

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICA E INGENIERÍA**

**ÁREA DE FÍSICA DE LÍQUIDOS**

**DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

---

---

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE  
CRISTALES LÍQUIDOS FORMADOS POR PARTÍCULAS  
DISCOIDALES MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR.**

---

---

Q. Octavio Cienega Cacerez

ASESOR:

---

Dr. Enrique Díaz Herrera

**24 de noviembre de 2015**



*A mi madre, padre † y hermanos.*

*A Raquel y Aline.*

# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar al Dr. Enrique Díaz Herrera, mi director de tesis y un gran amigo, por sus enseñanzas, su infinita paciencia y sobre todo su apoyo en los buenos y malos momentos durante todos estos años en la UAM-I.

Agradezco enormemente la beca concedida por CONACyT ya que gracias a ello fueron posibles mis estudios de posgrado.

Con una enorme gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana, al Departamento de Química y Física en especial al Area de Física de Líquidos por las facilidades que me brindaron durante mi estancia.

También quiero agradecer a mi compañero y amigo el Dr. José Antonio Moreno Razo por su valiosa contribución a esta tesis, al Dr. Edward John Sambriski del Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad Delaware Valley por su enorme colaboración. A si mismo agradezco a la Dra. Consuelo García Alcántara.

Agradezco particularmente a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por el apoyo y la asesoría brindada en este trabajo. Asimismo al Instituto de Química y al proyecto PAPIIT DGAPAIN109615.

Por último, quiero agradecer a mis amigos y compañeros, Enrique Cañeda Guzman, Maria Luisa Lozano, Ricardo Colin, Cecilia Díaz, Alex Villagran y Javier Ortiz por su apoyo y amistad que me brindaron. Gracias por todo

# Índice general

<b>Lista de símbolos</b>	<b>V</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Los estados de la materia . . . . .	3
1.1.1. Fuerzas intermoleculares . . . . .	4
1.2. Mesofases: Cristales líquidos . . . . .	6
1.2.1. Clasificación de las mesofases . . . . .	7
1.2.2. Cristales líquidos: moléculas con forma de disco . . . . .	10
1.2.3. Motivación y Aplicación Tecnológica . . . . .	10
<b>2. Modelo molecular</b>	<b>16</b>
2.1. Introducción . . . . .	16
2.2. Modelo de Gay-Berne (una especie) . . . . .	21
2.3. Modelo de Gay-Berne (mezclas binarias) . . . . .	24
<b>3. Metodología</b>	<b>29</b>
3.1. Introducción . . . . .	29
3.2. Dinámica molecular de partículas anisótropas . . . . .	31
3.3. Unidades Adimensionales . . . . .	34

3.4.	Condiciones a la frontera periódicas . . . . .	34
3.5.	Propiedades termodinámicas . . . . .	36
3.5.1.	Temperatura . . . . .	36
3.5.2.	La presión . . . . .	37
3.5.3.	Densidad . . . . .	37
3.6.	Propiedades estructurales . . . . .	38
3.6.1.	Función de correlación $g(r)$ . . . . .	38
3.6.2.	Función de correlación longitudinal $g_{\parallel}(r^*)$ y transversal $g_{\perp}(r^*)$ . . . . .	40
3.6.3.	El parámetro de orden . . . . .	42
3.7.	Propiedades dinámicas en las fases anisótropas . . . . .	43
<b>4.</b>	<b>Resultados: componentes puros</b>	<b>45</b>
4.1.	Sistema discótico puro $\kappa = 0.345$ . . . . .	45
4.1.1.	Comportamiento termodinámico . . . . .	45
4.1.2.	Estructura de las fases columnares para $\kappa = 0.345$ con $N = 42\,000$ discógenos	52
4.1.3.	Difusión en las fases discóticas . . . . .	55
4.2.	Sistema discotico puro $\kappa = 0.50$ . . . . .	65
4.2.1.	Comportamiento termodinámico . . . . .	65
4.2.2.	Comportamiento estructural . . . . .	67
4.3.	Conclusiones . . . . .	70
<b>5.</b>	<b>Resultados: Mezclas Binarias</b>	<b>73</b>
5.1.	Mezcla I: Bidispersión débil . . . . .	74
5.2.	Mezcla II: Bidispersión moderada . . . . .	77
5.3.	Mezcla III: Bidispersión fuerte . . . . .	81
5.4.	Conclusiones . . . . .	84
<b>6.</b>	<b>Conclusiones Generales y Perspectivas</b>	<b>87</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>91</b>

<b>A. Propiedades Termodinámicas componentes puros</b>	<b>92</b>
<b>B. Propiedades termodinámicas de las mezclas binarias</b>	<b>100</b>
<b>C. Artículos publicados en este trabajo de investigación</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>104</b>

# Lista de símbolos

*	Superíndice para unidades reducidas
$\mathbf{GB}(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$	Regla Nematécnica para el potencial de Gay-Berne
$\epsilon_e$	Profundo del pozo de potencial para las configuraciones terminal-con-terminal
$\epsilon_f$	Profundo del pozo de potencial para las configuraciones cara-con-cara
$\kappa$	Razón ancho/grueso ( $\sigma_f/\sigma_0$ ) en el Potencial de Gay-Berne
$\kappa'$	Razón $\frac{\epsilon_e}{\epsilon_f}$ profundo de pozo del potencial
$\chi, \chi'$	Parámetros anisótropo en el potencial de Gay-Berne
$\hat{\mathbf{r}}_{ij}$	Vector unitario $\mathbf{r}_{ij}$
$\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j$	Vectores unitarios de orientación para $i$ y $j$
$\mu$	Exponente en el potencial de Gay-Berne
$\mathbf{r}_{ij}$	Distancia entre la partícula $i$ y $j$
$I^*$	Momento de inercia reducido
$N$	Número der partículas
$\mathbf{a}$	Aceleración
$\mathbf{f}$	Fuerza
$\mathbf{r}$	Posición
$\mathbf{v}$	Velocidad
$\mathbf{p}$	Momento
$\Delta \mathbf{r}$	Paso en el tiempo en dinámica molecular
$\Delta t$	incremento en el tiempo en dinámica molecular
$g(\mathbf{r})$	Función de distribución radial por pares



$g_{\parallel}(\mathbf{r}_{\parallel})$	Función de distribución por pares paralela
$g_{\perp}(\mathbf{r}_{\perp})$	Función de distribución por pares perpendicular
$\mathbf{n}$	Vector director
$\langle P_2 \rangle$	Parámetro de orden nemático
$\lambda_+, \lambda_0, \lambda_-$	Eigenvalores
$r_c$	Radio de corte
$t^*$	Tiempo reducido
$MC$	Monte Carlo
$MD$	Dinámica Molecular
$m$	Masa de la partícula
$I_L$	Fase isotrópica
$N_D$	Fase nemática discótica
$C_D$	Fase columnar desordenada discótica
$C_O$	Fase columnar ordenada discótica
$NPT$	Ensamble isotérmico-isobárico
$NVT$	Ensamble canónico
$P^*$	Presión reducida
$\rho^*$	Densidad reducida
$T^*$	Temperatura reducida
$U_{ij}$	Potencial por pares
$V$	Volumen
$A$	Especie
$B$	Especie
$H$	Entalpía
$H(x)$	Función de Heaviside
$g$	Fase gaseosa
$l$	Fase líquida
$D^*$	coeficiente de autodifusión

# Índice de figuras

1.1. modelo molecular de cristales líquidos . . . . .	7
1.2. Fase nemática . . . . .	8
1.3. Fase Isótropa . . . . .	8
1.4. Cristal líquido fase esméctico A y esméctica C . . . . .	9
1.5. Visualización del arreglo molecular de la fase colestérica . . . . .	9
1.6. Compuestos típicos de cristales líquidos discóticos . . . . .	10
1.7. Fases de cristales líquidos discóticos . . . . .	11
1.8. Moléculas de mesogenos conductores . . . . .	12
1.9. Aplicaciones de cristales líquidos . . . . .	13
2.1. Modelo de Lebwohl-Lasher . . . . .	19
2.2. El Potencial de Gay-Berne para prolato y Oblato . . . . .	24
2.3. Potencial intermolecular de Gay-Berne generalizado en la mezcla III . . . . .	28
3.1. Un sistema finito bajo condiciones periódicas . . . . .	35
3.2. Cascarón esférico para el calculo de la $g(\mathbf{r})$ . . . . .	39
3.3. Función de distribución por pares y patrón de difracción . . . . .	40
3.4. Función de distribución $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ . . . . .	41
3.5. Función de distribución $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ . . . . .	42
4.1. Diagrama de fases $T^*$ vs $\rho^*$ $\kappa = 0.345$ y $N = 2048$ . . . . .	46
4.2. $\langle P_2 \rangle$ vs $T^*$ para diferentes presiones, sistema discotico $GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0)$ . . . . .	47
4.3. Configuraciones finales isotrópa, nemática y columnar . . . . .	48

4.4.	$g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ columnar desordenada, con $N = 2048$ discos . . . . .	49
4.5.	$g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ columnar ordenada, con $N = 2048$ discos . . . . .	50
4.6.	Diagrama de fases $P^*$ vs $T^*$ , $\kappa = 0.345$ , $N = 2048$ reportado por Nosotros. . . . .	51
4.7.	Diagrama de fases $P^*$ vs $T^*$ , $\kappa = 0.345$ reportado por M. A. Bates. . . . .	52
4.8.	Funciones de correlación $g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ para $N = 42\,000$ discos . . . . .	54
4.9.	estructura hexagonal y rectangular, $N = 42000$ . . . . .	54
4.10.	MSD en las fases Isótropica, Nemático, Columnar y Cristal con $N = 2048$ . . . . .	55
4.11.	MSD y parámetro no Gaussiano para $N = 42\,000$ discos . . . . .	57
4.12.	Configuraciones finales con $N = 42\,000$ en las fases $I_L, N_D, C_D, C_O$ . . . . .	60
4.13.	Modos de movimiento en las fases columnares rattling, hopping, y el drifting . . . . .	61
4.14.	Trayectorias individuales de discógenos para distintas fases . . . . .	63
4.15.	Rebanadas Dinámicas de una estructura hexagonal y rectangular, $N = 42000$ . . . . .	64
4.16.	Diagrama de fases $T$ vs $\rho^*$ para el sistema $\kappa = 0.50$ con $N = 2048$ . . . . .	66
4.17.	Diagrama de fases $P^*$ vs $T^*$ , $\kappa = 0.50$ y $N = 2048$ . . . . .	67
4.18.	Función de correlación $g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ columnar ordenada, $\kappa = 0.50$ . . . . .	68
4.19.	Función de correlación $g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ columnar desordenada, $\kappa = 0.50$ . . . . .	69
5.1.	Parámetro de orden como función de la temperatura en la mezcla I . . . . .	75
5.2.	Perfil de concentración a $T^* = 2.18$ en la mezcla I . . . . .	77
5.3.	Parámetro de orden como función de la temperatura en la mezcla II . . . . .	78
5.4.	Perfil de concentración en la mezcla II . . . . .	79
5.5.	Función de correlación $g_{\parallel}(r^*)$ y $g_{\perp}(r^*)$ en la mezcla II . . . . .	80
5.6.	Parámetro de orden como función de la temperatura, mezcla III . . . . .	82
5.7.	Perfiles de concentración en la mezcla III . . . . .	82
5.8.	Perfil de concentración en la mezcla III, $T = 1.80$ . . . . .	83

# Resumen

En este trabajo realizamos experimentos computacionales con el objetivo de estudiar propiedades estructurales y termodinámicas de cristales líquidos en forma de disco mediante la técnica de dinámica molecular. Se estudia en la primera parte del trabajo sistemas unicomponentes como función de la temperatura y del grosor de las partículas discóticas  $\kappa = 0.345, 0.50, 0.28$  y  $0.40$ . Para los sistemas  $0.345$  y  $0.50$ , se discute con gran detalle las propiedades termodinámicas y estructurales. Solo para el sistema con  $k = 0.345$  se estudia la difusividad. Los resultados de la estructura de estos sistemas mostraron que existen dos fases columnares como función de la temperatura. A temperaturas altas una fase columnar desordenada con una estructura hexagonal por capas y una difusividad típica de un cristal líquido, esto es una alta difusividad en la dirección de las columnas y una baja difusividad perpendicular a ellas. Este comportamiento es contrario al caso de partículas calamíticas. A temperaturas bajas la fase columnar tiene un orden posicional en el que las columnas están interdigitadas. Esta interdigitación promueve una difusividad que no es típica de un cristal líquido discótico. Esto es la difusión perpendicular es mayor que la difusión paralela a las columnas, este es uno de los nuevos resultados que muestra este estudio. Se muestra que este comportamiento difusivo no es Gaussiano, encontrándose tres tipos de difusividad nombradas: *rattling*, *hopping*, *drifting*.

En este trabajo presentamos también los resultados de tres diferentes mezclas binarias con distinta bidispersidad (grosos diferentes), solo se estudiaron mezclas equimolares  $50 : 50$ . Los resultados de este estudio muestran que a mayor bidispersidad se promueve el fenómeno de desmezclado parcial. El principal resultado en este estudio mostro que se pueden promover

la estabilización de la fase columnar a temperaturas más altas que las correspondientes a los sistemas unicomponentes. Esto es inducción de fases estables de cristales líquidos discóticos como función de la bidispersidad. Presentamos los diagramas de fases completos de algunos de los sistemas unicomponentes en el plano  $T^*$  vs  $\rho^*$  y  $P^*$  vs  $T^*$  que son la base para los sistemas binarios. Estos diagramas de fases muestran un punto crítico tipo gas-líquido solo para grosores mayores que  $0.50\sigma$  para valores menores el diagrama de fase ya no presenta equilibrio líquido-vapor. La fase nemática es estabilizada como función de la temperatura aumentando el grosor de la partícula. La caracterización de las fases de cristal líquido que en este trabajo presentamos fueron obtenidas del cálculo del parámetro de orden nemático, y las correlaciones posicional y orientacional.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Los estados de la materia

En física y química se observa que, para cualquier cuerpo ó agregado material considerado, modificando las condiciones de temperatura, presión o volumen se pueden obtener distintos estados de agregación de la materia, con características peculiares. La materia en nuestro planeta se presenta mas comúnmente en tres fases de agregación diferentes: *sólida*, la *líquida* y *gaseosa*. Sin embargo, existen materiales que pueden presentar fases intermedias entre el líquido totalmente desordenado y el sólido perfectamente ordenado. A estos materiales se les llama cristales líquidos y a las fases intermedias mesofases.

Los gases difieren de los sólidos y de los líquidos en la distancia de separación entre las moléculas. Un sólido está caracterizado por un volumen y forma definidos (se resiste a la deformación). En la fase sólida de la materia, los átomos tienen un orden espacial fijo sin considerar vibraciones, pero esto no impide al sólido el ser deformado o comprimido hasta cierto punto. Debido a que toda materia tiene algo de energía cinética, los átomos, aún en el sólido más rígido, se mueven ligeramente, aunque este movimiento es débil. Sus moléculas están unidas, tienen poca libertad de movimiento y la atracción entre moléculas es grande.

Los líquidos, al igual que los sólidos, tienen volumen prácticamente constante aun en el caso de ser sometidos a presiones exteriores considerables. En los líquidos las partículas están

unidas por fuerzas de atracción menores que en los sólidos, por esta razón las partículas de un líquido pueden trasladarse con libertad. El número de partículas por unidad de volumen es alto, por ello son muy frecuentes las colisiones y fricciones entre ellas. Así se explica que los líquidos no tengan forma propia y adopten la forma del recipiente que los contiene. También se explican propiedades como la fluidez o la viscosidad. En los líquidos el movimiento es desordenado, pero existen asociaciones de varias partículas que, como si fueran una, se mueven al unísono. Al aumentar la temperatura aumenta la movilidad de las partículas.

En un gas, las moléculas están separadas por distancias que son grandes en comparación con el tamaño de las moléculas. Las fuerzas que mantienen unidas las partículas son muy pequeñas, el número de partículas por unidad de volumen (densidad) es también muy pequeño. Las partículas se mueven de forma desordenada, con choques entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene.

Los tres estados de la materia pueden ser convertibles entre ellos sin que cambie la composición de la sustancia. Un sólido (por ejemplo el hielo) se fundirá por el calentamiento y formará un líquido (agua), la temperatura a la cual se da esta transición se denomina punto de fusión. El calentamiento convertirá el líquido en un gas. Esta conversión se lleva a cabo en el punto de ebullición del líquido. Por otro lado la disminución de la temperatura de un gas lo condensará para formar un líquido. Cuando el líquido se enfría aún más, se congelará y se formará un sólido.

Los cristales líquidos compuestos de moléculas cuya forma es generalmente anisotrópica, pueden generar el orden molecular en etapas termodinámicamente bien definidas, que definen la localización de las mesofases en el diagrama de fases correspondiente. La anisotropía puede ser en forma de barras (calamíticas) o en forma de disco (discóticas). Una descripción más detallada se hace más adelante.

### **1.1.1. Fuerzas intermoleculares**

Las fuerzas de interacción entre moléculas, llamadas **fuerzas intermoleculares** [1], son responsables del comportamiento no ideal de los sistemas. También son las responsables de

la existencia de los condensados de la materia líquido y sólido. A medida que disminuye la temperatura de un gas, la energía cinética de las moléculas disminuye. Eventualmente, a una temperatura bastante baja, las moléculas no tienen suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre sí y mantenerse separadas. En ese momento, las moléculas se agregan formando pequeñas gotas de líquido. Este fenómeno de paso del estado gaseoso al líquido se llama condensación.

En contraste con las fuerzas intermoleculares, están las **fuerzas intramoleculares** o fuerzas que mantienen los átomos juntos en la molécula. Las fuerzas intramoleculares son las responsables sobre todo de las propiedades de estabilidad de moléculas individuales, mientras que las fuerzas intermoleculares, son las responsables sobre todo de las propiedades macroscópicas de la materia.

Para comprender las propiedades de la materia condensada se deben de entender los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares. Dependiendo del estado físico de una sustancia (esto es, gaseoso, líquido ó sólido) y de la naturaleza de las moléculas más de un tipo de interacción puede jugar el papel en la atracción total entre las moléculas. A continuación se citan algunas de las más importantes.

Las **fuerzas dipolo-dipolo** son fuerzas que actúan entre moléculas polares, esto es, entre moléculas que tienen momento dipolar. Su origen es electrostático y se pueden entender en términos de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar, mayor fuerza. En los líquidos dipolares, las moléculas no están enlazadas tan rígidamente como en un sólido, pero tienden a alinearse de tal manera que en promedio las interacciones atractivas sean máximas.

**Fuerzas ion-dipolo.** La ley de Coulomb también explica estas fuerzas que ocurren entre un ion (ya sea catión o un anión) y un dipolo. La fuerza de esta interacción depende de la carga y del tamaño del ion y de la magnitud del dipolo. un catión atrae la carga parcial negativa de un dipolo eléctrico o un anión atrae la carga parcial positiva del dipolo. Esta fuerza es la responsable de la hidratación de los iones del agua.

**Las fuerzas de dispersión de London** son atracciones que se dan entre cualquier tipo de moléculas debido a los dipolos instantáneos que se forman producidos por las fluctuaciones en la densidad electrónica que rodea a los átomos. Las fuerzas de London dependen de



la forma de la molécula. Las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión, constituyen lo que los químicos llaman comúnmente **fuerzas de van der Waals** en memoria del físico Holandés Johannes van der Waals.

El **enlace de hidrógeno**. Es un tipo especial de interacción de tipo dipolo-dipolo que se da entre un átomo de hidrógeno con carga parcial positiva y un átomo electronegativo pequeño (normalmente N, O o F).

## 1.2. Mesofases: Cristales líquidos

Tradicionalmente, hemos considerado que la materia posee tres tipos de fases diferentes: sólido, líquido y gaseoso (1.1). Sin embargo, existe un pequeño porcentaje de compuestos orgánicos, que al experimentar un cambio de temperatura en lugar de pasar de ser sólidos a líquidos, atraviesan un estado intermedio que es diferente a los dos anteriores. El nuevo estado se caracteriza por propiedades estructurales que se sitúan entre las de los dos estados que lo limitan. Concretamente, presentan más orden que el fluido isótropo y a la vez comparten la propiedad del líquido. Por esta razón, con frecuencia se les llama *cristales líquidos*, nombre sugerido por Lehmann en 1889 [2]. En la literatura se utilizan los nombres de fases mesoformas, paracrystal, líquidos ordenados, líquidos anisótropos. Existen dos grandes familias dentro de los cristales líquidos:

- **Termotrópicos:** son aquellos en los que las mesofases cambian por efecto de la temperatura.
- **Liotrópicos:** están formados por mezclas de al menos dos sustancias (un mesógeno y un disolvente) y las mesofases se producen o transforman por variación de la composición de la mezcla.

Los cristales líquidos se encuentran en compuestos orgánicos, más de la mitad de los cristales líquidos conocidos son derivados del benceno y presentan, no sólo ordenamiento espacial, sino también direccional, con geometría, elipsoidal o aplanadas en forma de disco.

El papel de la geometría molecular en los cristales líquidos lo discutió Gray [3]. Ciertas características esenciales con frecuencia se encuentran en moléculas mesomórficas y dos de ellas son:

- Las moléculas son alargadas y en forma de disco, se logra en moléculas que tienen segmentos planos, [*e.g.*, anillos bencenos (Fig. 1.1(a) y 1.1(b))].
- Contienen un esqueleto rígido, normalmente con dobles enlaces.

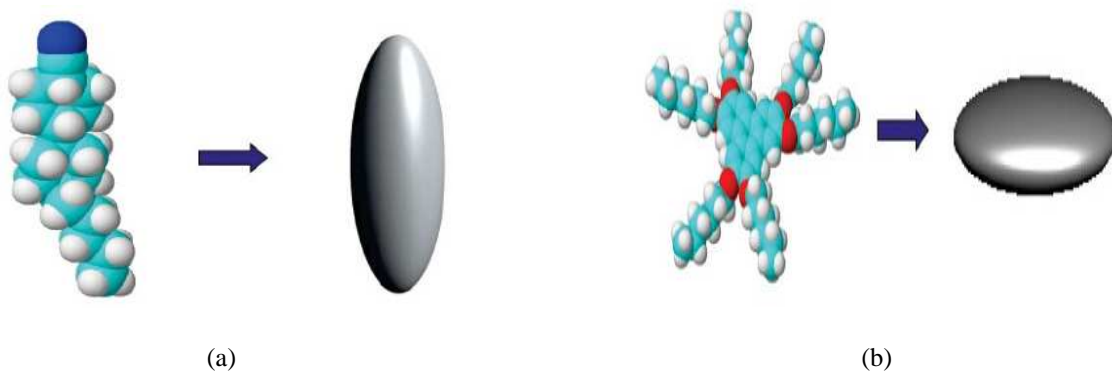


Figura 1.1: En (a) Modelo molecular del mesógeno  $4' - n - \text{pentil} - 4 - \text{cianobifenil}$  ( $5CB$ ), y en (b) del mesógeno hexa-hexiloxi trifenileno  $TFN$ .

### 1.2.1. Clasificación de las mesofases

G. Friedel [4] en 1922 propuso una clasificación de los cristales líquidos termotrópicos, la cual se basa en sus propiedades estructurales, Friedel clasificó los cristales líquidos en tres grandes clases: *nemáticos*, *esméticos* y *colestéricos*.

La fase nemática exhibe orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él (Fig.1.2). Podríamos comparar este arreglo molecular con el de los cerillos dentro de una caja: aunque pueden moverse, la presencia de los demás impone restricciones a estos movimientos e induce una tendencia cuantificable a mantenerlos paralelos entre sí. De este modo, respecto a la posición de

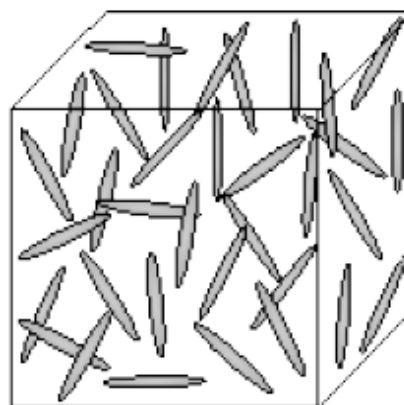
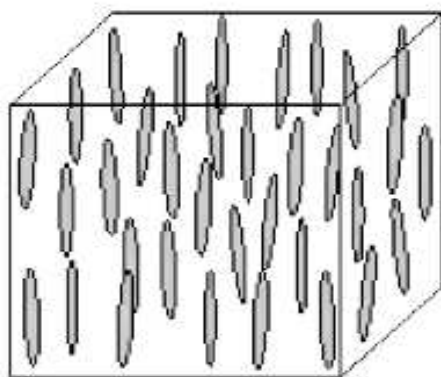


Figura 1.2: fase nemática muestra orden de orientación, pero desorden en la posición del centro de masa. Figura 1.3: Visualización de un cristal líquido en su forma isotrópica.

sus centros de masa, un nemático se comporta como un líquido ordinario (Fig. 1.3) y sus moléculas se mueven azarosamente. Pero en lo que difiere de un líquido ordinario es que sus moléculas se orientan preferencialmente respecto a una dirección particular definida por lo que se conoce como vector director nemático. Dentro de las mesofases, la considerada menos ordenada es la nemática, mientras que esta fase es compartida tanto por los calamíticos como por los discóticos, la llamada fase esméctica ocurre en los calamíticos. Si la temperatura del sistema sigue decreciendo o la densidad aumentando, el orden molecular continúa en aumento y esto puede dar lugar a la presencia de orden posicional, pero éste solo se alcanza en una de las direcciones espaciales. Cuando se trata de moléculas calamíticas, a esta mesofase se le llama esméctica, mientras que en el caso de las discóticas, es llamada columnar. En la mesofase esméctica, la dirección espacial en la que existe orden molecular y periodicidad define un plano (en el caso tridimensional) perpendicular en donde las moléculas se encuentran al azar y existe fluidez en el plano. En consecuencia, las moléculas se acomodan en capas en donde los ejes largos de las calamíticas pueden estar perpendiculares a las capas (esméctica A), o formando un ángulo determinado (esméctica C) como se muestra en la figura 1.4. La tercera clase de cristales líquidos posee una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol y por esta razón se le llama colestérica. Como en los esmécticos, las moléculas del colestérico también pueden acomodarse en capas superpues-

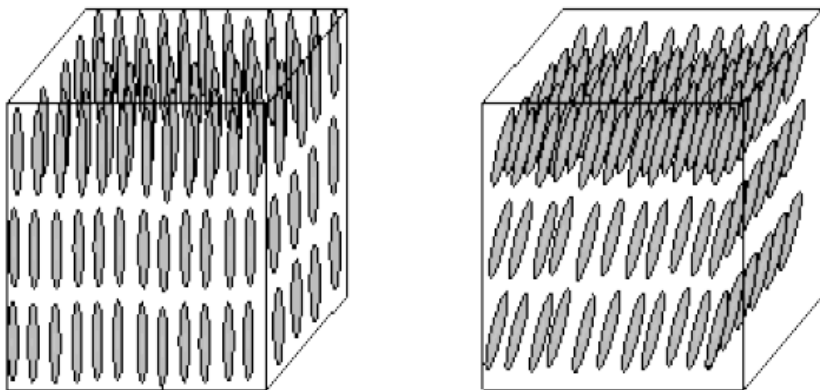


Figura 1.4: Cristal líquido esmético A(derecha) y esmética C(izquierda)

tas, pero con una diferencia crucial: los ejes moleculares se orientan en una dirección paralela al plano mismo de las capas (figura 1.5). Más aún, esta dirección cambia ligeramente de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, y como consecuencia el eje de orientación, al pasar de un plano a otro, describe una trayectoria en forma de hélice.

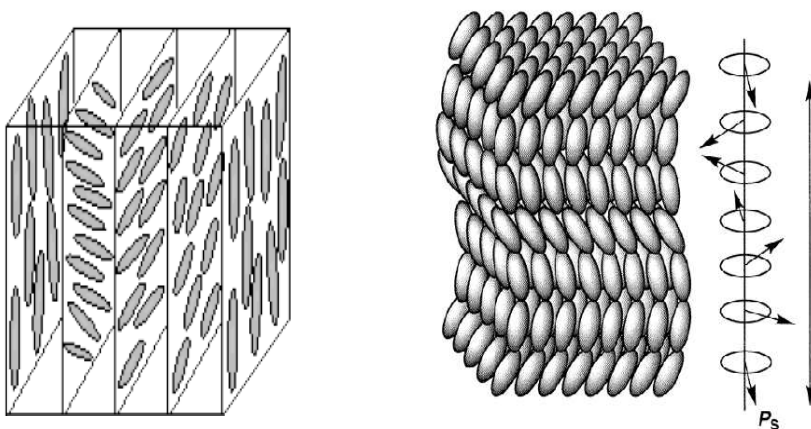


Figura 1.5: Visualización del arreglo molecular de la fase colestérica

## 1.2.2. Cristales líquidos: moléculas con forma de disco

Los cristales líquidos formados por moléculas en forma de disco fueron por primera vez sintetizados y caracterizados en el año de 1977 [5]. Típicamente el núcleo de estas moléculas está constituido por benceno, trifenileno o truxeno con unas cuantas cadenas laterales alquil, alcoxi. La figura 1.6 muestra la fórmula química de algunas moléculas discóticas.

Estas estructuras forman fases nemáticas y columnar (Fig. 1.7). La fase simple columnar

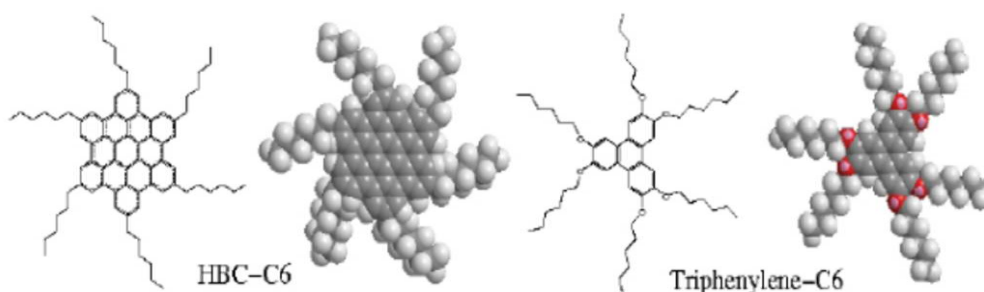


Figura 1.6: alkoxybenzoatos de trifenileno (izquierda, Chandrasekhar *et al* 1977); hexa-n-alkanoatos de trifenileno (derecha, Dubois *et al* 1978).

consiste de discos apilados, formando una estructura unidimensional; las columnas por si mismas forman una celda bidimensional. También se han identificado varios tipos de celdas como: hexagonal, rectangular y fases inclinadas.

La fase nemática para estas estructuras se identifica como:  $N_D$ , donde el sub-índice es para evitar confusión con la fase nemática normal. En la estructura de la fase columnar, no presenta orden traslacional a lo largo de las columnas.

## 1.2.3. Motivación y Aplicación Tecnológica

A pesar de que los cristales líquidos fueron descubiertos hace ya más de cien años (1888) por el botánico austriaco F. Reinitzer [6] quien encontró que algunos compuestos orgánicos derivados del colesterol parecían tener dos puntos de fusión, no fue sino hasta hace cerca de treinta años que se les ha dado un lugar único en la naturaleza.

Así, se sabe que los cristales líquidos desempeñan un papel fundamental en los organismos

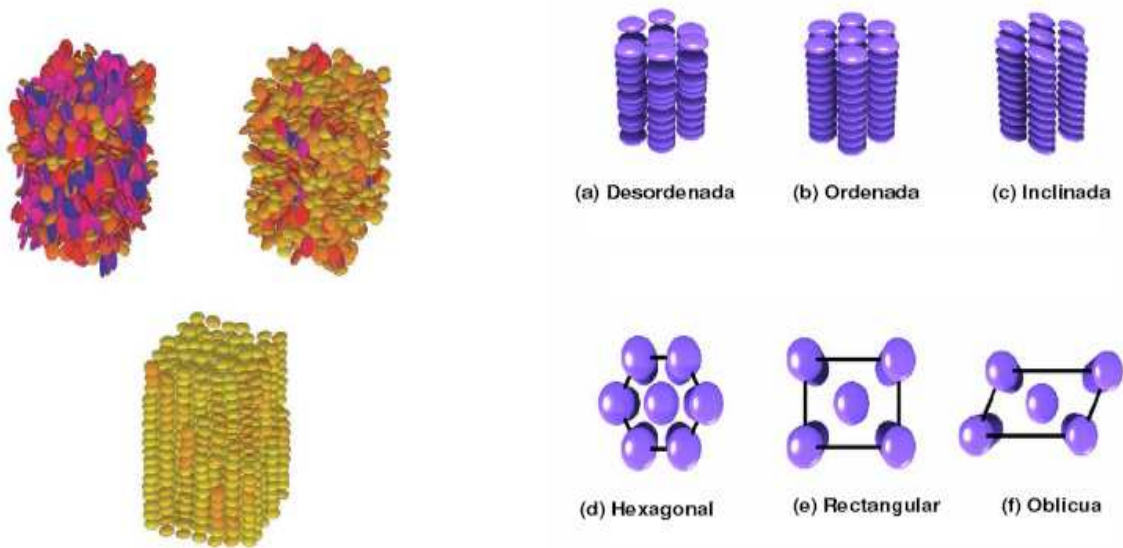


Figura 1.7: Organización molecular de moléculas con forma de disco:(arriba izquierda)la fase isotrópica,(arriba derecha)la fase nemática y(abajo centro) la fase columnar.

vivos [7], pues el ADN forma diversas fases líquido cristalinas [8], son esenciales para fabricar nuevos materiales entre ellos fibras de muy alta resistencia que son de gran utilidad en la recuperación del petróleo, también se les utiliza para fabricar dispositivos electrónicos [9] como los indicadores electro-ópticos que muestran letras y diversos símbolos en muchos equipos modernos [Fig. 1.9(a)].

Estudios recientes de este tipo de sustancias se han encontrado en celdas solares fotovoltaicas [10]. La mayoría de las fuentes de energía actuales del mundo se basan en fuentes de energía fósiles y solamente un poco es proporcionada por la hidroelectricidad y la energía nuclear. El crecimiento exponencial del nivel del  $CO_2$  esta llevando a la amenaza de un cambio de clima mundial, también serán limitados la disponibilidad de la energía fosil a largo plazo. La explotación de la energía nuclear no parece ser socialmente aceptable. Una alternativa son las fuentes de energía renovable. La enegía solar es la fuente más prometedora en un futuro, para la producción de combustible y electricidad. Las celdas solares son fabricadas de semiconductores inorgánicos pero debido al alto costo de estos materiales una alternativa son los materiales orgánicos como los cristales líquidos discóticos (Fig. 1.8), ya que debido a sus

propiedades de transferencia de carga en la fase columnar ofrecen aplicaciones potenciales como materiales de transporte de carga orgánico en una variedad de dispositivos, por ejemplo celdas fotovoltaicas [Fig. 1.9(b)]. Debido a que esta y algunas otras aplicaciones están basadas en mezclas de cristales líquidos discóticos (CLDs) en la fase columnar un importante requisito es identificar el sistema químico que pueda mantener este arreglo espacial en ciertas condiciones termodinámicas sobre todo cercana a la ambiental. Una manera de alcanzar esta estabilidad es a través de una mezcla de CLDs con diferentes propiedades electrónicas [11] en la cual las moléculas donador y aceptor se alternan a lo largo del eje columnar. Esta disposición permite mejorar el transporte de carga, en comparación con los sistemas de un solo componente. La mesofase columnar resultante no solo mejora la conducción eléctrica, también amplía el rango en temperatura donde la mesofase es estable. Ambas características son importantes en la utilidad de los dispositivos basados en CLDs.

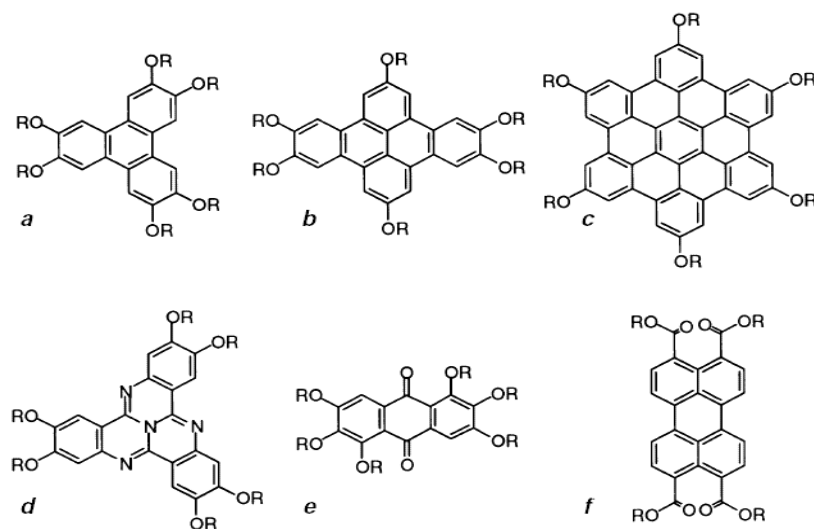


Figura 1.8: Mesógenos conductores:(a)Trifenileno, (b)dibenzopireno, (c)hexabenzocoroneno.

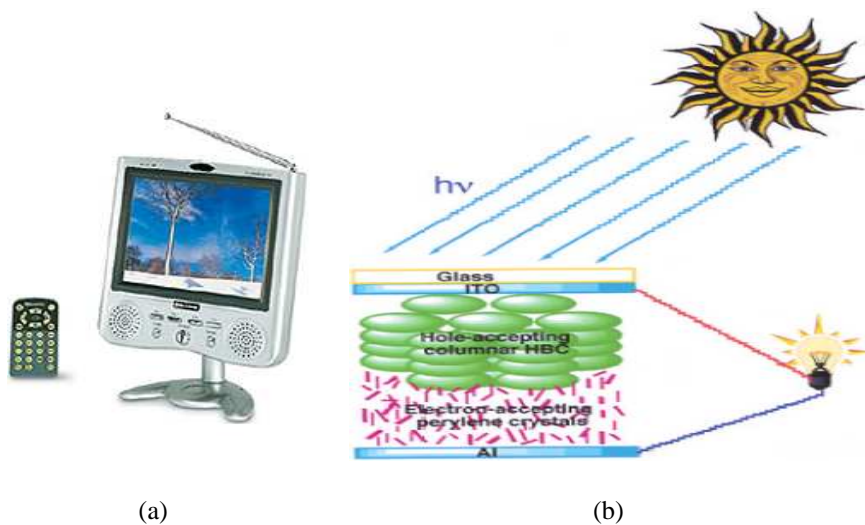


Figura 1.9: Aplicaciones: En (a) se muestra un ejemplo de pantalla de cristal líquidos, (b) muestra el diagrama de una celda fotovoltaica de cristales líquidos discóticos.

