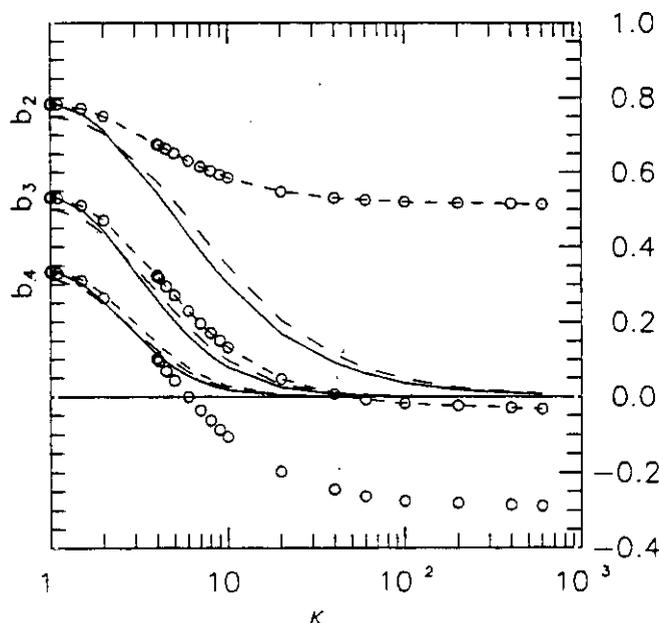


Figura 7.4: Coeficientes del virial reducidos  $b_n \equiv B_{n+1}/(B_2)^n$  ( $n = 2, 3$  y  $4$ , de arriba a abajo) en función de la razón de aspecto,  $\kappa$ , para un sistema de EDR en  $D = 2$  (elipses duras). Los círculos representan los resultados numéricos de Tarjus *et al.* (1991) junto con los que han sido obtenidos aplicando el método de Ree y Hoover (1964); las líneas continuas son los coeficientes del virial predichos por la ec. (7.44); las discontinuas de trazo largo, los que predice la TPE (ec. (7.46)), y las discontinuas de trazo corto son los resultados de la teoría de Song y Mason (en la que  $b_2$  y  $b_3$  entran como datos).

para este sistema. El comportamiento es similar al descrito para EDR en  $D = 2$ , de modo que uno espera el mismo tipo de fallo para altas excentricidades. Esta conjetura será también confirmada por las propiedades de los coeficientes del virial, que pasamos a estudiar a continuación.

El tercer, cuarto y quinto coeficientes del virial de un sistema bidimensional de EDR, tal y como los predicen la ec. (7.44), la TPE (ec. (7.46)) y la teoría de Song y Mason (en este caso sólo el quinto, porque los otros dos son datos de la teoría), aparecen dibujados en la figura 7.4 y listados en la tabla 7.5, junto con los valores 'exactos' obtenidos numéricamente (parte extraídos del artículo de Tarjus *et al.*, 1991, y parte obtenidos por el método de Ree y Hoover, 1964). En dicha figura se puede ver que todas las teorías

$\kappa$	Num.	ec. (7.44)	TPE	SM
1.5	0.770(6)	0.75825	0.73458	
2	0.750(6) <sup>a</sup>	0.71454	0.70501	
4	0.676(2) <sup>a</sup>	0.54608	0.57640	
5	0.651(1) <sup>a</sup>	0.48328	0.52252	
6	0.631(8) <sup>a</sup>	0.43234	0.47645	
$b_2$ 7	0.615(6)	0.39057	0.43709	
10	0.586(2)	0.30173	0.34862	
20	0.548(6)	0.17029	0.20590	
40	0.530(8)	0.09063	0.11253	
60	0.525(5)	0.06169	0.07734	
100	0.520(3)	0.03764	0.04755	
$\infty$	0.5142... <sup>b</sup>	0	0	
1.5	0.51(1)	0.50039	0.47722	
2	0.47(1) <sup>a</sup>	0.44436	0.43546	
4	0.32(4) <sup>a</sup>	0.25954	0.28060	
5	0.27(1) <sup>a</sup>	0.20327	0.22743	
6	0.23(0) <sup>a</sup>	0.16268	0.18700	
$b_3$ 7	0.19(6)	0.13277	0.15594	
10	0.13(3)	0.07923	0.09729	
20	0.04(8)	0.02524	0.03298	
40	0.00(7)	0.00715	0.00968	
60	-0.00(7)	0.00331	0.00455	
100	-0.01(8)	0.00123	0.00171	
$\infty$	-0.03(1)	0	0	
1.5	0.31(0)	0.30407	0.29007	0.31406
2	0.26(5)	0.25446	0.25074	0.27388
4	0.10(3)	0.11359	0.12568	0.14354
5	0.04(4)	0.07873	0.09066	0.10543
6	0.00(0)	0.05637	0.06698	0.07877
$b_4$ 7	-0.03(6)	0.04156	0.05063	0.05970
10	-0.10(6)	0.01916	0.02456	0.02938
20	-0.19(8)	0.00344	0.00474	0.00386
40	-0.24(4)	0.00052	0.00074	-0.00095
60	-0.26(3)	0.00016	0.00024	-0.00135
100	-0.27(5)	0.00004	0.00005	-0.00114
$\infty$	-0.28(8)	0	0	0

Tabla 7.5: Valores de los coeficientes del virial reducidos  $b_n \equiv B_{n+1}/(B_2)^n$  ( $n = 2, 3$  y  $4$ ) para un sistema de EDR en  $D = 2$  con razón de aspecto  $\kappa$ , tal como se obtienen del cálculo numérico (Num.), de la ec. (7.44), de la TPE (ec. (7.46)) y de la teoría de Song y Mason (SM), para la que  $b_2$  y  $b_3$  son datos. [<sup>a</sup>Valores obtenidos numéricamente por Tarjus *et al.* (1991); <sup>b</sup>resultado exacto (Tarjus *et al.*, 1991).]

predicen:

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} b_n^{\text{CDC}} = 0, \quad n \geq 2 \quad (7.47)$$

La razón de esto es que  $B_2^{\text{CDC}}$  crece linealmente con  $\kappa$  cuando  $\kappa \rightarrow \infty$ . Onsager (1949) demostró que el resultado (7.47) es estrictamente cierto para  $D = 3$  (y de hecho se puede probar que también para  $D \geq 3$ ), sin embargo no se verifica en  $D = 2$  (Frenkel y Eppenga, 1985; Tarjus *et al.*, 1991), como muestra la figura 7.4. El resultado (7.47) pone de manifiesto un defecto fundamental de la TFD tal como está formulada para  $D = 2$ , sugiriendo que la simple factorización, consecuencia de la aproximación utilizada para la FCD y responsable de (7.47), no es válida en esta dimensión.

$D = 3$

La ecuación de estado de la fase isotropa para  $D = 3$  se obtiene también a través de (7.41), usando cualquiera de las dos versiones del factor de compresibilidad de ED que hemos introducido (ecs. (5.7) y (7.42)). Sin embargo, en esta caso tenemos una gran variedad de posibilidades a elegir. Si nos restringimos a  $N = 4$  en (5.7) y escribimos:

$$Z_{\text{ED}}(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - a\eta^3 - b\eta^4}{(1 - \eta)^3} \quad (7.48)$$

eligiendo adecuadamente los parámetros  $a$  y  $b$  tendremos la ecuación de estado PY-c ( $a = 0$ ,  $b = 0$ ), que es idéntica a la que se obtiene a través de la TPE (Hansen y McDonald, 1986); la PY-v ( $a = 3$ ,  $b = 0$ ); la CS ( $a = 1$ ,  $b = 0$ ), o la  $Z_4$  ( $a = 0.6352$ ,  $b = 0.8697$ ) de Baus y Colot (1987). En la figura 7.5a y la tabla 7.6 se comparan todas estas posibilidades con los resultados MC (Frenkel y Mulder, 1985; Mulder, 1986) para sistema de EDR con  $\kappa = 1.25, 2, 2.75$  y  $3$ . Se puede ver en ellas que  $Z_{\text{CS}}$ ,  $Z_4$  y  $Z_{\text{LM}}$  (con la notación descrita en el pie de la tabla 7.6) dan aproximadamente el mismo resultado, que, por otra parte, es más preciso que el que proporcionan las restantes aproximaciones. Como  $Z_{\text{PYc}} > Z_{\text{CS}}$  por construcción (Hansen y McDonald, 1986),  $Z_{\text{PYc}}$  da mejores resultados a altas densidades para los casos de mayor excentricidad ( $\kappa = 2.75$  y  $3$ ). Por otro lado, al igual que ocurre en el sistema de ED,  $Z_{\text{PYv}}$  es siempre demasiado pequeño, por lo que sus resultados son peores. En la figura 7.6a y la tabla 7.7 se ha hecho el mismo tipo de comparación para ECD ( $\kappa = 2$  y  $4$ ), en este caso con resultados de simulación obtenidos por Dinámica Molecular (DM) (Veerman y Frenkel, 1990; Veerman, 1991). Hay también resultados de simulación disponibles

$\kappa$	$\eta/\eta_{ep}$	$Z_{MC}$	$Z_{CS}$	$Z_{PYc}$	$Z_{PYv}$	$Z_4$	$Z_{LM}$	$Z_{TPE}$	$Z_{TCE}$	$Z_{SM}$
1.25	0.2793	0.524	0.518	0.522	0.511	0.519	0.519	0.523	0.523	
	0.4943	2.094	2.107	2.178	1.964	2.107	2.113	2.193	2.187	
	0.5515	3.142	3.007	3.143	2.735	3.003	3.016	3.168	3.158	
	0.6039	4.189	4.171	4.411	3.692	4.155	4.180	4.451	4.435	
	0.6364	5.236	5.125	5.463	4.449	5.094	5.134	5.516	5.495	
	0.6696	6.283	6.345	6.823	5.389	6.290	6.352	6.894	6.865	
	0.7128	8.378	8.421	9.168	6.928	8.311	8.424	9.271	9.229	
	0.7488	10.472	10.741	11.824	8.574	10.554	10.744	11.966	11.908	
2	0.2666	0.524	0.506	0.509	0.499	0.506	0.506	0.522	0.516	0.515
	0.4745	2.094	2.043	2.107	1.917	2.045	2.050	2.243	2.175	2.123
	0.5926	4.189	4.297	4.535	3.822	4.283	4.308	4.939	4.734	4.512
	0.6703	7.330	7.078	7.617	5.999	7.015	7.085	8.419	8.008	7.473
	0.6972	8.901	8.445	9.157	7.020	8.348	8.449	10.172	9.650	8.931
	0.7467	12.566	11.787	12.974	9.414	11.584	11.790	14.544	13.733	12.501
	0.7778	15.078	14.635	16.273	11.360	14.318	14.647	18.345	17.270	15.545
	0.8047	18.792	17.734	19.901	13.401	17.273	17.772	22.542	21.168	18.857
2.75	0.2560	0.524	0.508	0.511	0.502	0.508	0.509	0.540	0.524	
	0.4518	2.094	1.983	2.039	1.872	1.985	1.990	2.319	2.157	
	0.5565	4.189	3.869	4.054	3.499	3.862	3.880	4.804	4.365	
	0.6230	6.283	5.918	6.295	5.163	5.887	5.929	7.654	6.854	
	0.6930	9.822	9.351	10.133	7.786	9.247	9.357	12.650	11.158	
	0.7212	12.043	11.304	12.352	9.209	11.144	11.308	15.579	13.660	
	0.7495	14.890	13.716	15.119	10.911	13.473	13.720	19.265	16.792	
	0.7778	18.705	16.718	18.598	12.957	16.353	16.731	23.936	20.742	
3	0.2546	0.524	0.517	0.520	0.511	0.518	0.518	0.555	0.535	0.535
	0.4441	2.094	1.958	2.011	1.853	1.961	1.965	2.336	2.141	2.060
	0.5494	4.189	3.852	4.031	3.494	3.847	3.864	4.914	4.379	4.031
	0.6124	6.283	5.764	6.117	5.058	5.738	5.776	7.670	6.723	5.973
	0.6520	7.854	7.451	7.986	6.380	7.395	7.461	10.189	8.840	7.653
	0.6930	10.061	9.763	10.582	8.125	9.654	9.769	13.741	11.799	9.911
	0.7071	11.164	10.732	11.680	8.836	10.596	10.737	15.257	13.055	10.844
	0.7354	13.526	13.001	14.270	10.463	12.794	13.004	18.862	16.027	13.001

Tabla 7.6: Resultados para el factor de compresibilidad,  $Z(\eta) = \beta P/\rho$ , de un sistema de EDR de razón de aspecto  $\kappa$  en  $D = 3$ , como función de  $\eta/\eta_{ep}$ , con  $\eta$  la fracción de empaquetamiento del fluido isotrópico y  $\eta_{ep}$  la fracción de empaquetamiento máximo (ver tabla 7.9).  $Z_{MC}$  son los resultados MC (Frenkel y Mulder, 1985);  $Z_{CS}$ ,  $Z_{PYc}$ ,  $Z_{PYv}$ ,  $Z_4$  y  $Z_{LM}$  se obtienen de (7.41) con las ecuaciones de estado de ED de CS, PY-c, PY-v y  $Z_4$  (ec. (7.48)) y (7.42), respectivamente;  $Z_{TPE}$  son los resultados de la TPE, dados por la ec. (7.49);  $Z_{TCE}$  son los resultados de la TCE, dados por la ec. (7.50); y  $Z_{SM}$  son los resultados de la teoría de Song y Mason (ec. (7.43)) con los coeficientes del virial de Rigby (1989), que aparecen en la tabla 7.8.

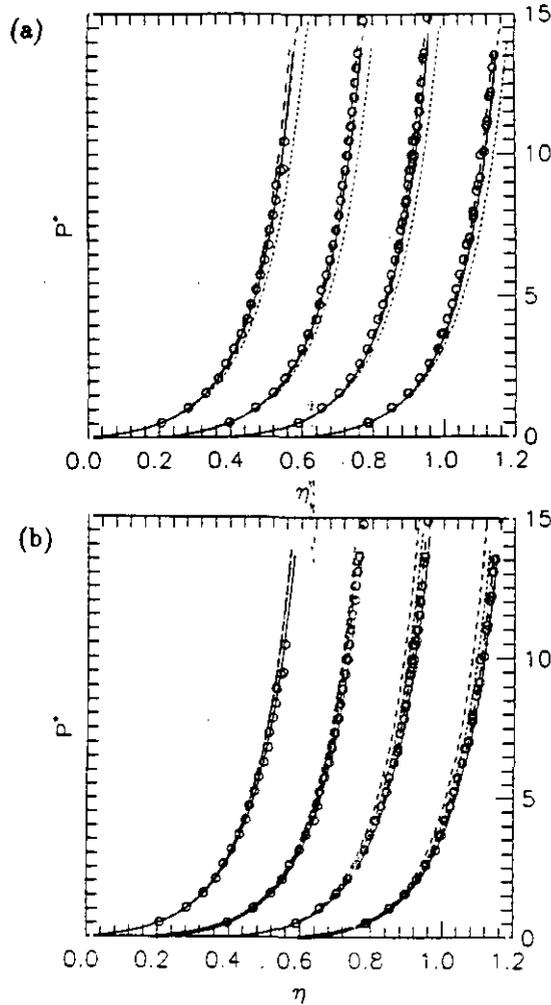


Figura 7.5: Presión reducida,  $P^* \equiv \beta P v_{\text{mol}}$  de EDR en  $D = 3$  como función de la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_{\text{mol}} \rho$ , para  $\kappa = 1.25, 2, 2.75$  y  $3$  (de izquierda a derecha), según se obtiene: (a) de la ec. (7.41), utilizando las ecuaciones de estado de ED de CS (líneas continuas; estos resultados son indistinguibles, en la escala del dibujo, de los calculados usando la ecuación de Luban y Michels (7.42)), de PY-c (líneas discontinuas de trazos largos),  $Z_4$  (líneas discontinuas de trazos medios) y de PY-v (líneas discontinuas de trazos cortos), y (b) de la ec. (7.41) con la ecuación de estado de ED de CS (líneas continuas) y de PY-c (líneas discontinuas de trazos largos); de la TPE, dada por la ec. (7.49) (líneas discontinuas de trazos medios); de la TCE, dada por la ec. (7.50) (líneas discontinuas de trazos cortos), y de la ecuación de estado de Song y Mason (ec. (7.43)) (puntos; sólo para  $\kappa = 2$  y  $3$ ). Los círculos representan las simulaciones MC (Frenkel y Mulder, 1985). Las curvas para  $\kappa = 2, 2.75$  y  $3$  están desplazadas a la derecha  $0.2, 0.4$  y  $0.6$  unidades respectivamente.

para  $\kappa = 6$  (Frenkel, 1988a), pero muestran una transición de segundo orden (o quizá de primer orden débil) a densidades relativamente bajas, con lo que no hay más que cinco valores de la ecuación de estado isótropa (ver tabla 7.7). Sobre  $Z_{CS}$ ,  $Z_4$  y  $Z_{LM}$  se pueden extraer aquí conclusiones similares a las del análisis para EDR, excepto por el hecho de que, en este caso, al aumentar la excentricidad los resultados de simulación quedan por debajo de los teóricos a altas densidades, lo que hace que  $Z_{PY_c}$  sea peor en este caso.  $Z_{PY_v}$  es de nuevo la peor de todas. Hay algo más a destacar de los resultados para ECD, y es que para  $\kappa = 4$  los resultados teóricos y las simulaciones se *crucan* a una cierta densidad, de manera que la pendiente de las curvas teóricas difiere apreciablemente de la de la simulación.

En la figura 7.5b (7.6b) y en la tabla 7.6 (7.7) se comparan los resultados para EDR (ECD) de (7.41), obtenidos mediante las ecuaciones de estado de ED de CS y PY-c (o equivalentemente TPE), con otras ecuaciones de estado para CDC disponibles en la literatura, a saber, la mencionada ecuación de Song y Mason (ec. (7.43)) (para la que se utilizan los valores de  $B_3$  y  $B_4$  que da Rigby (1989) para EDR, y los que dan Boublík y Nezbeda (1986) para ECD, que aparecen en las tablas 7.8 y 7.9 respectivamente), la TPE de Boublík (1974) y la 'teoría del campo escalado' (TCE) de Rosenfeld (1988). Estas dos últimas tienen las siguientes expresiones:

$$\beta \frac{P^{TPE}}{\rho} = \frac{1 + (3\alpha_2 - 2)\eta + (3\alpha_2(\alpha_2 - 1) + 1)\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (7.49)$$

$$\beta \frac{P^{TCE}}{\rho} = \frac{1 + (3\alpha_2 - 2)\eta + (1 - 3\alpha_2 + \alpha_3)\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (7.50)$$

donde  $\alpha_2 \equiv (B_2/v_0 - 1)/3$  y  $\alpha_3 \equiv S_0^3/12\pi v_0^2$ , siendo  $S_0$  la superficie del CDC. Para EDR  $\alpha_3$  toma el valor:

$$\alpha_3 = \begin{cases} \frac{3}{8\kappa^2} \left[ 1 + \frac{\kappa^2}{\sqrt{\kappa^2 - 1}} \arccos \frac{1}{\kappa} \right]^3, & \text{si } \kappa > 1 \\ \frac{3}{8\kappa^2} \left[ 1 + \frac{\kappa^2}{2\sqrt{1 - \kappa^2}} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{1 - \kappa^2}}{1 - \sqrt{1 - \kappa^2}} \right) \right]^3, & \text{si } \kappa < 1 \end{cases} \quad (7.51)$$

y para ECD:

$$\alpha_3 = \frac{12\kappa^3}{(3\kappa - 1)^2} \quad (7.52)$$

Cuando para un valor de  $\kappa$  dado se conocen  $B_3$  y  $B_4$ , la ecuación de estado de Song y Mason (7.43) proporciona los mejores resultados de entre todas

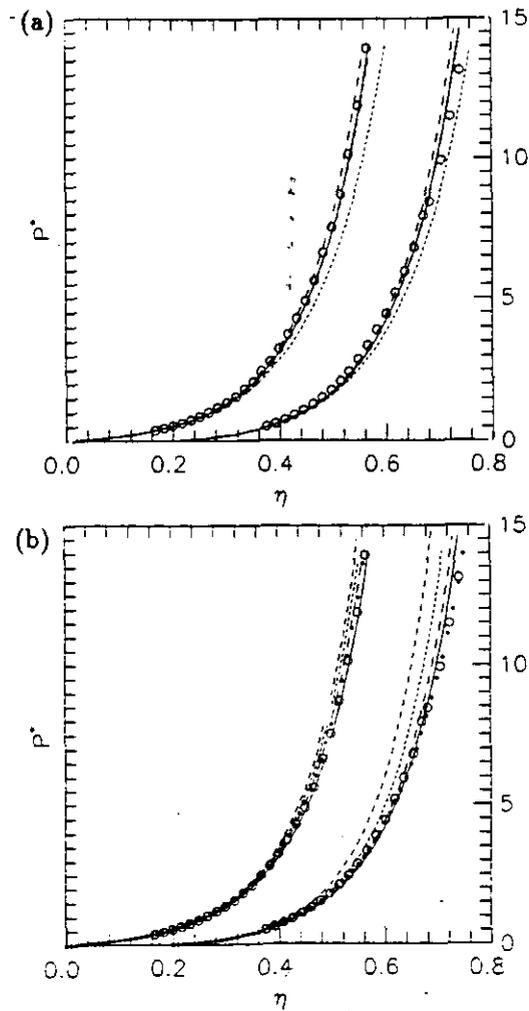


Figura 7.6: Igual que la figura 7.5, pero para ECD en  $D = 3$ . Los círculos representan las simulaciones por DM (Veerman y Frenkel, 1990). La curva para  $\kappa = 4$  está desplazada hacia la derecha 0.2 unidades.