Pocos estudios de métodos computacionales y teóricos se han utilizado para estudiar mezclas de sistemas de CLDs. Un importante esfuerzo se ha dado en el estudio de mezclas de un sistema de CLDs con otro componente de geometría distinta, como un calamítico o una partícula esférica. Se ha usado teoría de funcionales de la densidad para entender el proceso de desmezclado en una mezcla de cristales líquidos en forma de plaqueta con diferente relación radial [12]. En este trabajo se encontró que el sistema se separa en dos fases nemáticas y el discógeno mayor se ordena más que el pequeño. En otro estudio realizaron una mezcla de esferocilindros y esfera cortadas duras con simulaciones de Monte Carlo. Estos autores se enfocaron en el comportamiento de las fases como función de la fracción de empaquetamiento e investigaron el comportamiento interfacial de las fases ordenadas [13].

Estudios computacionales y teóricas sobre las mezclas de partículas en forma de disco son menos común. Se han usado el modelo de Maier-Saupe para estudiar una mezcla binaria de discóticos [14], donde el ordenamiento nemático puede ser sintonizado por los parámetros de interacción molecular. Recientemente Zannoni y colaboradores investigaron el comportamiento de la interfase con simulación y compararon sus resultados con experimentos [15]. Los autores encontraron que una discrepancia en la columna, la interfase con el donante-aceptor mejora el rendimiento de una celda solar basada en CLDs.



Para nuestro conocimiento, estudios basados en simulaciones de Dinámica Molecular (*DM*) de la bidispersidad de mezclas de CLDs todavía no se reportaban en la literatura. La influencia de tales mezclas podría ser de interés en el estudio de propiedades materiales en aplicaciones tecnológicas. El objetivo del presente trabajo es modelar desmezclado y transiciones orientacionales de mezclas binarias de CLDs. Tres mezclas binarias de mesógenos discóticos son tratadas variando la bidispersidad en relación con el aspecto molecular a través del modelo de Gay-Berne.

Por estas razones es muy importante estudiar el comportamiento termodinámico y estructural de tan interesantes sustancias: **los cristales líquidos discóticos**. Esta tesis consta de seis capítulos más tres apéndices, cuyos contenidos se describen brevemente a continuación:

- En este capítulo se describe el sistema de estudio, en este caso cristales líquidos en forma de disco y brevemente su importancia a nivel tecnológico, además se introduce a los resultados que serán descritos en los capítulos 4 y 5.
- En el capítulo 2 se describe el potencial de Gay-Berne por pares para una especie y mezclas binarias, el cual ha sido ampliamente usado en simulaciones de cristales líquidos prolatos y oblatos como modelo molecular.
- En el capítulo 3 se presenta la metodología usada en las simulaciones computacionales de Dinámica molecular clásica, así como las herramientas necesarias en la caracterización de las estructuras ordenadas de los sistemas estudiados.
- En el capítulo 4 presentamos los resultados termodinámicos y estructurales de las fases estables para dos componentes puros. Se discuten comportamientos dinámicos (difusión) en las fases columnares para la componente más delgada.
- En el capítulo 5 mostramos los resultados del comportamiento de tres mezclas discóticas variando la bidispersidad en relación al aspecto molecular.
- El capítulo 6 presenta las conclusiones generales que se desprenden de esta tesis realizada y perfila los posibles caminos a seguir.

- Los apéndices muestran resultados de las propiedades termodinámicas de las simulaciones de dinámica molecular en el ensamble estadístico NPT para los componentes puros y las tres mezclas estudiadas.

# Capítulo 2

## Modelo molecular

### 2.1. Introducción

Para calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos la Mecánica Estadística ha desarrollado dos clases de métodos. Las teorías del estado líquido y las técnicas de simulación [16]. Dentro de las teorías del estado líquido encontramos las ecuaciones integrales y las teorías de perturbaciones. Los trabajos realizados por Ornstein y Zernique a principios de siglo XX proporcionaron una ecuación integral que relaciona la función de correlación total con la función de correlación directa. Sin embargo, para poder resolver esta ecuación fue necesario encontrar una segunda relación entre ambas funciones, es decir una relación de cierre, tales como las de Percus-Yevick [17], la de la cadena hiperreticulada, han proporcionado las distintas ecuaciones integrales. A mediados del siglo aparecieron las teorías de perturbaciones [18]. Estas teorías se basan en el hecho de que a altas densidades las fuerzas repulsivas determinan la estructura de un fluido de manera que, una vez conocidas las propiedades termodinámicas y estructurales de un fluido puramente repulsivo, las fuerzas atractivas se pueden tratar como una perturbación [19]

El estudio teórico de los cristales líquidos se inició a principios de la década de '50, con el trabajo de Onsager [20] sobre la mecánica estadística de un sistema de varillas rígidas duras, esto es, que no pueden interpenetrarse, cuando éstas son infinitamente largas y el sis-

tema 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 [21] 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 [22]. 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. A su vez 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.

El desarrollo de las computadoras a partir de los los '50, y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha introducido lo que algunos han llamado “una tercera metodología” a la investigación científica: la simulación computacional [23]. Este método, de carácter complementario y muchas veces alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia (el experimental y el teórico), ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia. El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo de las computadoras. El punto de partida para simular un sistema físico es definir con claridad el problema en cuestión: que tipo de propiedades nos interesa estudiar dentro de que rango de parámetros, con que precisión. En función de ello cuales serán las variables de control, que **potencial interatómico** usar, ya que de la precisión con la que éste represente las interacciones reales entre las partículas dependerá la calidad de los resultados:

la conclusión inmediata es que mientras más detalles de la interacción posea el potencial, mejor será la simulación. La contrapartida de esto es que mientras mayor sea la complejidad funcional del potencial, mayor también será el tiempo de computación requerido. Evidentemente, si lo que se busca es sólo probar ciertos aspectos de un modelo teórico, lo mejor será emplear un potencial lo más simple posible que reproduzca la esencia de ese modelo. Diferente es la situación si lo que se desea es simular materiales reales: entonces el potencial deberá contener el máximo de información posible de modo de reproducir los resultados no sólo cualitativamente, sino también cuantitativamente.

En los modelos moleculares no esféricos, la descripción se realiza en términos de constituyentes moleculares del sistema y sus interacciones. Las interacciones en estos modelos deben describir tanto el orden orientacional como el traslacional. En realidad, las moléculas orgánicas consisten de núcleos rígidos y cadenas flexibles en sus lados, como resultado, es muy difícil construir un modelo que dé una descripción realista para las interacciones entre dos de tales moléculas. Aún así, si se pudiera construir un modelo muy realista para las interacciones moleculares, sería extremadamente difícil y consumiría mucho tiempo simular las propiedades de los cristales líquidos. Omitiendo estas razones, las simulaciones se realizan con modelos mucho más simples en los cuales las moléculas se asumen como objetos rígidos no esféricos, como elipsoides de revolución, esferocilindros y discos. Las interacciones entre dos moléculas también deben tener una forma simple. Algunos de los modelos estudiados en simulaciones numéricas de cristales líquidos son los modelo de red de **Lebwohl-Lasher**, modelos de **partículas duras** y modelos de **partículas suaves** .

### **El modelo de Lebwohl-Lasher**

El primero de éstos modelos fue propuesto por Lebwohl y Lasher [24]. Este modelo asume que cada sitio de una red cúbica esta ocupado por un vector unitario (Fig. 2.1). El potencial anisótropo fue expresado en una forma muy simple, dependiendo únicamente de las orientaciones moleculares de sus vecinos más cercanos y esta definido como:

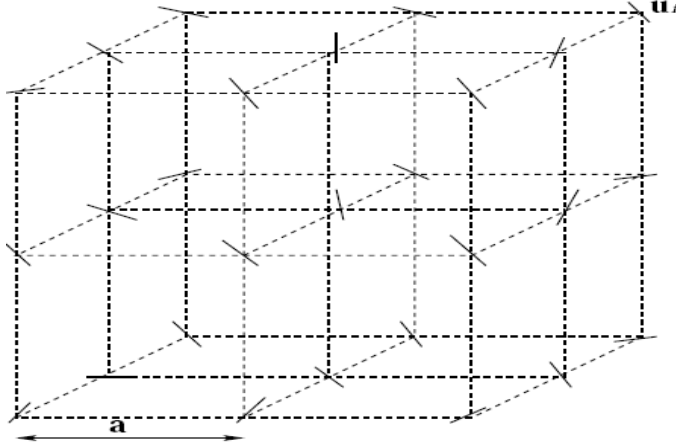


Figura 2.1: Modelo de Lebwohl-Lasher. Las partículas con orientación ( $\mathbf{u}_i$ ) están fijas en una red cúbica e interactuando sólo con sus vecinos.

$$U_{ij} = -\epsilon_{ij} P_2 \cos \beta_{ij} \quad (2.1)$$

$$= -\epsilon_{ij} \left[ \frac{3}{2} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon_{ij}$  es una constante positiva (del orden  $\approx 0.02eV$ ). Si  $i$  y  $j$  son vecinos cercanos  $\epsilon_{ij} \neq 0$  y  $\epsilon_{ij} = 0$  en otro caso. Ya que las moléculas están fijas en los sitios de la red, el movimiento traslacional está ausente. A pesar de la simplicidad del modelo del potencial, se encontró que podía representar algunas facetas de la transición nemática-isótropa. Este modelo ha sido extensamente estudiado utilizando el método de Monte Carlo [25].

### Modelos de partículas duras

La primera evidencia de mesofases en cuerpos duros fue encontrada mediante simulación de elipses duras por Vieillard-Baron [26] en dos dimensiones pero fue Frenkel *et al.* [27–29] quienes realizaron un estudio sistemático de las propiedades de un sistema tridimensional de elipsoides duras de revolución, oblatos y prolatos utilizando el método de Monte Carlo. Estos autores estudiaron el comportamiento de este sistema para valores de  $\kappa = L/d_0$  ( $L$  es la longitud y  $d_0$  es el diámetro), desde 3 hasta  $1/3$ . Encontraron un muy rico diagrama con fases nemática, esmécticas y columnares, dependiendo del tamaño y la forma del tamaño

molecular. Un gran número de autores han realizado simulaciones numéricas de modelos moleculares nemáticos en dos dimensiones. Frenkel y Eppenga [30, 31] realizaron simulaciones para estudiar la termodinámica de un sistema de agujas duras infinitamente delgadas en dos dimensiones. El comportamiento de un sistema de elipses en dos dimensiones con valores de  $\kappa = L/d_0$  de 2, 4 y 6 fueron simulados por Cuesta y Frenkel [31]. Para valores de 4 y 6, encontraron un decaimiento de las correlaciones orientacionales dado por una ley de potencias en la fase nemática. Denham *et al.* [32] estudiaron con Monte Carlo una versión bidimensional del modelo de Lebwohl-Lasher, sus resultados mostraron una transición nemática-isótropa con un decaimiento de ley de potencias para las correlaciones orientacionales.

Frenkel mostró [33–35], que sistemas compuestos de elipsoides duras no pueden exhibir una fase esméctica. Por lo tanto, se tiene que considerar moléculas de otra forma para estudiar la transición con la fase esméctica.

### **Modelos de partículas suave**

Un considerable número de modelos de potencial se han propuesto en la literatura para describir las interacciones anisótropas en fluidos moleculares [36, 37]. En particular, los resultados de D. Frenkel *et al.* [28, 33–35] mostraron que los sistemas puramente repulsivos son capaces de formar mesofases, además, sus investigaciones mostraron que la forma molecular juega un papel importante en el comportamiento de las fases. Además de los modelos de partículas duras para cristales líquidos, se han desarrollado otros modelos de potencial en los cuales, tanto la parte atractiva, como la repulsiva se consideran explícitamente, algunos de ellos son los modelos átomo-átomo [36, 37], el potencial de Kihara [38], el modelo de traslape Gaussiano [39], el potencial de Hess [40], y el potencial de Gay-Berne [41] el cual utilizamos en este trabajo de investigación.

## 2.2. Modelo de Gay-Berne (una especie)

La realización del potencial de Gay-Berne tiene mucho del análisis original de Corner [42] en su desarrollo pionero del potencial de interacción por pares para moléculas. Corner observó que el potencial de Lennard-Jones (12 – 6) presenta una buena descripción de las interacciones entre las partículas:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

$\epsilon$  es el profundo del pozo del potencial y  $\sigma$  es la distancia de contacto a la cual las interacciones atractivas y repulsivas se equilibran. Corner argumentó, implícitamente, que la misma función se podría utilizar para describir las interacciones entre moléculas anisótropas mejorando  $\epsilon$  y  $\sigma$ , donde se les permitiera variar con las orientaciones moleculares y además con su separación. Intentó desarrollar funciones analíticas para la dependencias con  $\epsilon$  y  $\sigma$ , pero no le fue posible ya que la forma larga, necesaria para observar el comportamiento líquido-cristalino, donde típicamente la razón largo-ancho es mayor o cercano a 3.

Algunos años después, Bruce Berne y Philip Pechukas [39] retomaron la idea y consideraron que el término repulsivo es proporcional al traslape de dos funciones Gaussianas:

$$G(x, y, z) = \exp \left[ \frac{-(x^2 + y^2)}{\sigma_{\perp}} - \frac{z^2}{\sigma_{\parallel}} \right] \quad (2.4)$$

donde  $x, y, z$  son las coordenadas cartesianas con  $z$  a lo largo del eje de revolución [43]. De la expresión para este traslape, ellos evaluaron un parámetro de alcance, el cual toma en consideración la distancia de contacto  $\sigma$  y un parámetro de intensidad, el cual es igual al profundo del pozo del potencial  $\epsilon$ . Si las orientaciones de dos partículas elipsoidales se representan por los vectores unitarios a lo largo del eje mayor  $\hat{\mathbf{u}}_i$  y  $\hat{\mathbf{u}}_j$  y la separación entre ellas por el vector unitario  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ , entonces las expresiones para la dependencia angular de la distancia de contacto es:  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ .

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[ \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Con el parámetro que define la anisotropía molecular dado por:

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (2.6)$$



donde  $\kappa$  es la razón largo( $\sigma_e$ )/ancho( $\sigma_s = \sigma_0$ ) de las distancias de contacto  $\sigma_e$  y  $\sigma_s$  para las partículas en la configuración cola-cola y la configuración lado-lado, respectivamente. Para el caso de esferas ( $\sigma_e = \sigma_0$ ),  $\chi$  desaparece. El parámetro de escalamiento  $\sigma_0$  es la distancia de contacto para la configuración lado-lado de un par de partículas. La dependencia angular en el pozo del potencial, está dado por una expresión más simple:

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \frac{\epsilon_0}{\sqrt{1 - \chi^2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)}} \quad (2.7)$$

En estas expresiones tanto para la distancia de contacto, como para la profundidad del pozo de potencial, su variación angular está contenida en tres productos escalares ( $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j$ ), ( $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i$ ) y ( $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j$ ) los cuales son simplemente los cosenos del ángulo entre los ejes de simetría de las dos moléculas, los ángulos entre cada molécula y su vector de separación intramolecular.

Sin embargo, este modelo de potencial presentaba varias deficiencias [44] posteriormente se realizaron varias modificaciones para superar las deficiencias que presentaba esta modelo de potencial [43, 45] y finalmente reportadas al inicio de los '80 por Gay y Berne [41], resultando un potencial tipo Kihara, aunque el potencial de Gay-Berne fue desarrollado para partículas elipsoidales, parece claro que se podría aplicar a moléculas con forma de disco dando una elección apropiada de sus parámetros, por lo que la forma funcional del potencial para un par de partículas discóticas es:

$$U_{ij} = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \left[ \left( \frac{\sigma_f}{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_f} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_f}{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_f} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

$r_{ij}$ , expresa la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ ;  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ ;  $\hat{\mathbf{u}}_i$  y  $\hat{\mathbf{u}}_j$  son vectores unitarios a lo largo del eje mayor de simetría de las partículas  $i$  y  $j$ , respectivamente.  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$  es la distancia de contacto entre las partículas  $i$  y  $j$ , expresada por la ecuación (2.5), para una partícula discotica  $\kappa \equiv \frac{\sigma_f}{\sigma_0}$ , donde  $\sigma_0$  es el diámetro de la partícula y  $\sigma_f = \kappa\sigma_0$  es el grueso de la partícula a lo largo del eje mayor de simetría<sup>1</sup>. La dependencia orientacional energética del potencial esta dada por el producto de dos funciones:

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \epsilon_0 e^{\nu(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)} e^{\mu(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})} \quad (2.9)$$

<sup>1</sup>Esta disposición evita efectos no físicos previamente descrita por Bates y Luckhurst [46]

donde el parámetro de escala  $\epsilon_0$  es la profundidad del pozo para la configuración cruzada. La primera de estas dos funciones:

$$\epsilon'(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi^2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)^2]^{-\frac{\nu}{2}} \quad (2.10)$$

La segunda función tiene una forma análoga a  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ ; esto es:

$$\epsilon'^{\mu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi'}{2} \left[ \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right] \right\}^{\mu} \quad (2.11)$$

donde el parámetro  $\chi'$  se define como:

$$\chi' = \frac{\kappa'^{\frac{1}{\mu}} - 1}{\kappa'^{\frac{1}{\mu}} + 1} \quad (2.12)$$

con  $\kappa' \equiv \frac{\epsilon_e}{\epsilon_f}$ , donde  $\epsilon_f$  es el mínimo del potencial para un par de partículas con una configuración cara-con-cara (**f-f**), y  $\epsilon_e$  es el mínimo del potencial para un par de partículas terminal-terminal (**e-e**) como se muestran en la figura 2.2. Esta segunda función favorece el arreglo cara-cara sobre el arreglo terminal-terminal y garantiza la formación de las fases columnares para oblatos. Gay y Berne originalmente propusieron un valor para los exponentes de  $\mu = 2$ ,  $\nu = 1$ . El potencial de Gay-Berne para una cierta elección de los parámetros es conveniente expresarlo por la notación  $\mathbf{GB}(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$ , la cual fue propuesta por Bates y Luckhurst [47]. Por ejemplo, la elección  $\mathbf{GB}(\kappa, \kappa', 0, 0)$  corresponde a elipsoides suaves [48], mientras que  $\mathbf{GB}(0, 0, \mu, \nu)$  con los parámetros  $\mu = 1$ ,  $\nu = 1$  se reduce al potencial esférico ordinario de Lennard-Jones.

El potencial de Gay-Berne fue usado para simular el comportamiento de sistemas con forma de disco. Emerson *et al* [49], utilizó una reparametrización del potencial de Gay-Berne para simular 256 partículas tipo oblato, el diagrama presentó fase isotrópica, nemática y columnar. Para discos, las configuraciones equivalentes son lado-con-lado (s-s) y cara-con-cara (f-f), tal que, ahora  $\kappa$  es menor que la unidad:  $\kappa'$  también se espera que sea menor de la unidad. Los valores numéricos de estas razones se pueden obtener mapeando el potencial de Gay-Berne con potenciales atomísticos para partículas en forma de disco típicas.

Esta metodología se ha utilizado para la molécula del trifenilo, el cual es el núcleo de muchas

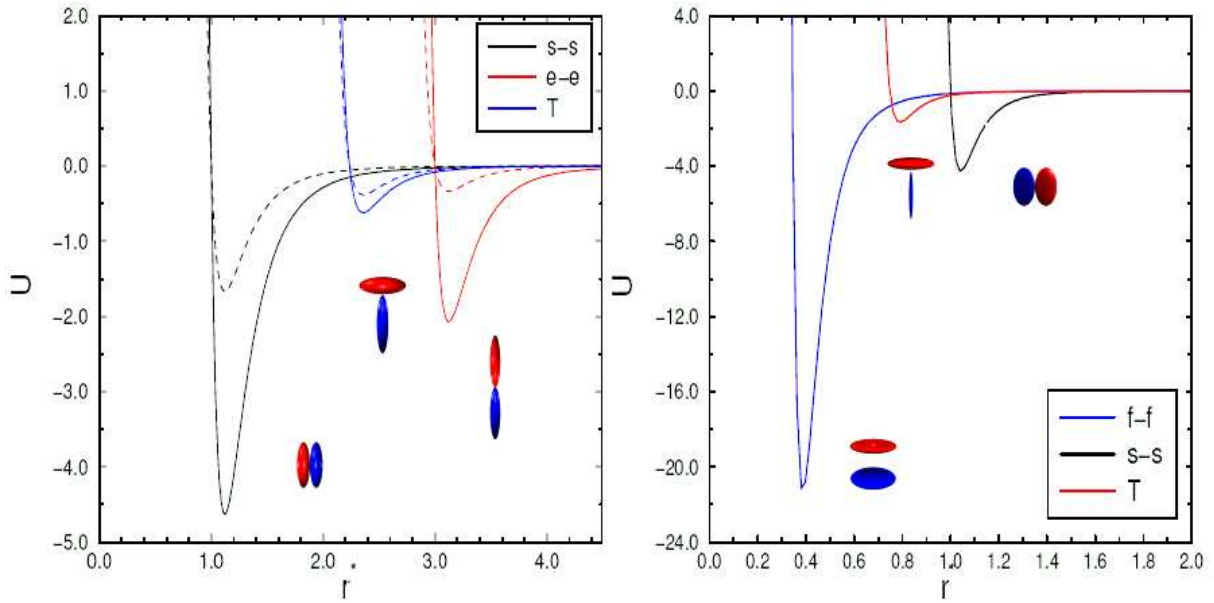


Figura 2.2: El Potencial de Gay-Berne para: prolato (izquierda) GB(3,5,2,1) (línea discontinua) y GB(3,5,1,3) (línea continua). Oblato con parámetros GB(0.345,0.20,1,3) (derecha)

partículas discóticas que forman fases líquido cristalinas, dando los valores  $\kappa = 0.345$ ,  $\kappa' = 0.20$ ,  $\mu = 1.0$  y  $\nu = 2.0$  esto es,  $\mathbf{GB}(0.345, 0.20, 1.0, 2.0)$ . El valor menor que uno, indica el carácter discótico de las moléculas. La dependencia del potencial con la distancia para un par de moléculas y con ciertas orientaciones, se muestran en la figura 2.2 para discos y prolatos.

### 2.3. Modelo de Gay-Berne (mezclas binarias)

Actualmente muchas aplicaciones tecnológicas de cristales líquidos, como pantallas electrónicas, celdas solares se basan en mezclas de varios componentes por ejemplo, la fase columnar de los cristales líquidos discóticos se caracteriza por tener una estructura en dos dimensiones (*i.e.*, en un plano perpendicular al vector director discógeno) y orden unidimensional, esto es, arreglos apilados en el cual los vectores moleculares apuntan en una dirección paralela. Esta última estructura permite el transporte de carga, una característica que ha atraído la atención en el desarrollo de dispositivos [50]. Como una consecuencia para determinar sistemas moleculares que puedan mantener las fases columnares a temperatura ambiente. Una forma de

obtener esta estabilidad es intercalando grandes y pequeños discos, formando mezclas binarias de cristales líquidos [51]. Otra manera de lograr la estabilidad de la fase columnar es mediante la mezcla de dos discógenos con diferentes propiedades electrónicas [11], en donde ahora el apilamiento se produce con moléculasceptoras y donadoras de electrones alternadamente a lo largo del eje columnar. Esta disposición permite considerablemente mayor movilidad de carga en comparación con sistemas de un solo componente. Por lo tanto, una razón importante para el estudio de mezclas de cristales líquidos discóticos se basa en aplicaciones tecnológicas. Otra motivación para estudiar mezclas binarias viene de su interesante comportamiento de fases referente al sistema monodisperso. Aquí varios efectos se pueden esperar, desde un sistema mezclado hasta uno que se separa en dos fases, identificado como desmezclado. En el caso de las transiciones de fase orientacionales varias situaciones pueden ser observados por ejemplo, ampliación en el intervalo de temperatura en la fase nemática. Así su comprensión es importante con el fin de revelar las fuerzas impulsoras detrás de estos fenómenos como la presión y la relación de su bidispersidad.

Planteamientos teóricos se han utilizado para estudiar determinados aspectos de las transiciones de fase en mezclas de cristales líquidos discóticos. El modelo Maier-Saupe se ha utilizado en una mezcla de discóticos nemáticos [14], donde el orden nemático puede ser controlado por parámetros de interacción molecular y la diferencia en el peso molecular de las especies. En cuanto al desmezclado, una mezcla de discóticos delgados circulares con diferentes relaciones radiales se estudia con teoría de funcionales de la densidad [12]. Aquí es encontrada una separación de fases en dos estados nemáticos, y de acuerdo con el comportamiento del parámetro de orden con la composición, las partículas más grandes se encuentran más ordenadas que las partículas pequeñas.

Por otra parte, el gran progreso en la simulación molecular permite estudiar varias propiedades en mezclas de cristales líquidos [52]. Hasta hace poco, las simulaciones con el potencial de Gay-Berne habían sido restringidas a los sistemas de un solo componente. El principal motivo de esto, es que el potencial de Gay-Berne en su forma original, únicamente describe las interacciones entre moléculas idénticas. Para modelar las interacción cruzadas de distintas especies, Lukac y Vesely utilizaron las reglas de Lorentz-Berthelot para mode-

lar las interacciones entre un par de moléculas distintas. Y así la dependencia orientacional en las separaciones y el parámetro energético en el potencial original de Gay-Berne fueron remplazados por:

$$\sigma_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \frac{1}{2} [\sigma_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) + \sigma_{BB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})], \quad (2.13)$$

y

$$\epsilon_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \frac{1}{2} [\epsilon_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \epsilon_{BB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})]^{1/2}, \quad (2.14)$$

para un par de partículas  $i$  y  $j$  de tipo  $A$  y  $B$ , respectivamente. Aquí  $\sigma_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$  es el parámetro de separación para un par de moléculas calculadas como si fueran ambas del tipo  $A$ . Por su puesto, si  $i$  y  $j$  son del mismo tipo, entonces se tiene el potencial de Gay-Berne. Sin embargo, para moléculas de diferente tipo, ya sea con diferente geometría o diferente energía, o ambas, entonces las reglas de mezclado dan un promedio de interacción.

De acuerdo a los estudios de Bemrose *et al.* [53, 54], esta aproximación no es estrictamente apropiada para moléculas anisótropas, puesto que las reglas de mezclado no pueden distinguir entre las diferentes configuraciones  $\mathbf{T}$ , esto es, las interacciones  $AB$  no son las mismas que las interacciones  $BA$ . Esta discrepancia no es grave para moléculas con dimensiones similares, donde las configuraciones paralelas de las moléculas sean dominantes sobre la configuración  $\mathbf{T}$ . Por consiguiente, es apropiado reformar el potencial de Gay-Berne para considerar las interacciones entre moléculas de diferente forma geométrica (*e.g.*, oblatos y prolotos) en sistemas multicomponentes. Tal formulación fue realizada por D.Cleaver *et al.* [55] para considerar las interacciones entre partículas diferentes.

## El potencial de Gay-Berne generalizado

Douglas Cleaver *et al.* [55] obtuvieron una expresión generalizada del potencial de Gay-Berne, la cual produce la interacción entre partículas uniaxiales no equivalentes (*e.g.* prolato y oblato). Para partículas con simetría cilíndrica pero no idénticas, '**A**' y '**B**', la expresión del potencial generalizado de Gay-Berne, se expresa como:

$$U_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \quad (2.15)$$

$$4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \left[ \left( \frac{\sigma_f}{r_{AB} - \sigma_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \sigma_f} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_f}{r_{AB} - \sigma_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \sigma_f} \right)^6 \right]$$

pero con el parámetro anisótropo modificado,  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB})$ :

$$\sigma_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \quad (2.16)$$

$$\sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[ \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} + \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) - \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

y el parametro energético,  $\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB})$ :

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \epsilon_0^{A-B} \epsilon^\nu(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B) \epsilon'^\mu(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \quad (2.17)$$

donde la nueva cantidad escalar:  $\alpha$ , se define en términos de las longitudes ( $\sigma_e$ ) o grosor ( $\sigma_f$ ) y diámetros  $d(\sigma_s)$  de las dos especies '**A**' y '**B**' que interactúan. Se define como:

$$\alpha^2 = \left[ \frac{(\sigma_{eA}^2 - \sigma_{sA}^2)(\sigma_{eB}^2 + \sigma_{sA}^2)}{(\sigma_{eB}^2 - \sigma_{sB}^2)(\sigma_{eA}^2 + \sigma_{sB}^2)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.18)$$

y la cantidad  $\chi$  se define ahora como:

$$\chi = \left[ \frac{(\sigma_{eA}^2 - \sigma_{sA}^2)(\sigma_{eB}^2 - \sigma_{sA}^2)}{(\sigma_{eB}^2 + \sigma_{sB}^2)(\sigma_{eA}^2 + \sigma_{sB}^2)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.19)$$

El parámetro  $\alpha$  distingue entre las dos configuraciones independientes **T** posibles para el sistema.

La función energética se modifica por la introducción del nuevo parámetro  $\alpha'$ :

$$\epsilon'^{\mu}(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \left\{ 1 - \frac{\chi'}{2} \left[ \frac{(\alpha'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \alpha'^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} + \frac{(\alpha'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) - \alpha'^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} \right] \right\}^{\mu} \quad (2.20)$$

y

$$\epsilon^{\nu}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi^2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

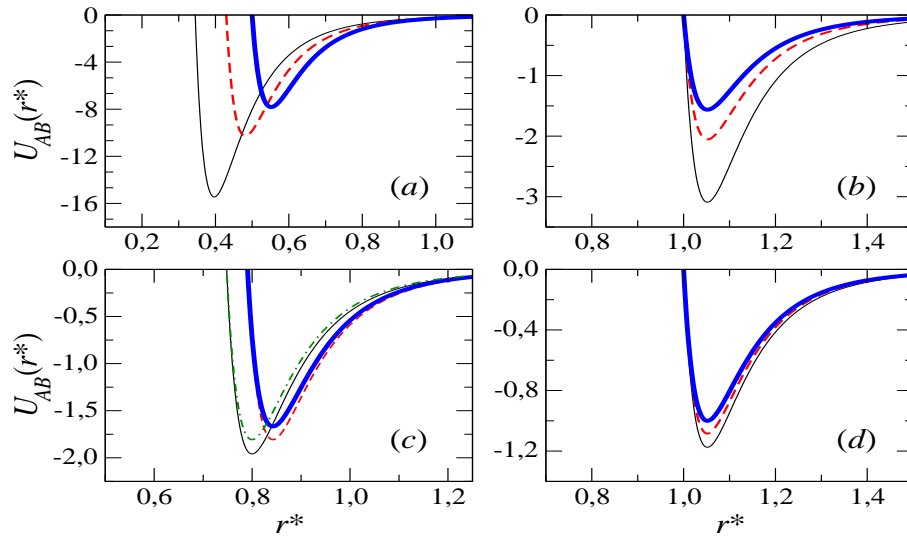


Figura 2.3:  $U_{ab}(r^*)$  de Gay-Berne generalizado: interacción AA (línea delgado), BB (línea gruesa), AB (línea punteada) y BA (línea punto-punteada). Se muestran las configuraciones face-face (a), edge-edge (b), Te (c) y la cruzada (d).

El parámetro  $\chi'$  es ahora una variable que está relacionada con el profundo de pozo del potencial pero ahora de una manera no tan sencilla como en el modelo original de Gay-Berne. Así las relaciones  $\chi'$  y  $\alpha'$  no son tan simples como para  $\chi$  y  $\alpha$ . Los sistemas considerados en este trabajo son mezclas binarias de especie  $A$  (disco delgado) y  $B$  (disco grueso). En la figura 2.3 se muestra un ejemplo del potencial de interacción como función de la distancia  $U_{ab}(r^*)$  entre dos partículas anisótropas diferentes para la mezcla III: 0.28:1 (Partícula  $A$ ) y 0.50:1 (Partícula  $B$ ) para diferentes configuraciones.

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Introducción

Tradicionalmente<sup>1</sup>, el progreso de la ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos: la realización de ensayos experimentales y el desarrollo de modelos teóricos. Una de las limitaciones que han impedido de alguna forma el perfeccionamiento de los modelos teóricos, es la incapacidad de someterlos a verificación más allá de unos pocos casos, lo bastante simples como para permitir soluciones exactas. La ciencia actual ha encontrado en las computadoras una herramienta poderosa para sobrellevar esta limitación, permitiendo la implementación de modelos mucho más complejos sobre los cuales realizar los cálculos necesarios. El resultado de esta metodología es, gracias al acelerado incremento de la capacidad computacional en las últimas décadas, la posibilidad de estudiar sistemas tan realistas como nunca antes habíamos imaginado. Éste suele ser considerado como un tercer enfoque como ya lo habíamos mencionado anteriormente, el cual debe ser situado justo en medio de los dos anteriores. A esta nueva metodología se le conoce como simulación computacional. Podemos ver cómo la aparición de la simulación computacional ha influido en el desarrollo de las áreas tradicionales de la ciencia. Por ejemplo, como consecuencia de las nuevas capacidades de cálculo disponi-

---

<sup>1</sup>Desde los tiempos de Galileo Galilei, quien impulso la idea de la experimentación como un método válido de entender la naturaleza



bles, existe una demanda por modelos teóricos mucho más detallados, y a su vez la validación de estos modelos puede ser mucho más rigurosa. Por otro lado, la simulación además, nos permite obtener predicciones reales en regiones en donde es difícil acceder por técnicas experimentales. Por ejemplo, temperaturas y presiones extremas, altas energías.

Adicionalmente, la simulación computacional permite la realización de “experimentos pensados”, situaciones imposibles en la práctica que ayudan a entender el comportamiento de los sistemas en estudio. Otro elemento clave en la comprensión de los fenómenos es la visualización de los resultados obtenidos, realizable directamente a partir de los resultados de la simulación. Por medio de ella podemos ver el desarrollo de los fenómenos de interés.

Las técnicas de simulación computacional son aplicables a muchas ramas de la ciencia [56, 57], sin embargo han cobrado importancia en las siguientes áreas:

- Física. Especialmente se ha aplicado con éxito en las áreas de medios continuos, materia condensada, física de partículas, física del plasma y gravitación.
- Química. Se aplican técnicas de simulación al estudio de soluciones iónicas, compuestos orgánicos (cristales líquidos), transporte a través de membranas, determinación de diagramas de fase y mezclas moleculares, entre otros.
- Biología. Se aplican técnicas computacionales en el estudio de macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos (ADN, ARN).

La técnica de Dinámica Molecular (*DM*) que abordaremos en este trabajo se ha utilizado con éxito en el estudio de algunos de los siguientes temas de interés en el área de la física de la materia condensada; propiedades de líquidos, superficies, transiciones de fase, diagramas de fase,..etc. En este capítulo presentamos las ideas básicas de la simulación computacional que se han utilizado en esta tesis.

## 3.2. Dinámica molecular de partículas anisótropas

La Dinámica Molecular es un método de simulación de modelos a escala molecular de la materia y consiste en el estudio del movimiento de  $N$  partículas. Analiza los sistemas en forma clásica, entendiendo con ello que el movimiento de las partículas constituyentes del sistema obedece las leyes de la mecánica clásica o newtoniana. La simulación molecular es un método que persigue la evolución temporal de un sistema; también, calcula los promedios termodinámicos en un ensamble deseado. Se realiza una simulación computacional empleando uno de los conjuntos siguientes: microcanónico ( $N$ , volumen  $V$ , y energía  $E$ , ctes), canónico ( $N$ ,  $V$  y  $T$ , ctes), gran canónico ( $V$ , el potencial química  $\mu$ , ctes), o el conjunto isotérmico-isobárico ( $N$ ,  $P$  y  $T$ , ctes). En esta tesis se han utilizado en particular  $DM$  en los ensambles canónico e isotérmico-isobárico. Por otro lado trata con un conjunto de variables en el espacio fase, como las posiciones de los centros de masa de las moléculas, sus orientaciones y sus momentos.

Debido a que la  $DM$  utiliza una descripción determinista, lo que implica resolver las ecuaciones de movimiento, y como consecuencia observar efectos reales, como las transiciones de fase o fenómenos de transporte. Para partículas no esféricas, hay dos ecuaciones de movimiento: el movimiento traslacional del centro de masa y el movimiento rotacional alrededor del centro de masa. En  $DM$  el movimiento de cada átomo ó molécula dentro del sistema está determinado por la segunda ley de Newton,

$$\mathbf{f} = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}, \quad \mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{f}$  es la fuerza sobre la partícula  $i$  debida a las interacciones con las demás partículas del sistema,  $m$  es su masa y  $\mathbf{a}$  su aceleración.

Resolver las ecuaciones de movimiento requiere una integración numérica de las ecuaciones diferenciales. La integración se realiza discretizando la variable  $t$  en pequeños incrementos de tiempo  $\Delta t$  usando métodos de diferencias finitas. Existen métodos explícitos basados en la expansión de Taylor de las posiciones y los momentos a un tiempo  $t + \Delta t$ , que usa el

estado del sistema al tiempo  $t$  para predecir el estado al tiempo  $t + \Delta t$ :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{2}\Delta t^2 + \dots \\ &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 + \dots\end{aligned}\quad (3.2)$$

### Integrador Verlet

El integrador más comunmente usado en Dinámica Molecular es el integrador de Verlet [58], el cual se basa en la adición de dos expansiones de Taylor en tiempo, una hacia adelante y la otra hacia atrás:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (3.3)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (3.4)$$

sumando las expresiones 3.3 y 3.4 obtenemos la expresión para las posiciones a un tiempo  $t + \Delta t$ :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (3.5)$$

Podemos observar que la integración no requiere las velocidades, las cuales se requiere para calcular la energía cinética. Estas se pueden obtener substrayendo las expresiones anteriores:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.6)$$

### Integrador velocity Verlet

Este algoritmo [59] se diseñó para mejorar la integración de las velocidades y consiste en dos evaluaciones de las velocidades (al tiempo  $t - \Delta t/2$  y  $t + \Delta t/2$ ) y una evaluación de las posiciones utilizando las velocidades a la mitad del paso de tiempo:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (3.7)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\mathbf{f}(t)}{m} + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t)}{m} \right) \Delta t \quad (3.8)$$

donde  $\mathbf{r}(t)$ ,  $\mathbf{v}(t)$  y  $\mathbf{f}(t)$  son las posiciones, velocidades y fuerzas respectivamente al tiempo  $t$ , las cuales son conocidas. Para implementar este algoritmo, requiere de dos pasos. Las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  se calculan utilizando (3.7) y las nuevas velocidades  $\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  se calcula utilizando:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \Delta t. \quad (3.9)$$

Las fuerzas y aceleraciones al tiempo  $t + \Delta t$  se calculan utilizando  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  y la velocidad se completa con:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{\mathbf{f}(t)}{m} (t + \Delta t), \quad (3.10)$$

La fuerza que ejerce la molécula  $j$  sobre la molécula  $i$  esta dada por:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{ij} U_{ij}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

En general  $U$  es una función que depende de las coordenadas de todas las partículas:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.12)$$

sin embargo para muchos sistemas es suficiente suponer que interacción ocurre entre pares de partículas<sup>2</sup>. En este caso se utilizan los denominados potenciales de pares  $U_{ij}$ , definidos de tal forma que:

$$U(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (3.13)$$

De una manera análoga podemos resolver la parte rotacional sobre el movimiento de un cuerpo rígido. Para una molécula lineal, la velocidad angular y la torca, ambas son perpendiculares al eje molecular en todo instante. Si  $\hat{\mathbf{u}}_i$  es el vector unitario a lo largo del eje molecular para la molécula  $i$ , entonces se define una cantidad llamada *gorca* como<sup>3</sup>:

$$\tau_i = \hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{g}_i \quad (3.14)$$

<sup>2</sup>Esta simplificación no es válida, por ejemplo para sistemas de electrones itinerantes como los metales.

<sup>3</sup>Estrictamente lo que llamamos torca es  $\tau = \mathbf{r} \times \mathbf{f}$

donde a la cantidad  $\mathbf{g}_i = \nabla_{\hat{\mathbf{a}}_i} U_{ij}$  se le llama *guerza*, y se obtiene de las fuerzas intermoleculares.

### 3.3. Unidades Adimensionales

En esta parte se introduce un conjunto de unidades adimensionales o reducidas en las cuales todas las cantidades físicas serán expresadas. Con esto se logra trabajar con valores numéricos cercanos a la unidad, en lugar de con valores extremadamente pequeños normalmente asociados con la escala atómica. La razón más familiar para usar tales unidades está relacionada a la noción general de escalamiento, esto es que un simple modelo pueda describir toda una clase de problemas, y una vez que las propiedades hayan sido medidas en unidades adimensionales estas puedan ser reescaladas fácilmente a las unidades físicas apropiadas al problema de interés. Desde el punto de vista estrictamente práctico, el cambio a tales unidades elimina el riesgo de encontrar valores que caigan fuera del rango que es representable por el hardware de la computadora. Para estudios de *DM* o de *MC* usando potenciales basados en la forma de *LJ* las unidades adimensionales más recomendables están basadas en la elección de  $\epsilon$ ,  $m$ ,  $\sigma$  como las unidades de energía, masa y longitud, respectivamente, y haciendo los cambios  $r \rightarrow r\sigma$  para la longitud,  $E \rightarrow E\epsilon$  para la energía, y sólo en el caso de *DM*  $t \rightarrow t\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$  para el tiempo. En general la Tabla (3.1) muestra un conjunto de unidades en unidades de *DM*.

### 3.4. Condiciones a la frontera periódicas

Al igual que en los métodos experimentales, *DM* o el método de *MC* trabaja con una muestra de un compuesto o de una mezcla de compuestos de interés. *DM* toma el sistema original con cientos o miles de moléculas con condiciones periódicas (CP) en todas direcciones, de tal forma que se obtiene un sistema de tamaño finito (Fig.3.1).

	<b>Unidades reducidas</b>	<b>Relación en el SI</b>
Distancia	$r^*$	$r\sigma^{-1}$
Energía	$E^*E$	$\epsilon^{-1}$
Temperatura	$T^*$	$K_B T \epsilon^{-1}$
Tiempo	$t^*$	$t\sigma^{-1}\sqrt{(\epsilon/m)}$
Masa	$M^*$	$Mm^{-1}$
Presión	$P^*$	$P\sigma^3\epsilon^{-1}$
M. de Inercia	$I^*$	$I^* = I/m\sigma^2$
Densidad	$\rho^*$	$N\rho^3V$

Cuadro 3.1: Unidades reducidas

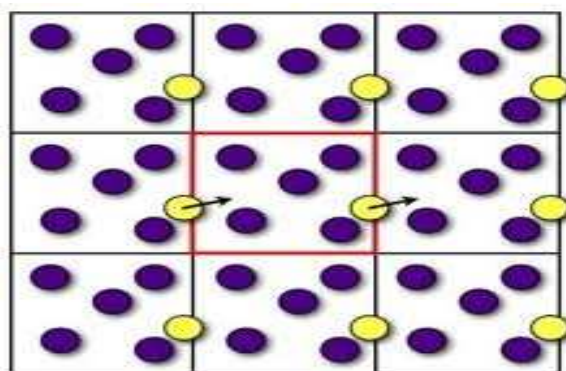


Figura 3.1: Un sistema finito bajo condiciones periódicas. Cuando una partícula sale por un lado, una réplica entra por el lado opuesto

Las paredes de los subsistemas que componen el sistema macroscópico no son paredes físicas, únicamente delimitan el espacio que ocupan las moléculas de cada subsistema. Al conjunto de subsistemas que simulamos lo denominamos ensamble.

La introducción de fronteras periódicas es equivalente a considerar un arreglo infinito de copias idénticas del sistema que llenan el espacio de simulación. Hay dos consecuencias de esta periodicidad. La primera es que una partícula que deja la región de simulación a través de una cara particular inmediatamente entra en la región a través de la cara opuesta. La segunda es que las partículas que están dentro del alcance del potencial intermolecular

de un borde interactúan con partículas en una copia adyacente del sistema, o con partículas cerca del borde opuesto. El efecto de las fronteras periódicas tiene que ser considerado tanto en la integración de las ecuaciones de movimiento como en el cálculo de las interacciones. Después de cada paso de integración tienen que examinarse las coordenadas, y si se encuentra que una partícula se ha movido fuera de la región sus coordenadas tienen que ser ajustadas para meterlo dentro otra vez.

Las condiciones de frontera periódicas son más fáciles de manejar si la región de simulación es un cubo, en el caso de 3 dimensiones. Esto no es esencial, pero es la forma en que se tratan estas simulaciones.

## 3.5. Propiedades termodinámicas

Las propiedades macroscópicas que podemos obtener a partir de la simulación computacional son calculadas como promedios de cantidades microscópicas sobre distintas configuraciones. A continuación mostramos el cálculo de algunas de las propiedades termodinámicas medidas en este trabajo.

### 3.5.1. Temperatura

La temperatura de un sistema puede obtenerse a partir del promedio de la energía cinética de las partículas de acuerdo al teorema de equipartición de la mecánica estadística. Así, para un sistema de partículas en tres dimensiones, la temperatura está dada por:

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (3.15)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.16)$$

En esta ecuación  $\mathbf{p}_i^2$  es el momento total de la partícula  $i$ , y  $m_i$  es su masa. De acuerdo con el teorema de equipartición de la energía, cada grado de libertad contribuye con  $k_B T/2$ . Si existen  $N$  partículas, cada una con tres grados de libertad, entonces la energía cinética es

igual a  $3Nk_B T/2$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzman.

### 3.5.2. La presión

La presión del sistema puede calcularse a través del *virial* de clausius :

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{tot} \quad (3.17)$$

Según el teorema de equipartición mencionado anteriormente, podemos asociar el valor medio del *virial*  $W$  con la temperatura del sistema, del siguiente modo

$$\langle W \rangle = -3Nk_B T. \quad (3.18)$$

Ahora, si separamos la fuerza total sobre una partícula,  $\mathbf{F}_i^{tot}$ , en un término de fuerzas externas más uno de fuerzas de interacción,

$$\mathbf{F}_i^{tot} = \mathbf{f}_i^{ext} + \mathbf{f}_i, \quad (3.19)$$

podemos, a su vez, separar el promedio del *virial* en 3.18 como un término del *virial* asociado a las fuerzas internas y otro asociado a las fuerzas externas. Este último se reduce a  $-3PV$ , donde  $P$  es la presión asociada a las fuerzas externas. De esta forma, la relación 3.18 puede reescribirse como

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \right\rangle - 3PV = -3Nk_B T \quad (3.20)$$

Esta expresión nos permite conocer el valor medio de la presión a partir de las posiciones y fuerzas de cada partícula, y la temperatura del sistema.

### 3.5.3. Densidad

En una simulación donde las fases se encuentran en equilibrio, la densidad es una cantidad que distingue las diferentes fases de coexistencia. En el caso especial del líquido-vapor con la interface paralela al plano  $x - y$ , podemos evaluar la densidad como una función de  $z$ ,  $\rho(z)$ ,



esto se logra dividiendo la longitud del caja computacional en la dirección  $z$  en un número  $N_{bin}$  de longitud  $\delta z$ :

$$\rho(z) = \frac{N_{zi}\sigma^3}{L_x \times L_y \times \delta z} \quad (3.21)$$

donde  $L_x$  y  $L_y$  son los lados de la caja de simulación en las direcciones  $x$ ;  $y$  respectivamente. Este mismo procedimiento se puede realizar para encontrar la densidad en las otras dos direcciones de la caja ( $x, y$ ), lo cual es muy útil cuando se tiene una gota de líquido en la caja de simulación.

## 3.6. Propiedades estructurales

### 3.6.1. Función de correlación $g(r)$ .

Entre las propiedades estáticas que se pueden determinar de las trayectorias generadas en el curso de una simulación  $MD$ , las cantidades estructurales son particularmente interesantes, por que explican el orden local en el sistema molecular. Para obtener información acerca de la estructura de una cierta fase, se utiliza generalmente las funciones de distribución por pares, las cuales dan la probabilidad de encontrar dos moléculas con ciertas posiciones y orientaciones. La más sencilla de ellas es la función de distribución radial  $g(r)$ , se define como:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}_{ij}) \rangle V}{4\pi r^2 \delta \mathbf{r} N}. \quad (3.22)$$

donde  $\langle n(\mathbf{r}_{ij}) \rangle$  es el número promedio de vecinos que rodean a una partícula a una distancia entre  $r$  y  $r + \delta r$ . El denominador de la primera fracción es justamente el volumen de la cáscara esférica (Fig. 3.2). Esta función puede entenderse como la probabilidad relativa de encontrar dos partículas separadas por una distancia  $r$ , respecto a la misma probabilidad en una distribución perfectamente homogénea de partículas a la misma densidad. La función  $g(r)$  decae a cero para distancias menores a una cierta distancia  $r_0$ , a la cual la repulsión molecular impide cualquier acercamiento, y además está debidamente normalizada para asegurar que  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ .

La función de distribución de pares permite identificar la estructura microscópica de un sistema. En el caso de sólidos cristalinos, se presenta como una serie de picos en posiciones determinadas  $r_0, r_1, r_2, \dots$  etc., las cuales junto a sus intensidades relativas determinan la estructura cristalina del sistema.

La función  $g(r)$  para un líquido, aparece como una serie de ondulaciones amortiguadas, con su primer máximo correspondiendo a la distancia promedio entre primeros vecinos. En otros casos, como por ejemplo, sólidos amorfos, la función de distribución de pares presenta un perfil intrínseco a cada sistema y debe compararse caso a caso. Experimentalmente pueden determinarse las propiedades estructurales por medio de difracción de rayos X y neutrones. Lo que se mide en este caso es el factor de estructura estático  $S(\mathbf{q})$ . La Fig 3.3 muestra esquemáticamente la forma típica que presenta la función de distribución de pares y el patrón de difracción para líquidos y sólidos, en referencia a la distribución de sus átomos en el espacio real.

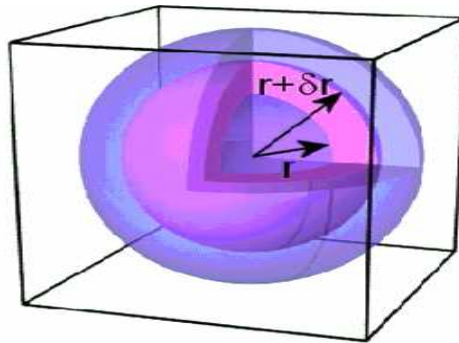


Figura 3.2: Representación del volumen correspondiente al cascarón esférico entre las distancias  $r$  y  $r + \Delta r$  para el cálculo de  $g(\mathbf{r})$ . Por claridad parte del volumen se ha removido.

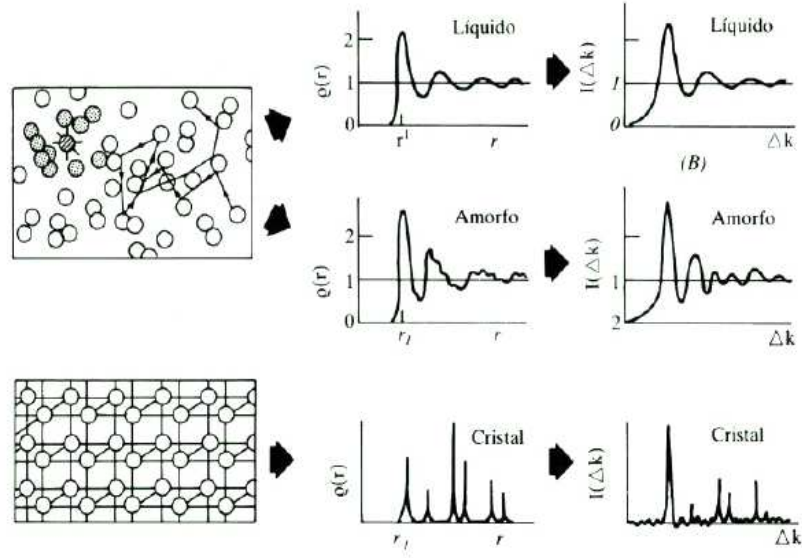


Figura 3.3: Función de distribución por pares y patrón de difracción

### 3.6.2. Función de correlación longitudinal $g_{\parallel}(r^*)$ y transversal $g_{\perp}(r^*)$

La detección de diferentes tipos de orientación y orden translacional en simulaciones computacionales requiere especial atención. La información estructural que contiene la función de distribución radial  $g(r)$  es insuficiente para distinguir entre los diferentes tipos de orden líquido-cristalino. Las funciones de correlación  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  y  $g_{\perp}(r^*)$  son funciones que investigan la forma relevante de la translación y el orden orientacional. Por ejemplo, para fases uniaxiales podemos definir una función de distribución longitudinal  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  ó paralela (al vector director de la fase  $\mathbf{n}$ ):

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{1}{2N\pi\rho\left(\frac{\sigma_0}{2}\right)^2 h} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(r_{ij} - r_{\parallel}) \theta\left(\frac{\sigma_0}{2} - r_{ij,\perp}\right) \right\rangle, \quad (3.23)$$

donde  $\theta$  es la función de Heaviside,

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

$\langle \cdot \rangle$  indica un promedio sobre las configuraciones relevantes de la trayectoria. Por otro lado  $r_{ij,\parallel} = |\mathbf{r}_{ij,\parallel}| = |\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|$ , es la componente longitudinal o paralela al vector director

$\mathbf{n}$ ,  $r_{ij,\perp}$  es la correspondiente separación transversal o paralela al director  $r_{ij,\perp} = |\mathbf{r}_{ij,\perp}| = |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij,\parallel}|$ . La densidad numérica esta dada por  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  y  $h$  es la altura del cilindro usado para discretizar el volumen.

Similarmente, existe una función de distribución transversal o perpendicular, la cual utiliza cilindros concéntricos para determinar la estructura en una región volumétrica perpendicular a  $\mathbf{n}$  con respecto a un disco:

$$g_{\perp}(r_{\perp}) = \frac{1}{4N\pi\rho r_{\parallel}\delta L_{\perp}h} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(r_{ij} - r_{\perp}) \theta\left(\frac{\delta L_{\perp}}{2} - r_{ij,\perp}\right) \right\rangle. \quad (3.25)$$

Aquí  $\delta L_{\perp}$  corresponde al grueso del cilindro. Claramente  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  ayudara a distinguir entre una fase nemática y una esméctica ó una fase columnar en los discos (ver Fig 3.4), mientras que  $g_{\perp}(r_{\perp})$  deberá ayudar en distinguir entre una fase esméctica A y una esméctica B o en el caso discótico una columnar hexagonal con una rectangular.

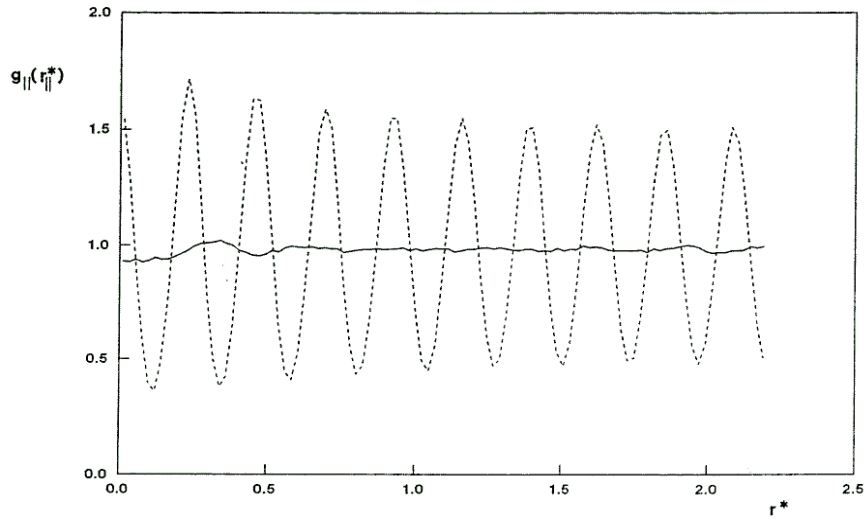


Figura 3.4: Función de distribución  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  en la fase columnar (- -) y en la fase nemática (—)

### 3.6.3. El parámetro de orden

La descripción del orden orientacional juega un papel importante en la investigación de sistemas anisótropos [5, 60, 61]. El primer objetivo consiste en identificar algunos parámetros que puedan caracterizar la mesofase de interés en ciertas condiciones termodinámicas. A estos parámetros generalmente se les llaman parámetros de orden [62]. Un parámetro de orden es una magnitud, generalmente medible, que caracteriza una transición de fase, generalmente se define de manera que sea nulo en la fase desordenada. Por ejemplo, en las fases líquido-cristalinas termotrópicas la variable termodinámica relevante es la temperatura. Cuando la temperatura se incrementa deberíamos de esperar que el parámetro de orden orientacional tenga que decrecer y llegar a cero en la fase isótropa.

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.26)$$

A  $\langle P_2 \rangle$  se le conoce como el parámetro de orden orientacional de segundo rango, dado por el

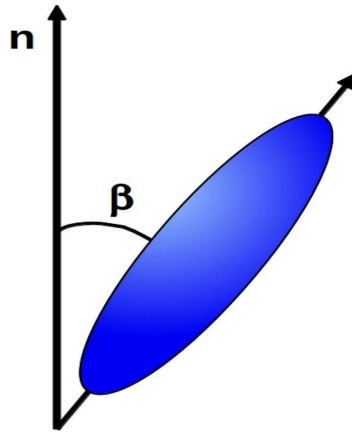


Figura 3.5: De la definición de  $\langle P_2 \rangle$  en la ecuación 3.26,  $\beta$  es el ángulo entre el vector director  $n$  y el eje mayor de cada molécula.

segundo polinomio de Legendre. Donde  $\beta$  es el ángulo entre el eje principal de una partícula y la dirección del director  $n$  (ver Fig. 3.5). Se puede apreciar que  $\langle P_2 \rangle$  varía entre uno y cero conforme el sistema va de la fase completamente ordenada (columnar) a una fase completamente desordenada (fase isótropa). El parámetro de orden orientacional es una cantidad clave

en la descripción de las fases líquido cristalinas. En la fase isótropa la orientación molecular está desordenadas, entonces  $\langle \cos^2 \beta \rangle = 1/3$  por lo tanto  $\langle P_2 \rangle = 0$ . En la fase ordenada,  $\langle \cos^2 \beta \neq 1/3 \rangle$  y  $\langle P_2 \rangle \neq 0$ .

En la práctica, la orientación del director no se conoce *a priori*. Por lo tanto, lo que podemos realmente calcular es:

$$\langle P_2' \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \frac{3}{2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_i)^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \quad (3.27)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \mathbf{n} \left( \frac{3}{2} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right) \cdot \mathbf{n} \right\rangle \quad (3.28)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} \rangle \quad (3.29)$$

donde

$$\mathbf{Q}_i \equiv \frac{3}{2} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I} \quad (3.30)$$

para un vector director  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{u}_i$  es la orientación de la molécula  $i$ ,  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad.

El parámetro de orden tensorial  $\langle \mathbf{Q} \rangle$  se define por:

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}_i \rangle \quad (3.31)$$

es un tensor simétrico, sin traza y de rango 2, con tres *eigenvalores*  $\lambda_+$ ,  $\lambda_0$ ,  $\lambda_-$  y  $N$  es el número total de partículas. El parámetro de orden nemático  $\langle P_2 \rangle$  se define como el *eigenvalor* más grande positivo ( $\lambda_+$ ) de  $\mathbf{Q}$ . El director nemático ( $\mathbf{n}$ ) se define por el correspondiente *eigenvector*. Se puede observar de la definición que el parámetro de orden es positivo.

### 3.7. Propiedades dinámicas en las fases anisótropas

Al emplear algún método dinámico de simulación podemos calcular propiedades dinámicas. La dinámica natural de cada mesofase discótica es explorada por medio del desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en inglés) definido por la expresión

$$\langle \Delta r_\theta^2(t^*) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_{i,\theta}(t^*) - \mathbf{r}_{i,\theta}(0)|^2 \right\rangle, \quad (3.32)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  indica un promedio canónico sobre los  $N$  discos para todas las configuraciones separadas por un intervalo de tiempo  $t^*$ . Por otro lado,  $\mathbf{r}_i$  es el vector de posición instantáneo (centro de masa) del  $i^{\text{th}}$  discógeno, determinado en componentes cartesianas  $\theta \in \{x, y, z\}$ . Operacionalmente,  $\langle \Delta r_{\theta}^2(t^*) \rangle$  es la proyección del desplazamiento cuadrático medio en el  $\theta^{\text{th}}$  eje.

Al resolver el desplazamiento cuadrático medio en cada  $\theta^{\text{th}}$  componente es posible identificar las contribuciones *paralela* y *perpendicular* a la difusión del fluido con respecto al director de la fase  $\mathbf{n}$  (vector unitario) de una fase determinada,

$$\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle = \langle (\Delta \mathbf{r}(t^*) \cdot \mathbf{n})^2 \rangle \quad (3.33)$$

y

$$\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle = \langle (\Delta \mathbf{r}(t^*) \cdot \mathbf{n}')^2 \rangle, \quad (3.34)$$

donde  $\mathbf{n}'$  es un vector unitario perpendicular a  $\mathbf{n}$ . Por conveniencia, el director  $\mathbf{n}$  se hace coincidir con el eje  $z$ . En efecto, con esto se descarta alguna fluctuación temporal en la orientación para alguna configuración en la dinámica. El MSD *paralelo* y *perpendicular* se realiza de la siguiente manera,

$$\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle = \langle \Delta r_z^2(t^*) \rangle \quad (3.35)$$

y

$$\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle = \frac{1}{2} (\langle \Delta r_x^2(t^*) \rangle + \langle \Delta r_y^2(t^*) \rangle). \quad (3.36)$$

Entonces a tiempos largos (límite Fikiano) el coeficiente de autodifusión  $D^*$  es obtenido a través de las ecuaciones 3.35 y 3.36 como,

$$\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle = \lim_{t^* \rightarrow \infty} 2 D_{\gamma}^* t^*, \quad (3.37)$$

donde  $\gamma \in \{\parallel, \perp\}$ . La difusión total  $D^*$  esta dada por  $6 D^* = 2 D_{\parallel}^* + 4 D_{\perp}^*$ , y así

$$\langle \Delta r^2(t^*) \rangle = \lim_{t^* \rightarrow \infty} 6 D^* t^*. \quad (3.38)$$

# Capítulo 4

## Resultados: componentes puros

En este capítulo mostramos y discutimos los resultados de las especies puras con grosor  $\kappa = 0.345$  y  $\kappa = 0.500$  en bulto, primero en un contexto termodinámico (*e.g.*, diagrama de fases volumétrico) y estructural (*e.g.*, función de correlación por pares), posteriormente presentamos resultados dinámicos en las fases isótropa, nemática y columnares (ordenada y desordenada) por medio del MSD. Algunas características importantes son resaltadas en las fases columnares por medio del parámetro no-Gaussiano. Las simulaciones computacionales fueron realizadas con la técnica de *DM* descrita en el capítulo 3. En la tabla A.1 mostramos los resultados de algunas propiedades termodinámicas de las especies puras monitoreadas durante el transcurso de las simulaciones.

### 4.1. Sistema discótico puro $\kappa = 0.345$

#### 4.1.1. Comportamiento termodinámico

Con las simulaciones realizadas exhaustivamente en este trabajo en el ensamble estadístico isotérmico-isobárico (*NPT*), completamos el diagrama de fases temperatura-densidad ( $T^*$  vs  $\rho^*$ ) de una componente de cristales líquidos con parámetros GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), con  $N = 2048$  como se muestra en la figura 4.1, el cual ya ha sido estudiado usando el potencial de Gay-Berne a temperaturas y presiones altas [46] (ver Fig.4.7), pero no caracte-



rizado a detalle (presiones menores de  $P^* = 25$ ). Para construir este sistema, iniciamos en una configuración isotrópica fijando la presión y disminuyendo la temperatura suficientemente para detectar todas las fases involucradas. Este procedimiento fue repetido para diferentes presiones desde  $P^* = 0.33$  a  $P^* = 30.0$ . Los decrementos en la temperatura fueron de  $\delta T^* = 0.010$ , en cada presión.

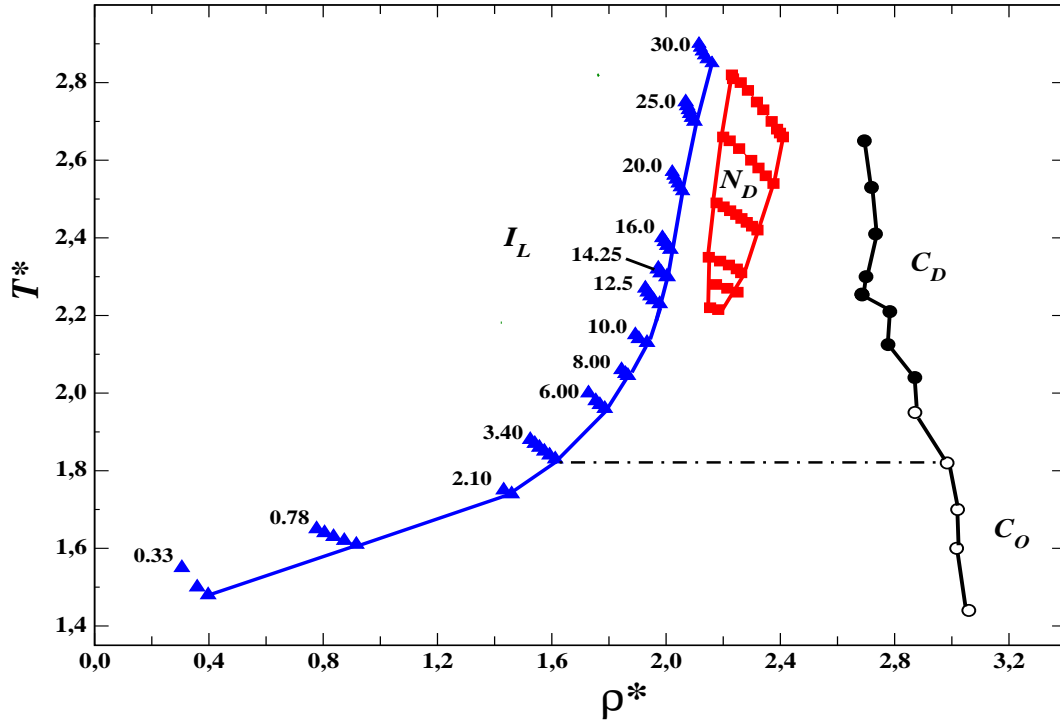


Figura 4.1: Diagrama de fases volumétrico ( $T^*$  vs  $\rho^*$ ) para el fluido discotico con parametrización GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), con  $N = 2048$  discos en el se muestran las fases isotrópica ( $I_L$ , triángulos), nemática ( $N_D$ , cuadros), columnar desordenada ( $C_D$ , círculos llenos) y ordenada ( $C_O$ , círculos vacíos). Las isobaras están etiquetadas con números en el gráfico, las líneas sólidas trazadas sirven para identificar los límites de cada fase (como guía visual). La recta línea-punto resalta la isóbara usada en este trabajo para acceder a la fase  $C_O$

Con el parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  como función de la temperatura (ver Fig. 4.2), caracterizamos el orden orientacional de las diferentes fases observadas en el diagrama de fases de la figura 4.1. En la tabla 4.1 mostramos valores típicos de  $\langle P_2 \rangle$  en las fases  $I_L$ ,  $N_D$ ,  $C_D$  y  $C_O$  para dos valores de la presión. En la figura 4.3 se muestra un ejemplo de la configuración final de estas fases, para  $P^* = 30.0$  con  $N = 2048$  mesógenos. Estas fases concuerdan con las reportadas en la literatura [46].

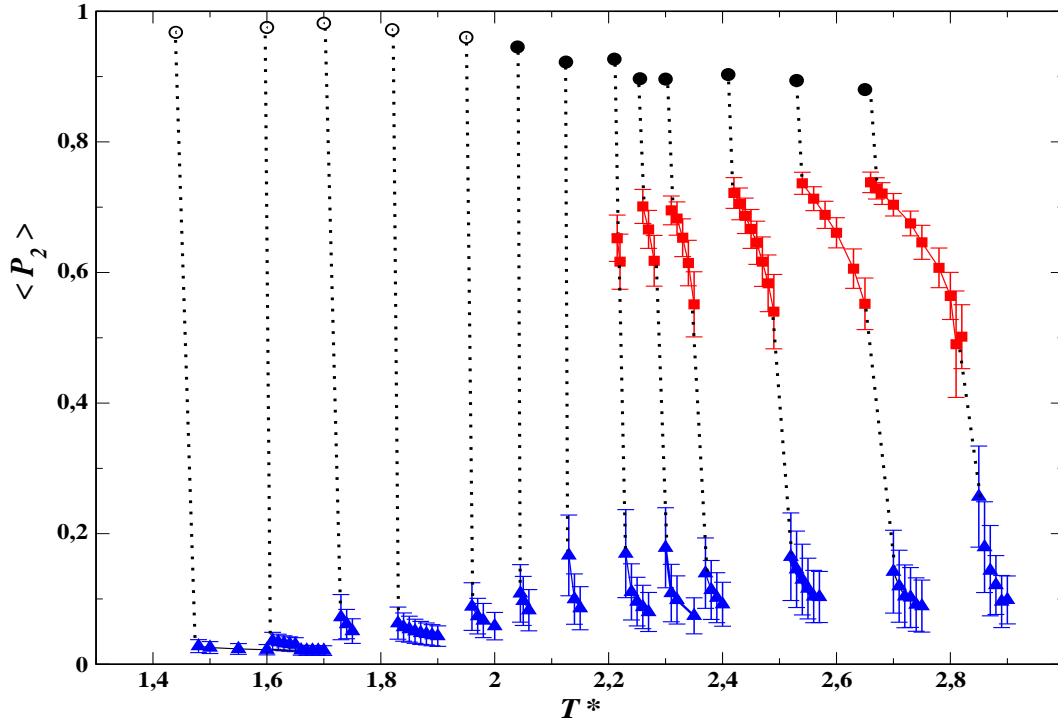


Figura 4.2: Parámetro de orden nemático  $\langle P_2 \rangle$  como función de la temperatura, para valores de la presión en el intervalo de  $[0.33-30.0]$ , se observan las fases isótropa ( $I_L$ , triángulos), nemática ( $N_D$ , cuadros), columnar desordenada ( $C_D$ , círculos llenos) y ordenada ( $C_O$ , círculos vacíos), con  $N = 2048$

Fase	$P^*$	$T^*$	$\rho^*$	$\langle P_2 \rangle$
Isótropa ( $I_L$ )	30.0	2.85	2.14	0.04
Nemática ( $N_D$ )	30.0	2.70	2.36	0.68
Columnar-D ( $C_D$ )	30.0	2.65	2.75	0.90
Columnar-O ( $C_O$ )	3.40	1.82	3.03	0.97

Cuadro 4.1: Parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  y datos termodinámicos para las fases representativas del sistema discotico GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), con  $N = 2048$  para dos presiones diferentes.

La topología del diagrama de fases de la figura 4.1 muestra que no existe punto crítico ni coexistencia gas-líquido en este sistema, en el intervalo de temperaturas y presiones simulado. Es importante señalar que las líneas que separan las fases no representan la coexistencia; en lugar de ello nos describen los límites de las fases estables (*i.e.*, curva espinal) [63].

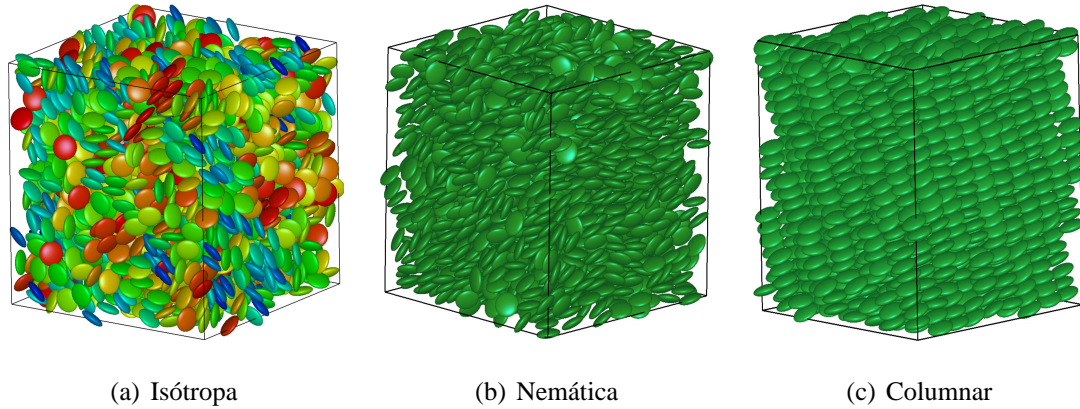


Figura 4.3: Configuraciones finales del sistema a presión constante  $P^* = 30.0$ , en (a) la temperatura es  $T^* = 2.85$ , (b)  $T^* = 2.70$  y (c)  $T^* = 2.65$ .

En este diagrama de fases hemos diferenciado dos regiones diferentes en estructura para la fase columnar como fue discutido con anterioridad [64], dichas fases orientadas corresponden a columnas desordenadas ( $C_D$ ) a presiones altas y columnas muy ordenadas ( $C_O$ ) para presiones bajas. Nuestras simulaciones muestran que el cambio de estructura de columnas desordenadas a columnas ordenadas ocurre cerca de  $T^* \sim 2.0$  y a presiones  $P^* \leq 10.0$  como se observa en las figura 4.4 y 4.5. En las instantáneas se observa la clara formación de columnas desordenadas (ver Fig. 4.4) y ordenadas (ver Fig. 4.5). Las funciones de correlación  $g_{\parallel}(r^*)$  en la fase  $C_D$ , nos indican un comportamiento de corto alcance, por ejemplo como se observa a  $T^*=2.65$  y  $P^*=30$  (fig. 4.4 con dimensiones de la caja  $L_x=L_y=L_z=9.0$ ). Sin embargo, esta misma función presenta un comportamiento de largo alcance en la fase columnar que llamamos  $C_O$ , sobre todo en el ejemplo de  $P^*= 2.10$  y  $T^*=2.10$  con caja  $L_x=L_y=L_z=8.8$ . Las  $g_{\perp}(r^*)$  en la fase  $C_D$  muestran un desdoblamiento del segundo pico de correlación, típico de un ordenamiento espacial hexagonal. Por otro lado la característica más relevante de las  $g_{\perp}(r^*)$  en la fase columnar ordenada es el desdoblamiento del primer pico de correlación típico de un arreglo espacial rectangular. En el siguiente apartado daremos más detalles de este comportamiento estudiando las correlaciones paralela, perpendicular y la difusividad en estas fases para un sistema más grande ( $N = 42\ 000$ ). De esa manera, podremos estudiar con mejor precisión el alcance de estas funciones (valores mayores a  $4\sigma$ ).