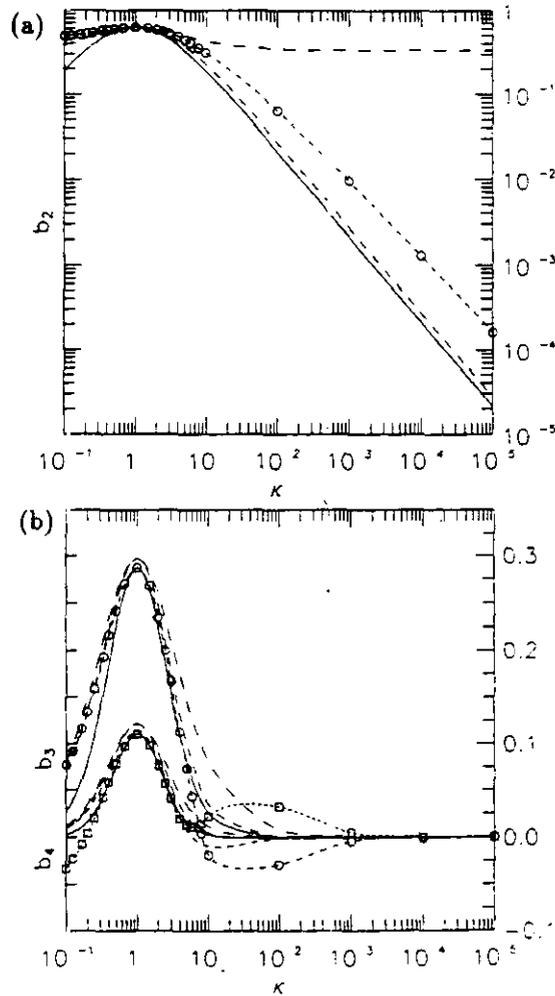


Figura 7.7: Coeficientes del virial reducidos  $b_n \equiv B_{n+1}/(B_2)^n$  ( $n = 2, 3$  y  $4$ , de arriba a abajo) en función de la razón de aspecto,  $\kappa$ , para un sistema de EDR en  $D = 3$ . Los círculos y cuadrados representan los resultados numéricos (Rigby, 1989; Frenkel, 1988c); las líneas continuas son los coeficientes del virial predichos por la ec. (7.44); las discontinuas de trazo largo, los que predice la TPE (ec. (7.53)); las discontinuas de trazo medio, los que predice la TCE (ec. (7.54)), y las discontinuas de trazo corto son los resultados de la teoría de Song y Mason (en la que  $b_2$  y  $b_3$  entran como datos). (a) Gráfica logarítmica de  $b_2$ ; para grandes  $\kappa$  las pendientes de las líneas continua y discontinua de trazo medio valen 1, mientras que la de la discontinua de trazo corto vale 0.9. (b) Gráfica de  $b_3$  y  $b_4$ . Los resultados numéricos están unidos por una línea discontinua de trazos *muy* cortos para guiar el ojo.

$\kappa$	$\eta/\eta_{cp}$	$Z_{MD}$	$Z_{CS}$	$Z_{PYc}$	$Z_{PYv}$	$Z_4$	$Z_{LM}$	$Z_{SPT}$	$Z_{SFP}$	$Z_{SM}$
	0.20	0.375	0.368	0.370	0.365	0.368	0.368	0.377	0.374	0.374
	0.32	1.009	0.982	0.997	0.953	0.984	0.985	1.044	1.021	1.013
	0.42	2.090	2.034	2.096	1.909	2.036	2.041	2.246	2.172	2.125
2	0.52	4.289	4.129	4.350	3.688	4.117	4.140	4.774	4.561	4.361
	0.60	7.54	7.354	7.924	6.216	7.286	7.361	8.861	8.385	7.825
	0.64	10.15	9.899	10.804	8.090	9.762	9.903	12.194	11.484	10.565
	0.66	11.88	11.535	12.677	9.251	11.344	11.538	14.373	13.505	12.328
	0.70	16.33	15.784	17.603	12.145	15.420	15.801	20.136	18.832	16.909
	0.20	0.518	0.492	0.495	0.487	0.493	0.493	0.547	0.514	0.516
	0.36	2.117	1.970	2.019	1.874	1.973	1.977	2.544	2.203	2.083
	0.46	4.438	4.255	4.448	3.867	4.250	4.268	6.077	5.009	4.350
4	0.52	6.81	6.719	7.134	5.887	6.688	6.733	10.212	8.182	6.606
	0.553	8.45	8.655	9.280	7.406	8.591	8.667	13.616	10.746	8.268
	0.58	9.94	10.688	11.558	8.948	10.579	10.697	17.298	13.489	9.925
	0.62	13.14	14.683	16.096	11.856	14.458	14.687	24.786	18.997	12.966
	0.64	15.73	17.273	19.075	13.670	16.956	17.279	29.783	22.634	14.809
	0.20	0.649	0.606	0.609	0.598	0.606	0.607	0.737	0.645	0.635
	0.30	1.678	1.557	1.583	1.505	1.560	1.562	2.185	1.746	1.561
6	0.35	2.530	2.372	2.430	2.255	2.375	2.379	3.575	2.737	2.253
	0.40	3.626	3.553	3.674	3.310	3.556	3.565	5.750	4.225	3.104
	0.45	4.886	5.271	5.512	4.791	5.266	5.288	9.154	6.468	4.073

Tabla 7.7: Igual que la tabla 7.6, pero para ECD en  $D = 3$ . Las fracciones de empaquetamiento máximo,  $\eta_{cp}$ , aparecen en la tabla 7.9.  $\kappa = 1 + L/W$ , siendo  $L$  la longitud del cilindro y  $W$  su diámetro y el de las semiesferas.

las ecuaciones de estado aproximadas. Para EDR (ver figura 7.5 y tabla 7.6)  $Z_{CS}$  y  $Z_{LM}$  están muy próximas a ella, mientras que para ECD, la de Song y Mason es la única capaz de reproducir bien la pendiente de los datos de simulación. Sin embargo, esta ecuación tiene la desventaja de que necesita los valores del tercer y cuarto coeficientes del virial como datos, mientras que las demás dan una expresión explícita para todo valor de  $\kappa$ . La TPE y la TCE siempre sobreestiman la presión (la primera más que la segunda), tanto más cuanto mayor es  $\kappa$  (ver figura 7.6b). En favor de la TCE hay que decir que proporciona una ecuación de estado que, al igual que la de Song y Mason, diferencia entre EDR prolatos y oblatos con la misma  $\kappa$ , tal y como ocurre en las simulaciones (Frenkel y Mulder, 1985). Este hecho es consecuencia de la asimetría de  $\alpha_3$  (ver ec. (7.51)). El resto de las teorías

tienen simetría exacta oblato-prolato, mientras que en las simulaciones ésta es sólo aproximada.

Los coeficientes del virial reescalados que se obtienen de (7.44), hasta  $b_4$ , se pueden contrastar con los que resultan de las demás teorías. Las expresiones de la TPE y la TCE para  $b_n$  son, respectivamente:

$$b_n^{\text{TPE}} = \frac{1 + 3\alpha_2 n + \frac{3}{2}\alpha_2^2 n(n-1)}{(1 + 3\alpha_2)^n} \quad (7.53)$$

$$b_n^{\text{TCE}} = \frac{1 + 3\alpha_2 n + \frac{1}{2}\alpha_3 n(n-1)}{(1 + 3\alpha_2)^n} \quad (7.54)$$

válidas para todo  $n \geq 1$ . Mientras que (7.44) y (7.54) satisfacen (7.47), de (7.53) se puede probar que  $b_2^{\text{TPE}} \rightarrow 1/3$  cuando  $\kappa \rightarrow \infty$ , lo que está en clara contradicción con el resultado de Onsager (a pesar de que los restantes coeficientes se comportan correctamente). Una comparación numérica de los  $b_n$  obtenidos según las diferentes teorías aparece en la tabla 7.8 y la figura 7.7 para EDR, y en la tabla 7.9 para ECD. Se puede ver en ellas que los mejores resultados para  $b_2$  son los de la TCE, ya que son bastante precisos a baja excentricidad (tanto para EDR oblatos y prolotos como para ECD), reproduce el comportamiento asintótico cuando  $\kappa \rightarrow \infty$  (aunque un orden de magnitud por debajo del valor exacto, como se ve en la figura 7.7a) y rompe la simetría oblato-prolato para EDR. Los valores de la TPE son muy buenos para EDR oblatos no muy excéntricos y tienen el mismo grado de precisión que los de la TCE para EDR prolotos y ECD, hasta elongaciones no muy grandes. Sin embargo, tienen simetría oblato-prolato cuando se aplican a EDR y muestran un comportamiento asintótico erróneo. Por último, los resultados de la ec. (7.44) están ligeramente por debajo de los de la TCE para EDR prolotos y ECD (de lo que además se sigue que el comportamiento asintótico es correcto), pero predicen simetría oblato-prolato para EDR. Sin embargo,  $b_3$  y  $b_4$  están, en general, mejor reproducidos por la ec. (7.44) que por las demás teorías, aunque los resultados de la TCE y la predicción de Song y Mason (ec. (7.43)) para  $b_4$  compiten con ella. No obstante, todas las comparaciones dejan de tener sentido para excentricidades fuera del rango  $1/6 \lesssim \kappa \lesssim 6$ , ya que entonces el comportamiento de  $b_3$  y  $b_4$  se hace 'exótico' ( $b_3$  es negativo por encima de  $\kappa \sim 8$  y  $b_4$  por debajo de  $\kappa \sim 1/6$ , y, al menos para EDR, este último muestra una ancha joroba alrededor de  $\kappa \sim 50$ ). Es destacable que el  $b_4$  de Song y Mason se vuelve negativo en  $\kappa \sim 6$  (para EDR y ECD) mientras que permanece siempre positivo para EDR oblatos, exactamente al revés de como ocurre con el  $b_4$  exacto.

	$\kappa$	Num.	ec. (7.44)	TPE	TCE	SM
$b_2$	2	0.586 (0.595)	0.551	0.595	0.574 (0.584)	
	3	0.532 (0.562)	0.458	0.555	0.500 (0.533)	
	4	0.484 (0.540)	0.386	0.523	0.434 (0.493)	
	5	0.443 (0.523)	0.331	0.498	0.381 (0.462)	
	6	0.409 (0.511)	0.289	0.479	0.339 (0.438)	
	8	0.355 (0.496)	0.229	0.450	0.275 (0.404)	
	2	0.235 (0.242)	0.223	0.258	0.244 (0.251)	
	3	0.167 (0.193)	0.154	0.211	0.180 (0.198)	
$b_3$	4	0.113 (0.159)	0.109	0.175	0.133 (0.160)	
	5	0.073 (0.134)	0.080	0.148	0.101 (0.133)	
	6	0.043 (0.116)	0.061	0.127	0.079 (0.113)	
	8	0.004 (0.092)	0.039	0.099	0.051 (0.087)	
$b_4$	2	0.076 (0.078)	0.075	0.095	0.089 (0.091)	0.081 (0.084)
	3	0.041 (0.042)	0.040	0.066	0.055 (0.062)	0.044 (0.056)
	4	0.020 (0.020)	0.026	0.047	0.034 (0.043)	0.021 (0.039)
	5	0.013 (0.004)	0.016	0.035	0.022 (0.031)	0.008 (0.028)
	6	0.011 (-0.007)	0.011	0.027	0.015 (0.023)	0.000 (0.021)
	8	0.014 (-0.023)	0.005	0.017	0.008 (0.014)	-0.007 (0.014)

Tabla 7.8: Valores de los coeficientes del virial reducidos  $b_n \equiv B_{n+1}/(B_2)^n$  ( $n = 2, 3$  y  $4$ ) para un sistema de EDR en  $D = 3$  con razón de aspecto  $\kappa$ , tal como se obtienen del cálculo numérico (Rigby, 1989) (Num.), de la ec. (7.44), de la TPE (ec. (7.53)), de la TCE (ec. (7.54)), y de la teoría de Song y Mason (SM), para la que  $b_2$  y  $b_3$  son datos. Entre paréntesis aparecen los valores de los coeficientes de EDR con razón de aspecto  $1/\kappa$ , en los casos en que la simetría oblatoprolato está rota.

$\kappa$	Num.	eq. (7.44)	TPE	TCE	SM
	1.2	0.624	0.618	0.622	0.621
	1.4	0.618	0.602	0.616	0.611
	1.6	0.609	0.584	0.608	0.598
	1.8	0.602	0.564	0.600	0.584
	2	0.583	0.543	0.592	0.569
$b_2$	2.5	0.563	0.496	0.572	0.532
	3	0.536	0.455	0.554	0.498
	4	0.490	0.387	0.524	0.438
	5	0.452	0.337	0.501	0.390
	6	0.419	0.297	0.482	0.350
	11		0.187	0.429	0.231
	1.2	0.284	0.280	0.293	0.292
	1.4	0.269	0.267	0.285	0.281
	1.6	0.261	0.250	0.275	0.268
	1.8	0.246	0.233	0.265	0.254
	2	0.231	0.217	0.254	0.240
$b_3$	2.5	0.204	0.181	0.230	0.207
	3	0.168	0.152	0.209	0.178
	4	0.119	0.110	0.175	0.135
	5	0.081	0.083	0.150	0.105
	6	0.053	0.065	0.131	0.084
	11	-0.016	0.026	0.080	0.035
	1.2		0.107	0.118	0.118
	1.4		0.099	0.113	0.111
	1.6		0.090	0.106	0.103
	1.8		0.081	0.099	0.094
	2	0.071	0.072	0.092	0.086
$b_4$	2.5		0.055	0.077	0.068
	3	0.040	0.042	0.065	0.054
	4	0.023	0.026	0.047	0.035
	5	0.013	0.017	0.036	0.024
	6	0.013	0.012	0.028	0.017
	11		0.003	0.011	0.005

Tabla 7.9: Igual que la tabla 7.8 pero para ECD de razón de aspecto  $\kappa$  en  $D = 3$ . Los resultados numéricos están tomados de Boublík y Nezbeda (1986).

$D$	$\eta_{cp}^{HE}$	$\eta_{cp}^{HSC}$					
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\kappa = 2$	$\kappa = 4$	$\kappa = 6$	
2	$\pi/2\sqrt{3}$	0.9069	$4/\pi$	$2/\sqrt{3}$	0.9568	0.9791	0.9863
3	$\pi/3\sqrt{2}$	0.7405	$3/2$	$\sqrt{3/2}$	0.8321	0.8713	0.8835
4	$\pi^2/16$	0.6169	$16/3\pi$	$\sqrt{2}$	0.6893	0.7169	0.7252
5	$\pi^2/15\sqrt{2}$	0.4653	$15/8$	$\sqrt{2}$	0.5541	0.5879	0.5981
6	$\pi^3/96$	0.3230	$32/5\pi$	$\sqrt{2}$	0.4063	0.4381	0.4476
7	$\pi^3/105\sqrt{2}$	0.2088	$35/16$	$\sqrt{2}$	0.2757	0.3012	0.3088
8	$\pi^4/768$	0.1268	$256/35\pi$	$\sqrt{2}$	0.1749	0.1932	0.1987
9	$\pi^4/945\sqrt{2}$	0.0729	$315/128$	$\sqrt{2}$	0.1045	0.1165	0.1202

Tabla 7.10: Fracciones de empaquetamiento máximo,  $\eta_{cp}$ , para EDR y ECD en dimensión  $D$ . La expresión analítica para EDR se da explícitamente, mientras para ECD sólo se dan los coeficientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  que definen su fracción de empaquetamiento máximo como  $\eta_{cp}^{ECD}/\eta_{cp}^{EDR} = [1 + \alpha_1(\kappa - 1)]/[1 + \alpha_2(\kappa - 1)]$ .

$D > 3$

La única ecuación de estado conocida para  $D > 3$  es (7.41), ya que no se ha extendido la TPE a dimensiones superiores a 3 y sólo existen valores numéricos para los coeficientes del virial en  $D = 2$  y 3 (lo que excluye la ecuación de Song y Mason (7.43)). Puesto que hay resultados de simulación para la ecuación de estado de ED para  $D \leq 5$ , la aproximación de Luban y Michels (ec. (7.42)) puede utilizarse hasta esa dimensión; por su parte, la aproximación de Baus y Colot (ec. (5.7)) es la única que proporciona una expresión para  $D$  arbitrario, permitiéndonos así disponer de una ecuación de estado para CDC en *cualquier* dimensión (algo muy útil a la hora de estudiar límites y comportamientos asintóticos). En  $D = 4$  y 5,  $Z_3$  es lo suficientemente precisa (Baus y Colot, 1987) como para ser utilizada<sup>5</sup>; mientras que para  $D > 5$  la densidad de máximo empaquetamiento es ya lo bastante pequeña (ver tabla 7.10) como para poder utilizar  $Z_2$ . Esta es *siempre* calculable puesto que existe una expresión analítica para  $b_2$  en

<sup>5</sup>Esto es posible gracias a las estimaciones numéricas que se tienen para  $b_3$  (Luban y Michels, 1990):  $b_3(D = 4) = 0.151846054(20)$  y  $b_3(D = 5) = 0.075972512(4)$ .

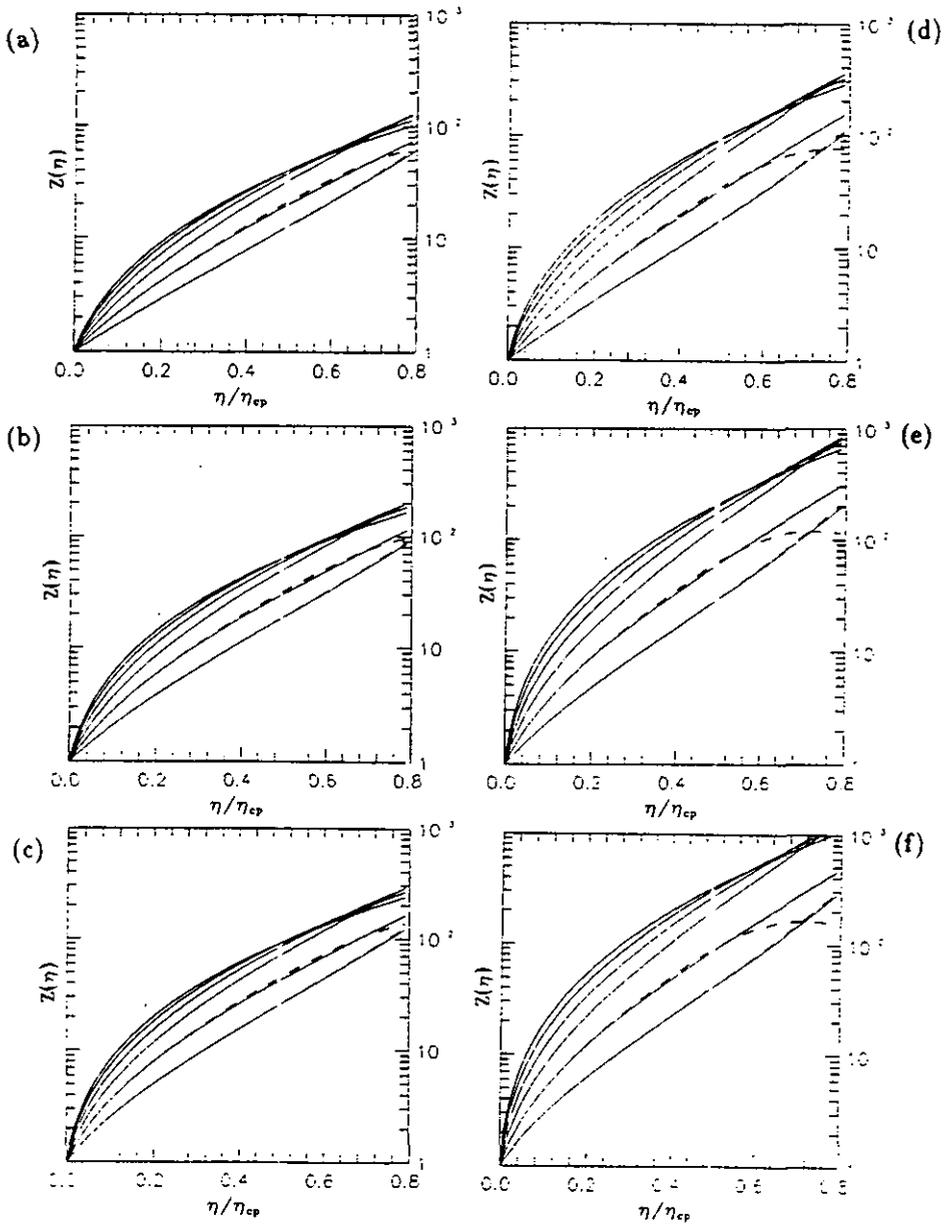


Figura 7.8: Factores de compresibilidad,  $Z(\eta)$ , como función de la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_{\text{mol}}\rho$ , relativa a la de máximo empaquetamiento,  $\eta_{cp}$ , para la fase isotrópica, en dimensión  $D$  (con  $D$  variando de 4 a 9, de abajo a arriba), de EDR con (a)  $\kappa = 2$ , (b)  $\kappa = 4$  y (c)  $\kappa = 6$ , y ECD con (d)  $\kappa = 2$ , (e)  $\kappa = 4$  y (f)  $\kappa = 6$ , según se obtiene de la ec. (7.41), utilizando las ecuaciones de estado de ED de Baus y Colot (ec. (5.7)) (líneas continuas) y de Luban y Michels (ec. (7.42)) (líneas discontinuas), esta última sólo para  $D = 4$  y 5.

cualquier dimensión, que se obtiene mediante la recurrencia (Baus y Colot, 1987):

$$b_2(D) = b_2(D-2) - \frac{3^{(D-1)/2} \Gamma(\frac{D}{2})}{2^D \sqrt{\pi} \Gamma(\frac{D+1}{2})} \quad (7.55)$$

sabiendo que  $b_2(0) = 2/3$  y  $b_2(1) = 1/2$ . Los resultados del factor de compresibilidad de EDR y ECD, para  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  y  $D = 4, \dots, 9$ , aparecen en la figura 7.8. Los datos están expresados en función de las fracciones de empaquetamiento relativas a las de las configuraciones de empaquetamiento máximo,  $\eta_{cp}$ , cuyas expresiones para  $D \geq 4$  son:

$$\eta_{cp}^{\text{EDR}} = \frac{1}{2\Gamma(1 + \frac{D}{2})} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{D/2} \quad (7.56a)$$

$$\eta_{cp}^{\text{ECD}} = \frac{1}{2\Gamma(1 + \frac{D}{2})} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{D/2} \left[ \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(1 + \frac{D}{2})}{\Gamma(\frac{D+1}{2})} (\kappa - 1)}{1 + \sqrt{2}(\kappa - 1)} \right] \quad (7.56b)$$

En la tabla 7.10 están listadas las expresiones de las fracciones de empaquetamiento para  $D \geq 2$  y algunos de sus valores numéricos.

### 7.2.3 La fase nemática

Una vez discutida la validez de la teoría aplicada a la fase isotrópica nos preguntamos sobre la fase nemática. Para calcular la energía libre de esta fase utilizaremos la aproximación uniparamétrica, introducida al comienzo de la sección 4.3 y generalizada a dimensión  $D$  en la sección 5.3, según la cual:

$$h_D(\cos \theta) = \Omega_D(\gamma)^{-1} \exp\{\gamma M_2^{(D)}(\cos \theta)\} \quad (7.57a)$$

$$\Omega_D(\gamma) \equiv \int_0^1 \frac{dx}{N_D} (1-x^2)^{\frac{D-3}{2}} \exp\{M_2^{(D)}(x)\} \quad (7.57b)$$

donde  $M_n^{(D)}(x)$  son los polinomios ortogonales definidos en (5.13) y  $N_D$  es el factor de normalización definido en (7.40). Teniendo en cuenta que el polinomio de Gegenbauer de segundo orden es  $C_2^{(\alpha)}(x) = 2\alpha(\alpha+1)x^2 - \alpha$  (Abramowitz y Stegun, 1965),  $M_2^{(D)}$  se puede escribir como:

$$M_2^{(D)}(x) = \frac{D}{D-1} x^2 - \frac{1}{D-1} \quad (7.58)$$

por lo que:

$$\Omega_D(\gamma) = \frac{e^\gamma}{N_D} \left\{ \left( -\frac{d}{dz} \right)^{\lfloor \frac{D-2}{2} \rfloor} W_{(-)D}(z) \right\}_{z=\gamma \frac{D}{D-1}} \quad (7.59)$$

siendo  $[x]$  la función 'suelo', que da como resultado el mayor entero menor o igual a  $x$ , y definiendo  $W_{\pm}(z)$  como:

$$W_+(z) \equiv \frac{\pi}{2} e^{-z/2} I_0(z/2) \quad (7.60a)$$

$$W_-(z) \equiv \frac{F(\sqrt{z})}{\sqrt{z}} \quad (7.60b)$$

con  $F(x) = e^{-x^2} \int_0^x dy e^{y^2}$  y  $I_0(x) = \int_0^\pi \frac{d\theta}{\pi} e^{\pm x \cos \theta}$  la función de Dawson y la de Bessel modificada de orden cero, respectivamente (Abramowitz y Stegun, 1965). En la tabla 7.11 aparecen las expresiones explícitas de  $W_{\pm}$  para un conjunto de valores de  $D$ . Aunque  $\gamma$  es un parámetro de orden en sentido estricto, es preferible trabajar con el denominado parámetro de orden nemático, definido en dimensión  $D$  como:

$$q_D = \langle M_2^{(D)}(\cos \theta) \rangle = \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega_D(\gamma) \quad (7.61)$$

que tiene la útil propiedad de estar acotado ( $0 \leq q_D \leq 1$ ).

Una última definición:

$$\begin{aligned} H_D(\gamma) &\equiv \int du \int du' h_D(\mathbf{u}) h_D(\mathbf{u}') \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') \\ &= \frac{2}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{D-1}{2}\right)} \int_0^1 ds \int_0^1 ds' \int_{-1}^1 dx [(1-s^2)(1-s'^2)]^{\frac{D-3}{2}} \zeta_D(x) \\ &\times h_D(s) h_D(s') \Sigma(ss' + (1-s^2)^{1/2}(1-s'^2)^{1/2} \cos \pi x) \end{aligned} \quad (7.62)$$

con:

$$\zeta_D(x) = \begin{cases} (D-2) |\sin \pi x|^{D-3} & , \text{ si } D > 2 \\ \delta(x) & , \text{ si } D = 2 \end{cases} \quad (7.63)$$

nos permite escribir las ecs. (7.18), (7.30) y (7.31), que dan la energía libre por partícula del sistema, como:

$$\beta \phi_{\text{id}}(\gamma) = \ln(\Lambda \rho) - 1 + \gamma q_D(\gamma) - \ln \Omega_D(\gamma) \quad (7.64)$$

$$\beta \phi_{\text{int}}^e(\gamma) = Q_{\text{ED}}(\bar{\eta}(\gamma)) H_D^0 \quad (7.65)$$

$$\beta \phi_{\text{int}}^f(\gamma) = Q_{\text{ED}}(\eta) H_D(\gamma) \quad (7.66)$$

$D$	$\left(-\frac{d}{dz}\right)^{\lfloor \frac{D-2}{2} \rfloor} W_{(-)^D}(z)$
2	$\frac{\pi}{2} e^{-z/2} I_0(z/2)$
3	$\frac{F(\sqrt{z})}{\sqrt{z}}$
4	$\frac{\pi}{4} e^{-z/2} \{I_0(z/2) - I_1(z/2)\}$
5	$\frac{F(\sqrt{z})}{\sqrt{z}} \left(1 + \frac{1}{2z}\right) - \frac{1}{2z}$
6	$\frac{\pi}{4} e^{-z/2} \left\{I_0(z/2) - I_1(z/2) \left(1 + \frac{1}{2z}\right)\right\}$
7	$\frac{F(\sqrt{z})}{\sqrt{z}} \left(1 + \frac{1}{z} + \frac{3}{4z^2}\right) - \left(\frac{1}{2z} + \frac{3}{4z^2}\right)$
8	$\frac{\pi}{4} e^{-z/2} \left\{I_0(z/2) \left(1 + \frac{1}{4z}\right) - I_1(z/2) \left(1 + \frac{3}{4z} + \frac{1}{2z^2}\right)\right\}$
9	$\frac{F(\sqrt{z})}{\sqrt{z}} \left(1 + \frac{3}{2z} + \frac{9}{4z^2} + \frac{15}{8z^3}\right) - \left(\frac{1}{2z} + \frac{1}{z^2} + \frac{15}{8z^3}\right)$

Tabla 7.11: Expresiones de las derivadas de las funciones  $W_{\pm}$  definidas en (7.60), para algunos valores de  $D$ .

(nótese que  $H_D^0 \equiv H_D(0)$  y  $\bar{\eta}(\gamma) = \eta H_D(\gamma)/H_D^0$ ). La minimización de  $\phi(\gamma) = \phi_{\text{id}}(\gamma) + \phi_{\text{int}}(\gamma)$  como función de  $\gamma$  da como resultado una curva  $\gamma^*(\eta)$ , en términos de la cual la presión se calcula como (ver ecs. (7.34) y (7.35)):

$$\beta \frac{P^c}{\rho} = 1 + (Z_{\text{ED}}(\bar{\eta}(\gamma^*(\eta))) - 1) H_D^0 \quad (7.67)$$

$$\beta \frac{P^f}{\rho} = 1 + (Z_{\text{ED}}(\eta) - 1) H_D(\gamma^*(\eta)) \quad (7.68)$$

El potencial químico siempre está dado por (7.33).

Al final de la sección 7.2.1 comentamos brevemente la equivalencia que había entre el volumen excluido de ECD y el límite de muy alta excentricidad del de EDR; esta equivalencia se transfiere a las ecuaciones de la energía libre y la presión, y nos permite establecer una relación entre la termodinámica

de ECD y el límite de Onsager de EDR. Por este motivo en lo que sigue nos vamos a centrar en el estudio de la fase nemática de EDR, dejando la de ECD para la sección 7.2.5, en la que analizaremos su conexión con el límite de Onsager de EDR.

Tanto en la AGLE-c como en la AGLE-f, al minimizar  $\phi(\gamma)$  con respecto a  $\gamma$  se encuentra una única solución,  $\gamma = 0$ , para fracciones de empaquetamiento inferiores a una cierta  $\eta_0$ . Esto significa que la fase isótropa es la única fase estable en esta región. Sin embargo, por encima de  $\eta_0$  un segundo mínimo,  $\gamma^*(\eta) \neq 0$ , coexiste con el anterior, indicando la aparición de la fase nemática. Los valores de  $\eta_0$  y  $\gamma^*(\eta)$  dependen de la versión de la AGLE (-c o -f) que estemos utilizando. Para  $D = 2$ ,  $\gamma^*(\eta)$  tiende a cero cuando  $\eta$  se aproxima a  $\eta_0$  por arriba, de modo que en  $\eta_0$  ambas soluciones coinciden; además, la fase isótropa se vuelve inestable por encima de  $\eta_0$ , con lo que no hay coexistencia de las dos fases para ningún valor  $\eta \neq \eta_0$ . La transición es, pues, de segundo orden, de acuerdo con lo que ya habíamos encontrado en el capítulo 5 y por la misma razón, a saber, que el desarrollo de Landau es una función par del parámetro de orden, con el coeficiente de cuarto orden siempre positivo, prohibiendo la existencia de un punto tricrítico (ver sección 3.2). Como ya discutimos en el capítulo 6, esta conclusión está en desacuerdo con las simulaciones MC, donde la transición pasa de ser de primer orden a bajas excentricidades a ser de Kosterlitz-Thouless (continua) a excentricidades mayores. Para  $D > 2$ ,  $\gamma^*(\eta)$  es discontinua en  $\eta_0$ , y por encima de este valor y hasta  $\eta_2 (> \eta_0)$ , donde la solución  $\gamma = 0$  se vuelve inestable, ambas soluciones son mínimos *locales* de la energía libre. El valor de  $\phi(\gamma)$  para cada mínimo es lo que determina cuál de ellos es el mínimo absoluto, distinguiendo así entre la verdadera fase estable y la metastable. Para un cierto valor de la fracción de empaquetamiento,  $\eta_1$  ( $\eta_0 < \eta_1 < \eta_2$ ), el valor de la energía libre de los dos mínimos coincide<sup>6</sup>. Toda esta fenomenología identifica esta transición como una transición de primer orden. Esta conclusión coincide con las simulaciones MC (Frenkel y Mulder, 1985) y son cualitativamente válidas también para ECD, para los que las simulaciones no son lo suficientemente concluyentes como para distinguir entre una transición de segundo orden y una de primer orden débil (Frenkel, 1988a).

Las conclusiones a las que hemos llegado se obtienen numéricamente,

<sup>6</sup>De hecho es en este punto donde ocurre la transición de fase si consideramos un sistema a densidad *media* constante; pero en la región  $\eta_0 < \eta < \eta_2$  las dos fases coexisten, cada una con una densidad distinta, y es por ello por lo que estas transiciones se caracterizan determinando las densidades de cada fase cuando éstas coexisten en equilibrio, como veremos más adelante.

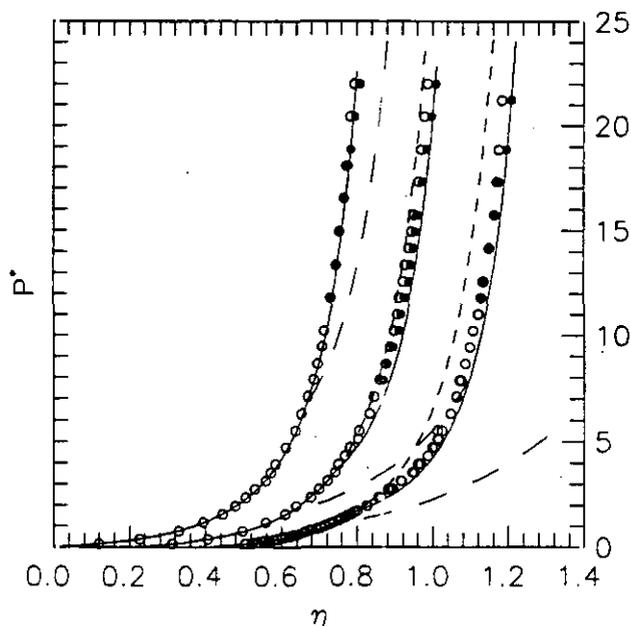


Figura 7.9: Presión reducida,  $P^* \equiv \beta P v_0$ , de un sistema de EDR en  $D = 2$  (elipses duras) como función de la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_0 \rho$ , para razones de aspecto  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  (de izquierda a derecha, cada curva desplazada  $0.2$  unidades a la derecha de la anterior). Las líneas continuas muestran la presión de la fase estable (bien isotrópica bien nemática) según se obtiene de la AGLE-f. Las discontinuas de trazo corto muestran la presión de la fase isotrópica inestable. Las de trazo largo representan la presión de la fase nemática que se obtiene de la AGLE-c. Los círculos blancos son los resultados MC del capítulo 5 obtenidos a partir desde una configuración a presión más baja. Para  $\kappa = 2$  y  $4$  corresponden a la fase isotrópica. Para  $\kappa = 6$  pertenecen a la fase nemática por encima de  $\eta = 0.59$ , donde tiene lugar una transición de Kosterlitz-Thouless. Los círculos negros son los mismos resultados MC pero obtenidos desde una configuración a presión más alta. Por encima de  $\eta = 0.78, 0.79$  y  $0.76$  para  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  respectivamente, aparece otra fase más ordenada. Por debajo de esas densidades los círculos blancos y negros coinciden para  $\kappa = 2$  y  $6$ , pero para  $\kappa = 4$  pertenecen a una fase nemática que se transforma en isotrópica discontinuamente por debajo de  $\eta = 0.74$ . Nótese el fuerte desacuerdo entre la presión nemática resultante de la AGLE-c y las simulaciones.

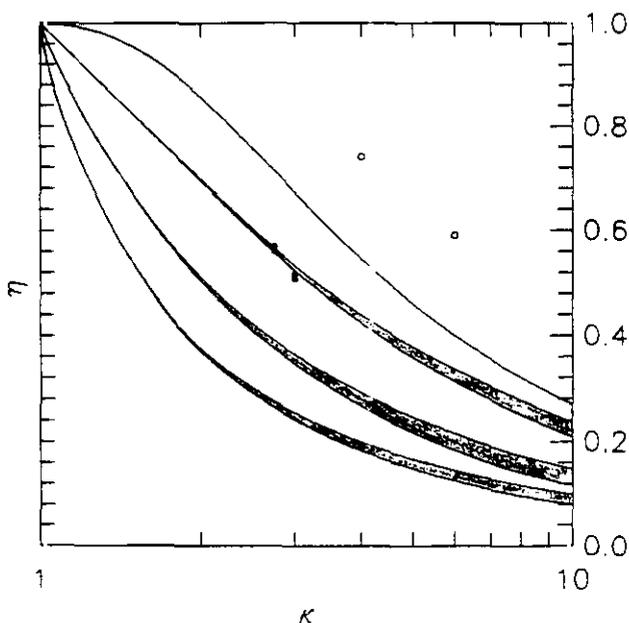


Figura 7.10: Líneas de la transición I-N para EDR en dimensión  $D$ , para  $D = 2, 3, 4$  y  $5$  (de arriba a abajo) obtenidas con la AGLE-f. Para  $D = 2$  la transición es de segundo orden, mientras que para  $D > 2$  es de primer orden. Las regiones sombreadas de las transiciones de primer orden representan la región de coexistencia. Los círculos blancos corresponden a la transición en  $D = 2$  obtenida por MC (capítulo 5). En este caso, para  $\kappa \lesssim 2$  la fase nemática ha sido sustituida por otra más ordenada. Los círculos negros corresponden a la transición en  $D = 3$  obtenida por MC (Frenkel y Mulder, 1985). Nótese el buen acuerdo con la teoría. En todos los casos, la fase isotrópica ocupa la región por debajo de las líneas mientras que la nemática ocupa la que hay por encima.

	$k$	$\eta_i$	$\Delta\eta$	$P^*$	$\mu_{ex}^*$	$q$
	3	0.507	0.010	9.79	25.15	
	1/3	0.498	0.010	9.15	24.03	
MC (Frenkel y Mulder, 1985)	2.75	0.561	0.009	15.70	35.68	
	1/2.75	0.545	0.014	13.45	41.69	
	2	(0.620)		(24.59)	(49.03)	
	1/2	(0.615)		(23.96)	(48.23)	
	3	0.523	0.009	10.72	28.1	0.536
AGLE-f con CS	2.75	0.557	0.008	14.00	33.7	0.522
	2	0.693	0.003	50.10	88.3	0.477
AGLE-f con $Z_4$	3	0.524	0.009	10.64	28.0	0.538
	2.75	0.558	0.008	13.88	33.5	0.523
AGLE-f con TPE (o PY-c)	3	0.515	0.009	10.77	28.5	0.538
	2.75	0.547	0.007	14.05	34.3	0.523
	3	0.394	0.020	3.43	12.8	0.488
AGLE-c con CS	2.75	0.417	0.019	4.06	14.1	0.480
	2	0.523	0.011	8.97	25.3	0.453
Lee, 1988	3	0.508	0.009	10.00	25.63	0.533
	2.75	0.544	0.008	13.19	31.22	0.517
Marko, 1988	3	0.493	0.001			0.017
	2.75	0.517				0.010
	3	0.472	0.012	7.76	22.3	0.561
Colot <i>et al.</i> , 1988	2.75	0.501	0.011	9.62	25.7	0.548
	2	0.612	0.006	24.3	50.2	0.50
Holyst y Poniewierski, 1989b	3	0.454	0.02	4.68		0.485
	2.75	0.475	0.018	5.48		0.477
	3	0.420	0.018	5.31		0.568
	1/3	0.413	0.017	5.27		0.546
Mulder y Frenkel, 1985	2.75	0.449	0.015	6.55		0.553
	1/2.75	0.443	0.015	6.52		0.550
	2	0.576	0.007	17.84		0.498
	1/2	0.573	0.007	17.86		0.497
Perera <i>et al.</i> , 1988	3	0.418	0.018			0.657
	1/3	0.405	0.015			0.638
	3	0.309	0.021			0.547
Singh y Singh, 1986	2.75	0.329	0.018			0.532
	2	0.415	0.008			0.480

Tabla 7.12: Resultados de la coexistencia de las fases isotrópica y nemática de un sistema de EDR de razón de aspecto  $\kappa$  en  $D = 3$ , según se obtienen de las dos versiones de la AGLE, comparados con los resultados MC y con las demás teorías.  $\eta_i$  y  $\eta_n$  son las fracciones de empaquetamiento de las fases isotrópica y nemática respectivamente;  $\Delta\eta = \eta_n - \eta_i$ ;  $P^* = \beta P v_0$  y  $\mu_{int}^* = \beta \mu_{int}$  son la presión y el potencial químico de interacción reducidos en la coexistencia, y  $q$  es el parámetro de orden de la fase nemática en  $\eta_n$ . Los valores entre paréntesis corresponden a los datos de la fase sólida, cuando ésta sustituye a la nemática.

a partir de la aproximación uniparamétrica (7.57). Sin embargo, algunos resultados pueden ser obtenidos analíticamente; por ejemplo, el orden de la transición surge de un desarrollo de Landau de la energía libre en términos del parámetro de orden  $q_D$ , y el límite de estabilidad de la fase isotrópica,  $\eta_2$ , se calcula como el punto en el que cambia el signo de la segunda derivada de la energía libre en  $\gamma = 0$  (si  $\phi''(0) < 0$  la fase isotrópica es estable y si  $\phi''(0) > 0$  es inestable). Tras algunas manipulaciones algebraicas y el uso de la *regla de las sumas* de los polinomios ultrasféricos (ec. (8.934.3) del Gradshteyn y Ryzhik (1980)), las condiciones de estabilidad que se obtienen de la AGLE-c y la AGLE-f son, respectivamente:

$$2(Z_{ED}(\eta_2) - 1) \int du M_2^{(D)}(u) \Sigma(u) + 1 = 0 \quad (7.69)$$

$$2Q_{ED}(\eta_2) \int du M_2^{(D)}(u) \Sigma(u) + 1 = 0 \quad (7.70)$$

Para determinar las densidades de ambas fases cuando éstas coexisten se resuelven las ecuaciones de equilibrio de fases,  $P_i(\eta_i) = P_n(\eta_n)$  y  $\mu_i(\eta_i) = \mu_n(\eta_n)$ , siendo  $P_i$  ( $P_n$ ) y  $\mu_i$  ( $\mu_n$ ) la presión y el potencial químico de la fase isotrópica (nemática), y  $\eta_i$  y  $\eta_n$  las fracciones de empaquetamiento de las fases isotrópica y nemática en la coexistencia.

En la figura 7.9 aparecen dibujadas las ecuaciones de estado de EDR en  $D = 2$ , tal y como se obtienen de la AGLE-c y la AGLE-f y de los resultados MC del capítulo 5 para  $\kappa = 2, 4$  y  $6$ . Se puede ver que aunque el orden (siempre de segundo orden) y la localización (siempre a densidades más bajas) de la transición I-N están incorrectamente dados por ambas teorías (ver también figura 7.10), los valores numéricos de la presión que resultan de la AGLE-f (con  $Z_6$  como ecuación de estado de ED) están bastante próximos a los simulaciones. Además, para  $\kappa = 2$ , donde, de acuerdo con las simulaciones, la fase nemática está reemplazada por una fase más ordenada, la transición I-N que predice la AGLE-f queda por encima de la densidad a la que aparece la nueva fase. Esto sugiere que la AGLE-f es una teoría fiable a la hora de describir la termodinámica de un sistema de EDR no muy elongados en  $D = 2$ . Sin embargo, la AGLE-c predice una rama nemática excesivamente desviada de los resultados MC. Incluso la localización de la transición es, en este caso, peor que la obtenida a partir de la AGLE-f. En particular, para  $\kappa = 2$  dicha transición se obtiene para un valor de la densidad en el que las simulaciones muestran claramente un fluido isotrópico. Para EDR en  $D = 3$  la AGLE-f proporciona muy buenos resultados para la fase nemática, cuando se comparan con las simulaciones

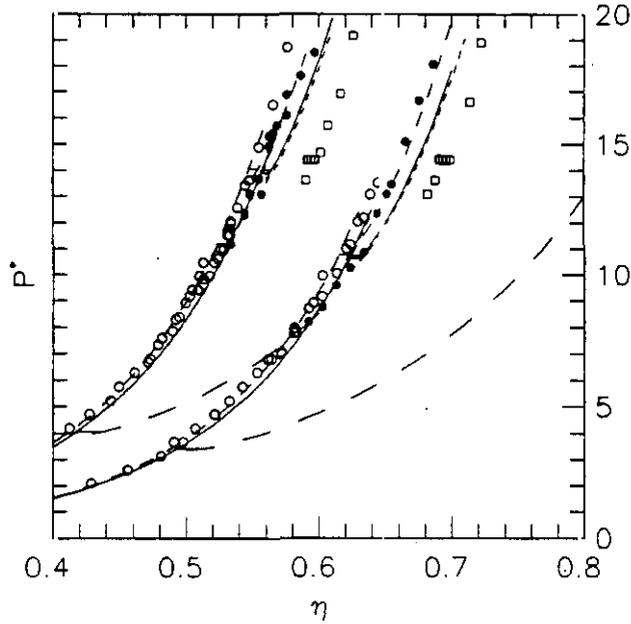


Figura 7.11: Presión reducida,  $P^* \equiv \beta P v_0$ , de un sistema de EDR en  $D = 3$  como función de la fracción de empaquetamiento  $\eta \equiv v_0 \rho$ , para razones de aspecto  $\kappa = 2.75$  y  $3$  (de izquierda a derecha, la segunda curva desplazada  $0.2$  unidades a la derecha de la primera). Las líneas continuas muestran la presión de las fases isotrópica y nemática obtenida con la AGLÉ-f utilizando la ecuación de estado de ED de CS. Las discontinuas de trazo corto y medio muestran lo mismo pero usando la TPE y  $Z_4$  como ecuaciones de estado de ED. Las de trazo largo representan la presión de la fase nemática que se obtiene de la AGLÉ-c con la ecuación de estado de CS. Los círculos blancos y negros y los cuadrados son los resultados MC (Frenkel y Mulder, 1985) para las fases isotrópica, nemática y sólida, respectivamente. Los segmentos horizontales corresponden a la coexistencia de las fases. Como en  $D = 2$  (figura 7.9) la presión de la fase nemática obtenida con la AGLÉ-c discrepa ostensiblemente de las simulaciones.

de Frenkel y Mulder (1985) (ver figura 7.11), y da valores para la localización de la transición en excelente acuerdo con los obtenidos por MC (ver figura 7.10 y tabla 7.12). Por el contrario, la AGLE-c muestra el mismo tipo de fallo que en  $D = 2$ . También en la figura 7.11 se puede ver cómo varía la presión en función de la ecuación de estado de ED utilizada (se han probado tres tipos diferentes: CS,  $Z_4$  y TPE —o equivalentemente PY-c—). Los resultados dependen sólo débilmente de la elección que se haga, aunque parecen ser los obtenidos con la TPE los que mejor se ajustan a los datos MC. En la tabla 7.12 se comparan entre sí los resultados para la coexistencia obtenidos con la AGLE-f usando las tres ecuaciones de estado de ED mencionadas, los obtenidos con la AGLE-c, las simulaciones MC (Frenkel y Mulder, 1985) y las teorías alternativas existentes en la literatura (Mulder y Frenkel, 1985; Singh y Singh, 1986; Marko, 1988; Perera *et al.*, 1988; Colot *et al.*, 1988, cuyos resultados aparecen en el capítulo 4; Lee, 1988; Holyst y Poniewierski, 1989b). La poca influencia que tiene la elección de una ecuación de estado de ED también se ve reflejada en estos resultados. Lee (1988) utiliza también la AGLE-f (aunque obtenida de forma heurística), pero resuelve numéricamente la ecuación para  $h(\mathbf{u})$ . Las pequeñas diferencias entre sus resultados y los de la presente teoría se deben a este hecho y al reescalamiento del volumen excluido que estamos utilizando (ver sección 7.2.1). Por otro lado, Holyst y Poniewierski (1989b) utilizan la AGLE-c (aunque obtenida dentro del marco de la ADS), pero tanto sus resultados como los obtenidos aquí con este procedimiento son mucho peores que los de la AGLE-f. También es destacable la superioridad de la AGLE-f sobre todas las demás teorías en la obtención de la termodinámica de la transición (por ejemplo, la presión y el potencial químico en la coexistencia).