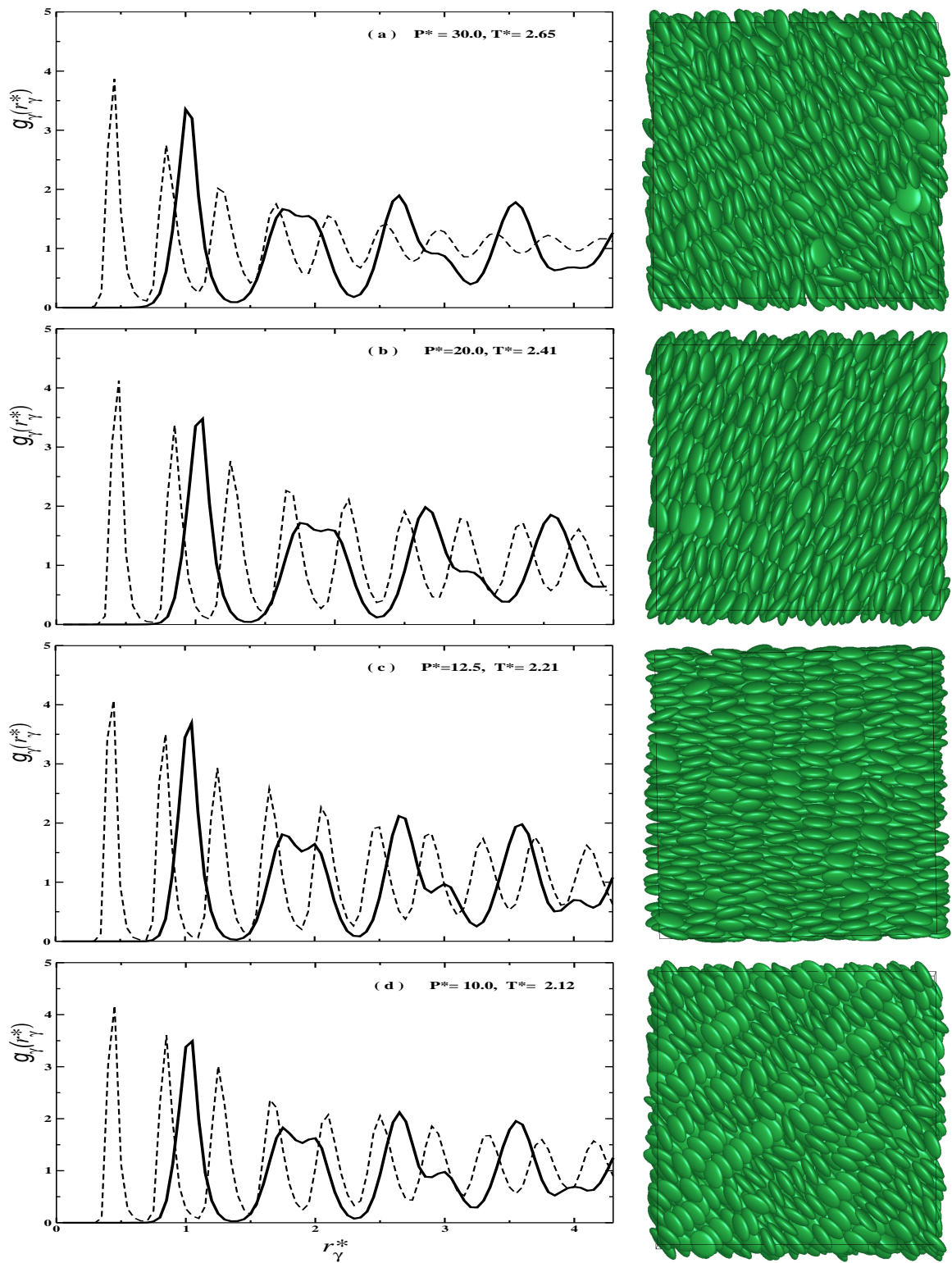


Figura 4.4: Función de correlación por pares  $g_\gamma(r_\gamma^*)$  para las contribuciones paralela ( $\gamma = \parallel$ , línea punteada) y perpendicular ( $\gamma = \perp$ , línea gruesa), las  $P^*$  y  $T^*$  mostradas en cada estado corresponden a la fase columnar desordenada [ subfiguras (a-d) ], con  $N = 2048$  discos.

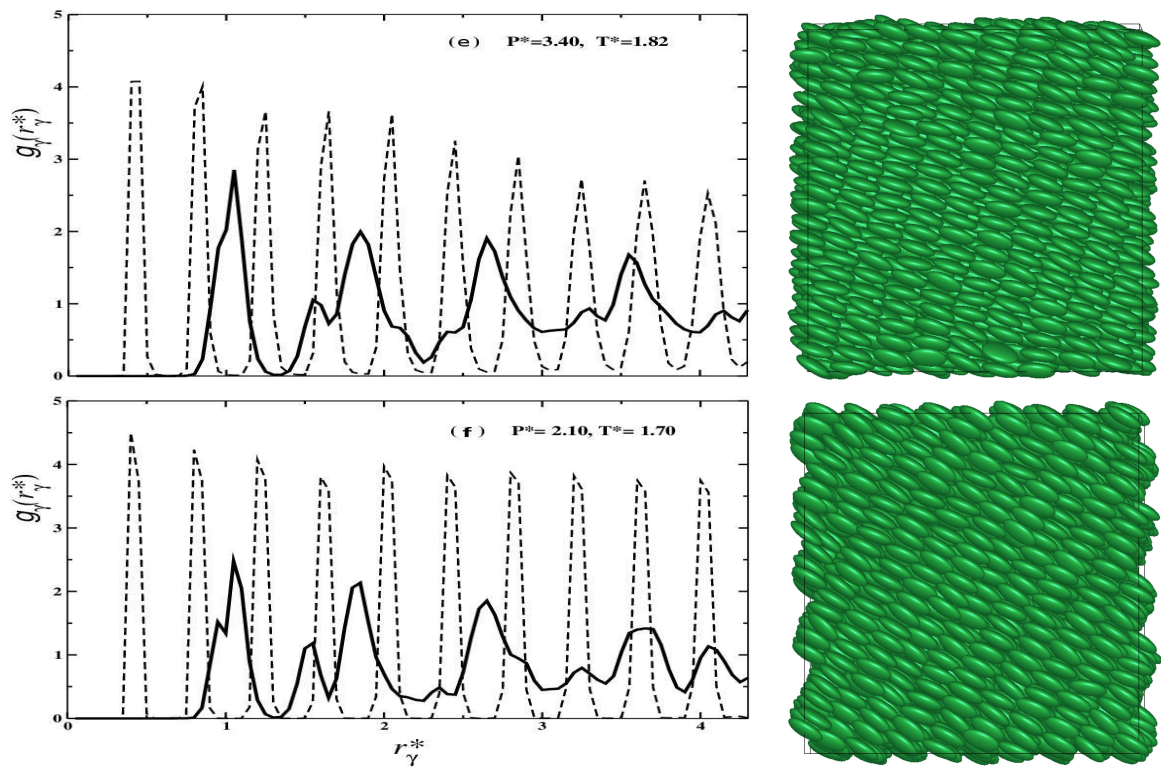


Figura 4.5: Función de correlación por pares  $g_\gamma(r_\gamma^*)$  para las contribuciones paralela ( $\gamma = \parallel$ , línea punteada) y perpendicular ( $\gamma = \perp$ , línea gruesa), las  $P^*$  y  $T^*$  mostradas en cada estado corresponden a la fase columnar ordenada [ subgráficos (e-f) ], con  $N = 2048$  discos.

En la figura 4.6 mostramos la ecuación de estado presión-temperatura ( $P^*$  vs  $T^*$ ) del sistema GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), con  $N = 2048$  mesógenos. En esta figura, cada transición esta representada por dos líneas. Esto es, la última y la primera temperatura donde ocurre la transición. En el recuadro de este sistema se muestra la región de presiones bajas para mostrar una mejor resolución en el comportamiento de  $P^*$  vs  $T^*$ . En esta región, la transición corresponde al cambio de fase de isotrópico a columnar ordenado, pero debido a la escala de esta figura, la región es muy angosta. En la figura 4.7 se muestra la ecuación de estado de este sistema estudiada con anterioridad [46]. En este diagrama de fases, no hay ninguna distinción entre las fases columnares, sólo se identifica la fase columnar desordenada (*i.e.*, a presiones altas con respecto a este trabajo) como una fase columnar hexagonal, que es corroborada en este trabajo. En la figura 4.7, la flecha y los triángulos en esta figura indican el inicio del presente trabajo.

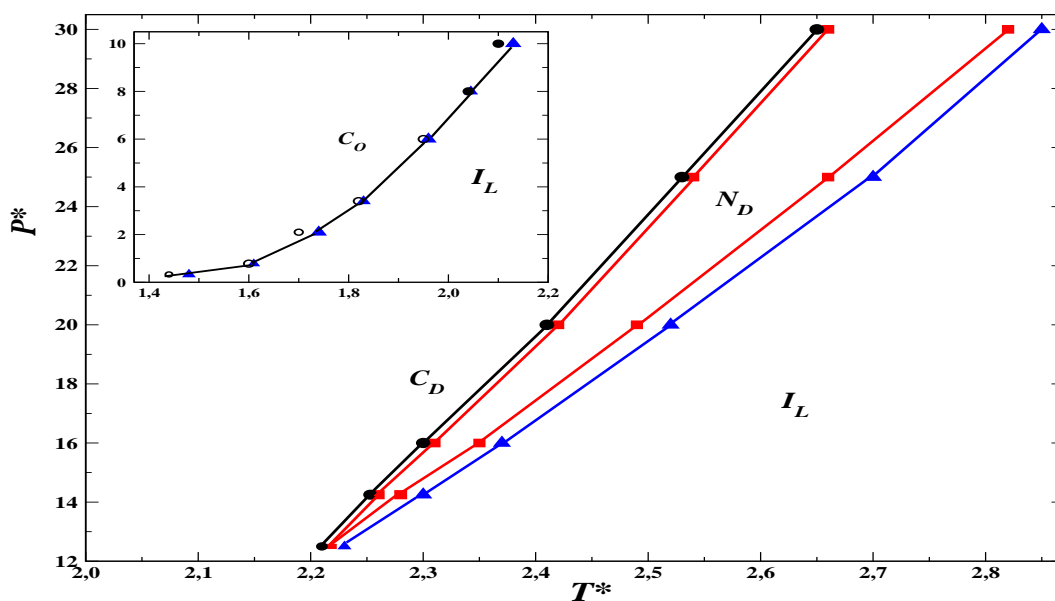


Figura 4.6: Diagrama de fases  $P^*$  vs  $T^*$ , para el componente discótico GB(0.345, 0.20, 1.0, 2.0),  $N = 2048$ , isotrópica ( $I_L$ , triángulos), nemática ( $N_D$ , cuadros), columnar desordenada ( $C_D$ , círculos llenos) y ordenada ( $C_O$ , círculos vacíos).

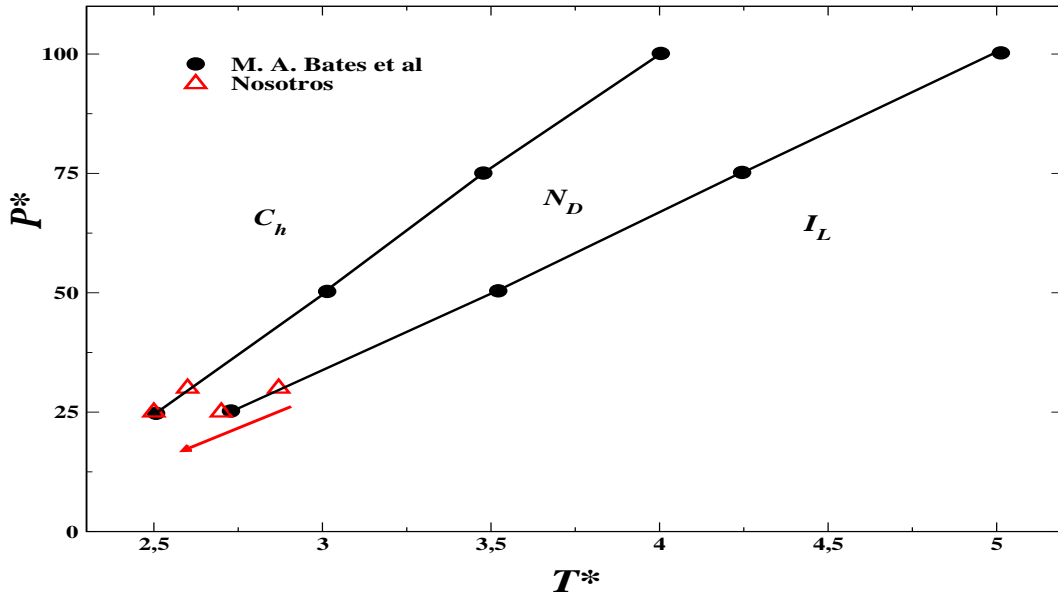


Figura 4.7: Diagrama de fases  $P^*$  vs  $T^*$ , para el componente discótico GB(0.345, 0.20, 1.0, 2.0),  $N = 2048$ , reportado por Bates *et al* (círculos negros) la flecha y los triángulos indican el inicio del trabajo reportado por nosotros.

#### 4.1.2. Estructura de las fases columnares para $\kappa = 0.345$ con $N = 42\,000$ discógenos

Para la discusión acerca de las fases ordenadas en el diagrama de fases de la figura 4.1 fue necesario el cálculo de las funciones de correlación por pares para un sistema mayor. Para tomar en cuenta correlaciones de largo alcance, se calcularon las funciones de distribución por pares paralela y perpendicular [ $g_{\perp}(r^*)$  y  $g_{\parallel}(r^*)$ ] para un sistema grande (Fig. 4.8). El comportamiento de la estructura de este sistema ha sido estudiado previamente en la literatura para un sistema pequeño [64]. La fase  $N_D$  se caracteriza por un orden de corto alcance (*i.e.*, dominada preferentemente por los primeros y segundos vecinos) como se muestra en la figura 4.8. Fue de gran importancia los cálculos de correlación para un sistema grande, sobre todo en la clasificación estructural de las fases columnares. Como se puede observar en las figuras 4.4 y 4.5 para un sistema de  $N = 2048$ , las funciones de correlación se limitarían a distancias alrededor de  $5\sigma$ , lo cual no es muy recomendado si se desea observar un comportamiento de largo alcance en las funciones de correlación, que se espera sea el comportamiento

para las fases columnares cercanas a la cristalización. Entonces para  $N = 2048$  las  $g_{\perp}(r^*)$  y  $g_{\parallel}(r^*)$  muestran diferente comportamiento lo que nos hacía pensar en una sola estructura columnar homogénea y posteriormente la cristalización del sistema. Esto es, la figura 4.4 corresponde a la única fase columnar homogénea y hexagonal y la figura 4.5 al sistema cristalizado discutido en el trabajo de Bates *et al* en los 90's. Sin embargo, en la figura 4.8 las funciones de correlación  $g_{\parallel}(r^*)$  y  $g_{\perp}(r^*)$  en la fase columnar con  $N = 42000$  discos, dan una clara evidencia de un orden translacional diferente en esta fase. Existen dos fase columnares claramente distintas para el sistema bajo estudio GB(0.345, 0.20, 1.0, 2.0): (a) Una fase  $C_D$  desordenada (hexagonal) a presiones y temperaturas altas y (b) Una fase  $C_O$  ordenada (rectangular) a presiones y temperaturas bajas. Para comparar la estructura del fluido entre las fases columnares consideramos dos estados: La fase  $C_D$  a  $P^* = 30.0$ ,  $T^* = 2.65$ , y la  $C_O$  a  $P^* = 3.40$ ,  $T^* = 1.82$ . En términos estructurales, la  $g_{\parallel}(r^*)$  para  $C_D$  muestra las diferentes capas del fluido, hasta una  $r_{\parallel}^* \sim 8$ . El primer pico localizado en  $1\sigma$  y el segundo desdoblado en dos picos en las posiciones  $\sqrt{3}\sigma$  y  $2\sigma$  en la  $g_{\perp}(r^*)$  son atribuidos a un empaquetamiento hexagonal [64, 65]. Por otro lado,  $g_{\parallel}(r^*)$  para el  $C_O$  nos da un indicio de un cristal con picos angostos de amplitud similar. El comportamiento de  $g_{\perp}(r^*)$  muestra una correlación espacial de corto alcance típico de un fluido. Por tal motivo, la llamamos fase columnar ordenada. La tendencia que muestra la división en el primer pico de la  $g_{\perp}(r^*)$  para la fase  $C_O$  es característico de una fase rectangular [64] efecto que ya se mostró en la figura 4.5 de los sistemas con  $N = 2048$ . Esto es, los sistemas de la figura 4.5 no son una fase cristalina como se había pensado con anterioridad. Los arreglos hexagonal y rectangular son corroborados para las dos fases columnares mediante la representación mostradas en la figura 4.9, donde dibujamos los centros de masa que se encuentran en un plano que contiene una sola partícula y que es perpendicular al director de la fase columnar.



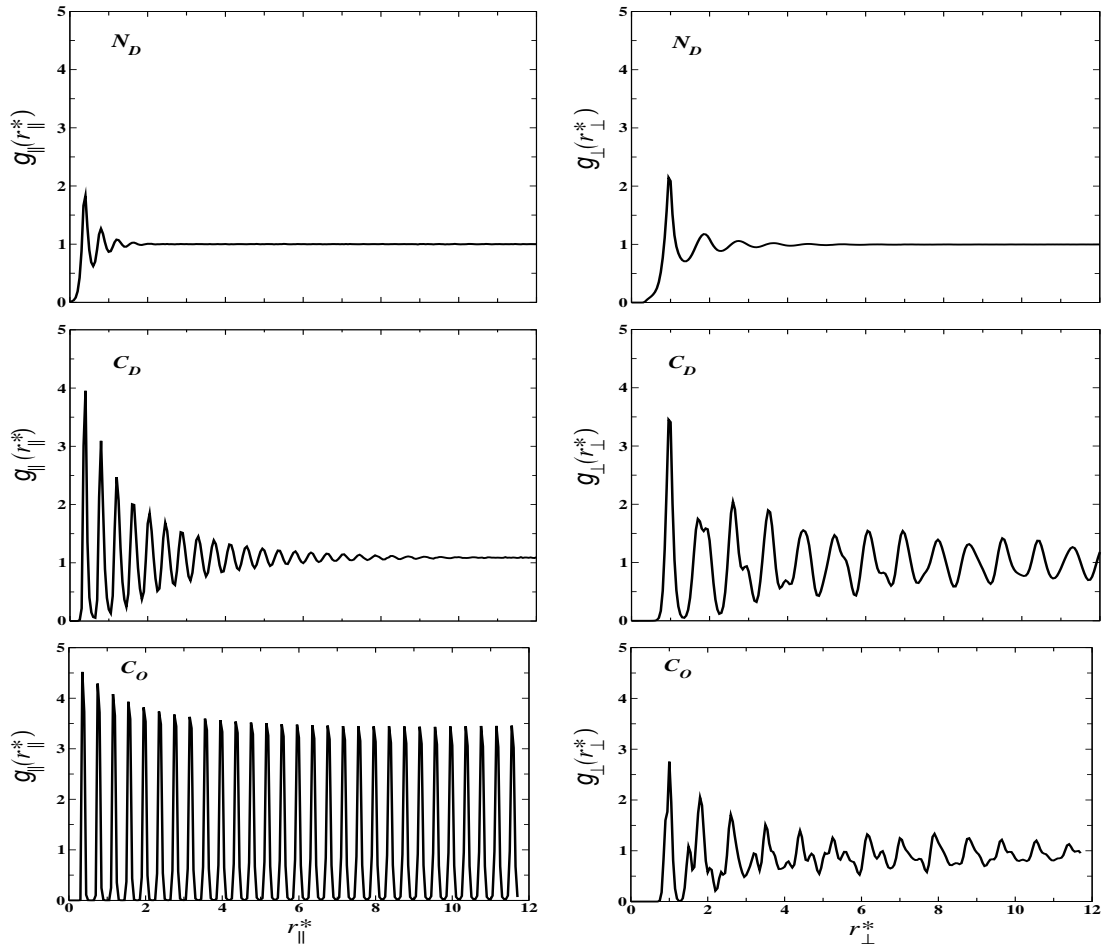


Figura 4.8: Función de correlación por pares  $g_{\parallel}(r^*)$  (Izquierda) y perpendicular  $g_{\perp}(r^*)$  (Derecha), en las fases Nemática  $N_D$ ,  $C_D$  y  $C_O$  para  $N = 42\,000$  discos. Los estados corresponden a los listados en la tabla 4.1

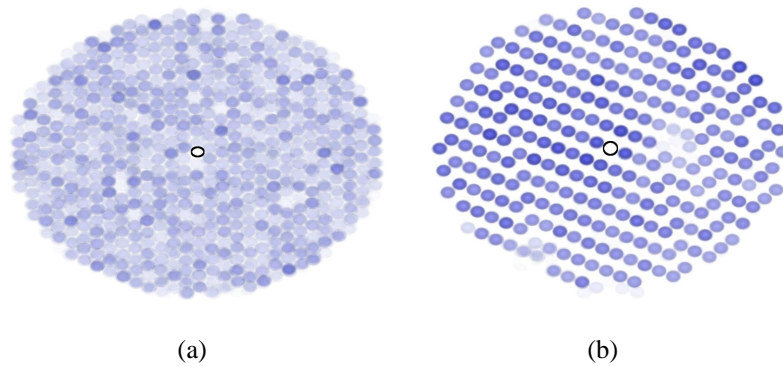


Figura 4.9: Visualización (de arriba hacia abajo) de una rebanada en (a) la fase  $C_D$  a  $P = 30.0$  y  $T = 2.65$  y en (b) la fase  $C_O$  a  $P = 3.40$  y  $T = 1.82$ .

### 4.1.3. Difusión en las fases discóticas

Debido a que las fases de cristal líquido están asociadas con arreglos espaciales característicos, es de interés considerar alguna propiedad dinámica para determinar el movimiento traslacional o de difusión de las partículas en cada fase discótica ( $I_L, N_D, C_D, C_O$ ). En este trabajo dedicamos mayor atención a la autodifusión del fluido discótico en las fases ordenadas. Determinamos el desplazamiento cuadrático medio (MSD) en las componentes paralela y perpendicular con respecto al director de la fase  $\mathbf{n}$ , definido previamente en la sección 3.7.

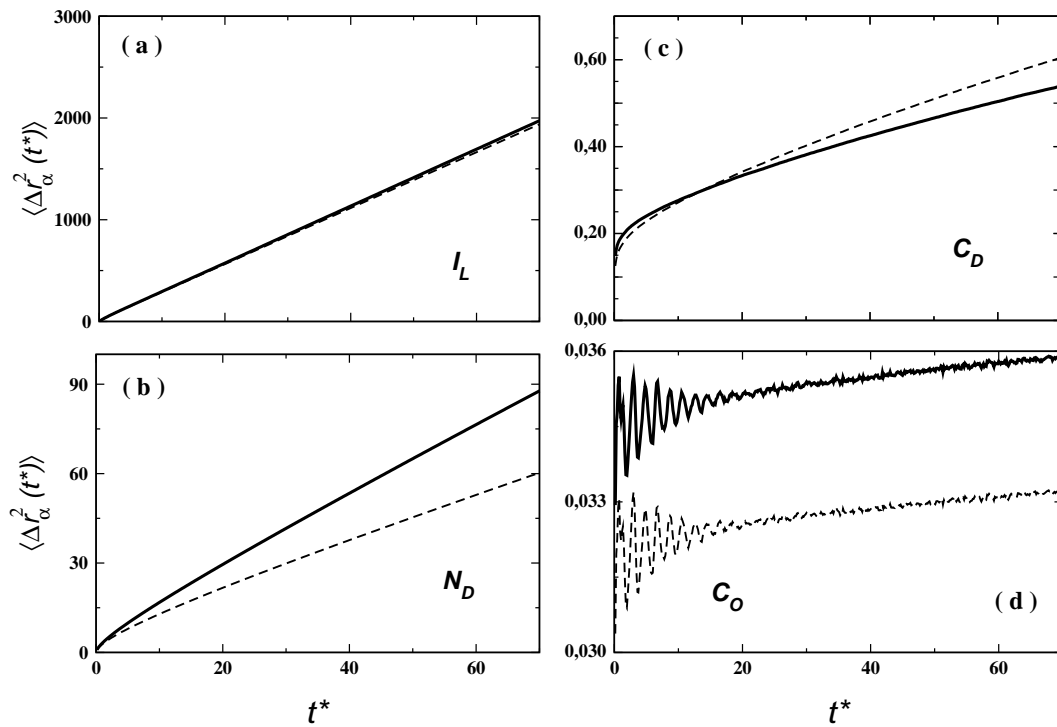


Figura 4.10: Cálculos de  $MSD$  a  $P^* = 50$ , a)  $T^* = 4.0$  ( $I_L$ ), b)  $T^* = 3.40$  ( $N_D$ ), c)  $T^* = 3.0$  ( $C_D$ ) y d)  $T^* = 1.0$  ( $C_O$ ), con  $N = 2048$  partículas, donde  $\alpha$  es la dirección orientacional respecto a  $\mathbf{n}$ , las líneas continuas representan las componentes de  $MSD$  perpendicular y las líneas punteadas a la componente paralela.

Con la idea de validar nuestro código y corroborar nuestros resultados con los reportados en la literatura [64] calculamos el  $MSD$  primero a  $P^* = 50$  para un sistema de  $N = 2048$  partículas, en las fases isotrópica, nemática y columnar como se muestra en la figura 4.10. En la fase isotrópica no existe ninguna diferencia entre las componentes del  $MSD$ . De este cálculo pudimos observar que en la fase nemática hay una diferencia de la difusividad paralela y

perpendicular como es esperado. La difusión perpendicular es mayor que la paralela, lo cual es contrario al caso de sistemas calamíticos [66], debido a la forma del mesógeno. Nuestras simulaciones muestran que para temperaturas alrededor de un valor de 1.0, el sistema esta cerca de la cristalización, lo cual presentan una buena concordancia con los resultados de Caprion *et al* [64]. Para el caso del inciso (c) de la figura 4.10, que corresponde a una fase  $C_D$ , el MSD paralelo al director es mayor que el perpendicular, lo cual coincide con la estructura obtenida de las  $g_{\parallel}(r^*)$  y  $g_{\perp}(r^*)$  correspondientes (ver Fig. 4.8). Sin embargo, en la fase  $C_O$  el MSD es contrario al de la fase  $C_D$ , es decir la componente del MSD paralela es menor que la perpendicular, este comportamiento en la fase  $C_O$  también coincide con la estructura obtenida de las funciones de correlación  $g_{\parallel}(r^*)$  y  $g_{\perp}(r^*)$  de la figura 4.8.

Ahora bien, para estudiar el efecto de tamaño finito en las fases discóticas anteriores, calculamos el MSD con  $N = 42\,000$  discos. Los resultados se muestran en la figura 4.11 para cada una de las fases reportadas en la tabla 4.1. Los coeficientes de difusión son reportados en la tabla 4.2. Los coeficientes para la fase  $C_O$  no fueron calculados, ya que no fue posible alcanzar el límite difusivo (Fickiano) dentro del intervalo de tiempo más largo muestreado.

En la fase isótropa, no hay un desplazamiento direccional preferido y  $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 1$ . Aunque el MSD es comparable al de la fase isótropa en orden de magnitud, el fluido  $N_D$  presenta movilidad anisotrópica:  $D_{\perp}/D_{\parallel} > 1$  tendencia opuesta a la de los mesógenos calamíticos [47, 66, 67]. Esto también es consistente con las primeras observaciones realizadas por Caprion y colaboradores [64], así como por Dijkstra *et al* [68]. Físicamente, los discógenos difunden lateralmente con mayor facilidad (*i.e.*, perpendicular al director) en el plano que contiene su centro de masa.

1 En la fase columnar, la difusividad disminuye aproximadamente 100 veces y es cualitativamente diferente a cualquiera de las dos fases  $I_L$  o  $N_D$ . Aunque la estructura del fluido es muy diferente entre las dos fases columnares, hay algunas características comunes en la difusividad de las dos fases. Ambas fases se caracterizan por un régimen sub-difusivo pronunciado [*i.e.*,  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle \propto (t^*)^{0 < n < 1}$ ]. Por otra parte  $\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle$  y  $\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle$ , se intersectan a una escala de longitud  $\sim 0.13 \sigma_0$  (aproximadamente una dimensión espacial  $\sim \kappa \sigma_0 / 2$ ). Esta coincidencia da a entender una restricción de movimientos que se presentan en las fa-

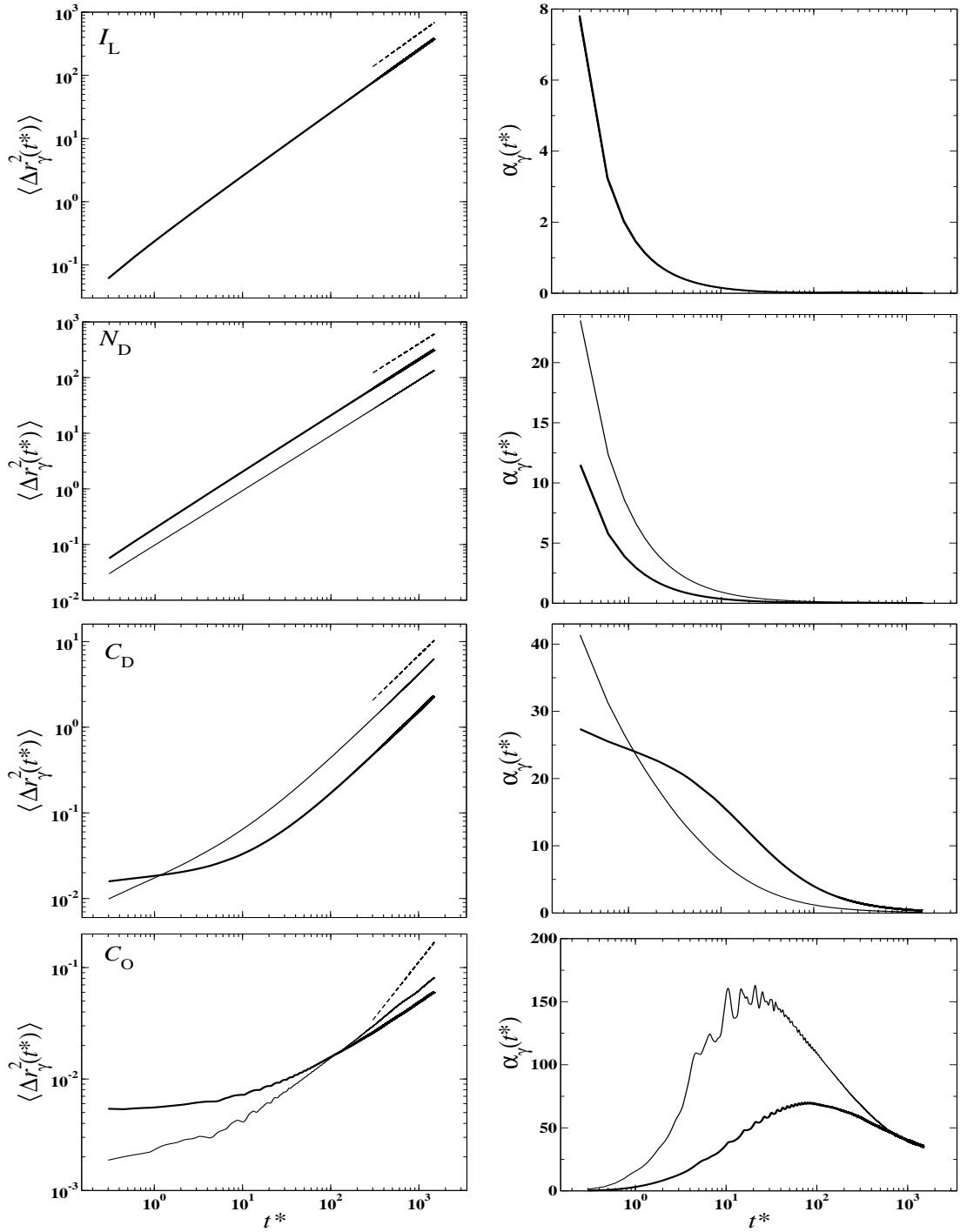


Figura 4.11: Datos para el  $\langle \Delta r_\gamma^2(t^*) \rangle$  (Izquierda) y  $\alpha_\gamma(t^*)$  (Derecha) determinado en las componentes paralela ( $\gamma = \parallel$ , línea delgada) y perpendicular ( $\gamma = \perp$ , línea gruesa), como se describe en el texto. Las etiquetas en los gráficos corresponden a los estados listados en la tabla 4.1. El segmento de línea punteada en  $\langle \Delta r_\gamma^2(t^*) \rangle$  indica una escala difusiva (Fickian) [i.e.,  $\langle \Delta r_\gamma^2(t^*) \rangle \propto (t^*)^1$ ] como referencia.

<b>Fase</b>	$D_{\perp} \times 10^{-2}$	$D_{\parallel} \times 10^{-2}$	$D_{\perp}/D_{\parallel}$
$I_L$	12.6	12.7	0.992
$N_D$	10.6	4.50	2.36
$C_D$	0.0767	0.212	0.362

Cuadro 4.2: coeficientes de difusión para las fases representativas del fluido discótico GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) listadas en la tabla 4.1

ses columnares conocida como interdigitación, en donde las columnas vecinas se entrelazan transitoriamente una con otras a través de los intersticios de los discógenos cilíndricamente apilados. Este efecto puede deducirse de  $g_{\perp}(r^*)$ : la “interdigitación” es un efecto más fuerte en la fase  $C_O$  donde el primer pico tiene una mayor respuesta a  $r^* \sim 0.93$  que en la fase  $C_D$  [64]. A escalas de tiempo corto, los discógenos se mueven por movimientos laterales al azar y confinados por sus vecinos alrededor (rattling) con respecto al eje columnar. A escalas de tiempo largas, cuando los intersticios se han decorrelacionado espacialmente debido al ruido térmico, los discógenos son liberados de su enjaulamiento (cage) por la “interdigitación”, y entonces exploran el dominio espacial de una columna o columnas vecinas. Esto da como resultado en las dos fases columnares un efecto de cruce en el MSD, donde  $D_{\perp}/D_{\parallel} < 1$  a escalas de tiempos más largas, de acuerdo con estudios previos [64, 68].

Cuando un fluido es caracterizado relativamente por dominios lentos y rápidos, se observa una dinámica heterogénea (anómala) por medio del comportamiento no-Gaussiano (específicamente, la coexistencia de las escalas longitud-tiempo da lugar a una relajación no-exponencial [69] y una difusión sub-Fickiana [64, 68]). Este efecto es observado en líquidos superenfriados [70, 71], geles [72, 73], y cristales líquidos esmécticos [67, 74–76] donde la partícula indicada experimenta temporalmente barreras de movilidad (*i.e.*, “cages”) establecidas por sus vecinos en el fluido (complejo). La coexistencia de las escalas espaciales y temporales de relajación debido a la disipación de los enjaulamientos y al movimiento colectivo de las partículas [70, 77, 78] da lugar a un comportamiento no-Gaussiano. Vale la pena destacar que aunque las anomalías dinámicas observadas en líquidos que forman vidrios son

similares a las de los materiales líquido-cristalinos, estos no experimentan una transición de fase estructural [79].

El comportamiento no-Gaussiano de las fases discóticas fue explorado con el parámetro  $\alpha_\gamma(t^*)$ , mostrado a la derecha de la figura 4.11. En general, para las escalas de tiempo subdifusivas, la respuesta de  $\alpha_\gamma(t^*)$  aumenta en la secuencia  $I_L \rightarrow N_D \rightarrow C_D \rightarrow C_O$ . En la fase isotrópica,  $\alpha_\gamma(t^*)$  empieza con una señal alta, lo que indica una significativa dinámica subdifusiva en este estado (para ambas contribuciones paralela y perpendicular). A una escala de tiempo  $t^* \sim 10$  en la fase  $I_L$ , se llega a una difusión Fickiana. Una relajación similar en  $\alpha_\gamma(t^*)$  se observa en la fase nemática para la componente perpendicular. Sin embargo, la componente paralela relaja cerca de una década después en el tiempo, señal de una difusión anisotrópica en la fase  $N_D$ .

Como era de esperar, los efectos de difusión anisotrópicos son más notables en la fase  $C_D$ , pero con una contribución invertida en la relajación cuando se compara con la fase  $N_D$ : efectos no-Gaussianos en  $\langle \Delta r_\perp^2(t^*) \rangle$  desaparecen alrededor de  $t^* \sim 10^3$ , mientras que la difusión Fickiana se recupera antes de una década para  $\langle \Delta r_\parallel^2(t^*) \rangle$ . El perfil para  $\alpha_\gamma(t^*)$  en la fase  $C_O$  muestra una pequeña respuesta inicialmente. Se subrayó que la poca respuesta al inicio en  $\alpha_\gamma(t^*)$  para la fase  $C_O$  es atribuida a los pequeños desplazamientos gaussianos que ocurren dentro del cage por la interdigitación y no a una dinámica balística. Este efecto es particularmente pronunciado dadas las temperaturas bajas asociadas a la fase  $C_O$ . Los desplazamientos no-Gaussianos aparecen una vez que los movimientos en el cage se han decorrelacionado (*i.e.*, se relaja) y los discógenos experimentan movimiento a escalas de tiempo intermedias. En cuanto al MSD, las fases  $C_D$  y  $C_O$  muestran tendencias comunes en  $\langle \Delta r_\perp^2(t^*) \rangle$  y  $\langle \Delta r_\parallel^2(t^*) \rangle$ . El cruce en  $\langle \Delta r_\gamma^2(t^*) \rangle$  para las fases columnares también aplica al comportamiento observado en  $\alpha_\gamma(t^*)$ . Un efecto de cruce a escalas intermedias también ha sido observado por Dijkstra *et al* en sus estudios de esferocilindros duros [67] y discos duros [68].

Una utilidad heurística entre el orden y la dinámica del fluido es acceder mediante los snapshot de la simulación. En la figura 4.12, se muestran las fases  $N_D$ ,  $C_D$  y  $C_O$ . El snapshot de la fase nemática no muestra ningún orden posicional en algún plano. Sin embargo se

observa un arreglo general donde la cara de los discógenos están orientadas en promedio hacia alguna dirección en el fluido  $N_D$ . Para ambas fases columnares, hay un alto grado de orden en el plano, con algún grado de interdigitación. No obstante, la interdigitación en la fase  $C_D$  no es tan bien definida como en la fase  $C_O$ . Esto sugiere que el enjaulamiento por la “interdigitación” disminuye más fácilmente en la fase  $C_D$  (*i.e.*, son de breve duración), de acuerdo con el comportamiento del MSD.

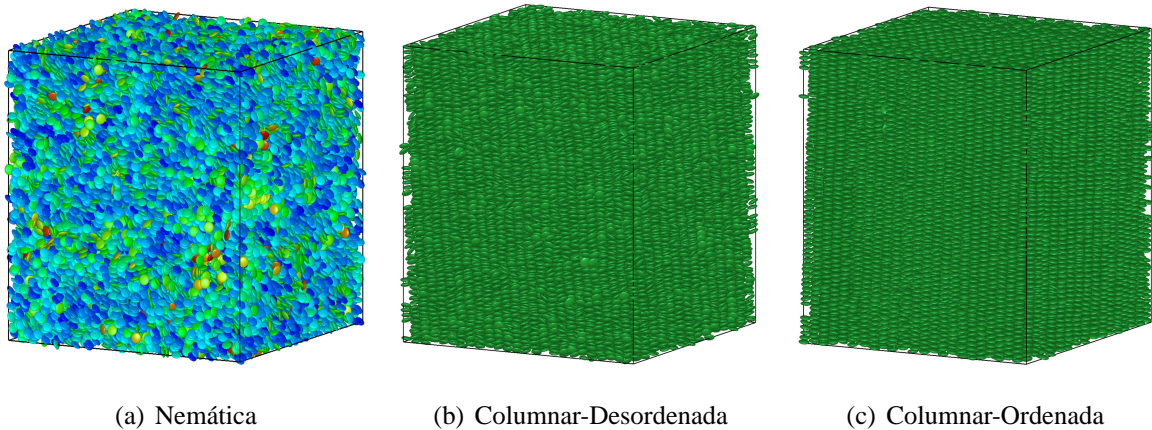


Figura 4.12: Configuraciones finales con  $N = 42\,000$ , en las fases (a) Isótropa, (b) Nemático, (c) columnar desordenada y (d) columnar ordenada. Los estados corresponden a aquellos listados en la tabla 4.1.