Resultados para los límites de estabilidad de las fases isótropa y nemática ( $\eta_0$  y  $\eta_2$  respectivamente) para el sistema de EDR en dimensión  $D$  se muestran en la tabla 7.13. También aparecen en ella los valores del parámetro de orden,  $q_D$ , así como la diferencia entre las energías libres de las dos fases en  $\eta_0$  y  $\eta_2$ . Se puede ver que el parámetro de orden es una función que varía lentamente con  $\kappa$ . Esta propiedad ha sido interpretada como una regla de Lindemann para la transición I-N (Colot *et al.*, 1988; ver también el capítulo 4). Las diferencias de energías libres en los límites de estabilidad son también funciones que varían muy despacio con  $\kappa$ . Para  $D = 3$  estas diferencias son muy pequeñas, pero aumentan rápidamente con  $D$ . Los resultados para la coexistencia obtenidos de las ecuaciones de equilibrio de fases figuran en la tabla 7.14, y una gráfica de las líneas de transición (con sus correspondientes anchuras para las transiciones de primer orden) aparece

$D$	$\kappa$	$\eta_0$	$q_D^{(0)}$	$\beta\Delta f^{(0)}/\rho$	$\eta_2$	$q_D^{(2)}$	$\beta\Delta f^{(2)}/\rho$
3	2	0.6926	0.344	0.00458	0.7096	0.632	-0.0744
	3	0.5248	0.365	0.00507	0.5482	0.654	-0.0835
	4	0.4269	0.372	0.00559	0.4521	0.672	-0.0917
	5	0.3629	0.382	0.00594	0.3881	0.685	-0.0980
	6	0.3173	0.378	0.00631	0.3420	0.696	-0.1036
	10	0.2157	0.408	0.00685	0.2366	0.720	-0.1155
4	2	0.4826	0.445	0.0298	0.5252	0.778	-0.503
	3	0.3302	0.472	0.0331	0.3766	0.802	-0.566
	4	0.2541	0.486	0.0361	0.2990	0.820	-0.620
	5	0.2081	0.493	0.0385	0.2505	0.833	-0.666
	6	0.1771	0.506	0.0400	0.2168	0.844	-0.702
	10	0.1130	0.534	0.0432	0.1438	0.865	-0.784
5	2	0.3654	0.496	0.0757	0.4266	0.836	-1.36
	3	0.2404	0.525	0.0839	0.2985	0.862	-1.54
	4	0.1834	0.527	0.0919	0.2373	0.881	-1.70
	5	0.1501	0.544	0.0971	0.2000	0.892	-1.82
	6	0.1279	0.551	0.1012	0.1743	0.899	-1.92
	10	0.0823	0.579	0.1092	0.1185	0.913	-2.15

Tabla 7.13: Límites de estabilidad de las fases isotrópica y nemática de un sistema de EDR en dimensión  $D$ , según se obtiene de la AGLE-f. Para  $\eta < \eta_0$  ( $\eta > \eta_2$ ) la fase nemática (isotrópica) es inestable.  $q_D^{(0)}$  ( $q_D^{(2)}$ ) y  $\Delta f^{(0)}$  ( $\Delta f^{(2)}$ ) son el parámetro de orden de la fase nemática y la diferencia de energía libre entre la fases nemática e isotrópica, ambos calculados en  $\eta_0$  ( $\eta_2$ ). Nótese la poca sensibilidad de estas magnitudes a las variaciones de  $\kappa$ , pero su rápido incremento cuando crece  $D$ .

en la figura 7.10. Dichos resultados muestran cómo la transición I-N empieza siendo muy estrecha a bajas excentricidades ( $\Delta\eta/\eta_m$ , con  $\Delta\eta = \eta_m - \eta_i$ , es menor que un 10% hasta  $\kappa \sim 4$ , para cualquier  $D$ ) pero se ensancha según aumenta  $\kappa$ , como es de esperar. El salto en el parámetro de orden,  $q_D$ , es siempre muy abrupto, en contra de la idea de que la transición I-N es de primer orden débil e invalidando la posibilidad de utilizar un desarrollo de Landau convergente.

$D$	$\kappa$	$\eta_i$	$\Delta\eta$	$P^*$	$\mu_{ex}^*$	$q_D$
3	2	0.693	0.003	50.1	88.3	0.477
	3	0.523	0.009	10.7	28.1	0.536
	4	0.424	0.015	5.21	17.9	0.588
	5	0.358	0.020	3.37	14.2	0.627
	6	0.312	0.024	2.49	12.3	0.657
	10	0.208	0.027	1.24	9.64	0.709
4	2	0.503	0.007	35.4	95.7	0.729
	3	0.346	0.018	7.94	35.1	0.767
	4	0.266	0.025	3.85	23.5	0.797
	5	0.217	0.029	2.46	19.1	0.820
	6	0.183	0.031	1.79	16.8	0.837
	10	0.115	0.032	0.86	13.6	0.875
5	2	0.369	0.006	28.8	107.1	0.661
	3	0.241	0.012	6.94	43.1	0.715
	4	0.182	0.016	3.47	29.8	0.754
	5	0.148	0.018	2.26	24.6	0.782
	6	0.125	0.019	1.66	21.8	0.802
	10	0.079	0.020	0.82	17.8	0.846

Tabla 7.14: Resultados para la coexistencia de las fases isotrópica y nemática de un sistema de EDR de razón de aspecto  $\kappa$  en dimensión  $D$ , según se obtienen con la AGLE-f. La notación es la misma que la de la tabla 7.13 (excepto por el subíndice  $D$  del parámetro de orden).

#### 7.2.4 El orden de la transición

Aunque la aproximación uniparamétrica reproduce con gran precisión la termodinámica de la fase nemática, no hay ninguna garantía de que la forma particular (ec. (7.57)) elegida para la distribución angular no altere cualitativamente el orden de la transición. Que esto no ocurre así es lo que vamos a ver en esta sección, haciendo un análisis de la ecuación de Euler-Lagrange. Dicha ecuación se obtiene al anular la derivada funcional de  $\phi[h]$  con la restricción  $\int duh(\mathbf{u}) = 1$  (ver ec. (A.17)). Centrándonos únicamente en la AGLE-f, esta operación conduce al resultado:

$$\ln h(\mathbf{u}) + 1 + \tau + 2Q_{ED}(\eta) \int du' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') h(\mathbf{u}') = 0 \quad (7.71)$$

siendo  $\tau$  el multiplicador de Lagrange asociado a la normalización (y relacionado con el potencial químico por la ecuación (A.18)). Este multiplicador se puede eliminar despejando  $h(\mathbf{u})$  en la ecuación anterior y eligiendo  $\tau$  de modo que siempre se satisfaga la condición de normalización; de este modo se obtiene:

$$h(\mathbf{u}) = \frac{\exp\{-2Q_{ED}(\eta) \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') h(\mathbf{u}')\}}{\int d\mathbf{u} \exp\{-2Q_{ED}(\eta) \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') h(\mathbf{u}')\}} \quad (7.72)$$

Esta ecuación posee siempre la solución trivial  $h(\mathbf{u}) = 1$ , correspondiente a la fase isótropa, pero además tiene una segunda solución no constante que se *bifurca* de la anterior a partir de una cierta densidad,  $\eta_c$ . Mediante un análisis de la bifurcación podemos determinar tanto  $\eta_c$  como la forma de  $h(\mathbf{u})$  en las proximidades de  $\eta_c$  (Kayser y Raveché, 1978), lo que nos dará información sobre el orden de la transición. Para ello consideramos que en la vecindad de  $\eta_c$  la solución no constante es una pequeña perturbación de la solución isótropa, que podemos escribir como  $f(\mathbf{u}) \equiv h(\mathbf{u}) - 1$ . La ec. (7.72) se reescribe en términos de esta función como:

$$f(\mathbf{u}) = -1 + \frac{\exp\{-2Q_{ED}(\eta) K f(\mathbf{u})\}}{\int d\mathbf{u}' \exp\{-2Q_{ED}(\eta) K f(\mathbf{u}')\}} \quad (7.73)$$

donde para simplificar notación se ha introducido el operador integral  $K$ , definido por:

$$K f(\mathbf{u}) \equiv \int d\mathbf{u}' \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}') f(\mathbf{u}') \quad (7.74)$$

Suficientemente cerca de la bifurcación,  $f(\mathbf{u})$  será tan pequeña como queramos, así que en esta región se puede desarrollar el segundo miembro de (7.73), como funcional de  $f(\mathbf{u})$ :

$$f(\mathbf{u}) = -2Q_{ED}(\eta_c) K f(\mathbf{u}) + \mathcal{O}(f^2) \quad (7.75)$$

De este modo, la aparición de la bifurcación está ligada a la existencia de al menos un autovalor del operador  $K$  cuya autofunción verifique  $f(\mathbf{u}) = f(-\mathbf{u})$  y  $\int d\mathbf{u} f(\mathbf{u}) = 0$  y no tenga más que dos máximos, localizados en  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta = \pm 1$ . Si tal autovalor existe (llamémoslo  $\lambda$ ), la bifurcación estará dada por:

$$2Q_{ED}(\eta_c) = -\frac{1}{\lambda} \quad (7.76)$$

Utilizando la *regla de las sumas* de los polinomios de Gegenbauer se puede probar fácilmente que los polinomios  $M_n^{(D)}$  son autofunciones del operador

$K$  con autovalores  $\lambda_n^{(D)}$ :

$$\lambda_n^{(D)} = \int d\mathbf{u} \Sigma(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) M_n^{(D)}(\mathbf{u}) \quad (7.77)$$

La restricción de paridad ( $f(\mathbf{u}) = f(-\mathbf{u})$ ) elimina los elementos impares de la base de polinomios; la condición  $\int d\mathbf{u} f(\mathbf{u}) = 0$  elimina  $M_0^{(D)}(\mathbf{u})$ , así que sólo  $M_{2n}^{(D)}(\mathbf{u})$  con  $n > 0$  forman una base en la que desarrollar  $f(\mathbf{u})$ . Por último, la restricción de que  $f(\pm 1)$  sean los únicos máximos de  $f(\cos \theta)$  hace que sólo sobreviva  $M_2^{(D)}(\mathbf{u})$  en las proximidades de  $\eta_c$ . Esto hace que (7.76) se convierta, tras insertar  $\lambda_2^{(D)}$ , en la condición de estabilidad marginal de la fase isotropa que determinamos con la aproximación uniparamétrica (ec. (7.70)), así que  $\eta_c = \eta_2$ . Este hecho no es sorprendente si se tiene en cuenta que, en dicha aproximación,  $h(\mathbf{u})$  es una función de  $M_2^{(D)}(\mathbf{u})$  (ec. (7.57)). Aún más, la obtención que hemos hecho aquí de la base de polinomios es la auténtica justificación de su empleo en la definición de  $h(\mathbf{u})$ .

Podemos seguir un poco más adelante con este formalismo y desarrollar  $f(\mathbf{u})$  y  $r(\eta) \equiv 2Q_{ED}(\eta)$  en torno a  $\eta_c$ :

$$f(\mathbf{u}) = f_1(\mathbf{u})\alpha + f_2(\mathbf{u})\alpha^2/2! + \dots \quad (7.78a)$$

$$r = r_c + r_1\alpha + r_2\alpha^2/2! + \dots \quad (7.78b)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que mide la 'distancia' al punto de bifurcación y que ha de ser eliminada para encontrar  $f(\mathbf{u})$  como función de  $\eta$ . Insertando estos dos desarrollos en (7.73) llegamos a la siguiente jerarquía de ecuaciones:

$$-r_c K f_1(\mathbf{u}) = f_1(\mathbf{u}) - \int d\mathbf{u}' f_1(\mathbf{u}') \quad (7.79a)$$

$$\begin{aligned} -r_c K f_2(\mathbf{u}) - 2r_1 K f_1(\mathbf{u}) &= f_2(\mathbf{u}) - [f_1(\mathbf{u})]^2 - \int d\mathbf{u}' \{f_2(\mathbf{u}') \\ &\quad - [f_1(\mathbf{u}')]^2\} \end{aligned} \quad (7.79b)$$

$$\begin{aligned} -r_c K f_3(\mathbf{u}) - 3r_1 K f_2(\mathbf{u}) - 3r_2 K f_1 &= f_3(\mathbf{u}) - 3f_2(\mathbf{u})f_1(\mathbf{u}) + 2[f_1(\mathbf{u})]^3 \\ &\quad - \int d\mathbf{u}' \{f_3(\mathbf{u}') - 3f_2(\mathbf{u}')f_1(\mathbf{u}') \\ &\quad + 2[f_1(\mathbf{u}')]^3\} \end{aligned} \quad (7.79c)$$

...

donde  $\int d\mathbf{u}' f_n(\mathbf{u}') = 0$  (nótese que la primera ecuación implica  $f_1(\mathbf{u}) = M_2^{(D)}(\mathbf{u})$  y  $r_c = -1/\lambda_2^{(D)}$ , como ya habíamos obtenido). Multiplicando las

ecuaciones por  $f_1(\mathbf{u})$  e integrando sobre  $\mathbf{u}$  (teniendo en cuenta que  $K$  es un operador autoadjunto e imponiendo ortogonalidad ente las  $f_n(\mathbf{u})$ ) llegamos al siguiente resultado:

$$f_1(\mathbf{u}) = M_2^{(D)}(\mathbf{u}) \quad (7.80a)$$

$$f_2(\mathbf{u}) = \frac{D^2(D+1)}{(D+4)(D+2)(D-1)} \frac{\lambda_2^{(D)}}{(\lambda_2^{(D)} - \lambda_4^{(D)})} M_4^{(D)}(\mathbf{u}) \quad (7.80b)$$

...

$$r_1 = \frac{2(D-2)}{(D+4)(D-1)} \frac{1}{\lambda_2^{(D)}} \quad (7.80c)$$

$$r_2 = \left\{ (5D^2 - 13D + 12)\lambda_4^{(D)} - \frac{2(D^4 + 7D^3 - 13D^2 - 16D + 48)}{(D+4)(D+2)} \lambda_2^{(D)} \right\} \times \frac{4}{(D+6)(D+4)(D-1)^2 \lambda_2^{(D)} (\lambda_2^{(D)} - \lambda_4^{(D)})} \quad (7.80d)$$

...

Si se tiene en cuenta que  $\lambda_2 \gtrsim 0$  (de lo contrario la fase isótropa sería siempre inestable) y que  $Q_{ED}(\eta)$  es una función monótona creciente de  $\eta$ , de (7.80c) se deduce que  $r_1 < 0$  para  $D > 2$ , luego existe una solución no constante de (7.73) a densidades inferiores a  $\eta_c$ . La transición es, pues, de primer orden, de acuerdo con lo que habíamos deducido con la aproximación uniparamétrica. Por otro lado,  $r_1$  se anula en  $D = 2$ , así que hay que echar mano de  $r_2$  para discernir el orden de la transición. Haciendo  $D = 2$  en (7.80d) se obtiene:

$$r_2 = \frac{2\lambda_4^{(2)} - \lambda_2^{(2)}}{4\lambda_2^{(2)}(\lambda_2^{(2)} - \lambda_4^{(2)})} \quad (7.81)$$

Se puede comprobar numéricamente que  $r_2 > 0$ , luego no existe más solución que la trivial a densidades inferiores a  $\eta_c$ . La transición en  $D = 2$  es entonces de segundo orden. Vemos, pues, que las conclusiones a las que habíamos llegado con la aproximación uniparamétrica son rigurosamente exactas; lo único que se altera (y sólo ligeramente) es la localización precisa de la densidades de coexistencia de las fases en las transiciones de primer orden y los resultados para las magnitudes termodinámicas.

	$\eta_i$	$\Delta\eta$	$P^*$	$q$
MD	0.4		4.9	
Lee, 1987	0.400	0.018	5.36	0.67
Holyst y Poniewierski, 1989b	0.38	0.03	2.9	0.59
AGLE-f	0.401	0.017	5.42	0.67
AGLE-c	0.315	0.039	2.5	0.71

Tabla 7.15: Datos de la coexistencia de las fases isotropa y nemática de un sistema de ECD de razón de aspecto  $\kappa = 6$  en  $D = 3$ , según se obtienen de las simulaciones por DM (Frenkel, 1988a; Veerman y Frenkel, 1990; Veerman, 1991), de la solución numérica de la AGLE-f (Lee, 1987), de la AGLE-c en la versión de Holyst y Poniewierski (1989b) y de los presentes cálculos con la AGLE-f y la AGLE-c. La notación es la misma que la de la tabla 7.12.

### 7.2.5 El límite de Onsager y la fase nemática en esferocilindros duros

En su primer intento de describir la transición I-N, Onsager (1949) probó que en  $D = 3$  el desarrollo del virial hasta segundo orden es exacto en el límite combinado (que por ello recibe el nombre de límite de Onsager),  $\eta \rightarrow 0$ ,  $\kappa \rightarrow \infty$ , manteniendo  $\kappa\eta = \text{constante}$ . Tomando este límite en los funcionales AGLE-f y AGLE-c se puede comprobar si el presente formalismo es consistente con la teoría de Onsager. En primer lugar hemos de tener en cuenta que, en el límite  $\eta \rightarrow 0$ , el factor de compresibilidad de ED se comporta como  $Z_{ED}(\eta) = 1 + 2^{D-1}\eta + O(\eta^2)$ , lo que implica  $Q_{ED}(\eta) = 2^{D-1}\eta + O(\eta^2)$ . En segundo lugar, cuando  $\kappa \rightarrow \infty$  tendremos  $(1 - \chi^2)^{-1/2} \sim \kappa/2 + O(1/\kappa)$ . Combinando estas dos expresiones y definiendo la variable de Onsager  $c \equiv B_{2\rho} \sim 2^{D-3}\pi\kappa\eta/(D-1)N_D^2$ , las ecs. (7.65) y (7.66) se reducen a la misma:

$$\begin{aligned} \beta\phi_{\text{int}}^{\text{Ons}}(\gamma; c) &= \frac{c}{\pi N_{D+1}} \int_0^1 ds \int_0^1 ds' \int_{-1}^1 dx [(1-s^2)(1-s'^2)]^{\frac{D-3}{2}} \zeta_D(x) \\ &\times [1 - (ss' + (1-s^2)^{1/2}(1-s'^2)^{1/2} \cos \pi x)^2]^{1/2} \\ &\times h_D(s)h_D(s') \end{aligned} \quad (7.82)$$

Si  $\gamma^*(c)$  es el mínimo de  $\phi^{\text{Ons}}(\gamma; c)$  con respecto a  $\gamma$  para una  $c$  dada, el factor de compresibilidad del sistema adopta la simple expresión:

$$Z^{\text{Ons}}(c) = 1 + \beta\phi_{\text{int}}^{\text{Ons}}(\gamma^*(c); c) \quad (7.83)$$

Estos resultados coinciden exactamente con los que se obtuvieron en los capítulos 4 y 5. Para  $D = 3$  también coinciden con la teoría de Onsager (sección 2.1), exacta para varillas infinitamente largas. Sin embargo, a pesar de la simetría oblató-prolato, estas ecuaciones sólo describen de forma *aproximada* el sistema de discos duros en  $D = 3$  (Eppenga y Frenkel, 1984), y lo mismo ocurre con el sistema de agujas duras en  $D = 2$  (Frenkel y Eppenga, 1985), ya que en ambos casos el desarrollo del virial tiene contribución no nula a todos los órdenes.

Hay una consecuencia interesante del límite de Onsager que surge de la similitud existente entre el volumen excluido de dos EDR en el límite de Onsager y el de dos ECD. Desarrollando las expresiones para la energía libre y la presión de este último sistema en la AGLE-f encontramos una interesante relación con el límite de Onsager:

$$\beta\phi_{\text{int}}^{\text{ECD}}(\eta) = Q_{\text{ED}}(\eta) + Z^{\text{Ons}}(\bar{c}(\eta)) - 1 \quad (7.84a)$$

$$Z_{\text{ECD}}(\eta) = Z_{\text{ED}}(\eta) + \frac{Z_{\text{ED}}(\eta) - 1}{Q_{\text{ED}}(\eta)} [Z^{\text{Ons}}(\bar{c}(\eta)) - 1] \quad (7.84b)$$

donde la densidad 'equivalente'  $\bar{c}(\eta)$  está dada por:

$$\bar{c}(\eta) = \frac{DN_{D+1}}{2\pi N_D} \frac{(\kappa - 1)^2}{[1 + (\kappa - 1)/N_{D+2}]} Q_{\text{ED}}(\eta) \quad (7.85)$$

Estas ecuaciones nos permiten obtener casi todas las propiedades de la fase nemática de ECD con  $\kappa$  finita a partir del conocimiento de la termodinámica del sistema de agujas duras (límite de Onsager). Así, el parámetro de orden está dado simplemente por  $q_D^{\text{HSC}}(\eta) = q_D^{\text{Ons}}(\bar{c}(\eta))$ ; la termodinámica se calcula con la ayuda de (7.84), y los límites de estabilidad de ambas fases ( $\eta_0$  y  $\eta_2$ ) más el punto de estabilidad marginal ( $\eta_1$ ) se pueden obtener de la relación  $\bar{c}(\eta_j) = c_j$  ( $j = 0, 1, 2$ , siendo  $c_j$  las cantidades equivalentes en la teoría de Onsager). Sin embargo, dado que (7.84) está escrita en función de  $\eta$  y  $\bar{c}$  simultáneamente, la coexistencia ha de ser resuelta independientemente para cada  $\kappa$ . En la tabla 7.15 se muestran los resultados para ECD con  $\kappa = 6$  en  $D = 3$ : las simulaciones por DM disponibles (Frenkel, 1988a; Veerman y Frenkel, 1990; Veerman, 1991), los resultados de la AGLE-f con determinación numérica de  $h(\mathbf{u})$  (Lee, 1987), los resultados de la AGLE-c de Holyst and Poniewierski (1989b) y los presentes cálculos con la AGLE-f y la AGLE-c. La superioridad de los resultados obtenidos con la AGLE-f puede apreciarse también para este sistema. Además, se puede ver que la resolución numérica de la ecuación de Euler-Lagrange (Lee, 1987) no conlleva

una mejora sería respecto a la aproximación uniparamétrica, lo que hace a ésta más conveniente por su simplicidad.