El comportamiento del MSD a escalas de tiempo intermedias para la fase  $C_O$  (*i.e.*, antes del cruce) en la figura 4.11, muestra pequeñas ondulaciones, una característica atribuida a caminatas al azar (random walks) inhomogéneas [80]. El alcance de estas inhomogeneidades dinámicas pueden medirse por el parámetro no-Gaussiano  $\alpha_\gamma(t^*)$  mostrado en la figura 4.11 (Derecha). En el contexto discótico de este trabajo, las inhomogeneidades dinámicas surgen de tres procesos distintos: (a) el *rattling* de discos dentro de un enjaulamiento por la “interdigitación” por (*i.e.*, una dinámica lenta), (b) el *hopping* de discos a través de las columnas (*i.e.*, de una intermedia a una dinámica rápida) y (c) el *drifting* de discos a lo largo de la orientación del director (*i.e.*, dinámica rápida). Estos modos de movimiento son ilustrados en la figura 4.13. La medida en la que estos procesos dominan puede inferirse de las trayectorias individuales de los discos como se ilustra en la figura 4.14. Las coordenadas para un disco dado en la figura 4.14 fueron registradas cada  $\delta t^* = 0.15$ , para un total de  $t^* = 1500$ .

En un sentido dinámico, los discógenos en la fase  $N_D$  comparten características comunes en el cual ellos exploran su entorno espacial sin indicio de *rattling*, *hopping*, *drifting*. Las trayectorias en la figura 4.14 (a) muestran que algunos discógenos viajan preferentemente a lo largo de ciertos ejes, mientras que otros muestrean todas las direcciones espaciales similarmente [Fig. 4.14 (b)]. Una fracción de discóticos en la fase  $N_D$  alcanzan trayectorias muy amplias [Fig. 4.14 (c)]. La fase  $I_L$  muestra tendencias similares (no mostradas) con la principal diferencia que una mayor fracción de discógenos realiza trayectorias más largas.

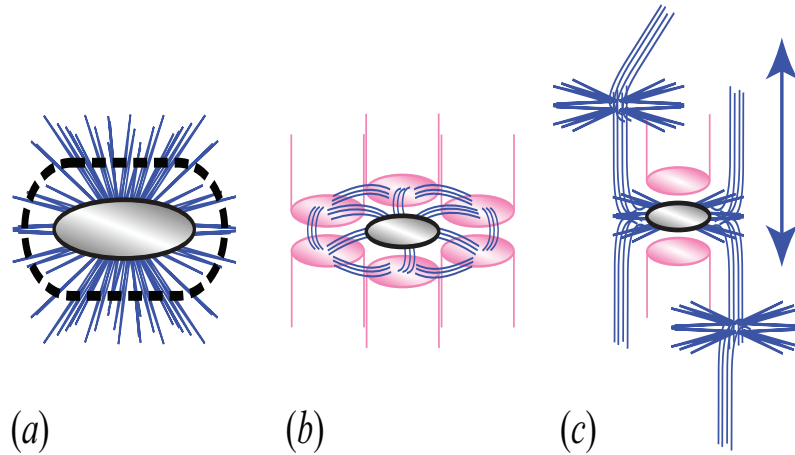


Figura 4.13: Tres modos de movimiento de un discógeno: el movimiento esta indicado con rayas (azules), la elipse central (gris) es el discógeno de prueba y dominios de columnas vecinas como cilindros (rosa). (a) el *rattling* corresponde a los desplazamientos menores que la dimensión radial del discógeno en direcciones al azar debido a el confinamiento (*cages*) de los discógenos a su alrededor (representados por el borde punteado). (b) el *hopping* ocurre cuando una región vacía está disponible debido a las fluctuaciones de la densidad, permitiendo al discógeno moverse lateralmente a el dominio de otra columna; el *hopping* puede involucrar una o varias columnas y algunas veces ir y venir del mismo modo. (c) *drifting* es un modo de movimiento complejo que produce difusión longitudinal a lo largo de la orientación del director de la fase

Las trayectorias dinámicas en las fases columnares son afectadas por las interacciones *rattling*, *hopping*, *drifting*. Hay un cierto dominio del *drifting* de la fase  $C_D$  con ocasionales *hopping* de los discos a las columnas vecinas. Algunos discógenos muestrean el espacio sólo de algunas columnas en una región localizada [Fig. 4.14 (d)], pero otros discos pueden muestrear los dominios de varias columnas [Fig. 4.14 (e)], con grandes desplazamientos [Fig. 4.14 (f)]. El *drifting* en la fase  $C_O$  disminuye, favoreciendo los movimientos *rattling* y



*hopping*. Hay cierta indicación que la difusión ocurre a lo largo de una sola columna [largas rayas gruesas figura 4.14 (d),(f) y (i)], pero durante intervalos de tiempo interrumpidos que abarcan una dimensión espacial de  $\sigma_0$  a  $4\sigma_0$  (*i.e.*, de 3-12 veces el grueso del disco).

Los discógenos que barren el mayor dominio espacial en la fase  $C_O$  se caracterizan por una combinación de movimientos *hopping* y *rattling* [Fig.6 (h)]. Una parte importante de discóticos en una ventana de tiempo similar, permanecen atrapados dentro de la jaula por la “interdigitación” (no mostrada) resistiéndose a fluir en esta fase. Colectivamente, los modos de movimiento que operan en la fase columnar producen dinámicas heterogéneas [con relación a la respuesta en  $\alpha_\gamma(t^*)$ ]. La coexistencia que resulta de las dinámicas lenta y rápida ha sido caracterizada en estudio con simulaciones de mesógenos prolatos [66, 67, 74], confirmado en estudios teóricos [76] y documentado en los experimentos [75, 81]. El mecanismo *hopping* en los discos que contribuye a la movilidad de la fases columnares ha sido inferido a partir de mediciones experimentales [82, 83].

Una separación de escalas de tiempo también es evidente en las fases columnares, por el *rattling* de un discógeno dentro de un enjaulamiento por la “interdigitación” (dinámica lenta) y su posterior movimiento hacia otros dominios espaciales (dinámica rápida) [Fig. 4.14 (g) y (i)]. Un análisis cuantitativo de la naturaleza de estos procesos y las dinámicas colectivas asociadas [67, 70, 74, 77, 78, 84, 85] (*i.e.*, tamaño de los cluster, extensión del movimiento, etc.) va más allá del alcance de este estudio. Sin embargo, tomando en cuenta el análisis de las trayectorias individuales y las densidades relativamente altas de estas fases indican que los movimientos en forma de cadena son motivados por dinámicas colectivas, en donde el cage se relaja sincronizadamente y contribuye al recorrido transversal de los discógenos.

Para aclarar más sobre las características dinámicas de las dos fases columnares, seguimos el tiempo de evolución de una rebanada transversal del fluido (capa de  $0.172\sigma_0$  con respecto a la de estudio) mediante un conjunto consecutivo de marcos en el tiempo. Cada rebanada mostrada en la figura 4.15 representa 200 imágenes sobrepuestas, con una duración de  $t^* = 0.15$ , en intervalos de tiempo fijos. El tono sombrío en el discógeno indica una menor movilidad. Para resaltar las diferencias en la movilidad mientras el sistema evoluciona con el tiempo, se muestran consecutivamente en la figura 4.15 separadas con  $t^* = 1500$ .

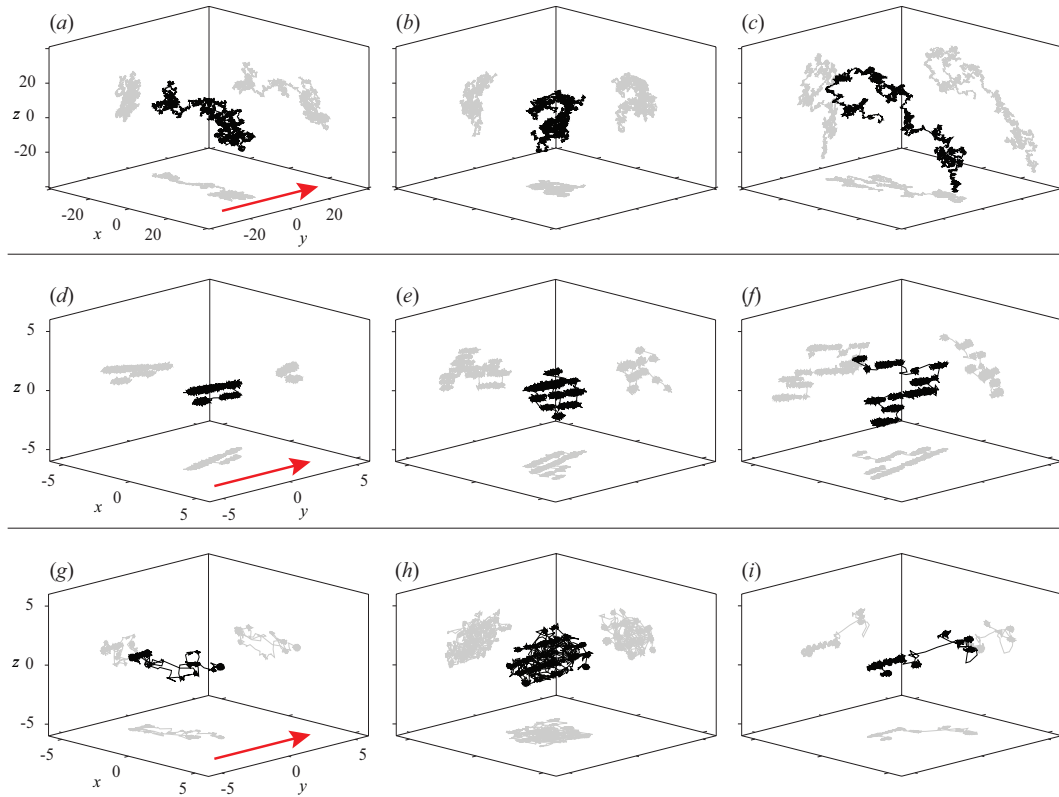


Figura 4.14: Trayectorias individuales de discógenos para distintas fases: (a-c) para la fase  $N_D$ , (d-f) son la para la fase  $C_D$  y (g-i) para la fase  $C_O$ . Los estados corresponden a aquellos listados en la tabla 4.1. Para una mejor claridad sólo se etiquetaron los ejes de la primer caja de cada sistema y la flecha indica la orientación del eje director. Las trayectorias fueron centradas para una fácil comparación. Se muestra para cada discógeno su trayectoria (línea negra) con la correspondiente proyección a lo largo de los planos  $xy$ ,  $xz$  y  $yz$  (líneas grises).

Las rebanadas en la figura 4.15 muestran un orden hexagonal (en un plano) en la fase  $C_D$ , mientras que en la fase  $C_O$  se observa un orden rectangular. La  $C_D$  no muestra algún dominio dinámico particular; en lugar de eso, la rebanadas están coloreadas del mismo modo durante el muestreo. Por otro lado, en la fase  $C_O$  se muestran diferentes regiones indicadas por diferentes dominios coloreados y discontinuos, delimitando límites entre una baja y alta movilidad. Estas regiones dinámicamente heterogéneas recuerda a los defectos de bordes de grano (grain-boundary) característicos de sistemas discóticos [50, 86]. Las escalas largas de correlación observadas establecen de una manera práctica la necesidad de sistemas para ser conmensurables en tamaño con fenomenos de fase: defectos de grano no pueden

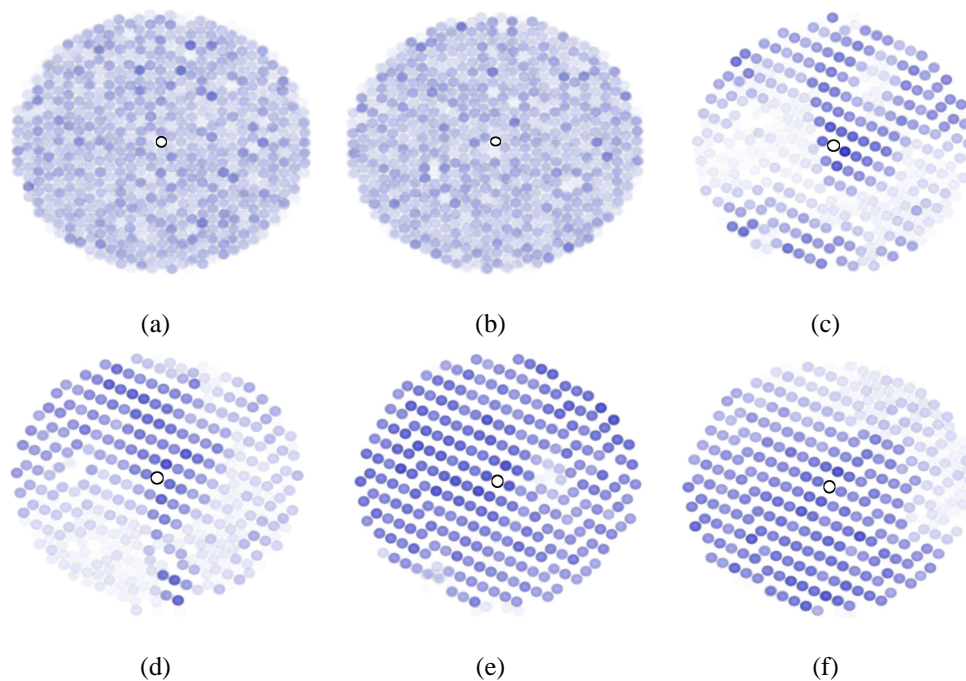


Figura 4.15: Visualización (de arriba hacia abajo) de una rebanada dinámica en las fase  $C_D$  [figuras (a) y (b)] y  $C_O$  [ figuras (c-f) ]. Los estados corresponden a los listados en la tabla 4.1. Para un determinado estado, se muestran las rebanadas para indicar la evolución temporal de una misma rebanada. Se muestran cuatro rebanadas para la fase  $C_O$  debido a que evoluciona más lentamente (se forma a temperaturas baja) y muestra una dinámica heterogénea evidente como lo indican los cambios en la tonalidad. El discógeno central (esbozado) es el de referencia.

ser apreciados en pequeñas cajas de simulación. Una secuencia de rebanadas de un fluido regularmente espaciados en el tiempo muestran que los dominios dinámicos en un tiempo anterior evoluciona en posición y forma. Esta coexistencia de dominios lentos y rápidos resulta de transitorios dinámicos cages que se disipan con el tiempo y contribuyen a la respuesta en  $\alpha_\gamma(t^*)$ . Por otro lado, los defectos en la estructura rectangular del fluido  $C_O$  (vistos como deslizamientos parciales en la figura 4.15) inducen modos de relajación colectivos que dan lugar a los movimientos en forma de cadena observados en las trayectorias individuales de algunos mesógenos en alguna medida [Fig. 4.14 (g) y (i)]. Esta es otra manifestación de la compleja dinámica heterogénea en juego en la fases columnares de cristal líquido.

## 4.2. Sistema discótico puro $\kappa = 0.50$

### 4.2.1. Comportamiento termodinámico

Ahora consideramos el sistema discótico con un grosor más grande. En la figura 4.16 mostramos el diagrama de fases  $T$  vs  $\rho^*$  con grosor  $\kappa = 0.50$ , las simulaciones en bulto fueron realizadas con  $DM$  en el ensamble  $NPT$  desde presiones  $P^* = 0.15$  a  $P^* = 30$ , el procedimiento en el mapeo para detectar las fases envueltas de este sistema es el mismo descrito en la construcción del mesógeno delgado  $\kappa = 0.345$ , es importante mencionar que se tomaron como referencia los resultados del diagrama fase de  $\kappa = 0.345$  ya que nos proporcionan información termodinámica de las regiones en las cuales tenemos que situarnos para para iniciar las simulaciones del sistema  $\kappa = 0.50$ . El diagrama de de fases de la figura 4.16 muestra las fases homogéneas isotropa, nemática y columnares (ordenada, desordenada), este diagrama de fases muestra una topología diferente cuando lo comparamos con el sistema discótico  $\kappa = 0.345$  (ver Fig.4.1). En contraste con el sistema delgado, observamos una clara evidencia de la existencia de un punto crítico para la especie más gruesa. Esto se puede observar siguiendo el comportamiento de la isobara de  $P = 0.15$  que se muestra en el recuadro del diagrama de fases de la figura 4.16. En esta figura se puede observar la transición isotropa gas ( $I_G$ )-líquido ( $I_L$ ) claramente. Una de las características importantes del potencial de  $GB$  es que puede producir diferentes diagramas de fases modificando sus parámetros  $\kappa, \kappa', \mu, \nu$ , por ejemplo en un estudio realizado por Julian T. Brown *et al.* [49] reportan los diagramas de fases para el caso de moléculas elipsoidales o prolatos con valores en el parámetro de elongación  $3.0 \leq \kappa \leq 4.0$  para valores de  $\kappa' = 5, \mu = 2.0, \nu = 1.0$ , de estos resultados podemos observar un cambio en el punto crítico pero la topología de los diagramas de fases así como los valores termodinámicos de densidad y temperatura no cambian considerablemente para las diferentes elongaciones.

Sin embargo para sistemas de tipo discótico como función de  $\kappa$  el comportamiento topológico es similar pero cuantitativamente diferente, por ejemplo se observa como se desplaza considerablemente la densidad y temperatura para  $\kappa = 0.50$  respecto a la  $\kappa = 0.345$  (ver Fig. 4.16

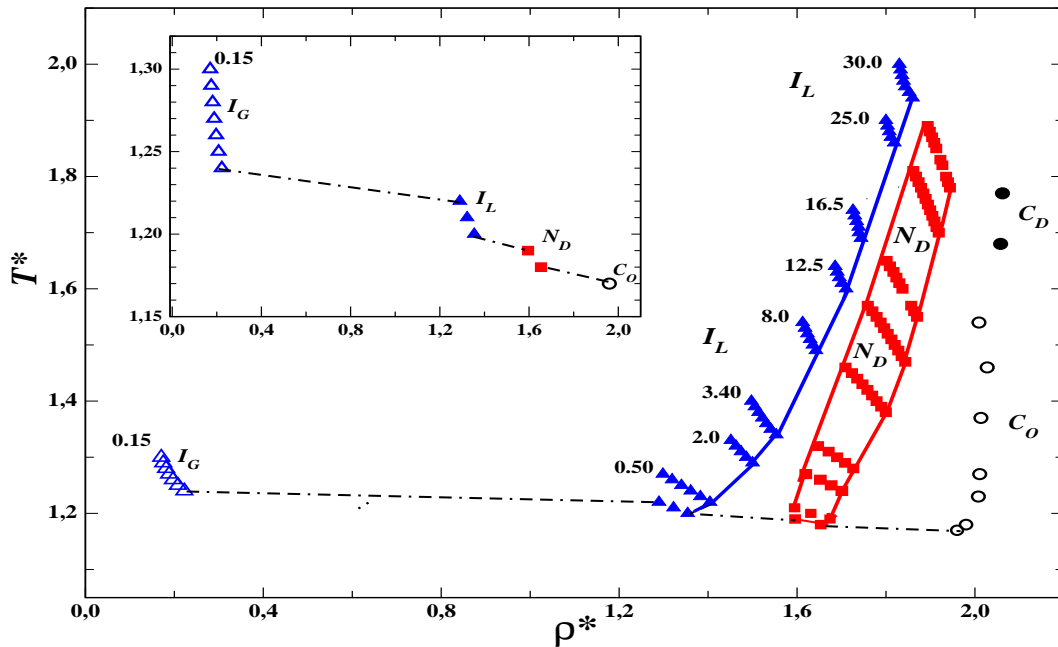


Figura 4.16: Diagrama de fases  $T$  vs  $\rho^*$  para el sistema GB(0.50, 0.2, 1.0, 2.0) con  $N = 2048$ . se muestran las fases isotrópica ( $I_L$ , triángulos), nemática ( $N_D$ , cuadros), columnar ( $C_D$ , círculos llenos), las isobaras están etiquetadas con números en el gráfico. las líneas sólidas trazadas sirven sólo para identificar los límites de cada fase (como guía visual). La línea punto-discontinua en el recuadro enfatiza el comportamiento de la isóbara que muestra la transición  $I_L-I_G$  claramente

y Fig.4.1). Por lo que la topología del diagrama de fases se ve modificada con el tamaño de la partícula.

En la figura 4.17 mostramos la ecuación de estado  $P^*$  vs  $T^*$ , del sistema GB(0.50, 0.2, 1.0, 2.0) con  $N = 2048$  mesogenos. En esta figura cada transición esta representada por dos líneas. Esto es, la última y la primera temperatura donde ocurre la transición. En el recuadro de este sistema se muestra la región de presiones bajas para mostrar una mejor resolución en el comportamiento de  $P^*$  vs  $T^*$ . En esta región la transición corresponde a el cambio de fase de isotrópico a columnar ordenado pero debido a la escala de esta figura la región es muy angosta. En el recuadro las presiones bajas son graficadas en una escala donde se puede observar las distintas regiones con mejor resolución donde se encuentran la transiciones líquido-gas, isotrópico-nemático así como nemático-columnar.

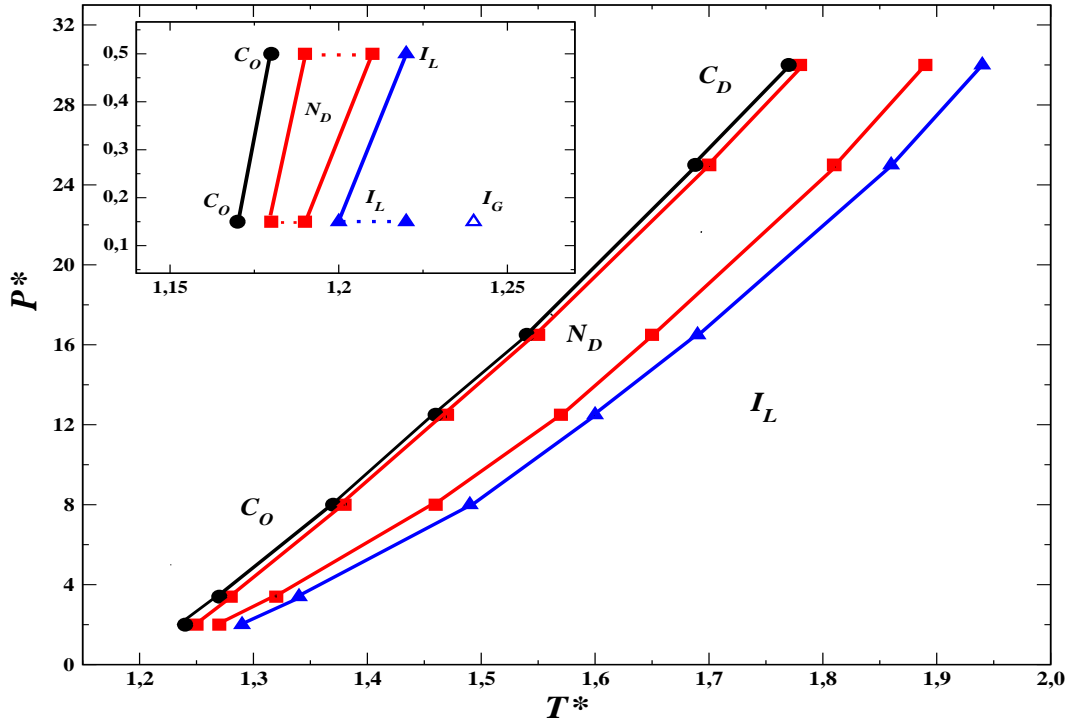


Figura 4.17: Diagrama de fases  $P^*$  vs  $T^*$ , para el componente discótico GB(0.50, 0.20, 1.0, 2.0),  $N = 2048$ , Isótropa ( $I_L$ , triángulos llenos), Isótropa ( $I_G$ , triángulos vacíos) Nemática ( $N_D$ , cuadros), Columnar ( $C$ , círculos llenos).

## 4.2.2. Comportamiento estructural

El diagrama de fases del sistema GB(0.50, 0.2, 1.0, 2.0) muestra al igual que el sistema  $\kappa = 0.345$  dos regiones diferentes en estructura para la fase columnar, pero debido al cambio termodinámico mencionado anteriormente con respecto a  $\kappa = 0.345$ , la fase columnar desordenada prevalece a temperaturas más frías en la región estudiada para  $\kappa = 0.50$ . Por lo que nuestras simulaciones muestran que el cambio de estructura de columnas desordenadas ( $C_D$ ) a columnas ordenadas ( $C_O$ ) ahora ocurre cerca de una  $T^* \sim 1.60$  y a presiones  $P^* \leq 25.0$  como se observa en las figura 4.19 y 4.18, donde observamos de las instantáneas la formación de columnas desordenadas (ver Fig. 4.19) y ordenadas (ver Fig. 4.18). La fase  $C_D$ , presenta funciones de correlación paralelas al director de la fase ( $\mathbf{n}$ ) que son de corto alcance. Sin embargo estas mismas funciones presentan un comportamiento de largo alcance en la fase columnar que llamamos columnar ordenada. En términos generales, las funciones de corre-

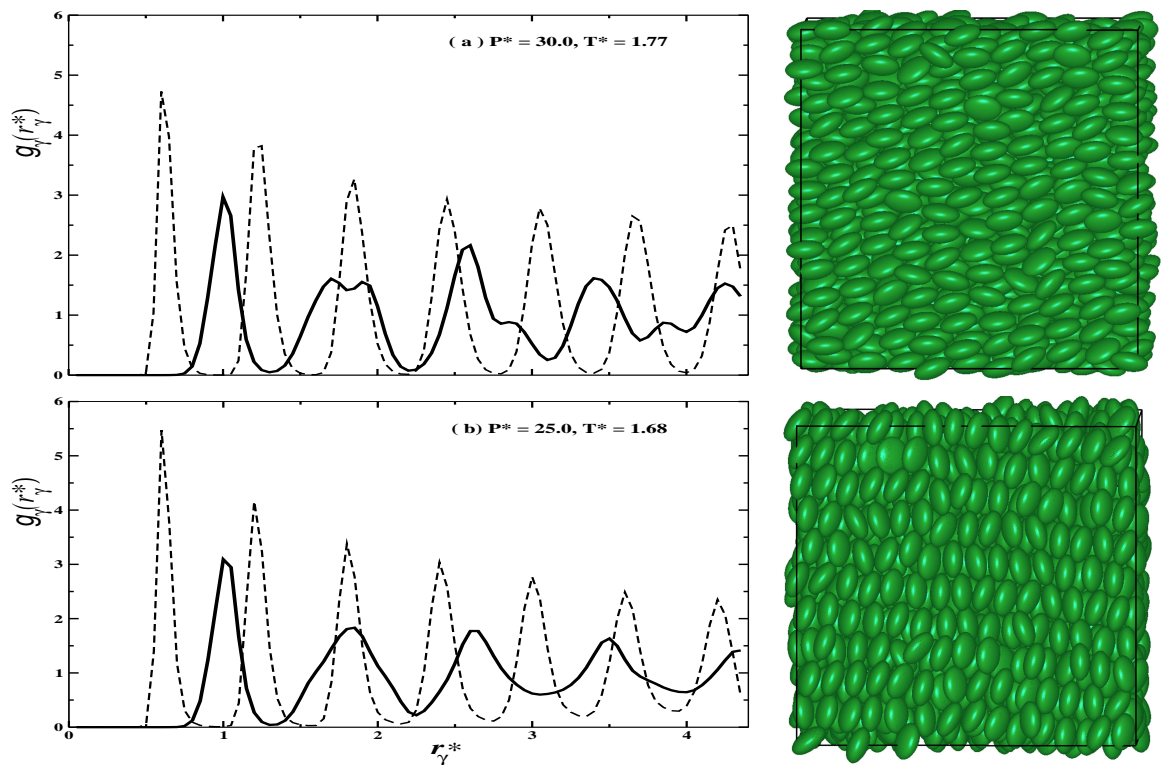


Figura 4.18: Función de correlación por pares  $g_\gamma(r_\gamma^*)$  para las contribuciones paralela ( $\gamma = \parallel$ , línea punteada) y perpendicular ( $\gamma = \perp$ , línea gruesa), las  $P^*$  y  $T^*$  mostradas en cada estado corresponden a la fase columnar desordenada [ subgráficos (a) y b)], con  $N = 2048$  discos.

lación  $g_\perp(r^*)$  y  $g_\parallel(r^*)$  de este sistema (Fig. 4.4) y Fig. 4.5) nos indican un ordenamiento espacial hexagonal en la fase  $C_D$  y un arreglo espacial rectangular en la fase  $C_O$  similar a las descritas y observadas en las estructuras columnares del sistema  $\kappa = 0.345$ .

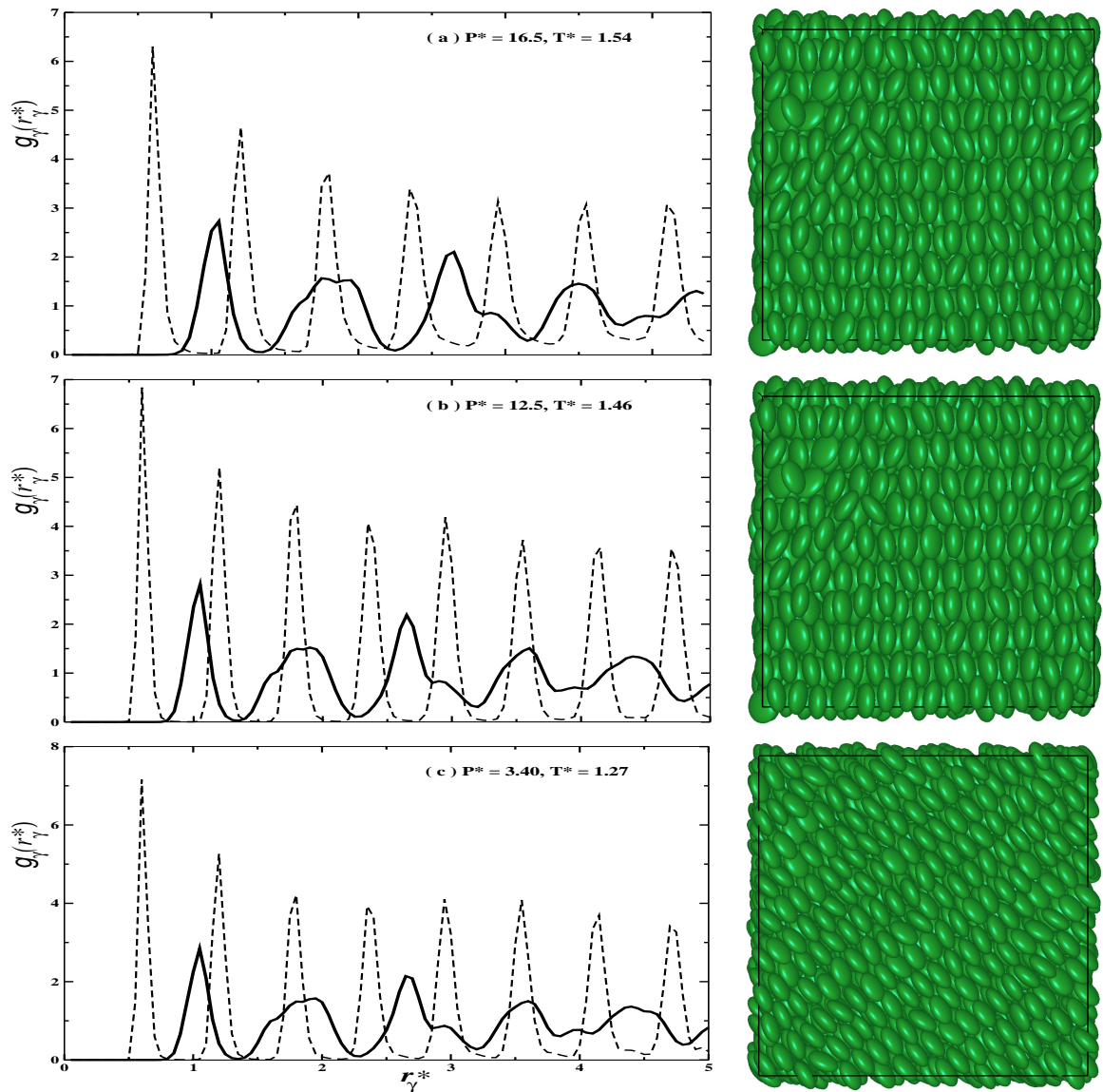


Figura 4.19: Función de correlación por pares  $g_\gamma(r_\gamma^*)$  para las contribuciones paralela ( $\gamma = \parallel$ , línea punteada) y perpendicular ( $\gamma = \perp$ , línea gruesa), las  $P^*$  y  $T^*$  mostradas en cada estado corresponden a la fase columnar ordenada [ subfiguras (a-c) ], con  $N = 2048$  discos.



### 4.3. Conclusiones

El fluido GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) presenta las fases isotrópica ( $I_L$ ), nemática ( $N_D$ ) y dos fases columnares: una fase rectangular ordenada ( $C_O$ ) obtenida a presiones y temperaturas bajas, así como una fase hexagonal desordenada ( $C_D$ ) observada a presiones y temperaturas altas. El diagrama de fases de fases GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) muestra características topológicas similares a la de los prolatos, y en particular a la ausencia de la coexistencia líquido-vapor. A temperaturas bajas la coexistencia estable es entre el vapor isotrópico y la fase columnar ordenada, mientras que a temperaturas altas la coexistencia estable envuelve las fases  $I_L$ ,  $N_D$  y  $C_D$ .

La clasificación de las fases columnares fue por medio de las funciones de distribución pares transversal  $g_{\perp}(r^*)$  y longitudinal  $g_{\parallel}(r^*)$ . La estructura transversal del fluido se diferencia entre un orden hexagonal y rectangular, como lo indican las señas a escalas cortas de longitud en la  $g_{\perp}(r^*)$ . El análisis de una rebanada perpendicular a el director (como se muestra en la Fig. 4.15) claramente muestra las diferencias en el empaquetamiento del fluido. También de mayor importancia es la aparición de defectos de borde (grain boundary) en la fase  $C_O$ . El comportamiento de la  $g_{\parallel}(r)$  es contrastante entre las dos fases columnares. En la fase  $C_D$  a escalas de distancia largas se pierde la estructura. Por otro la  $g_{\parallel}(r)$  en la fase  $C_O$  no solo exhibe orden de largo alcance, sino que los picos son regulares en amplitud, espaciamiento y estreches haciendo referencia a una muestra casi cristalina (pero todavía difusiva).

La difusividad en el sistema GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) es dirigido principalmente por la anisotropía. Como era de esperarse no hay ningun sentido preferido para la difusión de fluido en la fase  $I_L$ . Para fase nemática, la difusión es favorecida en la dirección perpendicular al director. Este comportamiento es consistente con los obtenidos de previos resultados de Monte Carlo [64, 68]. La tendencia  $D_{\perp} > D_{\parallel}$  es cualitativamente opuesto que los mesogenos prolatos [66, 67, 74, 87], este comportamiento puede entenderse de las diferencias en la proporción molecular.

La difusión en las fases columnares es más compleja. La difusión para ambas  $C_D$  y  $C_O$  presenta un efecto cruzado en el MSD: a escalas de tiempo cortas, las difusión perpendi-

cular es dominante. A tiempos intermedios una anómala difusión (de la medición de los desplazamientos no-Gaussianos) surge principalmente de las jaulas transitorias formadas por la interdigitación de los discos vecinos. Cuando estas restricciones en la movilidad se relajan, la difusión en la dirección paralela al director se vuelve dominante. Físicamente, esto indica que las correlaciones espaciales y temporales requerido por los discógenos para formar columnas surgen a expensas de la difusión lateral. El efecto de cruce es de importancia para esfuerzos teóricos que hacen uso de la dinámica a tiempos cortos para predecir la dinámica a tiempos largos. Específicamente, esto enfatiza que tales tratamientos deben de tomarse en cuenta para variar la relajación escalas de tiempo que implican desplazamientos laterales y longitudinales establecen por limitaciones dinámicas transitorias. Dinámicas anómalas fueron estudiadas por medio del parámetro de desplazamientos no-Gaussiano. Todos los sistemas presentan cierto grado de dinámica anómala (sub-difusiva). Estos efecto son de corta duración en las fases  $I_L$  y  $N_D$ . En la fase nemática, la difusión anómala continua a lo largo del director para una escala de tiempo más larga cuando es comparada con la correspondiente difusión lateral. Esta tendencia se invierte en las fases columnares, despues del efecto de cruce (esto es claramente observado en la fase  $C_D$  pero sólo aproximado para la fase  $C_O$  debido al tiempo de la muestra). Los efectos no-Gaussianos, son más pronunciados en la fase  $C_O$  y de mayor duración que los de la fase  $C_D$ , debido a las dinámicas asociadas más lentas (*i.e.*, la fase  $C_O$  es estable sólo a temperaturas más bajas). Aunque simulaciones más largas podrian ser necesarias para obtener el régimen Fickiano cuando se compara con nuestra ventana de tiempo muestreada. El inicio del decaimiento en el parámetro no-Gaussiano implica la eventual recuperación del límite puramente difusivo.

Se distinguen tres modos de movimiento en las fases columnares: (a) el *rattling* de discos dentro de un enjaulamiento por la “interdigitacion”, (b) el *hopping* de discos a través de las columnas y (c) el *drifting* de discos a lo largo de la orientación del director. Aunque los tres modos son operativos en las fases columnares, el movimiento *drifting* prevalece más en la fase  $C_D$ . En la fase  $C_O$ , el movimiento *drifting* es interrumpido por el enjaulamiento temporal, resultando en la separación transversal de un disco dentro de una columna. Por otro lado el *hopping* es no solo el más común en la fase  $C_O$ , sino que también conduce a eventos

poco frecuentes “de deslizamiento”, donde un disco puede difundir a través de una dimensión espacial mayor (*i.e.*, a manera de cadena) cuando se compara con desplazamientos en la fase de  $C_D$ .