### 7.3 La transición orientacional para $D \rightarrow \infty$

El estudio de las transiciones de fase de primer orden en límite  $D \rightarrow \infty$  es interesante porque en este límite la teoría de campo medio es exacta<sup>7</sup>. La razón es que el número de próximos vecinos tiende a infinito con la dimensión, verificando así uno de los requisitos de la teoría de campo medio (Mann *et al.*, 1989). El límite de alta dimensión ha sido aplicado en los últimos años a algunos problemas clásicos en materia condensada, a saber, la transición F-S en ED (Frisch *et al.*, 1985; Frisch y Percus, 1987), la transición I-N en varillas duras (Carmesin *et al.*, 1989) y el diagrama de fases de una mezcla binaria de ED (Carmesin *et al.*, 1991). En esta sección vamos a extender el estudio de Carmesin *et al.* (1989) a la transición I-N de EDR en la ASG y a probar que el presente formalismo con la aproximación uniparamétrica es exacto en este límite.

En primer lugar tenemos que definir una nueva variable densidad que se mantenga finita cuando la dimensión tienda a infinito; tomaremos  $\xi \equiv 2^D H_D^0 \eta / D$  como densidad reescalada. En el límite  $D \rightarrow \infty$  el desarrollo del virial de la energía libre se trunca en segundo orden, de modo que el funcional de Onsager se hace exacto (y coincide, además, con la AGLE en sus dos versiones). Supongamos que la distribución de probabilidad angular  $h(\theta) \sin^{D-2} \theta$ , o sea, la probabilidad de encontrar una molécula cuya orientación esté entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ , está fuertemente picada en torno a un cierto ángulo  $\theta_0$ . Entonces, un desarrollo asintótico en la ecuación de Euler-Lagrange conduce a:

$$h(\theta) = R \exp\{-D\xi(1 - \chi^2 \cos^2 \theta_0 \cos^2 \theta)^{1/2}\} \quad (7.86)$$

con  $R$  el factor de normalización. Imponiendo que  $\theta_0$  sea el máximo de la distribución de probabilidad angular obtenemos:

$$\begin{aligned} u &= 0 & , \text{ si } \xi < \xi_m \\ \xi^2 &= \frac{1 - \chi^2 u^2}{\chi^4 u^2 (1 - u)^2} & , \text{ si } \xi > \xi_m \end{aligned} \quad (7.87)$$

donde  $u \equiv \cos^2 \theta_0$  y  $\xi_m^2 \equiv (1 - \chi^2 u_m^2) / \chi^4 u_m^2 (1 - u_m)^2$ , con  $u_m$  la solución de  $\chi^2 u_m^3 - 2u_m + 1 = 0$  que satisface  $0 < u_m < 1$ . Por otro lado, para  $D$

<sup>7</sup>En transiciones continuas, la teoría de campo medio es exacta por encima de una cierta dimensión crítica finita (Stanley, 1971; Balescu, 1975; Huang, 1987).

grande un nuevo desarrollo asintótico conduce a:

$$\begin{aligned} \ln R &= -\ln \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{N_D} \exp\{-D\xi(1 - \chi^2 \cos^2 \theta_0 \cos^2 \theta)^{1/2}\} \sin^{D-2} \theta \\ &\sim D\{\xi(1 - \chi^2 \cos^4 \theta_0)^{1/2} - \ln(\sin \theta_0)\} \end{aligned} \quad (7.88)$$

donde se ha utilizado que  $N_D = \mathcal{O}(\ln D)$  y puede, por tanto, ser ignorado. Entonces, para  $\xi > \xi_m$ , es decir, en la fase nemática:

$$\ln R \sim \frac{1 - \chi^2 u^2}{\chi^2 u(1 - u)} - \frac{1}{2} \ln(1 - u) \quad (7.89)$$

La energía libre de interacción se comporta en este límite como  $\beta\phi_{\text{int}} \sim D(1 - \chi^2 u^2)^{1/2} \xi/2$ , lo que nos lleva a la siguiente expresión para la energía libre de la fase nemática:

$$\beta\phi_n \sim \frac{D}{2} \left\{ \frac{1 - \chi^2 u^2}{\chi^2 u(1 - u)} - \ln(1 - u) \right\} + c_D \quad (7.90)$$

con  $c_D \sim D \ln(\Lambda^2/2)$  la contribución del gas ideal. La presión se puede obtener mediante la conocida relación termodinámica  $\beta P/\rho = \xi \partial(\beta\phi)/\partial \xi$  resultando:

$$\beta \frac{P_n}{\rho} \sim \frac{D}{2} \frac{1 - \chi^2 u^2}{\chi^2 u(1 - u)} \quad (7.91)$$

y el potencial químico puede calcularse usando (7.33):

$$\beta\mu_n \sim D \left\{ \frac{1 - \chi^2 u^2}{\chi^2 u(1 - u)} - \frac{1}{2} \ln(1 - u) \right\} + c_D \quad (7.92)$$

Finalmente, si  $\xi < \xi_m$ , o sea, en la fase isotrópica:

$$\beta\phi_i = \frac{\xi}{2} + c_D \quad (7.93a)$$

$$\beta \frac{P_i}{\rho} = \frac{\xi}{2} \quad (7.93b)$$

$$\beta\mu_i = \xi + c_D \quad (7.93c)$$

Retomemos ahora nuestro formalismo con la aproximación uniparamétrica. En el límite  $D \rightarrow \infty$  la base de polinomios (5.13) se convierte en (Abramowitz y Stegun, 1965)  $M_n^{(\infty)}(x) = x^n$ , y la ec. (7.57) se reduce a:

$$h_D(\theta) \sim \Omega_D(\gamma)^{-1} \exp\{\gamma \cos^2 \theta\} \quad (7.94a)$$

$$\ln \Omega_D(\gamma) \sim \ln \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{D-2} \theta \exp(\gamma \cos^2 \theta) \quad (7.94b)$$

Si la distribución de probabilidad angular ha de ser picada en torno a  $\theta_0$ ,  $\gamma$  tiene que crecer linealmente con  $D$  para  $D$  muy grande, es decir,  $\gamma \sim Dg$ , con  $g$  un parámetro independiente de  $D$ . Con estas hipótesis (7.94b) se reescribe:

$$\ln \Omega_D \sim \ln \int_0^{\pi/2} d\theta \exp(D[g \cos^2 \theta + \ln(\sin \theta)]) \quad (7.95)$$

La contribución dominante de esta integral viene del máximo del argumento de la exponencial,  $y(\theta) \equiv g \cos^2 \theta + \ln(\sin \theta)$ , es decir, del valor en el ángulo  $\theta_0$  tal que  $y'(\theta_0) = 0$ . Esta condición se traduce en la ecuación  $\cot \theta_0 = g \sin(2\theta_0)$ , cuyas soluciones son:

$$\begin{aligned} \cos \theta_0 &= 0, & \text{si } 2g < 1 \\ 2g \sin^2 \theta_0 &= 1, & \text{si } 2g > 1 \end{aligned} \quad (7.96)$$

Con este resultado se puede calcular la integral (7.95):

$$\ln \Omega_D \sim \begin{cases} 0 & , \text{ si } 2g < 1 \\ \frac{D}{2}(2g - 1 - \ln(2g)) & , \text{ si } 2g > 1 \end{cases} \quad (7.97)$$

Por su parte, el parámetro de orden  $q_D$  se puede calcular a partir de (7.61):

$$\begin{aligned} q \equiv q_\infty &= \frac{\partial}{\partial g} \left( \lim_{D \rightarrow \infty} \frac{1}{D} \ln \Omega_D(Dg) \right) \\ &= \begin{cases} 0 & , \text{ si } 2g < 1 \\ 1 - \frac{1}{2g} & , \text{ si } 2g > 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (7.98)$$

Utilizando esta relación junto con (7.97) en (7.64) se llega a la siguiente expresión para la contribución ideal a la energía libre:

$$\beta \phi_{id} = -\frac{D}{2} \ln(1 - q) + c_D \quad (7.99)$$

Nótese que esta fórmula es válida para todo  $g$ . Para calcular la energía libre de interacción tenemos que desarrollar (7.62) asintóticamente cuando  $D \rightarrow \infty$ . Como la distribución de probabilidad está fuertemente picada obtendremos:

$$H_D \sim \left( \frac{1 - \chi^2 q^2}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \quad (7.100)$$

Además,  $Q_{ED}(\eta) \sim D\xi/2H_D^0$ , de modo que tanto la AGLE-f como la AGLE-c conducen a la misma expresión para  $\phi_{int}$ :

$$\beta \phi_{int} \sim \frac{D}{2} \xi (1 - \chi^2 q^2)^{1/2} \quad (7.101)$$

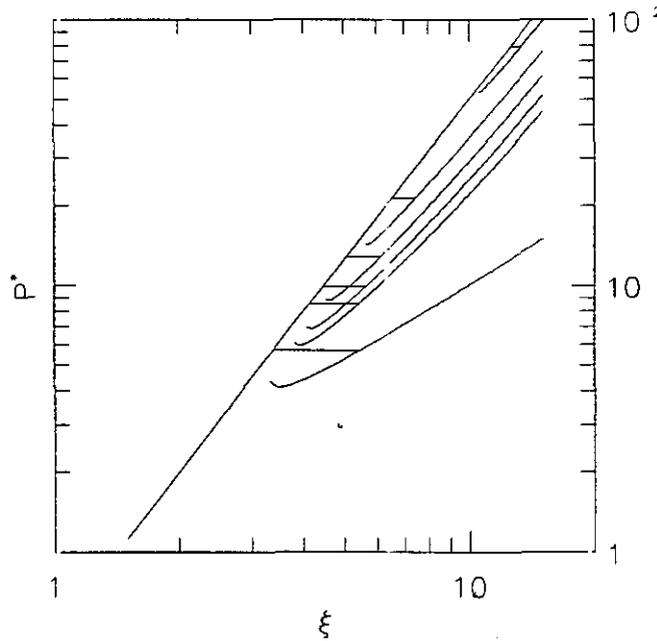


Figura 7.12: Presión reducida,  $P^* = \xi\beta P/D\rho$ , en función de la densidad reescalada,  $\xi = \rho 2^D v_0/D(1 - \chi^2)^{1/2}$ , con  $\chi = (k^2 - 1)/(k^2 + 1)$ , para un sistema de EDR en la ASG, cuando  $D \rightarrow \infty$ . La rama isótropa está representada por una línea recta independiente de  $\kappa$ . La rama nemática está dibujada para  $\kappa = 2, 3, 4, 5, 6$  e  $\infty$  (de arriba a abajo). Los segmentos horizontales indican claramente cómo la transición I-N se desplaza hacia densidades más altas y se hace cada vez más estrecha a medida que  $\kappa$  decrece desde el límite original de Onsager ( $\kappa = \infty$ ) al límite esférico ( $\kappa = 1$ ) donde la transición desaparece.

La forma final de la energía libre en este formalismos es, pues:

$$\beta\phi \sim \frac{D}{2} \{-\ln(1 - q) + \xi(1 - \chi^2 q^2)^{1/2}\} + c_D \quad (7.102)$$

Una vez obtenida la expresión de la energía libre como función del parámetro de orden,  $q$ , no tenemos más que determinar el valor de  $q$  que la hace mínima para saber dónde es estable la fase nemática. Si hacemos esto llegamos a la ecuación que determina  $q$  como función de  $\xi$ :

$$\xi^2 = \frac{1 - \chi^2 q^2}{\chi^4 q^2 (1 - q)^2} \quad (7.103)$$

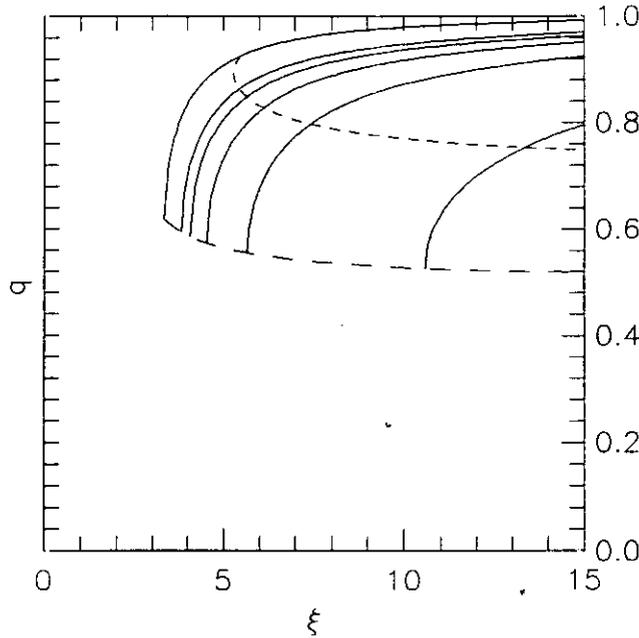


Figura 7.13: Parámetro de orden,  $q$ , como función de la densidad reescalada  $\xi$  (ver pie de figura 7.12) para un sistema de EDR en la ASG, cuando  $D \rightarrow \infty$ , para razones de aspecto  $\kappa = 2, 3, 4, 5, 6$  e  $\infty$  (líneas sólidas, de izquierda a derecha). Las líneas discontinuas de trazo largo representan el parámetro de orden a la densidad,  $\xi_m$ , en que la fase nemática aparece por primera vez como fase metastable (cuando aumenta  $\xi$ ). Las de trazo corto representan el parámetro de orden a la densidad,  $\xi_n$ , en que la fase nemática coexiste con la fase isotrópica.

Comparando esta fórmula con (7.87) podemos hacer la identificación  $q = u$ , de la que se concluye que  $q(\xi)$  obtenido mediante el presente formalismo resulta *exacto*. Además, podemos utilizar (7.103) para eliminar  $\xi$  en (7.102) y obtener la energía libre de la fase nemática:

$$\beta\phi_n \sim \frac{D}{2} \left\{ \frac{1 - \chi^2 q^2}{\chi^2 q(1 - q)} - \ln(1 - q) \right\} + c_D \quad (7.104)$$

que con la anterior identificación del parámetro de orden resulta ser *idéntica* a la obtenida en (7.90). En consecuencia, el formalismo que hemos desarrollado (que incluye la aproximación uniparamétrica), resulta ser exacto en el límite de alta dimensión, independientemente de la versión de la AGLE

que se utilice<sup>8</sup>. Las expresiones para la presión y el potencial químico y las correspondientes a la fase isotrópica serán también idénticas a las exactas. En la figura 7.12 aparece dibujada la ecuación de estado para EDR en  $D = \infty$  como función de la densidad reescalada  $\xi$  para varios valores de  $\kappa$ . La rama isotrópica es independiente de  $\kappa$  (ver ec. (7.93b)). Las ramas nemáticas están unidas con la isotrópica por una línea horizontal que representa la línea de coexistencia. La coexistencia está calculada a través de las condiciones de equilibrio de fases (igualdad de presiones y potenciales químicos) y conduce a las siguientes densidades para las fases:

$$\xi_i = \frac{(1 - \chi^2 q_c^2)^{3/4}}{\chi^2 q_c (1 - q_c)} \quad (7.105a)$$

$$\xi_n = \frac{(1 - \chi^2 q_c^2)^{1/2}}{\chi^2 q_c (1 - q_c)} \quad (7.105b)$$

donde  $q_c$  es el parámetro de orden en  $\xi_n$  obtenido a través de la ecuación:

$$(1 - \chi^2 q_c^2)^{3/4} = 1 - \chi^2 q_c^2 - \frac{\chi^2}{2} q_c (1 - q_c) \ln(1 - q_c) \quad (7.106)$$

La figura 7.13 representa el parámetro de orden,  $q$ , como función de  $\xi$  para varias  $\kappa$ . También en esta figura están representados  $q_c(\xi_n)$  y  $q_m \equiv u_m(\xi_m)$ , siendo  $\xi_m$  (ec. (7.87)) el límite de estabilidad de la fase nemática. Nótese el gran salto que experimenta el parámetro de orden en la transición I-N, indicando que la transición de fase es marcadamente de primer orden.

---

<sup>8</sup>La razón es que ambos funcionales son iguales hasta segundo orden en el desarrollo del virial.



### **III**

## **Conclusión**



# 8

## Conclusiones y cuestiones abiertas

### 8.1 Conclusiones

La contribución original del presente trabajo está contenida en los capítulos 5, 6 y 7 y en el apéndice B. En ellos se ha llegado a una serie de conclusiones que pasamos a ver a continuación de una forma esquemática:

1. En el capítulo 5 se ha extendido la teoría del funcional de la densidad (TFD) elaborada por Baus *et al.* (1987) para la transición I-N de elipsoides duros de revolución (EDR), al caso bidimensional (elipses duras). En su desarrollo se ha utilizado la aproximación del líquido efectivo (ALE), determinando la densidad efectiva a través de argumentos geométricos, y se ha empleado un método variacional para extraer información del funcional energía libre. Los resultados principales son los siguientes:
  - La ecuación de estado isotropa contrasta bien con la obtenida mediante la teoría de la partícula escalada (TPE), y con los resultados del cálculo numérico de la función de correlación directa (FCD) en la aproximación de PY.
  - La transición isotropo-nemático (I-N) experimenta un cambio en su naturaleza, pasando a ser continua en  $D = 2$  (en  $D = 3$  es de primer orden). Una variación continua de la dimensión muestra que el coeficiente del término cúbico del desarrollo de Landau se anula cuando la dimensión angular alcanza el valor  $D = 2$  por arriba, resultando así que  $D = 2$  es un valor marginal.

- Los resultados para la ecuación de estado de la fase nemática están más próximos a los escasos datos de simulación existentes (Vieillard-Baron, 1972) que los obtenidos de la resolución numérica de la FCD en la aproximación de PY. La transición no coincide con la que aparece en la simulación, si bien los resultados de ésta son controvertidos.
  - En el límite de Onsager la teoría reproduce muy bien los resultados de simulación para agujas duras, cuando se toman el diámetro mayor de las elipses y la longitud de las agujas de modo que coincidan los segundos coeficientes del virial.
  - La extensión de la teoría a sistemas con restricciones, en los que las dimensiones espaciales y angulares son distintas, muestra que el orden de la transición está vinculado sólo al valor de la dimensión angular.
2. Se ha llevado a cabo una simulación Monte Carlo (MC) del sistema de elipses duras que aparece descrita en el capítulo 6. La simulación está hecha a presión constante en una caja cuadrada con condiciones periódicas, cuya forma se permite variar cuando se calcula a alta presión. Se han simulado tres casos, con razones de aspecto  $\kappa = 2, 4$  y  $6$ , de los que se siguen los siguientes resultados:
- El diagrama de la transición I-N tiene, al menos, tres regiones distintas: en la primera no hay fase nemática, en la segunda la fase nemática se alcanza a través de una transición I-N de primer orden débil y en la tercera la transición I-N está producida por un mecanismo de disociación de disclinaciones (o de Kosterlitz-Thouless) y es continua. Los casos  $\kappa = 2, 4$  y  $6$  pertenecen a cada una de estas tres zonas respectivamente.
  - Las funciones de correlación angulares decaen algebraicamente con la distancia en la fase nemática, debido a la divergencia logarítmica de las fluctuaciones con el tamaño del sistema, característica de los sistemas bidimensionales. El parámetro de orden también decae algebraicamente con el número de partículas.
  - Por encima de la fase nemática (o de la isotropa en el caso  $\kappa = 2$ ) aparece una tercera fase más ordenada, por cuyo aspecto podría identificarse como un sólido. Sin embargo, en las imágenes de las configuraciones finales de esta fase se aprecian oscilaciones

anisótropas demasiado fuertes para que un sólido sea estable. Aunque de los datos obtenidos no se puede extraer ninguna conclusión al respecto, se apunta la posibilidad de que la transición fluido-sólido (F-S) tenga lugar a través del mecanismo descrito por Ostlund y Halperin (1981) y resulte ser en realidad una fase esméctica (la cual se observaría en sistemas de mayor tamaño).

- No se ha encontrado evidencia directa de ninguna otra fase distinta de las tres descritas.
  - Los resultados de la TFD del capítulo 5 se ajustan razonablemente bien a los valores MC, pero predicen incorrectamente tanto el orden como la densidad a la que se produce la transición I-N.
3. En el capítulo 7 se ha estudiado la fase nemática de cuerpos duros convexos (CDC) en dimensión  $D$ , con la generalización de la ALE desarrollada por Lutsko y Baus (1990a y b) y conocida como aproximación generalizada del líquido efectivo (AGLE). Su aplicación a EDR y a esferocilindros duros (ECD) ha permitido obtener los siguientes resultados:
- La extensión de la AGLE a la fase nemática pone de manifiesto la relación que existe entre diversas teorías (incluida la original de Onsager) que aparecen en la literatura.
  - Para aplicar a los funcionales resultantes el método variacional, se ha discutido la forma de una base de polinomios ortogonales en la que desarrollar el logaritmo de la distribución angular y se han elaborado las expresiones de la energía libre y la presión para una dimensión arbitraria  $D$ .
  - Se ha discutido el volumen excluido de EDR y ECD en dimensión  $D$ . Para EDR se ha utilizado la expresión que proporciona la aproximación del solapamiento gaussiano (ASG), dado que su forma exacta se desconoce; para ECD se ha calculado la expresión exacta.
  - Se ha estudiado la ecuación de estado de la fase isotrópica utilizando distintas ecuaciones de estado de ED de referencia. Se han comparado los resultados con los de otras aproximaciones (como la TPE, la teoría del campo escalado (TCE) y la de Song y Mason (1990)) y con las simulaciones. La comparación resulta, en general, buena.

- Se han comparado los coeficientes del virial reducidos hasta  $b_4$  con los que resultan de otras ecuaciones de estado y con los calculados numéricamente (algunos publicados en la literatura, otros calculados expresamente). En  $D = 3$  los resultados son razonablemente buenos y se consigue reproducir el decaimiento asintótico hacia cero de los coeficientes cuando la excentricidad crece. En  $D = 2$  se vuelve a obtener el mismo comportamiento (que coincide con el encontrado para otras teorías), pero en este caso los resultados numéricos muestran que los coeficientes del virial tienden a un valor no nulo. Este defecto parece ser consecuencia de la simple aproximación de factorización utilizada para la FCD del fluido isótropo.
- Los resultados encontrados para la fase nemática confirman lo que se había obtenido con la ALE original: para  $D \geq 3$  la transición I-N es de primer orden mientras que para  $D = 2$  es continua. Aquí se produce una gran diferencia entre dos versiones que se obtienen de la AGLE, denominadas AGLE-c (completa) y AGLE-f (factorizada). Los resultados de la AGLE-f (cuya densidad efectiva es igual a la densidad del fluido) en  $D = 3$  están en muy buen acuerdo con las simulaciones y superan los de las restantes teorías; en  $D = 2$ , sin embargo, la teoría falla en la predicción de la transición, igual que la ALE original (aunque con una desviación menor de la densidad de la transición, lo que la hace válida en la región en que no aparece la fase nemática). La AGLE-c, en cambio, predice un comportamiento completamente erróneo de la ecuación de estado nemática y proporciona peores resultados para la transición.
- Haciendo un análisis riguroso de la bifurcación asociada al funcional AGLE-f se ve que el uso del método variacional no altera el orden de la transición I-N predicho por la teoría: en  $D = 2$  y  $D \geq 3$  es continua y de primer orden respectivamente. La base de polinomios discutida para el método variacional aparece aquí de una forma natural.
- El límite de Onsager se recupera de forma exacta (como ocurría con la teoría del capítulo 5) y se establece la validez de sus ecuaciones para determinar la termodinámica de un sistema de ECD.
- La teoría (en sus dos versiones) resulta ser exacta en el límite  $D \rightarrow \infty$ .