# Capítulo 5

## Resultados: Mezclas Binarias

En esta capítulo, presentamos los resultados termodinámicos y estructurales de las simulaciones computacionales utilizando el potencial de Gay-Berne generalizado para tres tipos de mezclas binarias equimolares (50 : 50) no polares de cristales líquidos discóticos, formadas con diferente  $\kappa_a = L_a/D_a$  (con  $a = A, B$ ), donde  $L_a$  y  $D_a$  son el grosor y el diámetro de las especies discóticas puras  $A$  y  $B$ . El grado de segregación en la mezcla es caracterizado por medio del parámetro  $q = \kappa_A/\kappa_B$  con  $q < 1$  para discos. Una lista de los parámetros geométricos  $\kappa_a$  y  $q$  se muestran en la tabla 5.1. En general, el comportamiento en las mezclas es comparado con el de sus componentes puros por medio del parámetro de orden nemático  $\langle P_2 \rangle$ .

Todas las simulaciones las realizamos en el ensamble  $NPT$  con dinámica molecular. Utili-

Mezcla	$\kappa_A$	$\kappa_B$	$q = \kappa_A/\kappa_B$
I	0.400	0.50	0.80
II	0.345	0.50	0.69
III	0.28	0.50	0.56

Cuadro 5.1: Parámetros geométricos de las mezclas consideradas en este estudio ( $\kappa_a = L_a/D_a$ , con  $a = A, B$  y  $q = \kappa_A/\kappa_B$ )

zamos los exponentes  $\mu = 1$  y  $\nu = 2$  en el potencial de Gay-Berne generalizado. Los detalles

de los parámetros involucrados en las simulaciones para las especies puras, se presentan en la tabla 5.2. Tomando en cuenta resultados previos de los diagramas de fase  $T^*$  vs  $\rho^*$  de una especie, reportados en la literatura [46, 64, 88] y en este trabajo, estudiamos los tres sistemas de la tabla 5.1 a una presión  $P^* = 25.0$ . La elección de este valor de  $P^*$  toma en cuenta las fases  $I, N_D, C$  reportadas en los diagramas de fases para los componentes puros  $\kappa = 0.345$  y  $\kappa = 0.50$  (Fig. 4.1 y 4.16 respectivamente) e involucradas en estos sistemas, como veremos más adelante. Las simulaciones las realizamos con un número total de partículas  $N = 1372$  y una concentración molar para las tres mezclas de  $[x_i] = 0.50$ , esto implica que para cada especie  $N_A = N_B = 682$ . En las siguientes secciones, cada mezcla se trata por separado. Se comparan las propiedades termodinámicas y estructurales de la mezcla con sus correspondientes componentes puros.

En la tabla B.1 se muestran los resultados de algunas propiedades termodinámicas monitoreadas durante el transcurso de las simulaciones de las mezclas binarias estudiadas.

	Mezcla I ( $q = 0.80$ )				Mezcla II ( $q = 0.69$ )				Mezcla III ( $q = 0.56$ )			
	$AA$	$BB$	$AB$	$BA$	$AA$	$BB$	$AB$	$BA$	$AA$	$BB$	$AB$	$BA$
	0.40:1	0.50:1			0.345:1	0.50:1			0.28:1	0.50:1		
$\chi$	-0.72	-0.60	-0.65	-0.65	-0.78	-0.60	-0.68	-0.68	-0.84	-0.60	-0.71	-0.71
$\chi'$	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66	-0.66
$\epsilon_{ab}/\epsilon_{BB}$	1.31	1.00	1.14	1.14	1.17	1.00	1.08	1.08	1.103	1.0	1.05	1.05
$\alpha$	1.00	1.00	1.048	0.954	1.00	1.00	1.07	0.93	1.00	1.00	1.09	0.91
$\alpha'$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Cuadro 5.2: Parámetros del potencial de Gay-Berne generalizado para las tres sistemas simulados.

## 5.1. Mezcla I: Bidispersión débil

El sistema I se caracteriza por tener el valor más grande del parámetro  $q$  (*i.e.*, el menor grado de bidispersidad) como lo muestran los valores en la tabla 5.1. En la figura 5.1 se muestran los resultados del parámetro de orden nemático  $\langle P_2 \rangle$  como función de la temperatura  $T^*$ ,

el componente puro con el menor grosor (curva con cuadros sólidos, derecha) presenta las transiciones orientacionales a temperaturas más altas que las correspondientes al componente  $B$  (curva con círculos sólidos, izquierda). Este desplazamiento puede ser comprendido como una consecuencia del menor grosor de la partícula  $A$  y es un hecho bien conocido en la literatura para el caso de cristales líquidos prolatos [89]. Este mismo comportamiento se observa para cada una de las mezclas estudiadas en los siguientes apartados. Por otro lado, debido a que se analizaron mezclas equimolares, la región de temperaturas donde aparecen las fase líquido-cristalinas se encuentran prácticamente a la mitad de las correspondientes especies que lo componen.

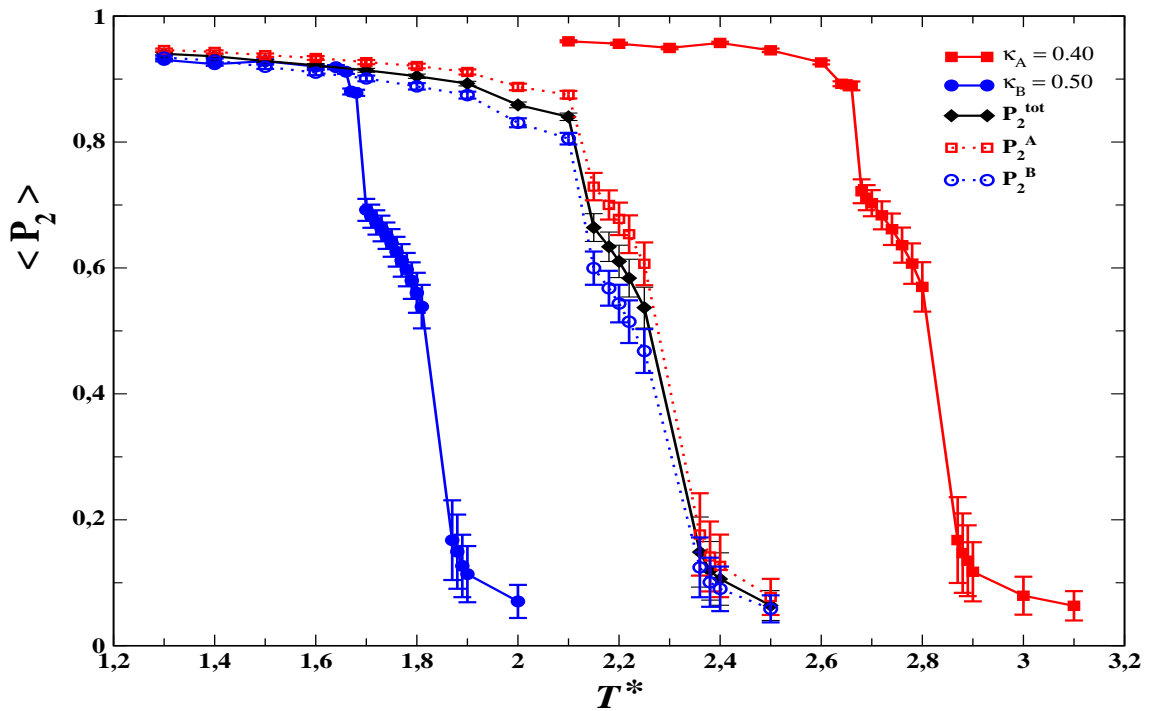


Figura 5.1: Parámetro de orden como función de la temperatura en la mezcla I ( $P^* = 25.0$ ,  $N_A = N_B = 686$ ). Los gráficos muestran los datos de  $\langle P_2 \rangle$  para los componentes  $A$  y  $B$  (cuadros y círculos sólidos respectivamente), el parámetro de orden total de la mezcla  $\langle P_2^{tot} \rangle$  (rombos) y los valores  $\langle P_2 \rangle$  de cada componente en la mezcla (cuadros y círculos vacíos respectivamente).

Considerando la mezcla A-B, la discontinuidad en el parámetro de orden total  $\langle P_2^{tot} \rangle$  en la figura 5.1 (curva con rombos, centro) nos indican la presencia de dos transiciones de fases al ir disminuyendo la  $T^*$ , la primera ocurre aproximadamente a  $T^* \simeq 2.35$  (isótropo-nemático).

La fase nemática en la mezcla se origina de la nematización de ambos componentes (como se infiere del comportamiento del  $\langle P_2 \rangle$  de las especies puras  $A$  y  $B$ ). La segunda transición  $N_D-C_D$  se da a  $T^* \simeq 2.15$ , del comportamiento de  $\langle P_2 \rangle$  de  $A$  y  $B$  es evidente que de la mezcla de ambos componentes se obtenga la fase  $C_D$ . Estas temperaturas se encuentran a valores intermedios de las transiciones de los sistemas puros, este comportamiento se puede explicar debido a las contribuciones entrópicas, esto es la presencia de las partículas gruesas impide en cierto grado, el orden orientacional de los discos más delgados.

La bidispersidad débil en la mezcla I da como resultado un sistema débilmente fraccionado. Para ver si los estados anisótropos localizados en esta mezcla I (ver Fig. 5.1) se encuentran efectivamente en una sola fase o presentan algún grado de segregación con diferente composición, se muestran en la figura 5.2 los perfiles de concentración: a una temperatura  $T = 2.18$  (correspondiente a la fase nemática de  $A$  y  $B$ ), estos perfiles exhiben dos oscilaciones débiles que puede indicar cierta tendencia de las dos especies de segregarse en diferentes regiones en la caja de simulación. Sin embargo la amplitud de estas oscilaciones y la diferencia de la composición dentro de la región de la caja, es muy pequeña ( $|\rho_A^* - \rho_B^*| \leq 0.23$ ), por lo que en promedio se considera mezclado. Este mismo comportamiento se ve reflejado a temperaturas más bajas ( $T \leq 2.10$ ) donde se presentan las fases columnares, por lo tanto este estado se considera mezclado. Otra indicación de la segregación débil en este sistema, lo podemos observar del snapshot de la configuración final de la simulación [ver Fig. 5.2(b)], donde los discos delgados y gruesos presentan indicios de una microsegregación.

Una consecuencia práctica de la mezcla I es la capacidad de promover un orden orientacional a uno de los componentes cuya correspondiente especie pura todavía permanece en un estado isotrópico líquido. Específicamente la figura 5.1 muestra que para el componente B, la fase columnar se observa en la mezcla a  $T^* \approx 2.10$ , una temperatura más caliente que la  $T^* \approx 2.10$  requerida para el componente  $B$  puro. Esto refleja un crecimiento en el intervalo de  $T^*$ , en la que es posible inducir la formación de una fase columnar a través de una mezcla de cristales líquidos discóticos.

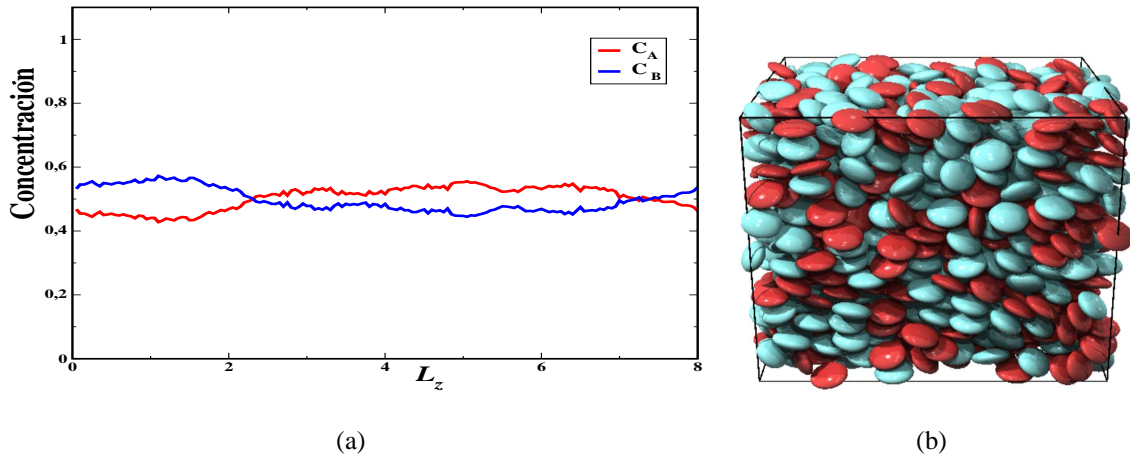


Figura 5.2: (a) Perfil de concentración a  $T^* = 2.18$  y  $P^* = 25.0$  para cada componente en la mezcla I. (b) instantánea de la configuración final a  $T^* = 2.18$

## 5.2. Mezcla II: Bidispersión moderada

En esta sección, presentamos los resultados de las simulaciones para el segundo sistema (ver tabla 5.1), para esta mezcla el grado de bidispersidad es moderado (*i.e.*,  $q = \kappa_A/\kappa_B = 0.69$ ). Una principal interrogante en este sistema es entender si este aumento en la bidispersidad (comparado con la mezcla I) puede aumentar el grado de desmezclado en este sistema.

En la figura 5.3 mostramos el parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  como función de la  $T^*$ . La primera transición orientacional en la mezcla ocurre a  $T^* \approx 2.4$ , donde el sistema cambia de una fase isotrópica  $I_L$  homogénea mezclada a una fase nemática  $N_D$ , también se observa que el sistema empieza a desmezclarse en dos fases nemáticas ( $N_A$  y  $N_B$ ) correspondiente a cada componente. Por otro lado en el intervalo  $2.20 < T^* \leq 0.6$  se analiza una transición pre-nemática: los componentes A y B presentan un gradual y crecimiento moderado en  $\langle P_2 \rangle$  para  $0.2 < \langle P_2 \rangle \leq 0.5$  (un comportamiento que es contrastado con la abrupta transición  $I_L-N_D$  observada en la mezcla I). Este efecto aparece debido a que el orden del componente A es obstaculizado por la presencia del componente B desordenado, transmitiendo un orden que alcanza un par de capas moleculares. Este estado pre-nemático es similar al estado preordenado de sistemas líquido-cristalinos en presencia de paredes donde dominios nemáticos se forman cerca de las paredes [90, 91], donde la partícula corta impone orden orientacio-



nal a la larga [92]. Esta pretransición (estado prenemático) ha sido observado en sistemas calamíticos [52] y en coloides inmersos en un cristal líquido [93]. Una transición análoga también aparece en sistemas prolatos, específicamente en una mezcla binaria pero con un orden pre-esméctico en la fase nemática [53].

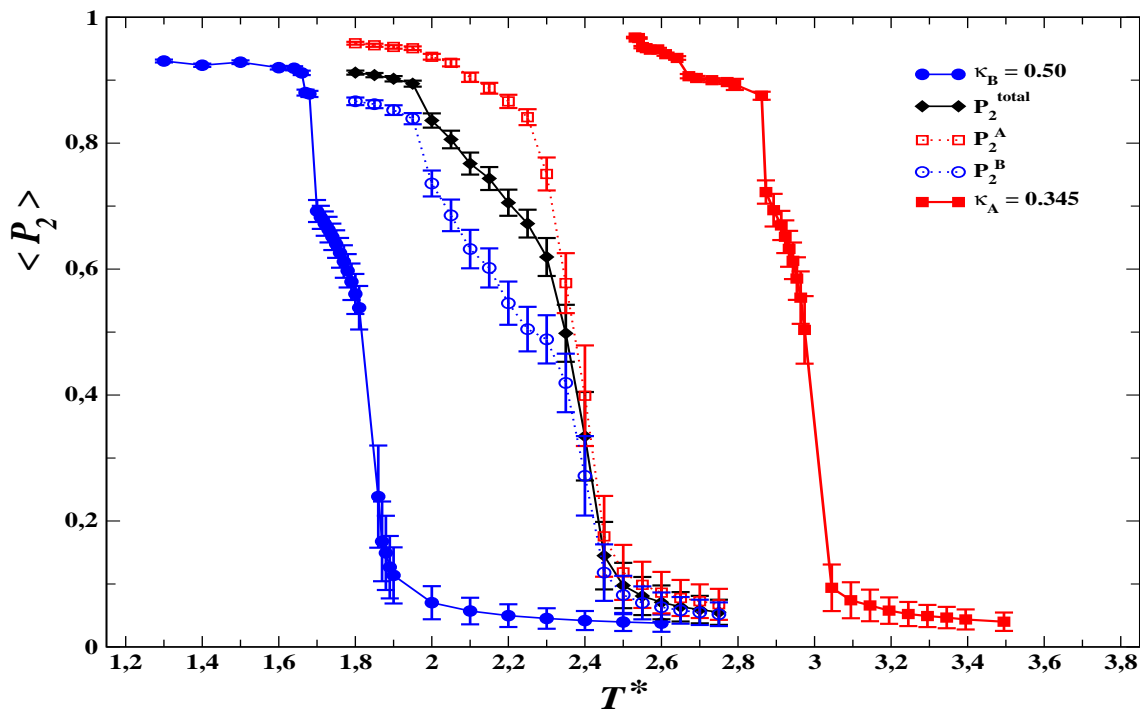


Figura 5.3: Parámetro de orden como función de la temperatura en la mezcla II (ver tabla 5.1) a  $P^* = 25.0$  y  $N_A = N_B = 686$ .

Otra transición orientacional en  $\langle P_2 \rangle$  ocurre a  $T^* \simeq 1.95$  en la mezcla II (ver Fig. 5.3). A esta temperatura el sistema cambia de un segregado nemático-columnar  $N_D - C_D$  a otro columnar-columnar ( $C_A - C_B$ ). Para determinar, si el sistema está realmente mezclado o desmezclado, calculamos los perfiles de concentración de las especies a  $T^* = 1.95$ , cómo se muestra en la figura 5.4(a). Este perfil de concentración muestra una diferencia en la composición, lo que indica que las dos especies mezcladas se encuentran segregadas en dos diferentes regiones de la caja de simulación, una fase columnar rica en componente  $A$  y la otra de componente  $B$  en cada caso, como también se puede observar de la instantánea de la configuración final en la figura 5.4(b). Entonces existe una coexistencia de dos fases columnares

desmezcladas con diferente composición. Consideramos que este fenómeno de desmezclado es promovido principalmente por la parte entrópica (diferentes tamaños moleculares) de la energía libre [94–98], ya que las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot usadas no promueven ningún desmezclado.

De la figura 5.3 también podemos observar por ejemplo a  $T^* = 1.95$  que mientras el componente B en la mezcla ya se encuentra segregada en fase columnar, su componente puro B todavía se encuentra en una fase isotrópica desordenada. La diferencia en temperatura entre la aparición de la fase columnar de la del componente B en la mezcla (curva con círculos vacíos) y el puro (curva a círculos llenos) es  $\Delta T^* \sim 0.30$ , esto refleja una inducción favorable de la fase columnar en la mezcla, ya que la fase  $C_B$  aparece a temperaturas más altas con respecto a la del sistema puro.

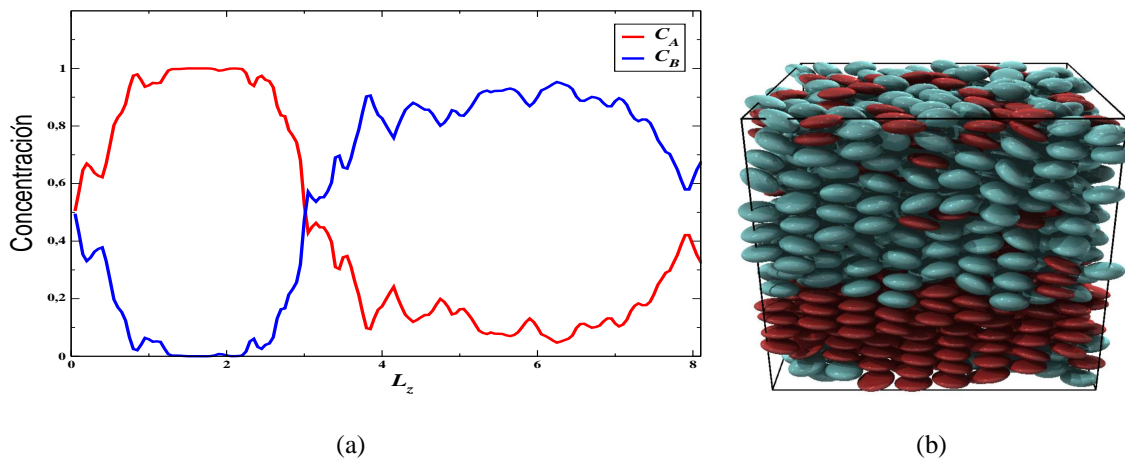
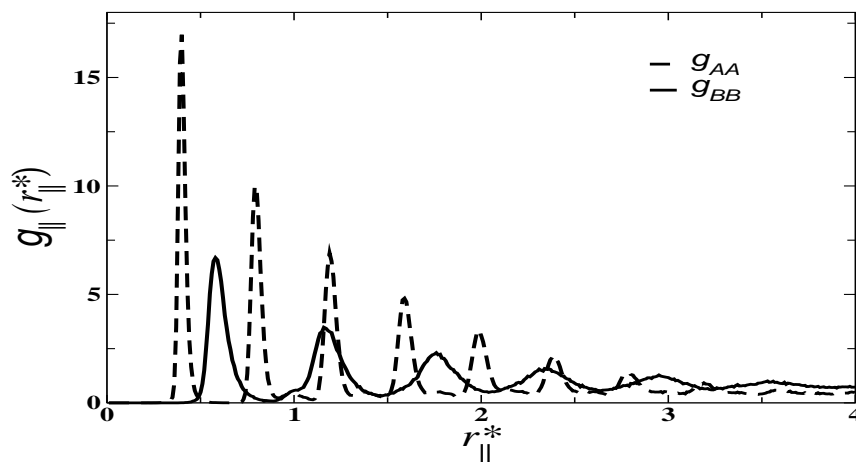


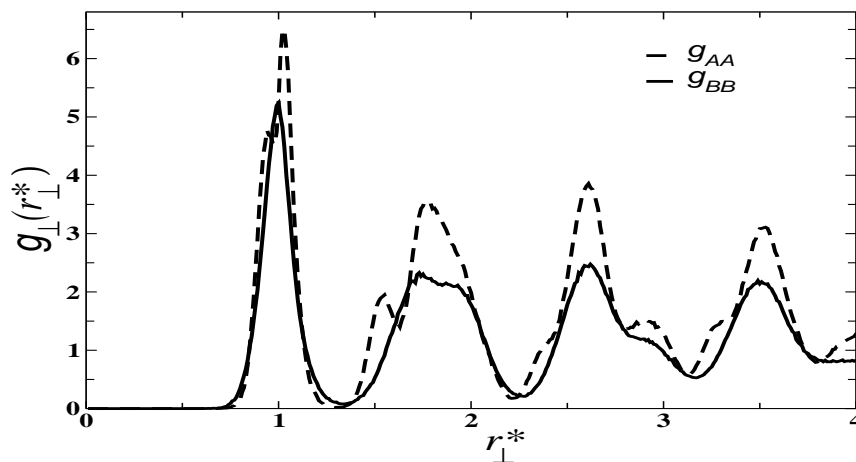
Figura 5.4: (a) Perfil de concentración para cada componente en la mezcla II a  $T^* = 1.95$  y  $P^* = 25.0$ . (b) instantánea de la configuración final a  $T^* = 1.95$

Ahora, para caracterizar la estructura de las fases columnares ( $C_B - C_A$ ) en la mezcla, en la figura 5.5 mostramos las funciones de correlación paralela  $g_{\parallel}^{aa}(r_{\parallel}^*)$  y perpendicular  $g_{\perp}^{aa}(r_{\perp}^*)$  (con  $aa = A$  ó  $B$ ) para cada componente segregado. Las oscilaciones en la función de correlación paralela  $g_{\parallel}^{AA}$  y  $g_{\parallel}^{BB}$  indican que las especies A y B presentan una estructura columnar desordenada, este comportamiento es corroborado con la instantánea de la simulación en la figura 5.4(b), este comportamiento es predecible debido a que el arreglo columnar en sistemas puros llega hacer menos estable a temperaturas y presiones altas, por lo cual el

sistema minimiza la energía formando una estructura columnar [88]. Además las funciones de correlación en la mezcla tienen picos de diferente amplitud y la separación entre ellos es de  $\Delta r_{\parallel}^* \simeq 0.40$  y  $\Delta r_{\parallel}^* \simeq 0.58$  en  $g_{\parallel}^{AA}$  y  $g_{\parallel}^{BB}$  respectivamente, indicando que las columnas están más separadas respecto a una estructura compacta. El comportamiento de la función de correlación perpendicular (*i.e.*, al plano)  $g_{\perp}^{AA}$  y  $g_{\perp}^{BB}$  revela las características de una estructura hexagonal, debido al desdoblamiento del segundo pico, a  $r_{\perp} = 1.59$  de acuerdo con resultados presentados en la primera parte de este trabajo (ver Capítulo 4).



(a)



(b)

Figura 5.5: Función de correlación por pares  $g_{\parallel}(r^*)$  (a) y perpendicular  $g_{\perp}(r^*)$  (b) en la fase columnar a  $T^* = 1.95$ , componentes  $A$  (línea punteada) y  $B$  (línea continua).

### 5.3. Mezcla III: Bidispersión fuerte

En esta sección presentamos los resultados para la mezcla III la cual tiene el mayor grado de bidispersidad ( $q = 0.56$ ) de los tres sistemas considerados. Por lo que se espera observar marcados desmezclados en comparación con el sistema II ( $q = 0.69$ ).

El resultado del parámetro de orden  $\langle P_2 \rangle$  como función de  $T^*$  se presenta en la figura 5.6. Como se puede observar de este gráfico, la mezcla presenta una primera transición a  $T^* = 2.70$ . A esta temperatura, el sistema se segrega en una fase isótropa dominada por el componente  $B$  ( $I_B$ ) y una columna correspondiente a la especie  $A$  ( $C_A$ ), el perfil de concentración [ver Fig. 5.7(a)] muestra que efectivamente hay una alta segregación de fases isótropa-columnar ( $I_B-C_A$ ), como también se observa en la instantánea de la simulación en la figura 5.7(b). A temperaturas más bajas se puede observar una segregación nemática-columnar ( $N_B-C_A$ ). Es importante comentar que en este tipo de mezclas la región en  $T^*$  donde se encuentran las fases ordenadas es mayor que la de sus correspondientes componentes puros o en algunos casos fase ordenadas que no existen se promueven, lo cual concuerda con los resultados experimentales [99]. En nuestro caso este hecho se observa en el componente  $B$  en la mezcla, en donde se ve incrementado el intervalo de temperaturas de la región en fase nemática en comparación con su correspondiente sistema puro  $B$ .

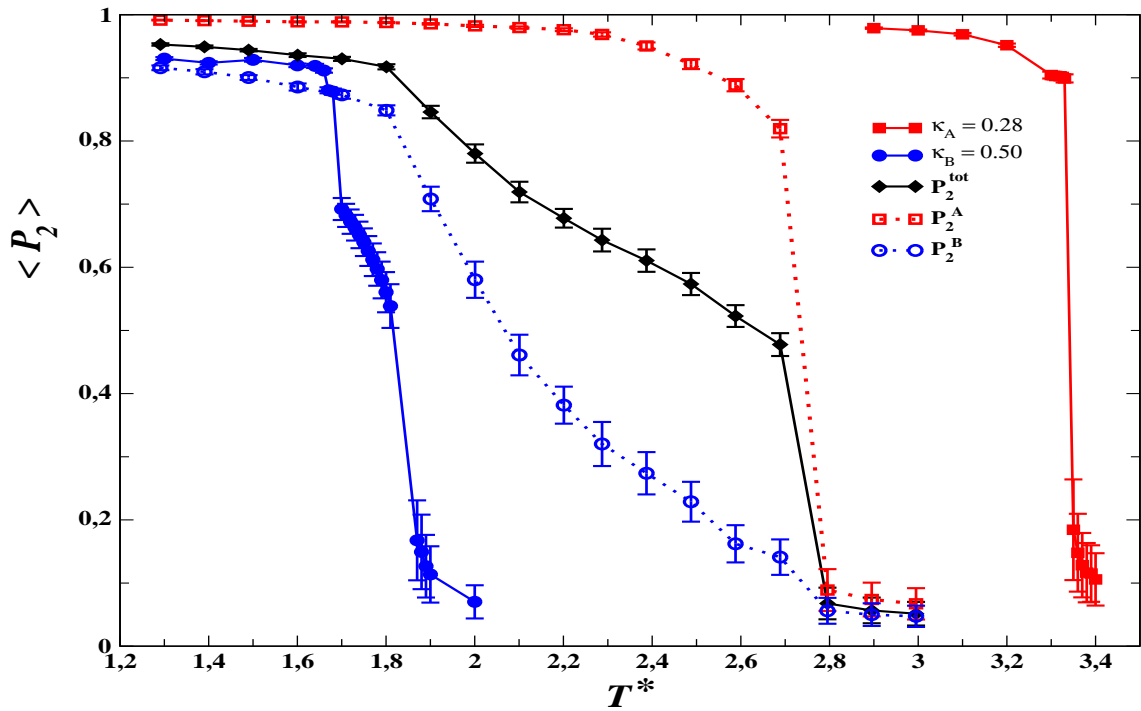


Figura 5.6: Parámetro de orden como función de la temperatura, mezcla III (tabla 5.1) a  $P^* = 25.0$  y  $N_A = N_B = 686$ .

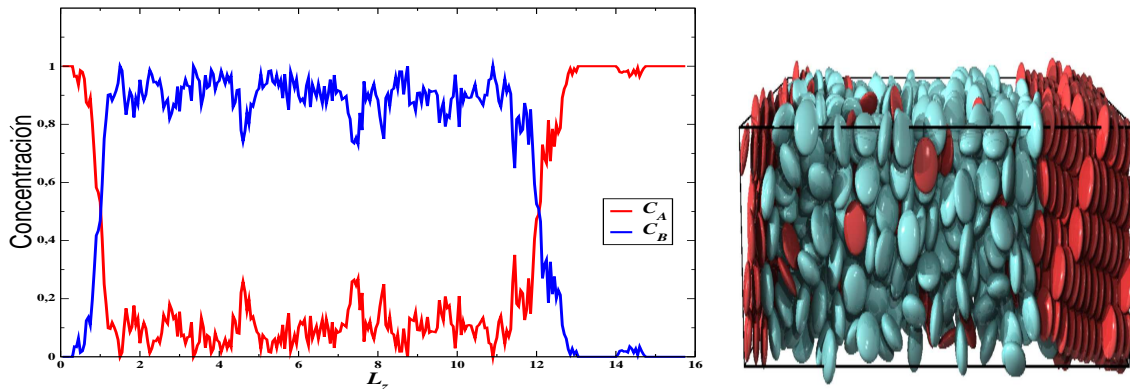


Figura 5.7: Perfiles de concentración para cada componente en la mezcla III (izquierda) e instantánea de la configuración final (derecha) a  $T^* = 2.70$  y  $P^* = 25.0$

Por otro lado a temperaturas más bajas ( $T^* \leq 1.80$ ) podemos encontrar una segregación de los componentes  $A$  y  $B$  en dos fases columnares ( $C_A$  y  $C_B$ ) con valores cercanos de parámetro de orden (ver Fig. 5.6), como lo muestran claramente los perfiles de concentración y la instantánea en la figura 5.8 a  $T^* = 1.80$ . La diferencia (i.e.  $\Delta T \simeq 0.15$ ) entre la aparición

de las fases columnares en la mezcla y en el sistema puro correspondiente al componente de menor grosor  $B$ , sugiere que la inducción de la fase columnar en la mezcla ( $C_B$ ), aparece en un valor cercano de temperatura respecto a el sistema puro  $B$ .

Estos resultados son interesantes desde el punto de vista tecnológico, ya que se sabe que en las fases columnares ordenadas de cristal líquido se incrementa el transporte de carga, por lo que consideramos que en condiciones adecuadas de temperatura y concentración se pueden promover fases columnares con una mezcla de cristales líquidos discóticos.

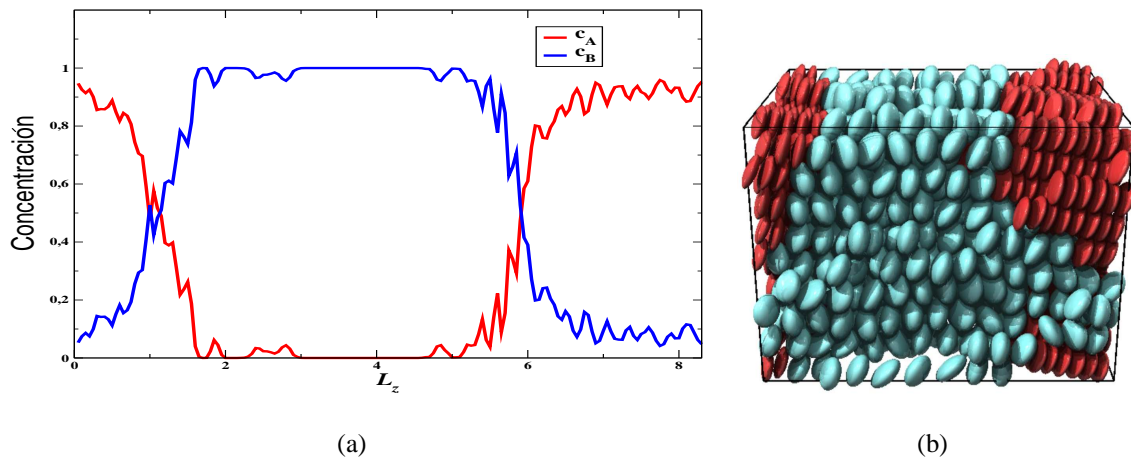


Figura 5.8: (a) Perfil de concentración para cada componente en la mezcla III (izquierda). (b) Instantánea de la configuración final a  $T^* = 1.80$  y  $P^* = 25.0$

## 5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió el comportamiento de las fases estables de mezclas binarias de cristales líquidos discóticos como función de la bidispersidad (grosor de los discos) de sus componentes. Se estudiaron tres mezclas binarias cuya especie B se fijó con  $\kappa = 0.50$ , variando el grosor de la especie A siendo  $k = 0.28, 0.345$  y  $0.40$ , resultan tres valores de bidispersidad ( $q$ ), que denotamos como: bajo, mediano y alto.

El estudio de las mezclas de cristales líquidos discóticos ha despertado interés en el desarrollo de técnicas de ajuste en la aparición y la estabilidad de las fases. La motivación principal del presente estudio se orientó en los efectos de la bidispersidad (en relación del aspecto molecular) para construir fases columnares estabilizadas como función de la temperatura, lo que representa ser de gran utilidad en la construcción de dispositivos fotovoltaicos de materiales orgánicos.

Los sistemas en este estudio han demostrado que una mezcla de cristales líquidos discóticos experimentan una segregación (dos fases separadas en un solo componente) cuando la bidispersidad es alta (mezcla III). En esta segregación de fases, el sistema está compuesto por dos fases orientadas independientemente que se comportan como dos fases de bulto, cada una con un parámetro de orden nemático correspondiente con un estado termodinámico de la mezcla. Esta segregación tiene su origen en la gran diferencia orientacional de ambas especies al estado termodinámico elegido para la mezcla (entropía orientacional). El resultado más relevante en esta mezcla debido a la segregación del sistema, se presenta como un fenómeno interfacial. A temperaturas altas coexisten la fase columnar del componente A con la fase líquida del componente B, y el orden orientacional de la componente A se transmite a la componente B que se encuentra adyacente para producir un fluido nemático que solo alcanza un par de capas moleculares. Sin embargo, en la presentación de los resultados correspondientes a esta mezcla (ver Fig. 5.8) este efecto interfacial no fue considerado y se reporta el valor promedio del  $P_2^a$  de toda la fase compuesta por la especie B, que considera la región nemática cerca de la interfase y la región de bulto que permanece como líquida (isótropa), a esta fase la denotamos como una fase inducida pre-nemática. La región en temperatura

donde esta fase pre-nemática es estable, se incrementa aumentando el grado de bidispersidad de la mezcla.

A temperaturas más bajas encontramos una coexistencia fases columnares  $C_A-C_B$ . Esto ocurre en los tres sistemas discógenos a temperaturas diferentes. Estas dos fases columnares separadas corresponden a estructuras columnares desordenadas con un valor del parámetro de orden similar. En cada caso se denota el desmezclado como: débil, moderado y fuerte. La temperatura a la que ocurre esta coexistencia decrece cuando el grado de bidispersidad crece. Debemos hacer notar, que la especie B debería, a estas temperaturas, estar en estado líquido isotrópico si ésta existiera como especie pura. Así que, al considerar la mezcla discótica se produce una inducción de una fase columnar de la especie B a temperaturas más altas con respecto a los sistemas puros. En este caso la mezcla I (*i.e.*, el menor grado de bidispersidad) presenta una estabilización de la fase columnar en la especie B a mayor temperatura. Además, debido a que esta mezcla no presenta una transición de desmezclado en todo el rango de temperatura estudiado es muy conveniente en el diseño de dispositivos fotovoltaicos cuando el sistema se encuentra en una fase columnar.

La mezcla II de mediana bidispersidad presenta, como función de la temperatura, una transición de desmezclado en donde fases nemáticas están en coexistencia. Esto ocurre a temperaturas intermedias en el rango de temperaturas estudiado. En este caso la fase nemática de la especie B es estabilizada a temperaturas mayores con respecto al caso puro. A temperaturas más altas, de nuevo se presenta una coexistencias entre fases columnares, considerando que la especie B a dicha temperatura debería estar en la fase líquida (isótropa) con respecto al caso puro.

En general se encuentra que las mezclas pueden ser controladas via la bidispersidad para producir transiciones de desmezclado, donde las fases en coexistencia pueden ser de todo tipo: isotrópico-columnar ( $I_B-C_A$ ), nemático-columnar ( $N_B-C_A$ ) nemático-nemático ( $N_B-N_A$ ), prenemático-nemático ( $N_B^P-N_A$ ), columnar-columnar ( $C_B-C_A$ ). Esto hace que los sistemas binarios de fluidos dicóticos presenten una gran flexibilidad en el diseño de dispositivos útiles en muchos campos de la ciencia y tecnología.



Hay otras características de mezclas de cristales líquidos discóticos que puede ser explorada, primeramente pueden ser considerados los efectos de presión y concentración (*i.e.*, considerando mezclas no equimolares) por lo que un diagrama de fases enriquecido podrían construirse. Otro reto en estos sistemas es resolver trayectorias en simulaciones moleculares con un sistema más grande para estudiar aspectos difusivos los cuales se han observado en componentes puros (capítulo 4).

## Capítulo 6

# Conclusiones Generales y Perspectivas

En este trabajo presentamos los resultados de investigación de sistemas moleculares en forma de disco, que presentan fases de cristal líquido. El estudio fue realizado utilizando como herramienta de investigación, experimentos numéricos, llamados simulaciones moleculares. En particular se eligió la metodología de dinámica molecular. Dicha metodología tiene la ventaja de poder extenderse muy fácilmente para calcular propiedades estáticas y dinámicas, con respecto a las simulaciones moleculares llamadas de Monte Carlo. El estudio fue hecho principalmente simulando sistemas en un ensamble estadístico de  $NPT$ , pero también se consideraron algunas simulaciones en el ensamble  $NVT$  a manera de control y corroboración de algunos estados termodinámicos. El modelo de interacción elegido, fue el modelo de Gay-Berne. Este modelo de interacciones moleculares es muy flexible para introducir una anisotropía molecular (forma geométrica de las moléculas), desde sistemas calamíticos (elipsoides de revolución prolatos), hasta sistemas discóticos (elipsoides de revolución oblatos). El modelo de Gay-Berne puede ser utilizado para estudiar sistemas prolatos que no sean mayores a 4.5 en el largo molecular. En el caso de sistemas oblatos, el grueso molecular no puede ser menor a 0.25 para producir resultados confiables. Si bien el modelo de Gay-Berne para una solo tipo de moléculas depende de 4 parámetros moleculares, la extensión a sistemas binarios crece a 20 parámetros libres que hay que definir. Aumentando el grado de complejidad y por lo tanto el tiempo de CPU. Existen otro tipo de modelos mo-

leculares que consideran la anisotropía molecular, elemento importante si se desean estudiar fases de cristal líquido, sin embargo para el caso de sistemas moleculares en forma de disco, el modelo molecular de Gay-Berne es el que ofrece mayor flexibilidad para modelar sistemas moleculares reales. Los tamaños de los sistemas simulados variaron entre valores de 1000 partículas y en algunos casos hasta 42000, para considerar el efecto de tamaño finito de las simulaciones.

En la primera parte de esta tesis, consideramos el comportamiento estático como función de la temperatura de los sistemas puros con valor de grosor de las partículas discóticas de 0.50 y 0.345. El sistema con grosor de 0.345, corresponde a un sistema molecular llamado trifenilo, que fue ajustado utilizando metodologías de estructura electrónica. Este sistema ha sido estudiado con mucho detalle en la literatura. En esta parte del trabajo estudiamos el comportamiento como función de la temperatura y densidad de las fases estables, así como el comportamiento de la difusividad, para distinguir entre las diferentes fases columnares presentes en estos sistemas. Discutimos en este trabajo con gran detalle las dos distintas fases columnares presentes en este sistema. A temperaturas altas este sistema tiene un cambio de fase de nemático a columnar, en donde esta fase columnar presenta una estructura hexagonal en la dirección perpendicular a las columnas. Esta estructura cambia a una fase columnar rectangular a bajas temperaturas. Estas dos fases son de cristal líquido, antes de cristalizar. Esto fue discutido con gran detalle estudiando la difusividad de ambas fases columnares. Estas fases fueron llamadas columnar desordenadas y ordenadas. La característica principal que distingue una fase columnar ordenada de una desordenada, es la interdigitación presente en la fase columnar ordenada, así como una difusividad no Gaussiana, esto es, no típica de un cristal líquido. En cuanto a las propiedades estáticas de estos sistemas, se muestra por primera vez, el diagrama completo de fases en un espacio  $T^*$  vs  $\rho^*$ , para ambos sistemas. Se encuentra que las partículas delgadas no presentan un punto crítico. Esto si es el caso de partículas mas gruesas. La región en temperatura de la fase nemática, también se ve modificada fuertemente como función del grosor de las partículas discóticas. A mayor grosor mayor es el rango en temperatura donde la fase nemática es estable. Esto es completamente equivalente al caso de sistemas prolatos, en donde la fase nemática esta presente en un rango de temperatura

mayor para partículas cortas. La estructura de las distintas fases orientacionales se discute en el trabajo con ayuda de las funciones de correlación por pares, tanto en la dirección paralela como perpendicular a la dirección más probable que el sistema presenta como función de la temperatura. También se calcula el parámetro de orden orientacional, para caracterizar las fases de cristal líquido presentes.

En la segunda parte de este trabajo se presentan los resultados correspondientes a mezclas binarias con distinto grosor. La razón de grosor entre las especies  $A$  y  $B$ , se denota como parámetro de bidispersidad. Como función de este parámetro se estudia el comportamiento estructural de tres típicas mezclas, con bidispersidad baja, mediana y alta. El objetivo principal de este estudio es caracterizar las fases estables como función de la temperatura y bidispersidad y comparar estas fases con las correspondientes de los sistemas puros. Solo se estudian sistemas con composición 50 : 50 a una presión fija. Se utiliza una modificación de las interacciones del tipo Gay-Berne, como modelo generalizado de Gay-Berne, muy bien establecido en la literatura y que hemos usado con anterioridad con mucho éxito para estudiar mezclas de sistemas prolatos. Los sistemas estudiados fueron simulados en el ensamble  $NPT$  con número de partículas del orden de 2000. Para alta bidispersidad el sistema presenta una transición de desmezclado, promovido por la gran diferencia en entropía orientacional, presente en este tipo de mezclas. Esto es, a cierta temperatura las especies más gruesas se encuentran en una fase líquida, mientras que la otra especie, menos gruesa, presenta una fase columnar. Esta diferencia orientacional, genera la transición de desmezclado. Este desmezclado se presenta en el sistema promoviendo dos fases plenamente independientes y en coexistencia. Si la bidispersidad es baja, el sistema permanece mezclado en todo el rango de temperatura. Ajustando los valores de bidispersidad se puede sintonizar el tipo de fases en coexistencia, teniendo todas las posibilidades orientacionales. Esto le da mucha riqueza potencial de aplicación en el diseño de dispositivos, tales como celdas fotovoltaicas y sensores. Uno de los resultados más importantes en este estudio es la inducción en la especie más gruesa de fases columnares estabilizadas a temperaturas mayores en comparación con el correspondiente sistema puro. Es así que la transición de desmezclado promueve la estabilización de fases columnares. Algo que es muy útil en el diseño de celdas fotovoltaicas. Otro resultado importante es la esta-

bilización de una fase pre-nemática que es promovida por un desmezclado fuerte, esto es una segregación. Cuando el sistema se segrega un fenómeno interfacial está presente, el cual induce una fase nemática en el fluido adyacente a la fase más ordenada, este ordenamiento disminuye a medida que nos alejamos de la interfase.

Así en general podemos decir, que sistemas binarios pueden ser controlados vía la bi-dispersidad y la concentración para ser más eficiente la estabilización de fases columnares. Queda como trabajo futuro cambiar la composición de los sistemas binarios y estudiar la estabilización de la fase columnar, así como un estudio más detallado como función de la presión. En los casos que presentan segregación, será necesario en un trabajo posterior, simular sistemas con mayor número de partículas, para poder observar con mejor detalle la inhomogeneidad orientacional que promueve los estados llamados pre-nemáticos.

# Apéndice

# Apéndice A

## Propiedades Termodinámicas componentes puros

Cuadro A.1: Resultados de algunas propiedades termodinámicas obtenidas por simulación de Dinámica Molecular en el ensamble  $NPT$  para fluidos puros de Gay-Berne con la parametrización  $GB(\kappa, 0.2, 1.0, 2.0)$ , con  $\kappa = 0.345$  y  $0.50$ .

$\kappa = 0.345$				
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
$P^* = 30.0$				
2.85	$-1.3667 \pm 0.3469$	$5.5002 \pm 0.8103$	$0.1362 \pm 0.0638$	$2.1288 \pm 0.0142$
2.84	$-1.5436 \pm 0.3976$	$5.2568 \pm 0.8185$	$0.1753 \pm 0.0728$	$2.1431 \pm 0.0154$
2.83	$-0.9605 \pm 0.8689$	$5.0459 \pm 0.9326$	$0.0908 \pm 0.0167$	$2.1468 \pm 0.0100$
2.82	$-2.6339 \pm 0.6426$	$3.6735 \pm 0.8617$	$0.5036 \pm 0.0484$	$2.2311 \pm 0.0192$
2.80	$-3.0152 \pm 0.7273$	$3.1439 \pm 0.8616$	$0.5641 \pm 0.0361$	$2.2612 \pm 0.0184$
2.78	$-3.2978 \pm 0.7903$	$2.7096 \pm 0.8472$	$0.6071 \pm 0.0304$	$2.2864 \pm 0.0174$
2.75	$-3.7889 \pm 0.8918$	$2.1685 \pm 0.8659$	$0.6462 \pm 0.0261$	$2.3178 \pm 0.0169$
2.73	$-4.0419 \pm 0.9396$	$1.7639 \pm 0.8387$	$0.6752 \pm 0.0189$	$2.3403 \pm 0.0148$
2.70	$-4.4352 \pm 1.0277$	$1.2559 \pm 0.8410$	$0.7037 \pm 0.0173$	$2.3695 \pm 0.0151$

Continúa en la siguiente página

Continuación				
2.68	-4.7059 ± 1.0906	0.9341 ± 0.8387	0.7209 ± 0.0167	2.3885 ± 0.0153
2.67	-4.8997 ± 1.1298	0.7390 ± 0.8416	0.7288 ± 0.0163	2.3986 ± 0.0150
2.66	-5.0473 ± 1.1652	0.5434 ± 0.8600	0.7381 ± 0.0157	2.4089 ± 0.0152
2.65	-9.0683 ± 2.0753	-4.9826 ± 0.8941	0.8802 ± 0.0038	2.6939 ± 0.0116
<i>P</i> * = 25.0				
2.69	-0.5078 ± 0.1373	4.7429 ± 0.7457	0.0551 ± 0.0199	2.0019 ± 0.0118
2.68	-1.1249 ± 0.1398	4.1186 ± 0.7443	0.0697 ± 0.0260	2.0438 ± 0.0120
2.67	-1.8828 ± 0.1621	3.3024 ± 0.7509	0.1321 ± 0.0509	2.0973 ± 0.0139
2.66	-3.1879 ± 0.3313	1.5321 ± 0.8247	0.5087 ± 0.0501	2.2019 ± 0.0212
2.65	-3.2973 ± 0.7867	1.1889 ± 0.8121	0.5521 ± 0.0395	2.2227 ± 0.0197
2.63	-3.6982 ± 0.8698	0.6454 ± 0.8071	0.6058 ± 0.0302	2.2555 ± 0.0184
2.60	-4.2411 ± 0.9885	-0.0415 ± 0.8093	0.6608 ± 0.0231	2.2977 ± 0.0171
2.58	-4.5738 ± 1.0627	-0.4653 ± 0.8109	0.6883 ± 0.0208	2.3233 ± 0.0171
2.56	-4.9155 ± 1.1409	-0.8926 ± 0.8125	0.7131 ± 0.0184	2.3489 ± 0.0167
2.54	-9.0427 ± 2.0700	-6.3792 ± 0.8609	0.8715 ± 0.0046	2.6473 ± 0.0122
<i>P</i> * = 20.0				
2.52	-2.2368 ± 0.1954	1.2096 ± 0.8408	0.1463 ± 0.0581	2.0497 ± 0.0177
2.51	-2.3548 ± 0.2144	1.0722 ± 0.8526	0.1698 ± 0.0690	2.0590 ± 0.0192
2.49	-3.7564 ± 0.3232	-0.7760 ± 0.9394	0.5396 ± 0.0566	2.1766 ± 0.0282
2.48	-4.0608 ± 0.2989	-1.1620 ± 0.9291	0.5833 ± 0.0440	2.2014 ± 0.0260
2.47	-4.3432 ± 0.2844	-1.5152 ± 0.9258	0.6169 ± 0.0372	2.2243 ± 0.0246
2.46	-4.6068 ± 0.2845	-1.8352 ± 0.9243	0.6448 ± 0.0328	2.2452 ± 0.0242
2.45	-4.8361 ± 0.2815	-2.1055 ± 0.9266	0.6652 ± 0.0300	2.2629 ± 0.0238
2.44	-5.0852 ± 0.2786	-2.4076 ± 0.9294	0.6858 ± 0.0270	2.2821 ± 0.0233
2.43	-5.3181 ± 0.2792	-2.6785 ± 0.9329	0.7036 ± 0.0245	2.2997 ± 0.0231
2.42	-5.5931 ± 0.2929	-3.0065 ± 0.9327	0.7224 ± 0.0235	2.3203 ± 0.0236
2.41	-11.5966 ± 0.2037	-10.3683 ± 1.0109	0.9151 ± 0.0035	2.7627 ± 0.0143



$P^* = 16.0$				
2.38	$-2.5424 \pm 0.1582$	$-0.4987 \pm 0.6496$	$0.1138 \pm 0.0452$	$2.0043 \pm 0.0151$
2.37	$-2.6756 \pm 0.1725$	$-0.6507 \pm 0.6566$	$0.1394 \pm 0.0539$	$2.0151 \pm 0.0163$
2.35	$-4.2137 \pm 0.3010$	$-2.6330 \pm 0.7564$	$0.5512 \pm 0.0499$	$2.1496 \pm 0.0271$
2.34	$-4.6775 \pm 0.2717$	$-3.2050 \pm 0.7442$	$0.6144 \pm 0.0348$	$2.1891 \pm 0.0243$
2.33	$-5.0496 \pm 0.2669$	$-3.6552 \pm 0.7416$	$0.6532 \pm 0.0289$	$2.2201 \pm 0.0234$
2.32	$-5.3880 \pm 0.2640$	$-4.0589 \pm 0.7395$	$0.6826 \pm 0.0255$	$2.2474 \pm 0.0228$
2.31	$-5.8245 \pm 0.3437$	$-4.5721 \pm 0.8264$	$0.7144 \pm 0.0251$	$2.2820 \pm 0.0280$
2.30	$-11.4604 \pm 0.1560$	$-11.2883 \pm 0.7977$	$0.9024 \pm 0.0031$	$2.7201 \pm 0.0117$
$P^* = 14.25$				
2.31	$-2.6974 \pm 0.1525$	$-1.2754 \pm 0.6172$	$0.1090 \pm 0.0440$	$1.9825 \pm 0.0150$
2.30	$-2.9380 \pm 0.2042$	$-1.5645 \pm 0.6514$	$0.1784 \pm 0.0613$	$2.0033 \pm 0.0194$
2.29	$-4.0524 \pm 0.3430$	$-2.9867 \pm 0.7643$	$0.5766 \pm 0.0674$	$2.1028 \pm 0.0314$
2.28	$-4.8674 \pm 0.3049$	$-4.0029 \pm 0.7418$	$0.6179 \pm 0.0389$	$2.1745 \pm 0.0276$
2.27	$-5.3340 \pm 0.2827$	$-4.5633 \pm 0.7320$	$0.6660 \pm 0.0291$	$2.2142 \pm 0.0249$
2.26	$-5.7701 \pm 0.2989$	$-5.0720 \pm 0.7456$	$0.7011 \pm 0.0261$	$2.2500 \pm 0.0258$
2.25	$-11.2780 \pm 0.1595$	$-11.5909 \pm 0.7711$	$0.8968 \pm 0.0035$	$2.6850 \pm 0.0121$
$P^* = 12.50$				
2.26	$-2.5927 \pm 0.1470$	$-1.7769 \pm 0.5983$	$0.0877 \pm 0.0332$	$1.9358 \pm 0.0152$
2.25	$-2.7056 \pm 0.1515$	$-1.8954 \pm 0.6020$	$0.0959 \pm 0.0372$	$1.9454 \pm 0.0155$
2.24	$-2.8270 \pm 0.1597$	$-2.0301 \pm 0.6085$	$0.1107 \pm 0.0430$	$1.9559 \pm 0.0160$
2.23	$-3.0741 \pm 0.2239$	$-2.3181 \pm 0.6490$	$0.1694 \pm 0.0674$	$1.9776 \pm 0.0216$
2.22	$-5.0142 \pm 0.3384$	$-4.7482 \pm 0.7519$	$0.6166 \pm 0.0422$	$2.1539 \pm 0.0311$
2.21	$-12.7228 \pm 0.1619$	$-13.7405 \pm 0.7864$	$0.9268 \pm 0.0027$	$2.7831 \pm 0.0115$
2.20	$-12.8457 \pm 0.1631$	$-13.8468 \pm 0.7864$	$0.9280 \pm 0.0028$	$2.7903 \pm 0.0115$
$P^* = 10.00$				
2.15	$-2.8119 \pm 0.1475$	$-2.8962 \pm 0.5607$	$0.0858 \pm 0.0330$	$1.8925 \pm 0.0159$
2.14	$-2.9474 \pm 0.1574$	$-3.0365 \pm 0.5669$	$0.0997 \pm 0.0385$	$1.9046 \pm 0.0168$
2.13	$-3.2584 \pm 0.2296$	$-3.4005 \pm 0.6214$	$0.1666 \pm 0.0618$	$1.9331 \pm 0.0232$
2.12	$-12.9154 \pm 0.1553$	$-14.6122 \pm 0.7513$	$0.9224 \pm 0.0026$	$2.7768 \pm 0.0116$

$P^* = 8.00$				
2.05	$-3.0837 \pm 0.1609$	$-3.8966 \pm 0.5396$	$0.0970 \pm 0.0376$	$1.8576 \pm 0.0179$
2.04	$-3.1754 \pm 0.1747$	$-3.9916 \pm 0.5470$	$0.1085 \pm 0.0440$	$1.8663 \pm 0.0190$
2.03	$-14.5500 \pm 0.1815$	$-16.8447 \pm 0.7705$	$0.9455 \pm 0.0028$	$2.8705 \pm 0.0120$
2.02	$-15.8603 \pm 0.1433$	$-18.2048 \pm 0.7580$	$0.9670 \pm 0.0013$	$2.9477 \pm 0.0096$
$P^* = 6.00$				
1.97	$-2.9325 \pm 0.1546$	$-4.4524 \pm 0.5093$	$0.0736 \pm 0.0272$	$1.7682 \pm 0.0189$
1.96	$-3.1050 \pm 0.1640$	$-4.6407 \pm 0.5154$	$0.0883 \pm 0.0365$	$1.7854 \pm 0.0194$
1.95	$-15.9806 \pm 0.1600$	$-18.7517 \pm 0.7644$	$0.9601 \pm 0.0026$	$2.8710 \pm 0.0102$
1.94	$-16.7353 \pm 0.1377$	$-19.5670 \pm 0.7770$	$0.9695 \pm 0.0012$	$2.9932 \pm 0.0090$
$P^* = 3.40$				
1.84	$-2.5489 \pm 0.5991$	$-5.1289 \pm 0.4581$	$0.0568 \pm 0.0216$	$1.5922 \pm 0.0220$
1.83	$-2.7166 \pm 0.6387$	$-5.3018 \pm 0.4630$	$0.0629 \pm 0.0246$	$1.6120 \pm 0.0224$
1.82	$-16.5198 \pm 3.7720$	$-20.7574 \pm 0.7513$	$0.9720 \pm 0.0012$	$2.9835 \pm 0.0083$
1.81	$-16.7135 \pm 3.8163$	$-20.9380 \pm 0.7445$	$0.9730 \pm 0.0012$	$3.0106 \pm 0.0098$
$\kappa = 0.50$				
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
$P^* = 30.00$				
1.93	$-4.2544 \pm 0.1095$	$7.1706 \pm 0.6126$	$0.1830 \pm 0.0132$	$1.8513 \pm 0.0064$
1.92	$-4.0524 \pm 0.9397$	$7.0650 \pm 0.7119$	$0.1686 \pm 0.0876$	$1.8520 \pm 0.0093$
1.91	$-4.7245 \pm 1.0900$	$6.1904 \pm 0.7065$	$0.5002 \pm 0.0427$	$1.8824 \pm 0.0086$
1.90	$-4.8641 \pm 1.1218$	$6.0261 \pm 0.7021$	$0.5272 \pm 0.0375$	$1.8884 \pm 0.0084$
1.89	$-4.9888 \pm 1.1482$	$5.8738 \pm 0.7010$	$0.5496 \pm 0.0327$	$1.8938 \pm 0.0082$
1.88	$-5.0945 \pm 1.1714$	$5.7479 \pm 0.6978$	$0.5654 \pm 0.0304$	$1.8986 \pm 0.0080$
1.87	$-5.2039 \pm 1.1963$	$5.6139 \pm 0.6958$	$0.5832 \pm 0.0282$	$1.9037 \pm 0.0080$
1.86	$-5.3118 \pm 1.2204$	$5.4860 \pm 0.6962$	$0.5985 \pm 0.0259$	$1.9085 \pm 0.0079$
1.85	$-5.4191 \pm 1.2444$	$5.3689 \pm 0.6938$	$0.6107 \pm 0.0250$	$1.9129 \pm 0.0078$
1.83	$-5.6239 \pm 1.2906$	$5.1219 \pm 0.6890$	$0.6367 \pm 0.0222$	$1.9223 \pm 0.0077$
1.82	$-5.7170 \pm 1.3113$	$5.0065 \pm 0.6924$	$0.6482 \pm 0.0210$	$1.9267 \pm 0.0076$

Continúa en la siguiente página

Continuación				
1.80	-5.9045 ± 1.3539	4.7883 ± 0.6876	0.6677 ± 0.0198	1.9351 ± 0.0075
1.79	-6.0090 ± 1.3775	4.6817 ± 0.6881	0.6762 ± 0.0186	1.9394 ± 0.0074
1.78	-6.1043 ± 1.3990	4.5625 ± 0.6834	0.6864 ± 0.0181	1.9439 ± 0.0074
1.77	-8.4515 ± 1.9324	1.2538 ± 0.7100	0.8667 ± 0.0064	2.0617 ± 0.0063
1.76	-8.5581 ± 1.9561	1.1461 ± 0.7053	0.8681 ± 0.0053	2.0647 ± 0.0063
$P^* = 25.00$				
1.82	-4.0731 ± 0.8608	4.8815 ± 0.6442	0.1681 ± 0.0645	1.8111 ± 0.0081
1.81	-5.1046 ± 1.1747	3.5427 ± 0.6570	0.5386 ± 0.0346	1.8613 ± 0.0087
1.80	-5.3879 ± 0.7112	3.3857 ± 0.6578	0.5605 ± 0.0318	1.8674 ± 0.0085
1.79	-5.3475 ± 1.2292	3.2460 ± 0.6565	0.5799 ± 0.0290	1.8731 ± 0.0084
1.78	-5.4736 ± 1.2577	3.1030 ± 0.6522	0.5973 ± 0.0265	1.8787 ± 0.0082
1.77	-5.5804 ± 1.2811	2.9767 ± 0.6481	0.6120 ± 0.0258	1.8837 ± 0.0082
1.76	-5.6912 ± 1.3064	2.8562 ± 0.6516	0.6258 ± 0.0236	1.8891 ± 0.0081
1.75	-5.7939 ± 1.3292	2.7261 ± 0.6467	0.6397 ± 0.0219	1.8943 ± 0.0080
1.74	-5.9096 ± 1.3553	2.6070 ± 0.6470	0.6512 ± 0.0210	1.8992 ± 0.0079
1.73	-6.0094 ± 1.3777	2.4882 ± 0.6510	0.6627 ± 0.0204	1.9041 ± 0.0079
1.72	-6.1091 ± 1.4003	2.3741 ± 0.6489	0.6722 ± 0.0193	1.9089 ± 0.0078
1.71	-6.2109 ± 1.4229	2.2586 ± 0.6463	0.6822 ± 0.0183	1.9136 ± 0.0078
1.70	-6.3201 ± 1.4478	2.1394 ± 0.6456	0.6923 ± 0.0175	1.9185 ± 0.0077
1.69	-8.3146 ± 1.9024	-0.5895 ± 0.6726	0.8360 ± 0.0088	2.0223 ± 0.0072
1.68	-8.9780 ± 2.0518	-1.4890 ± 0.6709	0.8777 ± 0.0048	2.0575 ± 0.0065
1.67	-9.0649 ± 2.0713	-1.5767 ± 0.6672	0.8803 ± 0.0047	2.0613 ± 0.0064
1.66	-9.5551 ± 2.1828	-2.1831 ± 0.6690	0.9116 ± 0.0035	2.0825 ± 0.0061
$P^* = 16.50$				
1.68	-4.5284 ± 0.1294	0.5775 ± 0.5646	0.1564 ± 0.0577	1.7394 ± 0.0088
1.67	-5.3031 ± 0.1750	-0.2164 ± 0.5906	0.4564 ± 0.0526	1.7812 ± 0.0104
1.66	-5.5275 ± 0.1672	-0.4684 ± 0.5857	0.5134 ± 0.0426	1.7926 ± 0.0101
1.65	-5.6982 ± 0.1596	-0.6606 ± 0.5882	0.5458 ± 0.0360	1.8013 ± 0.0097

Continúa en la siguiente página

Continuación				
1.62	-6.1333 ± 0.1475	-1.1294 ± 0.5804	0.6112 ± 0.0264	1.8233 ± 0.0092
1.60	-6.3025 ± 0.1447	-1.5423 ± 0.5737	0.6321 ± 0.0241	1.8269 ± 0.0091
1.57	-6.8041 ± 0.1354	-1.8379 ± 0.5738	0.6866 ± 0.0185	1.8566 ± 0.0085
1.56	-6.9430 ± 0.1348	-1.9892 ± 0.5694	0.7006 ± 0.0176	1.8635 ± 0.0085
1.55	-7.0684 ± 0.1368	-2.1154 ± 0.5746	0.7109 ± 0.0171	1.8697 ± 0.0085
1.54	-9.5963 ± 0.1520	-5.2320 ± 0.6231	0.8720 ± 0.0077	2.0090 ± 0.0091
$P^* = 12.50$				
1.58	-4.8127 ± 0.1241	-1.5009 ± 0.4382	0.1978 ± 0.0606	1.7103 ± 0.0084
1.57	-5.7100 ± 0.1380	-2.5263 ± 0.4504	0.5211 ± 0.0352	1.7591 ± 0.0089
1.56	-5.8972 ± 0.1297	-2.7336 ± 0.4455	0.5556 ± 0.0289	1.7692 ± 0.0085
1.55	-6.0706 ± 0.1273	-2.9149 ± 0.4451	0.5846 ± 0.0260	1.7787 ± 0.0083
1.54	-6.2389 ± 0.1211	-3.0945 ± 0.4451	0.6096 ± 0.0231	1.7878 ± 0.0080
1.53	-6.3848 ± 0.1204	-3.2443 ± 0.4457	0.6276 ± 0.0211	1.7957 ± 0.0079
1.52	-6.5372 ± 0.1176	-3.4096 ± 0.4418	0.6464 ± 0.0192	1.8038 ± 0.0078
1.51	-6.6903 ± 0.1160	-3.5645 ± 0.4434	0.6638 ± 0.0178	1.8120 ± 0.0077
1.50	-6.8328 ± 0.1184	-3.7101 ± 0.4452	0.6779 ± 0.0184	1.8196 ± 0.0077
1.49	-6.9833 ± 0.1140	-3.8653 ± 0.4403	0.6933 ± 0.0155	1.8275 ± 0.0075
1.48	-7.1286 ± 0.1147	-4.0140 ± 0.4424	0.7066 ± 0.0148	1.8352 ± 0.0075
1.47	-7.2788 ± 0.1148	-4.1704 ± 0.4414	0.7199 ± 0.0141	1.8430 ± 0.0074
1.46	-10.5525 ± 0.1065	-8.0302 ± 0.4793	0.9109 ± 0.0043	2.0275 ± 0.0065
$P^* = 8.00$				
1.50	-4.6503 ± 0.0975	-3.5058 ± 0.3816	0.1016 ± 0.0387	1.6356 ± 0.0082
1.49	-4.7563 ± 0.1027	-3.6109 ± 0.3855	0.1156 ± 0.0435	1.6426 ± 0.0084
1.48	-5.0556 ± 0.1521	-3.9343 ± 0.4112	0.2577 ± 0.0695	1.6609 ± 0.0107
1.47	-5.5585 ± 0.1528	-4.4996 ± 0.4149	0.4620 ± 0.0435	1.6914 ± 0.0105
1.45	-6.0853 ± 0.1337	-5.0650 ± 0.4101	0.5732 ± 0.0279	1.7233 ± 0.0096
1.42	-6.6637 ± 0.1228	-5.6615 ± 0.4063	0.6530 ± 0.0195	1.7581 ± 0.0088
1.40	-7.0159 ± 0.1227	-6.0152 ± 0.4083	0.6901 ± 0.0175	1.7788 ± 0.0086

Continúa en la siguiente página

Continuación				
1.39	-7.1950 ± 0.1184	-6.2008 ± 0.4086	0.7080 ± 0.0152	1.7892 ± 0.0084
1.37	-7.5434 ± 0.0966	-6.3565 ± 0.3813	0.7412 ± 0.0061	1.8114 ± 0.0082
1.36	-10.7233 ± 0.0863	-10.1423 ± 0.3784	0.9122 ± 0.0026	2.0001 ± 0.0056
1.35	-11.5426 ± 0.1202	-11.0101 ± 0.4653	0.9357 ± 0.0039	2.0518 ± 0.0075
1.34	-11.5131 ± 0.0828	-10.9326 ± 0.4167	0.9428 ± 0.0019	2.0407 ± 0.0041
$P^* = 3.40$				
1.34	-4.8147 ± 0.1132	-5.9757 ± 0.3382	0.1232 ± 0.0469	1.5531 ± 0.0108
1.33	-5.6844 ± 0.1926	-6.9040 ± 0.3887	0.4778 ± 0.0518	1.6168 ± 0.0153
1.32	-6.1021 ± 0.1605	-7.3354 ± 0.3746	0.5653 ± 0.0335	1.6471 ± 0.0129
1.31	-6.4361 ± 0.1430	-7.6740 ± 0.3672	0.6191 ± 0.0247	1.6710 ± 0.0116
1.30	-6.7057 ± 0.1560	-7.9437 ± 0.3805	0.6509 ± 0.0280	1.6901 ± 0.0123
1.29	-6.9680 ± 0.1373	-8.1953 ± 0.3704	0.6836 ± 0.0184	1.7083 ± 0.0109
1.28	-7.2346 ± 0.1387	-8.4623 ± 0.3722	0.7098 ± 0.0173	1.7263 ± 0.0108
1.27	-11.3979 ± 0.0798	-12.8796 ± 0.4030	0.9312 ± 0.0022	2.0110 ± 0.0054
$P^* = 2.0$				
1.28	-4.6790 ± 0.1103	-6.5696 ± 0.3150	0.1067 ± 0.0397	1.4998 ± 0.0120
1.27	-6.1987 ± 0.1738	-8.1389 ± 0.3669	0.5830 ± 0.0321	1.6225 ± 0.0151
1.26	-6.5848 ± 0.1660	-8.5216 ± 0.3637	0.6384 ± 0.0268	1.6524 ± 0.0141
1.25	-6.9288 ± 0.1478	-8.8592 ± 0.3590	0.6799 ± 0.0200	1.6784 ± 0.0125
1.24	-7.2363 ± 0.1451	-9.1578 ± 0.3608	0.7112 ± 0.0171	1.7010 ± 0.0120
1.23	-11.5889 ± 0.0783	-13.6644 ± 0.3875	0.9335 ± 0.0020	2.0077 ± 0.0054
$P^* = 0.50$				
1.21	-4.4258 ± 0.1213	-7.1181 ± 0.2924	0.0834 ± 0.0337	1.4042 ± 0.0164
1.20	-6.8225 ± 0.1928	-9.5189 ± 0.3680	0.6683 ± 0.0273	1.6324 ± 0.0181
1.19	-7.3253 ± 0.1735	-9.9998 ± 0.3555	0.7211 ± 0.0189	1.6742 ± 0.0153
1.18	-11.9889 ± 0.0771	-14.6849 ± 0.3770	0.9438 ± 0.0020	1.9799 ± 0.0053

$P^* = 0.15$

1.24	$1.2481 \pm 0.0946$	$-1.1541 \pm 0.1656$	$0.0215 \pm 0.0076$	$0.2080 \pm 0.0091$
1.23	$1.0700 \pm 0.1048$	$-1.3537 \pm 0.1771$	$0.0219 \pm 0.0078$	$0.2225 \pm 0.0107$
1.22	$-3.8058 \pm 0.1266$	$-6.7390 \pm 0.2787$	$0.0535 \pm 0.0195$	$1.2895 \pm 0.0227$
1.21	$-4.0271 \pm 0.1248$	$-6.9390 \pm 0.2801$	$0.0603 \pm 0.0230$	$1.3223 \pm 0.0210$
1.20	$-4.2648 \pm 0.1323$	$-7.1524 \pm 0.2865$	$0.0764 \pm 0.0296$	$1.3547 \pm 0.0207$
1.19	$-6.5431 \pm 0.2344$	$-9.4222 \pm 0.3789$	$0.6352 \pm 0.0348$	$1.5956 \pm 0.0233$
1.18	$-7.1857 \pm 0.1877$	$-10.0444 \pm 0.3569$	$0.7090 \pm 0.0207$	$1.6532 \pm 0.0174$
1.17	$-11.7736 \pm 0.1093$	$-14.6220 \pm 0.3972$	$0.9311 \pm 0.0069$	$1.9852 \pm 0.0080$

# Apéndice B

## Propiedades termodinámicas de las mezclas binarias

Cuadro B.1: Resultados de algunas propiedades termodinámicas obtenidas por simulación de Dinámica Molecular en el ensamble  $NPT$  a  $P^* = 25.0$ , para los tres sistemas binarios equimolares estudiados en este trabajo.