4. Por último, en el apéndice B se han obtenido analíticamente las expresiones para el volumen excluido de dos EDR con orientaciones dadas y para el segundo coeficiente del virial, en la ASG.

## 8.2 Cuestiones abiertas

Las dos cuestiones más importantes que deja abiertas el presente trabajo se refieren al sistema bidimensional. La primera es cómo ir más allá con la formulación teórica de manera que se pueda reproducir el peculiar comportamiento de la transición I-N. La cuestión parece difícil. La teoría de Landau que se analizó en la sección 3.2 es tajante a este respecto: la transición es de segundo orden como consecuencia de la simetría exacta oblató-prolató obligada por la dimensionalidad del sistema. Si las moléculas no tienen esta simetría (como ocurre en  $D \geq 3$ ) los valores del parámetro de orden  $+q$  y  $-q$  representan sistemas distintos (moléculas prolatas y oblatas, respectivamente), pero si poseen dicha simetría, ambos valores describen el mismo estado del sistema y la energía libre es una función par de  $q$ . A la búsqueda de una explicación del cambio de orden de la transición I-N que aparece en las simulaciones al variar la excentricidad de las moléculas, se ha propuesto recientemente un modelo de red con interacción de tipo XY anisótropa (Leitão y Telo da Gama, 1991). La transición que predice es continua (de Kosterlitz-Thouless) en todo el rango de anisotropías. Una idea sugerida en la presente memoria es que el fallo podría deberse a la forma tan simple utilizada como aproximación de la FCD del fluido isotrópico (aproximación de Pynn o de factorización). En contra de esta idea ha aparecido un trabajo reciente (Ferreira *et al.*, 1991) en el que se utiliza como FCD la solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike con las aproximaciones de cierre PY y HNC y se estudia la transición mediante técnicas perturbativas. El resultado de nuevo predice una transición I-N continua, a pesar de que los resultados numéricos reproducen bien la forma de las correlaciones obtenidas en la simulación.

La segunda cuestión que suscita la simulación se refiere a la fase más ordenada que aparece a muy alta densidad (por encima de la fase nemática o en sustitución de ésta). En un principio esta fase se identificó como un sólido (en red triangular), pero las fuertes oscilaciones anisótropas que aparecen hacen dudar del verdadero carácter 'sólido' de esta fase. La teoría de Ostlund y Halperin (1981) predice una fase esméctica intermedia entre el sólido y el nemático; sin embargo, unas simulaciones recientes llevadas a cabo en la

región conflictiva parecen más bien identificar la fase como un hexático. Su aparición estaría relacionada con el esquema teórico propuesto por Nelson y Halperin (1980) para transiciones en capas de fluidos esmécticos. Aún no es definitiva esta conclusión, pero lo que parece claro es que no se trata de una fase sólida.

A otro nivel, el presente trabajo suscita interés por otras cuestiones más generales, como el estudio de nuevas fases (esméticas, nemáticas biaxiales o sólidas) mediante el formalismo de la ALE. En esta línea queda por zanjar el tema de la existencia de fase esméctica en el sistema de EDR. Existe una conjetura contra este hecho, y es que el sistema de EDR paralelos es equivalente, mediante una transformación de escala, al sistema de ED, en el cual la fase supuestamente formada por capas apiladas de fluidos bidimensionales es inestable. Por otro lado, en las simulaciones de EDR libres (hasta  $\kappa = 3$ ) no aparecen indicios de fase esméctica. Sin embargo, ninguna de las dos objeciones es concluyente, la primera porque se refiere a EDR perfectamente paralelos (la equivalencia con el sistema de ED deja de ser exacta para EDR libres) y la segunda porque en el sistema de ECD, cuya capacidad de empaquetamiento favorece la formación de un esméctico, dicha fase no aparece hasta  $\kappa \approx 4.5$ .

Otra posibilidad interesante es el comportamiento de la transición I-N en mezclas de EDR. Estos sistemas son interesantes porque en fluidos coloidales los componentes rara vez tienen todos exactamente el mismo tamaño (Vroege y Lekkerkerker, 1991). De entre las posibles mezclas, una especialmente interesante es la mezcla binaria de EDR oblatos y prolatos con la misma excentricidad, ya que el volumen excluido de EDR tiene simetría oblato-prolato, lo que permitiría trabajar con una mezcla 'ideal', y además la interacción oblato-prolato favorece orientaciones perpendiculares y podría originar una fase biaxial, quizá diferente a la que forman las moléculas biaxiales.

Por último, sería interesante extender la teoría mediante algún método de perturbaciones para incorporar potenciales continuos anisótropos, de los que existe abundante información obtenida por simulación (ver, por ejemplo, de Miguel *et al.*, 1991).

**IV**

**Apéndices**



# A

## Teoría del Funcional de la Densidad

El estudio estadístico tradicional de los fluidos en equilibrio partía de una jerarquía de ecuaciones, conocida como jerarquía Born-Green-Yvon, o BGY (Hansen y McDonald, 1986; Gray y Gubbins, 1984), que relacionan las funciones estructurales (las densidades de  $n$ -cuerpos) entre sí, y que, una vez resueltas (truncando a un cierto orden e introduciendo alguna aproximación de cierre), permiten calcular las propiedades termodinámicas del sistema. Este método resulta bastante laborioso y falla cuando se aplica a transiciones de fase. Por ello, actualmente se sigue una estrategia distinta que consiste en considerar los potenciales termodinámicos como funcionales de dichas funciones estructurales. Este nuevo método recibe el nombre de 'teoría del funcional de la densidad' (TFD) y en sus múltiples formulaciones ha demostrado ser muy eficaz en la resolución de problemas de transiciones de fase y de interfases en fluidos. Así, por ejemplo, ha sido aplicado con éxito a la interfase líquido-vapor y otros problemas de fluidos no uniformes (Evans, 1979; esta referencia incluye un review detallado de la TFD), y al estudio de la transición sólido-líquido en esferas duras (dos reviews sobre este tema se pueden encontrar en Baus, 1987; 1990). Vamos a introducir a continuación los fundamentos de esta teoría y una de sus formulaciones más extendidas (ver Evans, 1979; y Hansen y McDonald, 1986).

### Equivalencia densidad-potencial externo

La teoría del funcional de la densidad está basada en un resultado fundamental, debido a Mermin (1965), que establece la existencia de una corres-

pondencia biunívoca entre el potencial externo que actúa sobre un sistema y su densidad local. Para probar este resultado utilizaremos la colectividad macrocanónica. La distribución de probabilidad de dicha colectividad puede escribirse como:

$$f_0 = Q^{-1} \exp\{-\beta(H_N - \mu N)\} \quad (\text{A.1a})$$

$$Q = \text{Tr} \exp\{-\beta(H_N - \mu N)\} \quad (\text{A.1b})$$

con  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta),  $H_N$  el hamiltoniano de un sistema de  $N$  partículas y  $\mu$  el potencial químico. En la notación anterior, la traza denota el promedio sobre la colectividad, esto es:

$$\text{Tr} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^g N!} \int dr_1 \cdots dr_N dp_1 \cdots p_N \quad (\text{A.2})$$

siendo  $h$  la constante de Planck y  $g$  el número de grados de libertad de las partículas del sistema<sup>1</sup>. Definamos a continuación el siguiente funcional<sup>2</sup> sobre el conjunto de las funciones,  $f$ , normalizadas ( $\text{Tr} f = 1$ ):

$$\Omega[f] \equiv \text{Tr} f(H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \quad (\text{A.3})$$

Inmediatamente puede verse, sin más que sustituir (A.1) en (A.3), que  $\Omega[f_0] = -\beta^{-1} \ln Q$  es el macropotencial (el cual, en fases homogéneas, verifica  $\Omega = -pV$ , con  $p$  la presión y  $V$  el volumen) del sistema en consideración. Pero la propiedad más importante que posee el funcional (A.3) es que su *mínimo absoluto se alcanza para  $f = f_0$* . Para verlo eliminamos  $H_N - \mu N$  en términos de  $f_0$  y  $\Omega[f_0]$  ( $= -\beta^{-1} \ln Q$ ) y sustituimos el resultado en (A.3), con lo que obtenemos la relación:

$$\Omega[f] = \Omega[f_0] + \beta^{-1} \text{Tr} f \ln \left( \frac{f}{f_0} \right) \quad (\text{A.4})$$

Teniendo en cuenta la normalización de  $f$ , el segundo sumando de (A.4) se puede reescribir:

$$\text{Tr} f \ln \left( \frac{f}{f_0} \right) = \text{Tr} f_0 \left[ \frac{f}{f_0} \ln \left( \frac{f}{f_0} \right) - \frac{f}{f_0} + 1 \right] \quad (\text{A.5})$$

<sup>1</sup> Estamos considerando el caso general de que las partículas tengan grados internos de libertad (como sus orientaciones, por ejemplo, en el caso de moléculas rígidas) además de los grados de libertad de traslación, y de que el espacio sea  $D$ -dimensional, con  $D$  arbitraria.

<sup>2</sup> Denotaremos los funcionales encerrando el argumento entre paréntesis cuadrados, para diferenciarlos de las funciones, que se denotan con paréntesis curvos.

Es fácil ver que el miembro de la derecha es estrictamente positivo cuando  $f \neq f_0$ , para lo cual basta comprobar que  $x \ln x - x + 1 > 0$ ,  $\forall x \neq 1$ . Así pues, el segundo sumando de (A.4) es una cantidad positiva y, por lo tanto:

$$\Omega[f] > \Omega[f_0] \quad \forall f \neq f_0 \quad (\text{A.6})$$

Supongamos ahora que tenemos un hamiltoniano de la forma  $H_N = K + U + V$ , donde  $K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^g p_{\alpha,i}^2 / 2m_i$  es la energía cinética de las partículas del fluido ( $m_i$  denota la masa, momento de inercia o constante de proporcionalidad asociada al momento,  $p_{\alpha,i}$ , correspondiente al grado de libertad  $\alpha$  de la  $i$ -ésima partícula, y  $g$  es el número total de grados de libertad);  $U = U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  es la energía de interacción ( $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{u}_i)$  siendo  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{u}_i$ , respectivamente la posición y las coordenadas de los grados de libertad internos asociados a la  $i$ -ésima partícula), y  $V = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{x}_i)$ , donde  $\phi(\mathbf{x})$  es el potencial externo que actúa sobre cada partícula del sistema. El perfil de densidad de equilibrio se define como:

$$\rho_0(\mathbf{x}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{x}) \rangle \quad (\text{A.7a})$$

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (\text{A.7b})$$

donde  $\langle \hat{a} \rangle = \text{Tr} f_0 \hat{a}$  denota el promedio de la función de estado  $\hat{a}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Por último, definimos el potencial externo generalizado como  $u(\mathbf{x}) \equiv \mu - \phi(\mathbf{x})$ . Dado que  $V - \mu N = - \int d\mathbf{x} u(\mathbf{x}) \hat{\rho}(\mathbf{x})$ , de la misma definición de  $\rho_0(\mathbf{x})$  se sigue que a cada potencial externo generalizado,  $u(\mathbf{x})$ , le corresponde una única densidad de equilibrio,  $\rho_0(\mathbf{x})$ , así que el teorema de Mermin puede enunciarse simplemente diciendo que dos potenciales externos generalizados distintos,  $u(\mathbf{x})$  y  $u'(\mathbf{x})$ , dan lugar a dos densidades de equilibrio distintas,  $\rho_0(\mathbf{x})$  y  $\rho'_0(\mathbf{x})$ . La demostración se hace por reducción al absurdo. Supongamos que  $\rho_0(\mathbf{x}) = \rho'_0(\mathbf{x})$  y calculemos la diferencia de los macropotenciales,  $\Omega$  y  $\Omega'$ , correspondientes a los dos sistemas que estamos considerando:

$$\begin{aligned} \Omega - \Omega' &= \text{Tr} f_0 (H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0) \\ &\quad - \text{Tr} f'_0 (H'_N - \mu' N + \beta^{-1} \ln f'_0) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Aplicando (A.6) al primer término del miembro de la derecha llegamos a:

$$\begin{aligned} \Omega - \Omega' &< \text{Tr} f'_0 (V - \mu N - V' + \mu' N) \\ &= \int d\mathbf{x} \rho'_0(\mathbf{x}) [u'(\mathbf{x}) - u(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

mientras que si lo aplicamos al segundo término obtenemos:

$$\begin{aligned}\Omega - \Omega' &> \text{Tr} f_0(V - \mu N - V' + \mu' N) \\ &= \int d\mathbf{x} \rho_0(\mathbf{x}) [u'(\mathbf{x}) - u(\mathbf{x})]\end{aligned}\quad (\text{A.10})$$

Pero como  $\rho_0(\mathbf{x}) = \rho'_0(\mathbf{x})$ , combinando (A.9) y (A.10) obtenemos  $\Omega - \Omega' < \Omega - \Omega'$ , lo cual es imposible. De esta contradicción se deduce que  $\rho_0(\mathbf{x}) \neq \rho'_0(\mathbf{x})$ , tal como queríamos demostrar, quedando así probado el teorema de Mermin.

## Formulación de la TFD en términos de la energía libre

Una consecuencia inmediata del teorema de Mermin es que también existe una correspondencia biunívoca entre la distribución de probabilidad macrocanónica  $f$  y el perfil de densidad  $\rho(\mathbf{x})$ , por lo tanto, cualquiera de los potenciales termodinámicos se puede escribir como un funcional de la densidad local. Así por ejemplo, el funcional macrocanónico pasa a ser un funcional  $\Omega[\rho]$ , y la propiedad (A.6) se convierte, en virtud del teorema de Mermin, en:

$$\Omega[\rho] > \Omega[\rho_0] \quad \forall \rho(\mathbf{x}) \neq \rho_0(\mathbf{x}) \quad (\text{A.11})$$

o bien, reescrita en forma diferencial:

$$\left[ \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} \right]_{\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x})} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Definamos ahora el funcional:

$$\mathcal{F}[\rho] = \text{Tr} f(K + U + \beta^{-1} \ln f) \quad (\text{A.13})$$

que por lo dicho en el párrafo anterior, será un funcional de la densidad. Si denotamos por  $E$  la energía media del sistema y por  $S$  su entropía, la energía libre,  $F$ , puede escribirse como:

$$\begin{aligned}F = E - TS &= \text{Tr} f_0(H_N + \beta^{-1} \ln f_0) \\ &= \int d\mathbf{x} \rho_0(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) + \mathcal{F}[\rho_0]\end{aligned}\quad (\text{A.14})$$

Así que podemos definir el funcional energía libre como:

$$F[\rho] = \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) + \mathcal{F}[\rho] \quad (\text{A.15})$$

cuya relación con el funcional macrocanónico se obtiene de (A.3):

$$F[\rho] = \Omega[\rho] + \mu \int dx \rho(\mathbf{x}) \quad (\text{A.16})$$

ecuación que nos permite trasladar la condición de mínimo (A.12) al funcional  $F[\rho]$ :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{x})} \left[ F[\rho] - \mu \int dx \rho(\mathbf{x}) \right]_{\rho(\mathbf{x})=\rho_0(\mathbf{x})} = 0 \quad (\text{A.17})$$

o bien:

$$\left[ \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} \right]_{\rho(\mathbf{x})=\rho_0(\mathbf{x})} = \mu \quad (\text{A.18})$$

De (A.17) se deduce que la densidad de equilibrio,  $\rho_0(\mathbf{x})$ , minimiza el funcional  $F[\rho]$  con la restricción  $\int dx \rho(\mathbf{x}) = \text{const}$ , es decir, a densidad media constante, siendo  $\mu$  el multiplicador de Lagrange.

El funcional  $\mathcal{F}[\rho]$  es calculable analíticamente para el gas ideal. A partir de las expresiones de la función de partición:

$$Z_N = \frac{1}{N! \Lambda^g N} \left[ \int dx e^{-\beta \phi(\mathbf{x})} \right]^N \quad (\text{A.19})$$

con  $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$  ( $m = (\prod_{i=1}^g m_i)^{1/g}$  es la masa reducida generalizada), y de la densidad de equilibrio (ec. (A.7)):

$$\rho_0(\mathbf{x}) = \frac{N e^{-\beta \phi(\mathbf{x})}}{\int dx e^{-\beta \phi(\mathbf{x})}} \quad (\text{A.20})$$

puede inmediatamente obtenerse:

$$\mathcal{F}_{id}[\rho] = \beta^{-1} \int dx \rho(\mathbf{x}) [\ln(\Lambda^g \rho(\mathbf{x})) - 1] \quad (\text{A.21})$$

Por este motivo, el funcional  $F[\rho]$  puede descomponerse en tres contribuciones:

$$F[\rho] = F_{ext}[\rho] + F_{id}[\rho] + F_{int}[\rho] \quad (\text{A.22})$$

donde  $F_{ext}[\rho]$  es la contribución debida al campo externo (primer sumando de (A.15));  $F_{id}[\rho] = \mathcal{F}_{id}[\rho]$  es la contribución ideal, dada por la ec. (A.21), y  $F_{int}[\rho]$  es la energía libre debida a la interacción entre las partículas del sistema. Las derivadas funcionales de este último término definen correlaciones:

$$-\beta \frac{\delta^n F_{int}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x}_1) \cdots \delta \rho(\mathbf{x}_n)} \equiv C^{(n)}(\mathbf{x}_{\{1, \dots, n\}}; [\rho]) \quad (\text{A.23})$$

donde  $\{1, \dots, n\}$  denota cualquier permutación de los  $n$  índices. Puede probarse (Evans, 1979) que la correlación correspondiente a  $n = 2$  es la función de correlación directa (FCD) introducida por Ornstein y Zernike (1914). Esta función de correlación es menos intuitiva que la función de correlación de par, ya que, a diferencia de ésta, no tiene un significado físico evidente; sin embargo tiene una serie de propiedades (Balescu, 1975; Hansen y McDonald, 1986) que la hacen preferible a la correlación de par, en especial, el hecho de que es de más corto alcance que ésta y, por tanto, el efecto de las aproximaciones sobre ella es menos drástico. Por este motivo, es muy útil reformular el funcional  $F_{\text{int}}[\rho]$  en términos de esta función. Para ello, tomamos el sistema en cuestión a una densidad,  $\rho_R(\mathbf{x})$ , en la que sus propiedades termodinámicas sean conocidas, y trazamos un camino a través de un continuo de estados intermedios de densidad  $\rho_\lambda(\mathbf{x})$  hasta alcanzar la densidad a la que se está estudiando,  $\rho(\mathbf{x})$ . El parámetro  $\lambda$  ( $0 < \lambda < 1$ ) etiqueta los estados intermedios y verifica  $\rho_0(\mathbf{x}) = \rho_R(\mathbf{x})$  y  $\rho_1(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x})$ . En términos de esta parametrización tendremos las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} F_{\text{int}}[\rho] &= F_{\text{int}}[\rho_R] + \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_{\text{int}}[\rho_\lambda]}{\partial \lambda} \\ &= F_{\text{int}}[\rho_R] + \left[ \frac{\partial F_{\text{int}}[\rho_\lambda]}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda d\lambda' \frac{\partial^2 F_{\text{int}}[\rho_{\lambda'}]}{\partial \lambda'^2} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Como en virtud del teorema de Mermin,  $F_{\text{int}}[\rho]$  está unívocamente definido una vez se especifica  $\rho(\mathbf{x})$ , (A.24) debe ser independiente de la parametrización escogida para  $\rho_\lambda(\mathbf{x})$ , así que, por simplicidad, elegimos la línea recta:

$$\rho_\lambda(\mathbf{x}) = \rho_R(\mathbf{x}) + \lambda \Delta \rho(\mathbf{x}) \quad (\text{A.25a})$$

$$\Delta \rho(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \rho_R(\mathbf{x}) \quad (\text{A.25b})$$

y, aplicando la regla de la cadena en (A.24), obtenemos finalmente:

$$\begin{aligned} F_{\text{int}}[\rho] &= F_{\text{int}}[\rho_R] + \int d\mathbf{x} \mu_{\text{in}}(\mathbf{x}; [\rho_R]) \Delta \rho(\mathbf{x}) \\ &\quad - \beta^{-1} \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \Delta \rho(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

donde con  $C$  denotamos  $C^{(2)}$  y  $\mu_{\text{in}}(\mathbf{x}; [\rho_R]) \equiv -\beta C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho_R])$  es el potencial químico *intrínseco* del sistema de referencia.

Aunque en principio el sistema de referencia puede ser cualquiera, la expresión anterior se simplifica cuando éste es uniforme ( $\rho_R(\mathbf{x}) \equiv \rho_R$ ). En

este caso (A.26) presenta el siguiente aspecto (denotando por  $\rho$ , sin argumento, la densidad media):

$$F_{\text{int}}[\rho] = F_{\text{int}}(\rho_R) + F'_{\text{int}}(\rho_R)(\rho - \rho_R) - \beta^{-1} \int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \Delta\rho(\mathbf{x}) \Delta\rho(\mathbf{x}') \quad (\text{A.27})$$

Si se elige  $\rho_R = \rho$ , el segundo sumando se anula, mientras que si escogemos  $\rho_R = 0$ , dado que  $F_{\text{int}}$  y todas sus derivadas se anulan para este valor de la densidad, (A.26) se convierte en la simple expresión:

$$F_{\text{int}}[\rho] = -\beta^{-1} \int_0^1 d\lambda(1-\lambda) \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\lambda\rho]) \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \quad (\text{A.28})$$

## Otros potenciales termodinámicos

A partir de las ecs. (A.16) y (A.18) se ve que el potencial macrocanónico  $\Omega[\rho]$  puede obtenerse a partir de la energía libre mediante una transformación de Legendre (Baus, 1987):

$$\Omega[\rho] = F[\rho] - \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} = F[\rho] + \beta^{-1} \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho]) \quad (\text{A.29})$$

donde en la segunda igualdad hemos usado (A.23). Pero a su vez,  $C^{(1)}$  está relacionada con la FCD a través de:

$$\begin{aligned} C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho]) &= C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho_R]) + \int_0^1 d\lambda C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho_\lambda]) \\ &= C^{(1)}(\mathbf{x}; [\rho_R]) + \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{x}' C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \Delta\rho(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

y estas dos relaciones, junto con las expresiones (A.21), (A.22) y (A.26), permiten escribir  $\Omega[\rho]$  como:

$$\begin{aligned} \Omega[\rho] &= \Omega[\rho_R] + \int d\mathbf{x} \Delta\rho(\mathbf{x}) \\ &+ \beta^{-1} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \rho_R(\mathbf{x}) \Delta\rho(\mathbf{x}') C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \\ &+ \beta^{-1} \int_0^1 d\lambda \lambda \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \Delta\rho(\mathbf{x}) \Delta\rho(\mathbf{x}') C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; [\rho_\lambda]) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Si hacemos  $\rho_R(\mathbf{x}) \equiv \rho_R$ , la ec. (A.31) adopta una expresión especialmente simple en el caso  $\rho_R = 0$  o en el caso  $\rho_R = \rho$ , si además la FCD es invariante por traslaciones y rotaciones<sup>3</sup>, ya que entonces el segundo sumando desaparece.

Por último, el funcional  $G[\rho]$ , que para la densidad de equilibrio resulta ser la energía libre de Gibbs,  $G = \mu\rho V$ , se obtiene de la energía libre y el potencial macrocanónico a través de la ecuación:

$$G[\rho] = F[\rho] - \Omega[\rho] \quad (\text{A.32})$$

La relación (A.31) nos permite calcular la presión del sistema, mientras que (A.32) nos da el potencial químico.

---

<sup>3</sup>En rigor esto sólo ocurre cuando  $\rho(\mathbf{x}) \equiv \rho$ , pero puede también ocurrir cuando se aproxima la FCD de la fase no uniforme por la del fluido homogéneo e isotrópico, como ocurre en la denominada aproximación del líquido efectivo (Lutsko y Baus, 1990a y b).

## B

### Aproximación del solapamiento gaussiano

El cálculo de la distancia de contacto entre dos EDR  $D$ -dimensionales (esto es, la distancia entre sus centros de masa cuando están en contacto) es un problema que carece de solución analítica. Vieillard-Baron, en su trabajo de simulación de un sistema de elipses duras (1972), proporcionó unos criterios que permiten determinar si dos elipses (2D) o dos elipsoides (3D) se solapan o no. Gracias a estos criterios pueden llevarse a cabo simulaciones en estos sistemas (Vieillard-Baron, 1972; Frenkel y Mulder, 1985). Posteriormente Perram y Wertheim (1985) elaboraron un procedimiento para determinar este solapamiento cualquiera que sea la dimensión,  $D$ ; sin embargo, ni éste método ni los de Vieillard-Baron permiten más que un cálculo numérico de la distancia de contacto.

#### La distancia de contacto de Berne-Pechukas

Para proporcionar una expresión analítica de la distancia de contacto de dos EDR, Berne y Pechukas (1972) concibieron un método aproximado conocido actualmente como la 'aproximación del solapamiento gaussiano' (ASG). Esta aproximación está hoy día ampliamente extendida por la literatura y ha servido para modelar tanto potenciales de molécula dura (Berne y Pechukas, 1972; Bethanabotla y Steele, 1987) como potenciales más reales (Gay y Berne, 1981; Tobochnik y Chester, 1983). La idea de Berne y Pechukas consiste en reemplazar cada elipsoide por una distribución gaussiana con la misma forma elipsoidal. Así, si escribimos la ecuación de un EDR como

$\mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} = 1$ , con  $\mathbf{A}$  dada por:

$$\mathbf{A} = \frac{4}{\sigma_{\parallel}^2} \mathbf{u}\mathbf{u} + \frac{4}{\sigma_{\perp}^2} (1 - \mathbf{u}\mathbf{u}) \quad (\text{B.1})$$

siendo  $\sigma_{\parallel}$  y  $\sigma_{\perp}$  las longitudes de los diámetros paralelo y perpendiculares al eje de simetría, respectivamente, y  $\mathbf{u}$  el vector unitario en la dirección de dicho eje, la distribución gaussiana adopta la forma:

$$g(\mathbf{r}; \mathbf{A}) = \frac{|\mathbf{A}|^{1/2}}{(2\pi)^{D/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} \right\} \quad (\text{B.2})$$

donde  $|\mathbf{A}|$  denota el determinante de la matriz  $\mathbf{A}$ . El solapamiento entre dos de tales gaussianas es, a su vez, una gaussiana:

$$\int d\mathbf{r}' g(\mathbf{r}'; \mathbf{A}_1) g(\mathbf{r} + \mathbf{r}'; \mathbf{A}_2) = g(\mathbf{r}; \mathbf{A}_{12}) \quad (\text{B.3})$$

cuya matriz está dada por  $\mathbf{A}_{12}^{-1} = \mathbf{A}_1^{-1} + \mathbf{A}_2^{-1}$  y por lo tanto resulta ser:

$$\mathbf{A}_{12} = \sigma_{\perp}^{-2} \left[ 1 - \chi \frac{\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 \mathbf{u}_2 - \chi (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) (\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_2 \mathbf{u}_1)}{1 - \chi^2 (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)^2} \right] \quad (\text{B.4})$$

donde  $\mathbf{u}_1$  y  $\mathbf{u}_2$  denotan las orientaciones de ambos elipsoides y  $\chi$  es una medida de su excentricidad que está relacionada con la razón de ejes,  $\kappa = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ , mediante  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ . Gracias a esta propiedad, podemos definir una distancia de contacto,  $\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ , a través de la relación:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}_{12} \cdot \mathbf{r} = \frac{r^2}{\sigma^2(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)} \quad (\text{B.5})$$

siendo  $\hat{\mathbf{r}}$  el vector unitario a lo largo de la línea que une los centros de masa. Introduciendo (B.4) en (B.5) llegamos por fin a la siguiente expresión para la distancia de contacto:

$$\frac{\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)}{\sigma_{\perp}} = \left[ 1 - \chi \frac{(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_1)^2 + (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_2)^2 - 2\chi (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_1)(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_2)(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)}{1 - \chi^2 (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)^2} \right]^{-1/2} \quad (\text{B.6})$$

donde  $\chi$  es una medida de la excentricidad del elipsoide que está relacionada con la razón de ejes,  $\kappa = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ , mediante  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ .

## El volumen excluido en la ASG

Mediante la ec. (B.6) se puede calcular la expresión del volumen excluido a un EDR por la presencia de otro, fijadas las orientaciones de ambos. Este volumen vendrá dado por la expresión:

$$V_{\text{exd}}(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) = \int d^D \mathbf{r} \Theta[\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - r] \quad (\text{B.7})$$

En esta expresión hemos anticipado que  $V_{\text{exd}}$  sólo puede depender de las orientaciones a través del producto escalar  $\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2$ , puesto que el volumen excluido debe ser invariante bajo rotaciones. Por simplicidad de notación es preferible trabajar con una expresión normalizada de  $V_{\text{exd}}$ , que denotaremos  $\Sigma_D$ , de tal modo que  $\Sigma_D = 1$  cuando  $\chi = 0$ , esto es, en el límite de ED. En este límite  $V_{\text{exd}} = V_D \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}^{D-1}$ , siendo  $V_D = \pi^{D/2} / \Gamma(1 + D/2)$  (con  $\Gamma(x)$  la función gamma de Euler) el volumen de una esfera  $D$ -dimensional de radio unidad, así que  $\Sigma_D$  se define como:

$$\Sigma_D(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) = \frac{V_{\text{exd}}(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)}{V_D \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}^{D-1}} = \frac{1}{\kappa V_D \sigma_{\perp}^D} \int d^D \mathbf{r} \Theta[\sigma(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - r] \quad (\text{B.8})$$

Utilizando (B.5) en esta última expresión y teniendo en cuenta que (B.5) implica además que  $\mathbf{A}_{12}$  es una matriz definida positiva (lo que equivale a que  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}_{12} \cdot \mathbf{r} = 1$  sea la ecuación de un elipsoide), la integral que aparece en (B.8) se transforma en:

$$\int d^D \mathbf{r} \Theta[1 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{A}_{12} \cdot \mathbf{r}] = V_D |\mathbf{A}_{12}|^{-1/2} \quad (\text{B.9})$$

así que:

$$\Sigma_D(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) = \frac{1}{\kappa} |\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12}|^{-1/2} \quad (\text{B.10})$$

La forma más simple de calcular  $|\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12}|$  es determinando los autovalores de la matriz. Para ello separamos el espacio  $D$ -dimensional en dos subespacios ortogonales:  $W$ , generado por los vectores  $\mathbf{u}_1$  y  $\mathbf{u}_2$ , y  $W^{\perp}$ . De (B.4) uno puede fácilmente comprobar que cualquier vector  $\mathbf{w} \in W^{\perp}$  satisface  $\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12} \mathbf{w} = \mathbf{w}$ , luego es autovector con autovalor  $\lambda_0 = 1$ . Este autovalor tiene degeneración  $D - 2$ , dado que ésta es la dimensión de  $W^{\perp}$ . Por otro lado,  $\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12}$  tiene dos autovectores ortonormales en  $W$ , que denotamos  $\mathbf{v}_{\pm} = [2 \pm (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)]^{-1/2} (\mathbf{u}_1 \pm \mathbf{u}_2)$ , con autovalores  $\lambda_{\pm} = (1 - \chi) / [1 \pm \chi (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)]$

( $\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12} \mathbf{v}_{\pm} = \lambda_{\pm} \mathbf{v}_{\pm}$ ). Entonces,  $|\sigma_{\perp}^2 \mathbf{A}_{12}| = \lambda_+ \lambda_-$  con lo cual, (B.10) conduce al resultado:

$$\Sigma_D(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) = \left( \frac{1 - \chi^2 (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)^2}{1 - \chi^2} \right)^{1/2} \quad (\text{B.11})$$

un resultado que coincide con la expresión que ya había sido obtenida para  $D = 3$  (Baus *et al.*, 1987; Colot *et al.*, 1988) y que demuestra así ser válido para cualquier  $D \geq 2$ . Una propiedad importante de  $\Sigma_D$  es su invariancia oblato-prolato:  $\Sigma_D$  depende de  $\chi^2$ , mientras que de la definición de  $\chi$  se ve que un cambio  $\kappa \rightarrow 1/\kappa$  corresponde un cambio del signo de  $\chi$  (los EDR prolatos tienen  $\chi > 0$  mientras que los oblatos tienen  $\chi < 0$ ).

## El segundo coeficiente del virial en la ASG

Una vez determinado el volumen excluido de dos EDR con orientaciones fijas, la forma de calcular el segundo coeficiente del virial es a través de la relación (Boublík y Nezbeda, 1986):

$$B_2^{(D)}(\chi^2) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 V_{\text{excl}}(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \quad (\text{B.12})$$

De (B.8) se sigue que (B.12) se puede escribir como:

$$B_2^{(D)}(\chi^2) = 2^{D-1} v_0 H_D(\chi^2) \quad (\text{B.13})$$

donde  $v_0 = V_D(\sigma_{\parallel}/2)(\sigma_{\perp}/2)^{D-1}$  es el volumen de uno de los elipsoides y:

$$\begin{aligned} H_D(\chi^2) &= \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 \Sigma_D(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \\ &= \frac{\int_0^{\pi} d\theta \sin^{D-2} \theta (1 - \chi^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{(1 - \chi^2)^{1/2} \int_0^{\pi} d\theta \sin^{D-2} \theta} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Un cambio de variable ( $t = \cos^2 \theta$ ) en el numerador del segundo miembro de (B.14) transforma la integral en:

$$\int_0^{\pi} d\theta \sin^{D-2} \theta (1 - \chi^2 \cos^2 \theta)^{1/2} = \int_0^1 dt t^{-1/2} (1-t)^{\frac{D-3}{2}} (1 - \chi^2 t)^{1/2} \quad (\text{B.15})$$

la cual puede relacionarse con la función hipergeométrica definida por (Gradshteyn y Ryzhik, 1980):

$$F(\alpha, \beta; \gamma; z) \equiv \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\beta)} \int_0^1 dt t^{\beta-1} (1-t)^{\gamma-\beta-1} (1-tz)^{-\alpha} \quad (\text{B.16})$$

$D$	$H_D(\chi^2)$
2	$\frac{2}{\pi} \frac{E(\chi^2)}{(1-\chi^2)^{1/2}}$
3	$\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\arcsin \chi}{\chi(1-\chi^2)^{1/2}} \right)$
5	$\frac{3}{16\chi^2} \left[ (1+2\chi^2) - (1-4\chi^2) \frac{\arcsin \chi}{\chi(1-\chi^2)^{1/2}} \right]$
$\infty$	$\frac{1}{(1-\chi^2)^{1/2}}$

Tabla B.1: Expresiones alternativas de  $H_D(\chi^2)$  para algunos valores de  $D$ . La fórmula para  $D = \infty$  se puede obtener teniendo en cuenta que, en este límite,  $\sin^D \theta / \int_0^\pi \sin^D \theta \rightarrow \delta(\theta - \pi/2)$ . Aquí,  $E(x)$  denota la integral elíptica completa de segunda especie (Abramowitz y Stegun, 1965; Gradshteyn y Ryzhik, 1980) definida como  $E(x) \equiv \int_0^{\pi/2} d\theta (1 - x \sin^2 \theta)^{1/2}$ .

donde  $\text{Re} \gamma > \text{Re} \beta > 0$ . Así pues, teniendo en cuenta que:

$$\int_0^\pi d\theta \sin^{D-2} \theta = 2^{D-2} \frac{\Gamma\left(\frac{D-1}{2}\right)^2}{(D-2)!} \tag{B.17}$$

$H_D(\chi^2)$  se reduce a la forma compacta:

$$H_D(\chi^2) = \frac{F(-1/2, 1/2; D/2; \chi^2)}{(1-\chi^2)^{1/2}} \tag{B.18}$$

Utilizando las propiedades de la función hipergeométrica se pueden encontrar expresiones alternativas para  $H_D(\chi^2)$  para algunos valores de la dimensión,  $D$  (ver tabla B.1). Por otro lado, desarrollos en serie de dicha función, así como una integración numérica de la ec. (B.14), pueden ser utilizados para obtener numéricamente el valor del segundo coeficiente del virial en esta aproximación, para cualquier valor de  $D$ .



# C

## La transición Kosterlitz-Thouless

Una de las propiedades principales de los sistemas bidimensionales es la ausencia de verdadero orden de largo alcance. Es un resultado general en mecánica estadística (Landau y Lifshitz, 1982) el hecho de que  $D = 2$  es la dimensión crítica inferior, a la cual la amplitud de las fluctuaciones diverge logarítmicamente con el tamaño del sistema. Como consecuencia de ello, el parámetro de orden depende algebraicamente del tamaño del sistema, anulándose en el límite termodinámico. Este tipo de orden recibe el nombre de orden de cuasi-largo alcance y su existencia en nemáticos bidimensionales ha sido probada tanto en simulaciones (Frenkel y Eppenga, 1985) como en experimentos de laboratorio (Van Winkle y Clark, 1988). Sin embargo, dado que el resultado se obtiene a partir de la teoría de Landau para parámetros de orden locales (teoría de Ginzburg-Landau), no está en absoluto claro qué requerimientos hay que imponer sobre el potencial de interacción intermolecular para que manifieste orden de cuasi-largo alcance. Straley (1971) ya demostró que si el potencial es separable, esto es, si tiene la forma:

$$V(r, \theta) = \sum_n f_n(r)g_n(\theta) \quad (\text{C.1})$$

con  $r$  la distancia entre los centros de masa de las moléculas y  $\theta$  su orientación relativa, entonces el sistema exhibe orden de cuasi-largo alcance. La controversia persiste, no obstante, para potenciales no separables. Los resultados de Tobochnik y Chester (1983) para un potencial Lennard-Jones elipsoidal (Kushick y Berne, 1976) sugieren la existencia de verdadero orden de largo alcance, mientras que los de Frenkel y Eppenga (1985) para un sistema de agujas duras muestran un orden de cuasi-largo alcance. Estos autores, sin embargo, dicen haber sido incapaces de reproducir los resultados

de Tobochnik y Chester.

## Fluctuaciones en un nemático bidimensional

En general, se espera que un nemático bidimensional muestre orden de cuasi-largo alcance siempre que la energía asociada con las fluctuaciones del campo de orientaciones moleculares,  $\theta(\mathbf{r})$ , sea de la forma:

$$E = \frac{K}{2} \int d\mathbf{r} (\nabla\theta)^2 \quad (\text{C.2})$$

siendo  $K$  la constante de Frank. Realmente, la forma más general de la ec. (C.2) contiene dos constantes de Frank,  $K_{\parallel}$  y  $K_{\perp}$ , asociadas, respectivamente, con las deformaciones paralelas y perpendiculares a la orientación local; sin embargo, cuando la escala de longitud es suficientemente grande, ambas constantes se renormalizan al mismo valor<sup>1</sup> (Nelson y Pelcovits, 1977). Supongamos que el sistema es un cuadrado de lado  $L$  y área  $A = L^2$ , y que sobre el borde imponemos unas condiciones de contorno, por ejemplo periódicas; entonces, el campo de orientaciones puede escribirse en serie de Fourier como:

$$\theta(\mathbf{r}) = A^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \theta_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{C.3a})$$

$$\theta_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \theta(\mathbf{r}) \quad (\text{C.3b})$$

donde las amplitudes,  $\theta_{\mathbf{q}}$ , verifican  $\theta_{\mathbf{q}}^* = \theta_{-\mathbf{q}}$  por ser  $\theta(\mathbf{r})$  una función real. En función de estas amplitudes, la ec. (C.2) se reescribe:

$$E = \frac{K}{2A} \sum_{\mathbf{q}} q^2 |\theta_{\mathbf{q}}|^2 \quad (\text{C.4})$$

donde se ha utilizado la identidad:

$$\int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} = A \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \quad (\text{C.5})$$

El teorema de equipartición de la energía (Landau y Lifshitz, 1982) se puede escribir tomando las amplitudes como variables de estado, o sea:

$$\left\langle \theta_{\mathbf{q}} \frac{\partial E}{\partial \theta_{\mathbf{q}'}} \right\rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} k_B T \quad (\text{C.6})$$

<sup>1</sup>Incluso en sistemas pequeños donde la distinción entre ambas constantes es apreciable, la mayoría de los resultados siguen siendo válidos si en (C.2) reemplazamos  $K$  por  $(K_{\parallel}K_{\perp})^{1/2}$ .

de donde:

$$\langle \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}'} \rangle = A \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{k_B T}{K q^2} \quad (\text{C.7})$$

Esta ecuación junto con (C.3a) nos permite calcular el promedio:

$$\langle \theta(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \theta(\mathbf{r}') \rangle = \frac{k_B T}{K A} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{q^2} \quad (\text{C.8})$$

gracias al cual se puede determinar el valor medio de las fluctuaciones del campo de orientaciones:

$$\sigma(\tau)^2 = \langle [\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)]^2 \rangle = \frac{2k_B T}{K A} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{q^2} \quad (\text{C.9})$$

Cuando el tamaño del sistema es muy grande, la suma en vectores de onda puede aproximarse por una integral ( $A^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \rightarrow (2\pi)^{-2} \int d\mathbf{q}$ ):

$$\sigma(\tau)^2 \approx \frac{2k_B T}{K} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{q^2} \quad (\text{C.10})$$

Esta integral es convergente cuando  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 2\pi$ , ya que entonces  $1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2 + \mathcal{O}((\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^4)$ ; sin embargo, diverge cuando  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \gg 2\pi$ . Para dar sentido a la ec. (C.10) es necesario introducir un vector de onda máximo  $q_0 \sim 2\pi/a$ , donde  $a$  es una longitud del orden del tamaño molecular. Su significado es claro: el sistema no puede experimentar oscilaciones de longitud de onda inferior a  $a$ , puesto que las moléculas son rígidas, así que la amplitud de estos modos es cero. En otras palabras, la existencia de  $q_0$  no es más que un reflejo del hecho de que el campo de orientaciones es una descripción de 'grano grueso' de un sistema que no es continuo y, por tanto, deja de tener significado a escalas del orden del tamaño de sus componentes. Con la introducción de  $q_0$  y haciendo la integración angular en (C.10) llegamos a la expresión:

$$\sigma(\tau)^2 \approx \frac{k_B T}{\pi K} \int_0^{q_0 \tau} dx \left[ \frac{1 - J_0(x)}{x} \right] \quad (\text{C.11})$$

donde  $J_0(x)$  es la función de Bessel de orden cero (Abramowitz y Stegun, 1965; Gradshteyn y Ryzhik, 1980). El comportamiento asintótico de esta función, cuando  $x \rightarrow \infty$ , es  $J_0(x) \sim \mathcal{O}(x^{-1/2})$ , por lo tanto, el comportamiento asintótico de las fluctuaciones ( $q_0 \tau \gg 2\pi$ ) será:

$$\sigma(\tau)^2 \sim \frac{k_B T}{\pi K} \ln(2\pi r/a) + \mathcal{O}((a/r)^{-1/2}) \quad (\text{C.12})$$

Aparece por tanto una divergencia logarítmica con la distancia, que se traduce en una divergencia con el tamaño del sistema (Landau y Lifshitz, 1982; de Gennes, 1974). Para ver cómo afecta este comportamiento a las correlaciones y al parámetro de orden hay que determinar cuál es la distribución de la variable  $\xi \equiv \theta(\mathbf{r}) - \theta(0)$ . Dado que la energía (ec. (C.2)) es cuadrática en el campo de orientaciones y que la distribución de probabilidad es proporcional a  $\exp(-E/k_B T)$ , la distribución  $p(\xi)$  será una gaussiana cuya dispersión está dada por la ec. (C.12) (Landau y Lifshitz, 1982; de Gennes, 1974):

$$p(\xi) = (2\pi\sigma(r)^2)^{-1/2} \exp(-\xi^2/2\sigma(r)^2) \quad (\text{C.13})$$

luego las correlaciones del campo de orientaciones,  $g_{2l}(\mathbf{r}) \equiv \langle \cos 2l[\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)] \rangle$ , serán:

$$g_{2l}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi p(\xi) \cos 2l\xi = \exp(-2l^2\sigma(r)^2) \sim r^{-\eta_{2l}} \quad (\text{C.14a})$$

$$\eta_{2l} = \frac{2l^2 k_B T}{\pi K} \quad (\text{C.14b})$$

Por otra parte, el comportamiento asintótico ( $r \rightarrow \infty$ ) de las correlaciones es tal que  $g_{2l}(\mathbf{r}) \sim q_{2l}^2$ , así que, en particular, cuando  $r \sim L$ :

$$q_{2l} \sim A^{-\eta_{2l}/4} \quad (\text{C.15})$$

## La transición Kosterlitz-Thouless en nemáticos bidimensionales

Ya hemos visto que cuando la energía de las fluctuaciones de un nemático bidimensional viene dada por una ley del tipo (C.2), aparece una divergencia logarítmica de las fluctuaciones con la distancia (ec. (C.12)) que conlleva un decaimiento algebraico de las correlaciones (ec. (C.14)) y del parámetro de orden (ec. (C.15)). Pero hay una consecuencia más de la ec. (C.2) que fue descubierta por Kosterlitz y Thouless (1972) y aplicada a una gran variedad de sistemas. Sus resultados generales se formulan en términos de un gas de Coulomb de partículas y antipartículas en  $D = 2$ , en el que el potencial de interacción entre dos cargas,  $q_i$  y  $q_j$ , a distancia  $r$  está dado por  $U(r) = -q_i q_j \ln(r/r_0) + \mu$  si  $r > r_0$  y  $U(r) = 0$  si  $r < r_0$ , siendo  $\mu$  la energía necesaria para crear un par partícula-antipartícula a una distancia  $r_0$ . Este modelo general se puede aplicar a todo tipo de sistemas bidimensionales en los que las fluctuaciones puedan crear pares de defectos topológicos (modelo

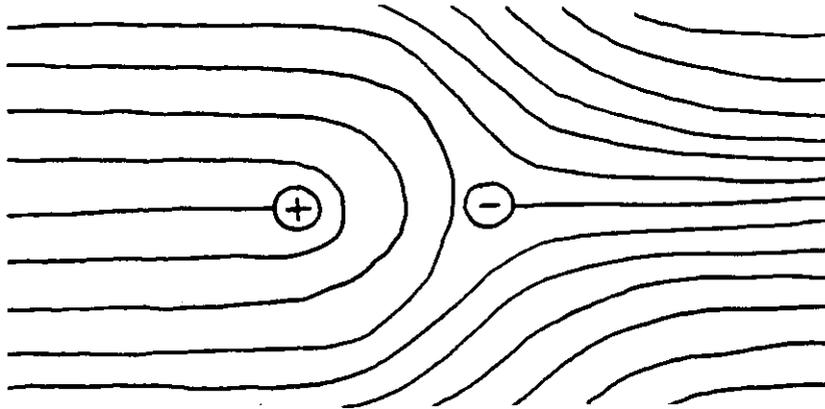


Figura C.1: Líneas del campo de orientaciones cuando se crea un par de disclinaciones de signo opuesto. Los círculos ilustran la situación aproximada de las singularidades; el signo viene dado por el sentido en el que se produce la variación de la orientación local cuando, con centro en la singularidad, recorremos un circuito cerrado.

XY del magnetismo, cristal bidimensional, superfluido neutro, etc.). Uno de tales sistemas es el nemático bidimensional, muy similar al modelo XY, en el que los defectos topológicos son los vórtices que aparecen cuando el campo de orientación experimenta un giro de ángulo  $\pi$  (disclinaciones). Las disclinaciones deben ser siempre creadas por pares, como ilustra la figura C.1.

Supongamos una de tales disclinaciones aislada en una región de radio  $r$ . La energía asociada a esta singularidad se puede estimar a partir de (C.2): al recorrer una circunferencia centrada en la disclinación y con radio  $r$ , el campo de orientaciones pasa uniformemente de 0 a  $\pm\pi$ . En consecuencia,  $\nabla\theta = \pm\pi/2\pi r = \pm 1/2r$ . Sustituyendo en (C.2) encontramos que la energía necesaria para aislar una disclinación en una región de radio  $r$  es:

$$E = \pi K \int_a^r dr' r' \frac{1}{4r'^2} = \frac{K\pi}{4} \ln(r/a) \quad (\text{C.16})$$

Es decir, las disclinaciones interactúan como partículas coulombianas bidimensionales con cargas eléctricas  $\pm(\pi K/2)^{1/2}$ . Por otra parte, si la distancia media entre disclinaciones es  $r$ , la entropía por cada una de ellas será proporcional al logaritmo del área que tiene disponible, o sea:

$$S = k_B \ln(r^2/a^2) + \mathcal{O}(1) \quad (\text{C.17})$$

Así que la energía libre ( $F = E - TS$ ) asociada al proceso de disociación de

un par de disclinaciones a temperatura  $T$  será:

$$F = k_B \left( \frac{\pi K}{8k_B} - T \right) \ln(\tau^2/a^2) \quad (\text{C.18})$$

Esta expresión define una temperatura crítica:

$$T_c = \frac{\pi K}{8k_B} \quad (\text{C.19})$$

tal que para  $T < T_c$  la disociación de disclinaciones es un proceso desfavorable, preservando así el orden nemático de cuasi-largo alcance, mientras que para  $T > T_c$  es un proceso favorable, y la difusión de los defectos conduce a la destrucción del orden nemático.  $T_c$  es, pues, la temperatura a la que se produce un tipo de transición denominada de Kosterlitz-Thouless, que se caracteriza, entre otras cosas, por no manifestarse en una discontinuidad de las magnitudes termodinámicas, como ocurre con las transiciones de fase habituales.

Es importante hacer notar que la teoría de Kosterlitz-Thouless no excluye mecanismos alternativos que conduzcan a otro tipo de transiciones; lo que realmente afirma es que, en ausencia de tales mecanismos y siempre que el sistema bidimensional posea la capacidad de crear pares de defectos tendrá lugar una transición como la descrita. La existencia de la transición Kosterlitz-Thouless ha sido confirmada mediante simulación en modelos simples como el modelo XY (Tobochnik y Chester, 1979) o el fluido de agujas duras (Frenkel y Eppenga, 1985). Estas simulaciones muestran además otra propiedad que parece característica de esta transición como es el ancho pico que muestra la capacidad calorífica a una temperatura alrededor de un 10-20% por encima de  $T_c$ . Hasta el momento la existencia de transiciones Kosterlitz-Thouless en sistemas reales no ha sido confirmada por ningún experimento, pero hay fuertes evidencias de que podrían encontrarse en capas de moléculas adsorbidas sobre un substrato cristalino. En este sentido apuntan los resultados de simulación de Alavi (1990) de un modelo realista de metano ( $\text{CH}_4$ ) adsorbido sobre la superficie [100] de un cristal de  $\text{MgO}$ . En ella se ve que en las configuraciones de baja energía las moléculas tetraédricas del metano tienden a asentarse como trípodes sobre los iones  $\text{Mg}^{2+}$ , de tal modo que los triángulos de sus bases se acoplan con los de los próximos vecinos como si de engranajes se tratara, dando lugar a un sistema bidimensional asimilable al modelo XY. La simulación muestra una transición Kosterlitz-Thouless muy clara entre una fase con orden orientacional de cuasi-largo alcance y otra isótropa.

# Publicaciones

El contenido original de esta tesis aparece en los siguientes artículos:

1. Capítulo 5:

- “*Isotropic-nematic transition of hard ellipses*”, J.A. Cuesta, C.F. Tejero y M. Baus, *Phys. Rev. A* **39**, 6498, 1989.

2. Capítulo 6:

- “*Monte Carlo simulation of two-dimensional hard ellipses*”, J.A. Cuesta y D. Frenkel, *Phys. Rev. A* **42**, 2126, 1990.

3. Capítulo 7:

- “*Effective liquid approach to the generalized Onsager theories of the isotropic-nematic transition of hard convex bodies*”, J.A. Cuesta, C.F. Tejero, H. Xu y M. Baus, *Phys. Rev. A* **44**, 5306, 1991.
- “*The isotropic-nematic transition of D-dimensional hard convex bodies within the effective-liquid approach*”, J.A. Cuesta, C.F. Tejero y M. Baus, enviado a *Phys. Rev. A*.

4. Apéndice B:

- “*Second virial coefficient of the D-dimensional hard gaussian overlap model*”, J.A. Cuesta, C.F. Tejero, H. Xu y M. Baus, *Phys. Lett. A* **152**, 15, 1991.



## Referencias

- Abramowitz, M., y Stegun, I.A., 1965, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York)
- Alavi, A., 1990, *Mol. Phys.* **71**, 1173
- Alder, B.J., y Wainwright, T.E., 1957, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208
- Alder, B.J., y Wainwright, T.E., 1962, *Phys. Rev.* **127**, 359
- Alexander, S., y Amit, D.J., 1975, *J. Phys. A* **8**, 1988
- Allen, M.P., y Tildesley, D.J., 1987, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford)
- Allen, M.P., y Wilson, M.R., 1989, *J. Comp.-Aided Mol. Des.* **3**, 335
- Anisimov, M.A., Garber, R.S., Esipov, V.S., Mamnitskii, V.M., Ovodov, G.I., Smolenko, L.A., y Sorkin, E.L., 1977, *Sov. Phys. JETP* **45**, 1042
- Ashcroft, N.W., y Mermin, N.D., *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia)
- Balberg, I., Anderson, C.H., Alexander, S., y Wagner, N., 1984, *Phys. Rev. B* **30**, 3933
- Balescu, R., 1975, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, New York)
- Barboy, B., y Gelbart, W.M., 1979, *J. Chem. Phys.* **71**, 3053
- Barboy, B., y Gelbart, W.M., 1980, *J. Stat. Phys.* **22**, 685, 709
- Barker, J.A., y Henderson, D., 1976, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587
- Baus, M., 1987, *J. Stat. Phys.* **48**, 1129

- Baus, M., 1989, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3131
- Baus, M., 1990, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2111
- Baus, M., y Colot, J.L., 1985, *Mol. Phys.* **55**, 653
- Baus, M., y Colot, J.L., 1987, *Phys. Rev. A* **36**, 3912
- Baus, M., Colot, J.L., Wu, X.G., y Xu, H., 1987, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2184
- Berne, B.J., y Pechukas, 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 4213
- Birgeneau, R.J., y Litster, J.D., 1978, *J. Phys. Lett., Paris* **39**, 399
- Boublík, T., 1974, *Mol. Phys.* **27**, 1415
- Boublík, T., 1975, *Mol. Phys.* **29**, 421
- Boublík, T., y Nezbeda, I., 1986, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **51**, 2301
- Brock, J.D., Birgeneau, R.J., Litster, J.D., y Aharony, A., 1989, *Contemp. Phys.* **30**, 321
- Callen, H.B., 1981, *Termodinámica* (Editorial AC, Madrid)
- Carmesin, H.O., Frisch, H.L., y Percus, J.K., 1989, *Phys. Rev. B* **40**, 9416
- Carmesin, H.O., Frisch, H.L., y Percus, J.K., 1991, *J. Stat. Phys.* **63**, 791
- Carnahan, N.F., y Starling, K.E., 1969, *J. Chem. Phys.* **51**, 635
- Colot, J.L., y Baus, M., 1985, *Mol. Phys.* **56**, 807
- Colot, J.L., y Baus, M., 1986, *Phys. Lett. A* **119**, 135
- Colot, J.L., Baus, M., y Xu, H., 1986, *Mol. Phys.* **57**, 809
- Colot, J.L., Wu, X.G., Xu, H., y Baus, M., 1988, *Phys. Rev. A* **38**, 2022
- Curtin, W.A., y Ashcroft, N.W., 1985, *Phys. Rev. A* **32**, 2909
- Chandrasekhar, S., 1976, *Rep. Prog. Phys.* **39**, 613
- Chandrasekhar, S., 1977, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press)

- Chandrasekhar, S., 1988, *Contemp. Phys.* **29**, 527
- Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., y Suresh, K.A., 1977, *Pramana J. Phys.* **9**, 471
- Chen, Z.Y, Talbot, J., Gelbart, W.M., y Ben-Shaul, A., 1988, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1376
- Denton, A.R., y Ashcroft, N.W., 1989, *Phys. Rev. A* **39**, 4701
- Destrade, C., Mondon, M.C., y Tinh, N.H., 1979, *Molec. Cryst. liquid Cryst. Lett.* **49**, 169
- Dubois, J.C., 1978, *Ann. Phys.* **3**, 131
- Eppenga, R., y Frenkel, D., 1984, *Mol. Phys.* **52**, 1303
- Erpenbeck, J.J., y Luban, M., 1985, *Phys. Rev. A* **32**, 2920
- Evans, R., 1979, *Adv. Phys.* **28**, 143
- Ferreira, P.G., Perera, A., Moreau, M., y Telo da Gama, M.M., 1991, *J. Chem. Phys.* **95**, 7591
- Frenkel, D., 1988a, *J. Phys. Chem.* **92**, 3280
- Frenkel, D., 1988b, *Monte Carlo Simulations* (Van 't Hoff Laboratory, University of Utrecht)
- Frenkel, D., 1988c, *Mol. Phys.* **65**, 493
- Frenkel, D., 1989a, *Liq. Cryst.* **5**, 929
- Frenkel, D., 1989b, material no publicado
- Frenkel, D., y Eppenga, R., 1982, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1089
- Frenkel, D., y Eppenga, R., 1985, *Phys. Rev. A* **31**, 1776
- Frenkel, D., Lekkerkerker, H.N.W., y Stroobants, A., 1988, *Nature* **332**, 822
- Frenkel, D., y Mulder, B.M., 1985, *Mol. Phys.* **55**, 1171
- Frenkel, D., Mulder, B.M., y McTague, J.P., 1984, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 287

- Frenkel, D., Mulder, B.M., y McTague, J.P., 1985, *Mol. Cryst. liq. Cryst.* **123**, 119
- Friedel, G., 1922, *Ann. Phys., Paris* **18**, 273
- Frisch, H.L., y Percus, J.K., 1987, *Phys. Rev. A* **35**, 4696
- Frisch, H.L., Rivier, N., y Wyler, D., 1985, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2061
- de Gennes, P.G., 1969, *Phys. Lett. A* **30**, 454
- de Gennes, P.G., 1971, *Mol. Cryst. liq. Cryst.* **12**, 193
- de Gennes, P.G., 1974, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford)
- Gradshteyn, I.S., y Ryzhik, I.M., 1980, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, London)
- Gramsbergen, E.F., Longa, L., y de Jeu, W.H., 1986, *Phys. Rep.* **135**, 195
- Gray, C.G., y Gubbins, K.E., 1984, *Theory of Molecular Fluids* (Clarendon, Oxford)
- Hansen, J.P., y McDonald, I.R., 1986, *Theory of Simple Liquids*, 2<sup>a</sup> ed. (Academic Press, London)
- Halperin, B.I., y Nelson, D.R., 1978, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121
- Halperin, A., Alexander, S., y Schechter, I., 1987, *J. Chem. Phys.* **86**, 6550
- Haymet, A.D.J., 1987, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **38**, 89
- Henderson, D., 1975, *Mol. Phys.* **30**, 971
- Henderson, D., y Blum, L., 1976, *Mol. Phys.* **32**, 1627
- Holyst, R., y Poniewierski, A., 1989a, *Phys. Rev. A* **39**, 2742
- Holyst, R., y Poniewierski, A., 1989b, *Mol. Phys.* **68**, 381
- Hoover, W.G., y Ree, F.H., 1967, *J. Chem. Phys.* **47**, 4873

- Huang, K., 1987, *Statistical Mechanics*, 2ª ed. (John Wiley & Sons, New York)
- Ishihara, A., 1950, *J. Chem. Phys.* **18**, 1446
- Ishihara, A., y Hayashida, T., 1951, *J. Phys. Soc. Jap.* **6**, 40
- de Jeu, W.H., 1980, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Gordon and Breach, New York)
- Kalos, M.H., y Withlock, P.A., 1986, *Monte Carlo Methods* (Wiley, New York)
- Katz, E.I., 1978, *Soviet Phys. JETP* **48**, 916
- Kayser, R.F., y Raveché, H.J., 1978, *Phys. Rev. A* **17**, 2067
- Kihara, T., 1953, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 831
- Kosterlitz, J.M., y Thouless, D.J., 1973, *J. Phys. C* **6**, 1181
- Kushick, J., y Berne, D.J., 1976, *J. Chem. Phys.* **64**, 1362
- Lado, F., 1985, *Mol. Phys.* **54**, 407
- Landau, L.D., y Lifshitz, L.M., 1982, *Statistical Physics*, 1ª parte, 3ª ed. (Pergamon, New York)
- Lebowitz, J.L., ed., 1987, *Simple Models of Equilibrium and Nonequilibrium Phenomena* (North Holland, Amsterdam)
- Lee, S.D., 1987, *J. Chem. Phys.* **87**, 4972
- Lee, S.D., 1988, *J. Chem. Phys.* **89**, 7036
- Lehmann, O., 1889, *Z. phys. Chem.* **4**, 462
- Lehmann, O., 1900, *Ann. Phys. Leipzig* **2**, 649
- Lehmann, O., 1906, *Z. phys. Chem.* **56**, 750
- Leitão, H., y Telo da Gama, M.M., *Physica A*, en prensa
- Lekkerkerker, H.N.W., Coulon, Ph., Van der Haegen, R., y Deblieck, R., 1984, *J. Chem. Phys.* **80**, 3427

- Levelut, 1979, *J. Phys. Lett., Paris* **40**, L81
- Levelut, 1983, *J. Chim. phys.* **80**, 149
- Litster, J.D., y Birgeneau, R.J., 1982, *Physics Today* **35**, 26
- Luban, M., y Michels, J.P.J., 1990, *Phys. Rev. A* **41**, 6796
- Lutsko, J.F., y Baus, M., 1990a, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 761
- Lutsko, J.F., y Baus, M., 1990b, *Phys. Rev. A* **41**, 6647
- Maier, W., y Saupe, A., 1958, *Z. Naturf. A* **13**, 564
- Mann, M.E., Marshall, C.H., y Haymet, A.D.J., 1989, *Mol. Phys.* **66**, 493
- Marko, J.F., 1988, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 325
- Mermin, N.D., 1965, *Phys. Rev.* **137**, A1441
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., 1953, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087
- de Miguel, E., Rull, L.F., Chalam, M.K., Gubbins, K.E., y Van Swol, F., 1991, *Mol. Phys.* **72**, 593
- Mulder, B.M., 1986, *On the Theory of Hard Convex Particle Fluids* (Tesis Doctoral, Utrecht)
- Mulder, B.M., 1987, *Phys. Rev. A* **35**, 3095
- Mulder, B.M., y Frenkel, D., 1985, *Mol. Phys.* **55**, 1193
- Nelson, D.R., y Halperin, B.I., 1979, *Phys. Rev. B* **19**, 2457
- Nelson, D.R., y Halperin, B.I., 1980, *Phys. Rev. B* **21**, 5312
- Nelson, D.R., y Pelcovits, R.A., 1977, *Phys. Rev. B* **16**, 2191
- Onsager, L., 1949, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627
- Ornstein, L.S., y Zernike, F., 1914, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17**, 793
- Ostlund, S., y Halperin, B.I., 1981, *Phys. Rev. B* **23**, 335
- Parrinelo, M., y Rahman, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196

- Parsons, J.D., 1979, *Phys. Rev. A* **19**, 1225
- Percus, J.K., 1977, *J. Stat. Phys.* **16**, 299
- Percus, J.K., y Yevick, G.J., 1958, *Phys. Rev.* **110**, 1
- Perera, A., Patey, G.N., y Weis, J.J., 1988, *J. Chem. Phys.* **89**, 6941
- Perram, J.W., y Wertheim, M.S., 1985, *J. Comp. Phys.* **58**, 409
- Pindak, R., Moncton, D.E., Davey, S.C., y Goodby, J.W., 1981, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1135
- Priestley, E.B., Wojtowicz, P.J., y Sheng, P., eds., 1975, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York)
- Prost, J., 1979, *J. Phys., Paris* **40**, 581
- Prost, J., y Barois, P., 1983, *J. Chim. phys.* **80**, 65
- Pynn, R., 1974, *J. Chem. Phys.* **60**, 4579
- Ramakrishnan, T.V., y Yussouf, M., 1979, *Phys. Rev. B* **19**, 2775
- Ree, F.H., y Hoover, W.G., 1964, *J. Chem. Phys.* **40**, 939
- Rigby, M., 1989, *Mol. Phys.* **66**, 1261
- Rosenfeld, Y., 1988, *J. Chem. Phys.* **89**, 4272
- Seideman, T., 1990, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 659
- Shenk, R., 1905, *Kristallinische Flüssigkeiten und Flüssige Kristalle* (Engelmann, Leipzig)
- Sigaud, G., Harbouin, F., Achard, M.F., y Gasparoux, H., 1979, *J. Phys., Paris* **40**, C3
- Singh, U.P., y Singh, Y., 1986, *Phys. Rev. A* **33**, 2725
- Somoza, A.M., y Tarazona, P., 1988, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2566
- Somoza, A.M., y Tarazona, P., 1989, *Phys. Rev. A* **40**, 4161
- Song, Y., y Mason, E.A., 1990, *Phys. Rev. A* **41**, 3121

- Stanley, H.E., 1971, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena* (Clarendon, Oxford)
- Stell, G., 1963, *Physica* **29**, 517
- Straley, J.P., 1971, *Phys. Rev. A* **4**, 675
- Strandburg, K.J., 1988, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161
- Stroobants, A., Lekkerkerker, H.N.W., y Frenkel, D., 1986, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1452
- Stroobants, A., Lekkerkerker, H.N.W., y Frenkel, D., 1987, *Phys. Rev. A* **36**, 2929
- Tarazona, P., 1984, *Mol. Phys.* **52**, 81
- Tarazona, P., 1985, *Phys. Rev. A* **31**, 2672
- Tarjus, G., Viot, P., Ricci, S.M., y Talbot, J., 1991, *Mol. Phys.* **73**, 773
- Tejero, C.F., 1987, *J. Stat. Phys.* **48**, 531
- Tejero, C.F., y Cuesta, J.A., 1990, *Physica A* **168**, 942
- Tjipto-Margo, B., y Evans, G.T., 1990, *J. Chem. Phys.* **93**, 4254
- Tobochnik, J., y Chester, G.V., 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 3761
- Tobochnik, J., y Chester, G.V., 1983, *Phys. Rev. A* **27**, 1221
- Toulouse, G., 1977, *J. Phys. Lett., Paris* **38**, L67
- Van Winkle, D.H., y Clark, N.A., 1988, *Phys. Rev. A* **38**, 1573
- Veerman, J.A.C., 1991, *Computer Simulation Studies of Model Systems for Liquid Crystals* (Tesis Doctoral, Amsterdam)
- Veerman, J.A.C., y Frenkel, D., 1989, *Physica A* **156**, 599
- Veerman, J.A.C., y Frenkel, D., 1990, *Phys. Rev. A* **41**, 3237
- Veerman, J.A.C., y Frenkel, D., 1991, *Phys. Rev. A* **43**, 4334
- Vega, C., 1990, *Termodinámica Estadística del Estado Líquido* (Tesis Doctoral, Madrid)

- Vega, C., y Frenkel, D., 1989, *Mol. Phys.* **67**, 633
- Vertogen, G., y de Jeu, W.H., 1988, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals* (Springer Verlag, Berlin)
- Vieillard-Baron, J., 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 4729
- Vorländer, D., 1908, *Kristallinische Flussige Substanzen* (Enke, Stuttgart)
- Vroege, G.J., y Lekkerkerker, H.N.W., *Rep. Prog. Phys.*, en prensa
- Waisman, E., 1973, *Mol. Phys.* **25**, 45
- Ward, D.A., y Lado, F., 1988, *Mol. Phys.* **63**, 623
- Wright, D.C., y Mermin, N.D., 1989, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 385
- Xu, H., Lekkerkerker, H.N.W., y Baus, M., 1992, *Europh. Lett.* **17**, 163
- Young, A.P., 1979, *Phys. Rev. B* **19**, 1855
- Young, C.Y., Pindak, R., Clark, N.A., y Meyer, R.B., 1978, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773
- Yu, L.J., y Saupe, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000