Mezcla I, GB(0.40 – 0.50, 0.20, 1.0, 2.0)					
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^A \rangle$	$\langle P_2^B \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
2.40	$-3.7136 \pm 0.8597$	$3.5621 \pm 0.7881$	$0.1268 \pm 0.0497$	$0.0903 \pm 0.0354$	$1.8576 \pm 0.0097$
2.38	$-3.8420 \pm 0.8904$	$3.4238 \pm 0.7888$	$0.1417 \pm 0.0556$	$0.1008 \pm 0.0390$	$1.8644 \pm 0.0099$
2.36	$-4.0094 \pm 0.9292$	$3.2429 \pm 0.7902$	$0.1767 \pm 0.0654$	$0.1244 \pm 0.0474$	$1.8727 \pm 0.0102$
2.34	$-4.2431 \pm 0.9840$	$2.9669 \pm 0.8025$	$0.2512 \pm 0.0820$	$0.1769 \pm 0.0598$	$1.8845 \pm 0.0111$
2.32	$-4.5318 \pm 1.0542$	$2.6176 \pm 0.8148$	$0.3485 \pm 0.0811$	$0.2481 \pm 0.0630$	$1.8987 \pm 0.0119$
2.30	$-4.9215 \pm 1.1417$	$2.1227 \pm 0.8158$	$0.4720 \pm 0.0607$	$0.3459 \pm 0.0530$	$1.9183 \pm 0.0119$
2.28	$-5.2453 \pm 1.2130$	$1.7360 \pm 0.8183$	$0.5436 \pm 0.0461$	$0.4077 \pm 0.0442$	$1.9344 \pm 0.0116$
2.25	$-5.6558 \pm 1.3043$	$1.2405 \pm 0.8055$	$0.6066 \pm 0.0340$	$0.4680 \pm 0.0348$	$1.9545 \pm 0.0109$
2.22	$-6.0285 \pm 1.3868$	$0.7828 \pm 0.8070$	$0.6536 \pm 0.0300$	$0.5146 \pm 0.0339$	$1.9735 \pm 0.0109$
2.20	$-6.2769 \pm 1.4429$	$0.5075 \pm 0.8050$	$0.6780 \pm 0.0258$	$0.5434 \pm 0.0298$	$1.9854 \pm 0.0106$

Continúa en la siguiente página

Continuación					
2.18	$-6.5170 \pm 1.4976$	$0.2273 \pm 0.8062$	$0.7001 \pm 0.0232$	$0.5678 \pm 0.0277$	$1.9971 \pm 0.0105$
2.15	$-6.8757 \pm 1.5798$	$-0.2022 \pm 0.8102$	$0.7292 \pm 0.0217$	$0.5996 \pm 0.0264$	$2.0147 \pm 0.0105$
2.10	$-9.8230 \pm 2.2462$	$-3.9912 \pm 0.8287$	$0.8751 \pm 0.0060$	$0.8053 \pm 0.0092$	$2.1600 \pm 0.0089$
2.00	$-10.6891 \pm 2.4427$	$-4.8692 \pm 0.8121$	$0.8875 \pm 0.0052$	$0.8306 \pm 0.0071$	$2.2001 \pm 0.0077$
1.90	$-11.8454 \pm 2.7059$	$-6.0861 \pm 0.8032$	$0.9113 \pm 0.0041$	$0.8745 \pm 0.0055$	$2.2497 \pm 0.0072$
1.80	$-12.6094 \pm 2.8800$	$-6.7867 \pm 0.7894$	$0.9207 \pm 0.0037$	$0.8884 \pm 0.0051$	$2.2804 \pm 0.0067$
1.70	$-13.3119 \pm 3.0398$	$-7.4183 \pm 0.7778$	$0.9269 \pm 0.0034$	$0.9010 \pm 0.0046$	$2.3084 \pm 0.0063$
Mezcla II, GB(0.345 – 0.50, 0.20, 1.0, 2.0)					
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^A \rangle$	$\langle P_2^B \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
2.70	$-1.8425 \pm 0.1538$	$5.0537 \pm 0.8300$	$0.0727 \pm 0.0267$	$0.0549 \pm 0.0201$	$1.8346 \pm 0.0107$
2.65	$-2.1288 \pm 0.1534$	$4.7831 \pm 0.8253$	$0.0778 \pm 0.0286$	$0.0582 \pm 0.0212$	$1.8493 \pm 0.0105$
2.60	$-2.4281 \pm 0.1543$	$4.4920 \pm 0.8167$	$0.0863 \pm 0.0329$	$0.0632 \pm 0.0233$	$1.8649 \pm 0.0106$
2.55	$-2.7386 \pm 0.1558$	$4.2022 \pm 0.8158$	$0.0986 \pm 0.0367$	$0.0700 \pm 0.0262$	$1.8810 \pm 0.0107$
2.50	$-3.0801 \pm 0.1586$	$3.8574 \pm 0.8157$	$0.1184 \pm 0.0437$	$0.0825 \pm 0.0305$	$1.8988 \pm 0.0108$
2.45	$-3.4819 \pm 0.1724$	$3.4350 \pm 0.8211$	$0.1756 \pm 0.0642$	$0.1180 \pm 0.0448$	$1.9197 \pm 0.0113$
2.40	$-4.2327 \pm 0.2271$	$2.5436 \pm 0.8491$	$0.4021 \pm 0.0774$	$0.2756 \pm 0.0615$	$1.9595 \pm 0.0138$
2.35	$-5.0874 \pm 0.2163$	$1.5292 \pm 0.8480$	$0.5796 \pm 0.0450$	$0.4197 \pm 0.0436$	$2.0044 \pm 0.0132$
2.30	$-7.1167 \pm 0.7322$	$-0.9665 \pm 0.8790$	$0.7510 \pm 0.0262$	$0.4885 \pm 0.0383$	$2.0936 \pm 0.0126$
2.25	$-8.7302 \pm 0.8742$	$-2.8328 \pm 0.8886$	$0.8413 \pm 0.0126$	$0.5047 \pm 0.0353$	$2.1586 \pm 0.0111$
2.20	$-9.3526 \pm 0.9340$	$-3.4872 \pm 0.8783$	$0.8663 \pm 0.0106$	$0.5459 \pm 0.0344$	$2.1869 \pm 0.0111$
2.15	$-9.9912 \pm 0.9945$	$-4.1529 \pm 0.8858$	$0.8872 \pm 0.0087$	$0.6018 \pm 0.0310$	$2.2167 \pm 0.0110$
2.10	$-10.6444 \pm 1.0569$	$-4.8367 \pm 0.8843$	$0.9046 \pm 0.0075$	$0.6318 \pm 0.0306$	$2.2446 \pm 0.0110$
2.05	$-11.5581 \pm 1.1451$	$-5.8242 \pm 0.8902$	$0.9276 \pm 0.0056$	$0.6853 \pm 0.0251$	$2.2832 \pm 0.0105$
2.00	$-12.1741 \pm 1.2042$	$-6.4720 \pm 0.8850$	$0.9371 \pm 0.0046$	$0.7359 \pm 0.0206$	$2.3158 \pm 0.0102$
1.95	$-13.3804 \pm 1.3182$	$-7.8858 \pm 0.8807$	$0.9507 \pm 0.0029$	$0.8388 \pm 0.0088$	$2.3864 \pm 0.0088$



Mezcla III, GB(0.28 – 0.50, 0.20, 1.0, 2.0)					
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^A \rangle$	$\langle P_2^B \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
3.00	-0.6302 ± 0.2015	5.4711 ± 0.8937	0.0671 ± 0.0248	0.0473 ± 0.0168	1.8359 ± 0.0120
2.90	-1.1783 ± 0.3144	4.9092 ± 0.8877	0.0740 ± 0.0267	0.0501 ± 0.0179	1.8669 ± 0.0120
2.80	-1.7921 ± 0.4394	4.2783 ± 0.8814	0.0889 ± 0.0331	0.0561 ± 0.0205	1.9007 ± 0.0121
2.70	-8.6238 ± 1.9799	-4.1955 ± 1.1139	0.8195 ± 0.0139	0.1411 ± 0.0281	2.1576 ± 0.0128
2.60	-9.9126 ± 2.2706	-5.6014 ± 1.1139	0.8883 ± 0.0097	0.1622 ± 0.0295	2.2139 ± 0.0124
2.50	-10.8409 ± 2.4810	-6.5380 ± 1.1163	0.9216 ± 0.0078	0.2288 ± 0.0316	2.2550 ± 0.0120
2.40	-11.9688 ± 2.7365	-7.7117 ± 1.1181	0.9504 ± 0.0056	0.2739 ± 0.0335	2.3051 ± 0.0114
2.30	-13.1303 ± 3.0009	-8.8877 ± 1.1274	0.9686 ± 0.0034	0.3202 ± 0.0349	2.3507 ± 0.0117
2.20	-13.9493 ± 3.1867	-9.7158 ± 1.1160	0.9762 ± 0.0022	0.3817 ± 0.0293	2.3896 ± 0.0113
2.10	-14.6633 ± 3.3491	-10.3858 ± 1.0842	0.9795 ± 0.0019	0.4611 ± 0.0322	2.4290 ± 0.0105
2.00	-15.5107 ± 3.5422	-11.2328 ± 1.0757	0.9823 ± 0.0017	0.5803 ± 0.0287	2.4772 ± 0.0104
1.90	-16.4798 ± 3.7632	-12.2292 ± 1.0596	0.9854 ± 0.0012	0.7082 ± 0.0194	2.5371 ± 0.0099
1.80	-17.8561 ± 4.0764	-13.7787 ± 1.0391	0.9875 ± 0.0009	0.8485 ± 0.0080	2.6330 ± 0.0081
1.70	-18.5676 ± 4.2387	-14.4131 ± 1.0125	0.9886 ± 0.0008	0.8731 ± 0.0062	2.6657 ± 0.0070
1.60	-19.2115 ± 4.3853	-14.9911 ± 0.9875	0.9886 ± 0.0008	0.8855 ± 0.0056	2.7082 ± 0.0065
1.50	-20.9388 ± 0.0945	-15.5336 ± 0.9246	0.9897 ± 0.0007	0.9005 ± 0.0038	2.7357 ± 0.0056
1.40	-20.5074 ± 4.6807	-15.9920 ± 0.9408	0.9906 ± 0.0007	0.9096 ± 0.0042	2.7596 ± 0.0056
1.30	-21.0704 ± 4.8090	-16.3996 ± 0.9158	0.9913 ± 0.0006	0.9159 ± 0.0037	2.7789 ± 0.0053

# Apéndice C

## Artículos publicados en este trabajo de investigación

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación han sido publicados en revistas relevantes de investigación con arbitraje internacional.

- O. Cienega-Cacerez, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, E. J. Sambriski. “Phase Equilibria, Fluid Structure, and Diffusivity of a Discotic Liquid Crystal”. *Soft Matter*, 10:3171-3182, 2014
- Octavio Cienega C. J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, Jacqueline Quintana Hinojosa “Phase and interphase behavior of discotic liquid crystals” *Recent Developments in Physical Chemistry, AIP Conference Proceedings*, ( 2008)
- Octavio Cienega-Cacerez, Consuelo García-Alcántara, José Antonio Moreno-Razo, Enrique Díaz-Herrera, E. J. Sambriski. “Induced Stabilization of Columnar Phases in Binary Mixtures of Discotic Liquid Crystals”. *Soft Matter*, 00:1-18, 2015

# Bibliografía

- [1] G. C. Maitland. *Intermolecular Forces: their origin and determination*. 1981.
- [2] O. Lehmann. *Die Flussige Kristalle*. 1904.
- [3] W. Gray. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. 1962.
- [4] Friedel G. *Ann. Phys. Paris*, 18:273, 1922.
- [5] S. Chandrasekhar. Liquid crystals. *Rep. Prog. Phys*, 39:613–692, 1976.
- [6] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des chloesterins. *Montshefte fur Chemie*, 9:421–441, 1888.
- [7] J. D. Litster. Liquid crystals: Special issue. *Physics Today*, pages 25–74, 1982.
- [8] E. T. Strzelecka D.W. Davidson and R. L. Rill. Multiple liquid crystal phases of dna at high concentrations. *Nature*, 331:457–460, 1988.
- [9] M. Schadt. Liquid crystals materials and liquid crystals displays. *Annu Rev Mater*, 27(305-379), 1997.
- [10] S. Kumar. Discotic liquid crystals for solar cells. *Current Science*, 82(3):256–257, 2002.
- [11] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nölde, Ch. Kohl, and K. Müllen. Pronounced supramolecular order in discotic donor-acceptor mixtures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:819–823, 2006.
- [12] J. Phillips and M. Schmidt. Bulk phase behavior of binary hard platelet mixtures from density functional theory. *Phys. Rev. E*, 81:041401, 2010.

- [13] A. Galindo, G. Jackson, and D. J. Photinos. Computer simulation of the interface between two liquid crystalline phases in rod–plate binary mixtures. *Chemical Physics Letters*, 325(5), 2000.
- [14] M. Golmohammadi and A. D. Rey. Thermodynamic modelling of carbonaceous mesophase mixtures. *Liq. Cryst.*, 36:75–92, 2009.
- [15] J. Idé, R. Méreau, L. Ducasse, F. Castet, H. Bock, Y. Olivier, J. Cornil, D. Beljonne, G. Dávino, O. M. Roscioni, L. Muccioli, and C. Zannoni. Charge dissociation at interfaces between discotic liquid crystals: the surprising role of column mismatch. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(7):2911–2920, 2014.
- [16] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, London, 1986.
- [17] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110:1–13, 1958.
- [18] R. W. Zwanzig. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases.
- [19] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids.
- [20] L. Onsager. The effects of shapes on the interaction of colloidal particles.
- [21] W. Maier and A. Saupe. A simple molecular theory of the nematic crystalline-liquid state. *Zeitschrift fuer Naturforschung*, 13a:564–566, 1958.
- [22] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [23] W. J. Kaufmann and L. L. Smarr. Supercomputing and the transformation of science. *Scientific American Library*, 1993.
- [24] P. A. Lebwohl and G. Lasher. Nematic-liquid-crystals order: a Monte Carlo calculation. *Phys. Rev. A*, 6:426–429, 1972.
- [25] M. J. Zuckermann, Z. Zhang, and O. G. Mouritsen. Phase transition and director fluctuations in the lebwohl-lasher model of liquid crystals. *Mol. Phys.*, 80:1195–1221, 1993.

- [26] J. Vieillard-Baron. The equation of state of a system of hard spherocylinders. *Mol. Phys.*, 28:809–818, 1974.
- [27] B. M. Mulder, D. Frenkel, and J. P. Mc Tague. Phase diagram of a system of hard ellipsoids. *phys. Rev. Lett.*, 52:287–290, 1984.
- [28] D. Frenkel and B. M. Mulder. The hard ellipsoid-of-revolution fluid i. monte carlo simulations. *Mol. Phys.*, 55:1171–1192, 1985.
- [29] H.W. Lekkerkerker, D. Frenkel, and A. Stroobants. thermodynamic stability of smetic phase in a system of hard rods. *Nature*, 322(822), 1988.
- [30] R. Eppenga and D. Frenkel. Monte carlo study of the isotropic and nematic phase of infinitely thin hard platelets. *Mol. Phys.*, 52:1303–1334, 1984.
- [31] J. A. Cuesta and D. Frenkel. monte carlo simulation of two dimensional hard ellipses. *Phys. Rev. A*, 42:2126–2136, 1990.
- [32] C. Zannoni, J. Y. Deham, G. R. Luckhurst, and J. W. Lewis. Computer simulation of anisotropic systems: a two dimensional lattice. *Mol. Cryst. Liq. Crys.*, 60:185–207, 1980.
- [33] D. Frenkel. Computer simulations of hard-core models for liquid crystals. *Mol. Phys.*, 60:1–20, 1987.
- [34] D. Frenkel. Structure of hard-core models for liquid crystals. *J. Phys. Chem.*, 92:3280–3284, 1988.
- [35] D. Frenkel. Columnar ordering as an excluded-volume effect. *Liq. Cryst.*, 5:929–940, 1989.
- [36] W. B. Streett and K. E. Gubbins. Liquids of linear-molecules computer-simulation and theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 28:373–410, 1977.
- [37] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids, vol. 1: Fundamentals*. Oxford University Press,, 1984.
- [38] T. Kihara. Intermolecular forces and equation of state of gases. In I. Prigogine, editor, *Advances in Chemical Physics*, volume 1, pages 267–307. Interscience Publishers, Inc. NY, 1958.

- [39] J. B. Berne and Pechukas. Gaussian model potentials for molecular interaction. *J. Chem. Phys.*, 56:4213–4216, 1971.
- [40] S. Hess. Constraints in molecular dynamics, nonequilibrium processes in fluids via computer simulations. In K. H. Hoffmann and M. Schreiber, editors, *Computational physics : selected methods, simple exercises, serious applications*, pages 268–293. Springer-Verlag Telos, Berlin, bk&disk edition, 1996.
- [41] J. G. Gay and B.J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *J. Chem. Phys.*, 74:3316–3319, 1980.
- [42] J. Corner. The second virial coefficient of a gas of non-spherical molecules. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 192(1029):275–292, 1948.
- [43] S. H. Walmsley. Gaussian model potentials for molecular interactions and their development. *Chemical Physics Letters*, 49(2):390–392, 1977.
- [44] A. J. Stone. Intermolecular forces. In G. R. Luckhurst and G. W. Gray, editors, *The Molecular physics of liquid crystals*, chapter 2, pages 31–50. Academic Press, 1979.
- [45] A. L. Tsykalo and A. D. Bagmet. Molecular-dynamics study of nematic liquid-crystals. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 46(3-4):111–119, 1978.
- [46] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems. XX-VI. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure. *J. Chem. Phys.*, 104(17):6696–6709, 1996.
- [47] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic system. XXX. The phase behavior and structure of Gay-Berne mesogen. *J. Chem. Phys.*, 110:7087–7108, 1999.
- [48] G. Germano, D. Andrienko, and M. P. Allen. Computer simulation of topological defects around a colloidal particle or droplet dispersed in a nematic host. *Phys. Rev. E.*, 63:41701–41709, 2001.
- [49] E. de Miguel, E. Martin del Rio, J. T. Brown, and M. P. Allen. Effect of attractive interactions on the phase behavior of the gay-berne liquid model. *chem. Phys*, 105(10):4234–4249, 1996.

- [50] S. Sergeyev, W. Pisula, and Y. H. Geerts. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.*, 36(12):1902–1929, 2007.
- [51] N. Boden, R. J. Bushby, Q. Liu, and O. R. Lozman. CPI (complementary polytopic interaction) stabilised liquid crystal compounds formed by esters of 2-hydroxy-3,6,7,10,11-pentakis(hexyloxy)triphenylene. *J. Mater. Chem.*, 11:1612–1617, 2001.
- [52] J. A. Moreno-Razo and E. Díaz-Herrera. Fractionation in gay-berne liquid crystal mixture. *Phys. Rev. E*, 76:041703, 2007.
- [53] D. J. Cleaver R. A. Bemrose, C. M. Care and M. P. Neal. A molecular dynamics study of a bi-disperse liquid crystal mixture using a generalized gay-berne potential. *Mol. Phys.*, 90(4):625, 1997.
- [54] R. A. Bemrose, C. M. Care, D. J. Cleaver, and M. P. Neal.
- [55] M. P. Allen D. J. Cleaver, C. H. Care and M. P. Neal. Extension and generalization of the gay-berne potential. *Phys. Rev. E.*, 54(1):559, 1996.
- [56] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1989.
- [57] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2 edition, 2001.
- [58] L. Verlet. Computer 'Experiments' on classical fluids I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [59] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982.
- [60] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1995.
- [61] C. Zannoni. *The Molecular Physics of Liquid Crystals*. Academic Press, 1979.
- [62] D. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.

- [63] V. P. Gregory and J. C. Schug. *NPT* Monte Carlo calculation of isotherms for the Lennard-Jones fluid. *Mol. Phys.*, 82:677–688, 1994.
- [64] D. Caprion, L. Bellier-Castella, and J. P. Ryckaert. Influence of shape and energy anisotropies on the phase diagram of discotic molecules. *Phys. Rev. E.*, 67(041703), 2003.
- [65] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Molecular dipoles and tilted smectic formation. A Monte Carlo study. *Phys. Rev. E.*, 67:041708, 2003.
- [66] E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski. Structure and Translational Diffusion in Liquid Crystalline Phases of a Gay-Berne Mesogen: A Molecular Dynamics Study. In *Experimental and Theoretical Advances in Fluid Dynamics*, Environmental Science and Engineering, pages 25–38, Berlin, 2012. Springer-Verlag.
- [67] S. Belli, A. Patti, R. van Roij, and M. Dijkstra. Heterogeneous dynamics in columnar liquid crystals of parallel hard rods. *J. Chem. Phys.*, 133(154514):1–10, 2010.
- [68] A. Patti, S. Belli, R. van Roij, and M. Dijkstra. Relaxation dynamics in the columnar liquid crystal phase of hard platelets. *Soft Matter*, 7(7):3533–3545, 2011.
- [69] B. Jana and B. Bagchi. Molecular Dynamics of Thermotropic Liquid Crystals: Anomalous relaxation dynamics of calamitic and discotic liquid crystals. *Journal of the Indian Institute of Science*, 89:75–86, 2009.
- [70] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard-jones liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 79(15):2827–2830, 1997.
- [71] A. Gray-Weale and P. A. Madden. Dynamical arrest in superionic crystals and supercooled liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:6624–6633, 2004.
- [72] A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates. Dynamical heterogeneities close to a colloidal gel. *J. Chem. Phys.*, 121(6):2813–2822, 2004.
- [73] Y. Gao and M. L. Kilfoil. Intermittent and spatially heterogeneous single-particle dynamics close to colloidal gelation. *Phys. Rev. E.*, 79:051406, 2009.



- [74] A. Patti, D. El Masri, R. van Roij, and Marjolein Dijkstra. Stringlike Clusters and Cooperative Interlayer Permeation in Smectic Liquid Crystals Formed by Colloidal Rods. *Phys. Rev. Lett.*, 103(24):248304, 2009.
- [75] M. P. Lettinga and E. Grelet. Self-diffusion of rodlike viruses through smectic layers. *Phys. Rev. Lett.*, 99(197802), 2007.
- [76] M. Bier, R van Roij, M. Dijkstra, and P. van der Schoot. Self-diffusion of particles in complex fluids: Temporary cages and permanent barriers. *Phys. Rev. Lett.*, 101(215901), 2008.
- [77] C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer.
- [78] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, 310:1797–1800, 2005.
- [79] J. Lie, K. Fruchey, and M. D. Fayer. *J. Chem. Phys.*, 125(194901), 2006.
- [80] M. Ghosh, G. Ananthakrishna, S. Yashonath, P. Demontis, and G. Suffritti. Probing potential energy surfaces in confined systems: Behavior of mean-square displacement in zeolites. *J. Phys. Chem*, 98:9354–9359, 1994.
- [81] S.Ñaderi, E. Pouget, P. Ballesta, P. van der Schoot, M. P. Lettinga, and E. Grelet. Fractional hoppinglike motion in columnar mesophases of semiflexible rodlike particles. *Phys. Rev. Lett.*, 111(3), 2013.
- [82] S. V. Dvinskikh, I. Furó, H. Zimmermann, and A. Maliniak. Molecular self-diffusion in a columnar liquid crystalline phase determined by deuterium nmr. *Phys. Rev. E*, 65(5):050702, 2002.
- [83] R. J. Bushby and K. Kawata. Liquid crystals that affected the world: discotic liquid crystals. *Liquid. Crystals.*, 38(11-12):1415–1426, 2011.
- [84] G. A. Appignanesi, J. A. Rodríguez-Fris, R. A. Montani, and W. Kob. Democratic particle motion for metabasin transitions in simple glass formers. *Phys. Rev. Lett.*, 96(5):057801, 2006.

- [85] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287:627–631, 2000.
- [86] B. R. Kaafarani. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chem. Mater.*, 23(3):278–396, 2011.
- [87] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Studies of translational diffusion in the smectic A phase of a Gay-Berne mesogen using molecular dynamics computer simulation. *J. Chem. Phys.*, 120:394–403, 2004.
- [88] O. Cienega-Cacerez, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski. Phase equilibria, fluid structure, and diffusivity of a discotic liquid crystal. *Soft Matter*, 10:3171–3182, 2014.
- [89] J. T. Brown, M. P. Allen, E. Martin del Rio, and E. de Miguel. Effects of elongation on the phase behavior of the gay-berne fluid. *Physical Review E*, 57:6685–669, 1998.
- [90] E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, and E. J. Sambriski. Molecular aspect ratio and anchoring strength effects in a confined gay-berne liquid crystal. *Mol. Phys.*, 112:1149, 2014.
- [91] Stuart J. Mills, Christopher M. Care, Maureen P. Neal, and Douglas J. Cleaver. Computer simulation of an unconfined liquid crystal film. *Phys. Rev. E.*, 58:3284, 1998.
- [92] X. Zhou, H. Chen, and M. Iwamoto. Orientational order in binary mixtures of hard gaussian overlap molecules. *Chem. Phys*, 120(4):1832–1836, 2004.
- [93] J. K. Whitmer, A. A. Joshi, T. F. Roberts, and de J. J. Pablo. Liquid-crystal mediated nanoparticle interactions and gel formation. *Chem. Phys*, 138(19):194903, 2013.
- [94] D. Frenkel. Entropy-driven phase transitions. *Physica A*, 263(1), 1999.
- [95] D. Frenkel. Soft condensed matter. *Physica A*, 313(1), 2002.
- [96] A. Perera, K. Cassou, F. Ple, and S. Dubois. Entropy driven demixing in binary mixtures of hard convex bodies: influence of molecular geometry. *Mol. Phys.*, 1000:3409–3419, 2002.

- [97] L. J. Ellison, D. J. Michel, F. Barmes, and D. J. Cleaver. Entropy driven formation of the gyroid cubic phase. *Phys. Rev. Lett.*, 97(23):237801, 2006.
- [98] A. A. Louis, R. Finken, and J. P. Hansen. Molecular dipoles and tilted smectic formation. A Monte Carlo study. *Phys. Rev. E.*, 63:R1028–R1031, 2000.
- [99] P. J. Collings and J. S. Patel. *Liquid Crystal: nature's delicate phase matter*. Princeton Univ.Press, New Jersey,, 1997.



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**Dr. Enrique Díaz Herrera**


DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
ÁREA DE FÍSICA DE LÍQUIDOS

México D.F. 28 de Agosto del 2012

### A quien corresponda

Como coeditor del volumen "Recent developments in physical chemistry", editado por American Institute of Physics Conference Proceedings en el 2008 quiero manifestar que por un error de edición el nombre del coautor del artículo, "Phase and interphase behavior of discotic liquid crystals", Octavio Cienegas-Caceres fue escrito incorrectamente y debe ser Octavio Cienega-Cacerez.

ATENAMENTE



Dr. Enrique Díaz Herrera  
Prof. Titular "C", del Departamento de Física  
División de Ciencias Básica e Ingeniería  
UAM-Iztapalapa

UNIDAD IZTAPALAPA  
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Delegación Iztapalapa, C. P. 09340 México, D.F.  
Tel: (525) 58044614 Ext. 234 Fax: (525) 58044611 e-mail: [diaz@xanum.uam.mx](mailto:diaz@xanum.uam.mx)

To learn more about AIP Conference Proceedings, including the  
Conference Proceedings Series, please visit the webpage

<http://proceedings.aip.org/proceedings>

# RECENT DEVELOPMENTS IN PHYSICAL CHEMISTRY

3<sup>rd</sup> Mexican Meeting on Mathematical  
and Experimental Physics

*México City, México 10 – 14 September 2007*

## EDITORS

Enrique Díaz-Herrera

*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
México City, México*

Eusebio Juaristi

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN  
México City, México*

## SPONSORING ORGANIZATIONS

El Colegio Nacional, México  
Universidad Autónoma Metropolitana, México  
CONACyT, México  
CINVESTAV-IPN, México

**AMERICAN  
INSTITUTE**

Melville, New York, 2008

## Editors

Enrique Díaz-Herrera  
Departamento de Física  
Universidad Autónoma Metropolitana—Iztapalapa  
Apartado Postal 55-534  
09340-México, D.F.  
MEXICO  
E-mail: [diaz@xanum.uam.mx](mailto:diaz@xanum.uam.mx)

Eusebio Juaristi  
Departamento de Química  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
del Instituto Politécnico Nacional  
Apdo. Postal 14-740  
07000-México, D.F.  
MEXICO  
E-mail: [juaristi@relaq.mx](mailto:juaristi@relaq.mx)

Authorization to photocopy items for internal or personal use, beyond the free copying permitted under the 1978 U.S. Copyright Law (see statement below), is granted by the American Institute of Physics for users registered with the Copyright Clearance Center (CCC) Transactional Reporting Service, provided that the base fee of \$23.00 per copy is paid directly to CCC, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA. For those organizations that have been granted a photocopy license by CCC, a separate system of payment has been arranged. The fee code for users of the Transactional Reporting Services is: 978-0-7354-0498-4/08/\$23.00.

© 2008 American Institute of Physics

Permission is granted to quote from the AIP Conference Proceedings with the customary acknowledgment of the source. Republication of an article or portions thereof (e.g., extensive excerpts, figures, tables, etc.) in original form or in translation, as well as other types of reuse (e.g., in course packs) require formal permission from AIP and may be subject to fees. As a courtesy, the author of the original proceedings article should be informed of any request for republication/reuse. Permission may be obtained online using Rightslink. Locate the article online at <http://proceedings.aip.org>, then simply click on the Rightslink icon/“Permission for Reuse” link found in the article abstract. You may also address requests to: AIP Office of Rights and Permissions, Suite 1N01, 2 Huntington Quadrangle, Melville, NY 11747-4502, USA; Fax: 516-576-2450; Tel.: 516-576-2268; E-mail: [rights@aip.org](mailto:rights@aip.org).

L.C. Catalog Card No. 2008922021

## CONTENTS

Preface .....	vii
Biography: Leopoldo García-Colín Scherer .....	ix
Biography: Victor Márquez .....	xi
Contributing Authors .....	xv

### QUANTUM MODELING

<b>About Some of the Properties of a Guest Molecule Confined in a Water Network, in Order to Form a Clathrate .....</b>	<b>3</b>
G. B. Pérez, A. Cruz-Torres, and A. Romero-Martínez	
<b>An Exchange-correlation Potential with Built-in Discontinuity and Correct Long Range Behavior .....</b>	<b>11</b>
J. L. Gázquez, J. Garza, R. Vargas, and A. Vela	
<b>Ionized Sodium Clusters Fragmentation Channels: A New Extended Hardness Definition Approach .....</b>	<b>21</b>
G. Guzmán-Ramírez, A. Segovia-Ríos, J. Sierra-Arellano, and J. Robles	
<b>Synergy between Theory and Experiment in Physical Chemistry: Studies on Thermochemistry, Sites of Ionization, and Reaction Mechanisms .....</b>	<b>33</b>
R. Notario	

### ORGANOCATALYSIS

<b>Asymmetric Amino Acid Catalysis .....</b>	<b>47</b>
A. Córdova	
<b>Enzymatic Resolution of <math>\beta</math>-Amino Methyl Esters Using Lipase B from <i>Candida Antarctica</i> .....</b>	<b>60</b>
J. Escalante	
<b>Symmetry Breaking in Asymmetric Autocatalysis of Pyrimidyl Alkanol .....</b>	<b>68</b>
K. Soai and T. Kawasaki	

### CHIRALITY AND SOFT MATTER

<b>Electrophoretic Mobility of Colloidal Particles in Dilute Suspensions .....</b>	<b>83</b>
O. Alarcón-Wacss and J. M. Méndez-Alearaz	
<b>Chiral Nitrogen-containing Ligands in Asymmetric Catalysis .....</b>	<b>95</b>
C. Anaya de Parrodi	
<b>Counterion Release from Oppositely Charged Surfaces in the</b>	

<b>Modeling Soft Matter with Colloids</b> .....	107
S. Herrera-Velarde, F. Córdoba-Valdés, J. C. Mixteco-Sánchez, and R. Castañeda-Priego	
<b>Phase and Interphase Behavior of Discotic Liquid Crystals</b> .....	120
J. A. Moreno-Razo, O. Cienegas-Caceres, E. Díaz-Herrera, and J. Quintana	
<b>Coumarin Assemblies in Solid State</b> .....	130
J. I. Padilla-Martínez, F. J. Martínez-Martínez, and E. V. García-Báez	
<b>Pattern Formation and Interactions of Like-charged Colloidal Particles at the Air/Water Interface</b> .....	138
J. Ruiz-García, B. I. Ivlev, and A. Gil-Villegas	
<b>Following the Path of Experimental Data from Computational Biophysics to Nanotechnology</b> .....	156
H. Saint-Martin	
<b>Computer Simulations of Soft Self-organizing Molecular Materials</b> .....	166
M. R. Wilson	

#### APPLICATIONS OF EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS (2)

<b>The Fermi Level in Electrolytes—About Electrochemical Potentials at Electrolyte-Electrode Interfaces</b> .....	181
F. Forstmann	
<b>Isothermal Multiphase Flash Calculations with the PC-SAFT Equation of State</b> .....	195
D. N. Justo-García, F. García-Sánchez, and A. Romero-Martínez	
<b>Author Index</b> .....	215

## PREFACE

The THIRD MEXICAN MEETING ON MATHEMATICAL AND EXPERIMENTAL PHYSICS was held at EL COLEGIO NACIONAL in Mexico City, Mexico, from September 10<sup>th</sup> to 14<sup>th</sup>, 2007, to set up a forum for promising and important areas of research in physics, biology and chemistry. The response of the community was altogether enthusiastic with over 1000 participants and around ninety speakers from all over the world, U.S.A, Europe, Japan and Latin America. Each symposium consisted of invited talks divided in 10 plenary talks and 21 half hour talks. The overall impact of the event was more than satisfactory.

The main objective continues with the philosophy adopted in the two previous events in 2001 and 2004 namely, to provide a scenario to Mexican promising graduate students and young researchers on frontier topics in both mathematical and experimental physics, biology and chemistry in order to keep them in contact with developments taking place in other parts of the world and at the same time, to motivate and support the younger generations of researchers in our country. This is the reason behind inviting as lectures some of the most distinguished experts in the subjects of the conference. We hope that we will be able to continue celebrating this international gathering every three years and incorporating additional relevant topics in biological and chemical physics.

The proceedings of this Third Meeting will consist of three volumes namely, Gravitation and Cosmology, Biological Physics, and Physical Chemistry.

For his outstanding contributions to fields of Physical-Chemistry and Biological - Physics, Prof. Victor Márquez was awarded the Leopoldo García-Colín Medal 2007. For this reason, we dedicate these Proceedings to him.

These Proceedings contain lecture notes on the topics covered during the SYMPOSIUM ON PHYSICAL CHEMISTRY, the contributions cover the invited plenary talks, as well as the invited symposium talks. Plenary talks provided a pleasant and efficient way to learn about the present status of the more relevant topics of current research. In addition, symposium talks gave us the opportunity to acquire an idea of more specialized research works presented by world's leading experts in their areas, and at the same time they facilitated the communication among them.

We would like to express our gratitude to everyone who contributed to the success of the Symposium on Physical Chemistry. Very special thanks are due to the invited speakers and lecturers, national and foreigners, who addressed a very interesting and high quality set of talks, and shared their deep knowledge and time with participants. The impact of their contribution among our scientific public was outstanding.

The whole meeting and in particular the Symposium on Physical Chemistry could not have been realized without the financial support of El Colegio Nacional, and CONACYT (Mexico). We wish to thank Dr. José Lema-Labadie, President of the Universidad Autónoma Metropolitana, Dr. Oscar Monroy-Hermosillo, Rector of the campus Iztapalapa, Dr. Verónica Medina-Bañuelos, Dean at Iztapalapa of the Faculty of Basic Sciences and Engineering, for sponsoring this international and multidisciplinary endeavor. Financial support from Dr. René Azomoza, Director of CINVESTAV-IPN, is also ac-

# Phase and interphase behavior of discotic liquid crystals

J. Antonio Moreno-Razo\*, Octavio Cienegas-Caceres\*, Enrique Díaz-Herrera\* and Jacqueline Quintana†

\*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, México 09340, D.F., México

†Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510 D.F., México

**Abstract.** We present the phase diagram of Gay-Berne potential for discotic symmetry using a particular set of parameters. We show evidence of isotropic, nematic and columnar phases. These results were obtained using two different Molecular Dynamics ensembles to get complementary information. The canonical ensemble to produce interphases between coexisting phases and isothermal-isobaric ensemble to calculate homogeneous properties. The phase diagram was constructed using 2048 particles. For the lower part of the phase diagram, corresponding to low range of temperatures, we present evidence of coexistence lines for isotropic and columnar phases. We support our conclusions on distribution functions and nematic order parameter results.

**Keywords:** Computer simulation of liquid structure, Continuum models of liquid crystal, Liquid crystal transitions

PACS: 61.20.Ja, 61.30.Dk, 64.70.mf

## INTRODUCTION

Liquid crystals have been extensively studied over the past decades particularly those corresponding to calamitic molecular shape. As a result there are several ways to model that kind of molecular geometry, [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. However there are noticeable much less studies for discotic molecules. Among the firsts results for disc-like molecules are those by Frenkel [8, 9, 10] who studied hard bodies. For the case of models including attractions there are few studies [11, 12, 13, 14] describing the phase and interphase behavior of these kind of molecules. Besides the applicability of discotic molecules in technology there are interesting and fundamental features that are worth to study. One of the advantages of the Gay-Berne model is that it contains the attractive part in the interactions, in addition to the repulsions. The attractive part is necessary to model real systems, for example the liquid-vapor transition. Another important feature of this potential is that it can produce very different phase diagrams just by changing its parameters. This is, by defining parameters such as  $\kappa$ ,  $\kappa'$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ . For example, for the case of ellipsoidal molecules it is well known that the phase diagram may have different topologies, such as changing the location of the nematic phase just by choosing the values of the parameters. Therefore, the possibility of manipulating the thermodynamics of the liquid crystalline regions makes this model very attractive. In our case, it is possible to model discotic molecules defining the parameters in a suitable form.

The goal of this paper is to construct the phase diagram in a thermodynamic region

that includes the nematic, columnar and isotropic regions and the coexistence region of isotropic-columnar phases.

This paper is organized as follows: in section 2 the information about the GB model is presented, section 3 contains simulations details and section 4 contains our results, finally section 5 is devoted to conclusions.

## POTENTIAL MODEL AND PROPERTIES

We consider a rigid oblates molecules of thickness (face-to-face separation)  $\sigma_f$  and diameter (edge-to-edge separation)  $\sigma_e$  [11]. The molecules interact via the modified version [13] of the standard Gay-Berne (GB) potential [15] which involves both repulsive and attractive parts. Specifically, the GB interaction between two particles  $i$  and  $j$  with center-of-mass positions  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_j$  and orientation unit vectors  $\mathbf{u}_i$ ,  $\mathbf{u}_j$  is given by

$$U^{GB}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = 4\epsilon (\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \left( \bar{R}_{ij}^{-12} - \bar{R}_{ij}^{-6} \right), \quad (1)$$

where  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  is a unit vector along the center-to-center vector  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  is the particle separation. Furthermore, the scaled distance  $\bar{R}_{ij}$  is given by

$$\bar{R}_{ij} = \frac{1}{\sigma_f} (r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) + \sigma_f), \quad (2)$$

where  $\sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)$  is the range parameter defining the distance at which the potential vanishes, that is

$$\begin{aligned} \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = & \sigma_0 \left[ 1 - \frac{\chi}{2} \right. \\ & \times \left. \frac{(\mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j} \right. \\ & \left. + \frac{(\mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j} \right]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\sigma_0$  is the contact separation when the molecules are orthogonal to the intermolecular vector. In Eq. (3) the shape anisotropy is controlled by the parameter  $\chi$  which is defined by

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1}, \quad (4)$$

with  $\kappa = \sigma_f/\sigma_e$ . Finally, the interaction strength  $\epsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)$  also depends on the relative orientation of the molecules and takes the form

$$\epsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = \epsilon_0 \epsilon_1^{\nu}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \epsilon_2^{\mu}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j), \quad (5)$$

where the parameters  $\epsilon_0$  characterize the depths of the attraction wells. As to the functions  $\epsilon_1^{\nu}$  and  $\epsilon_2^{\mu}$  appearing on the r.h.s of Eq. (5),  $\nu$  and  $\mu$  are adjustable exponents, and



the functions are defined as [13]

$$\varepsilon_1^v(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = \left[ 1 - \chi^2 (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2 \right]^{-v/2} \quad (6)$$

and

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^\mu(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = & \left[ 1 - \frac{\chi'}{2} \right. \\ & \times \left. \frac{(\mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi' \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j} \right. \\ & \left. + \frac{(\mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi' \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j} \right]^\mu \end{aligned} \quad (7)$$

In Eq. (7), the parameters  $\chi'$  are defined as

$$\chi' = (\kappa'^{1/\mu} - 1) / (\kappa'^{1/\mu} + 1) \quad (8)$$

with  $\kappa' = \varepsilon_e / \varepsilon_f$ , where  $\varepsilon_e$  is the depth of the attractive potential well for a pair of particles oriented parallel edge-by-edge, and  $\varepsilon_f$  is the corresponding depth for a pair of particles oriented face-to-face.

We used the same potential parameters as those used by Bates *et al.* [13] in their simulations, i.e.  $\kappa = 0.345$ ,  $\kappa' = 0.2$ ,  $\mu = 1$  and  $v = 2$ .

The main properties obtained in this work are the density profile,  $\rho(z)$ , in the  $z$  direction of the simulation cell and the orientational order parameter,  $P_2$ , which is defined as the largest positive eigenvalue of the Q tensor,

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left( 3u_\alpha^i u_\beta^i - \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (9)$$

where  $u_k^i$  is the  $k$ -th component of the axial vector in the  $z$ -direction  $\hat{u}_i$  of the  $i$ -th molecule.

To determine the positional order of the involved phases we calculate the pair correlation function  $g(r)$  and to study the orientational order we calculate the orientational correlation function  $G_2(r)$  defined by

$$G_2(r) = \langle P_2(\cos \theta_{ij}) \rangle \quad (10)$$

where  $P_2$  is the Legendre polynomial order 2,  $\theta_{ij}$  is the angle that measures the relative orientation of particles  $i$  and  $j$  that are separated by a distance  $r$  and brackets represent the time average. This property satisfies

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle P_2 \rangle = \langle P_2 \rangle^2 \quad (11)$$

where  $\langle P_2 \rangle$  is the nematic order parameter given by

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = (3/2 \cos^2(\theta) - 1/2) \quad (12)$$

where  $\theta$  is the orientation of each particle with respect to the nematic director.

## SIMULATION DETAILS

We used molecular dynamics in the both ensembles,  $NpT$  and  $NVT$ , with  $N = 2048$  molecules, standard periodic boundary conditions and cut-off distance,  $r = 2.0\sigma_0$ . We applied the Newton's equations and integrate using velocity Verlet algorithm for the translational and rotational equations of motion, in the same way as is done in Ref. [4]. We used as a time step  $dt = 0.001$ , and as it is common in this kind of systems we used  $\sigma_0$  to reduced all distances. To reduce the energy we took  $\varepsilon_0$ . The moment of inertia corresponds to a rigid solid disk. Two kinds of simulation boxes were used. A cubic cell for those thermodynamic regions outside of the coexistence curve. While for the the coexistence the simulation box was a parallelepiped  $L_x, L_y, L_z$ . Typically the cross section of the parallelepiped was constant, such as  $L_x = 10\sigma_e, L_y = 10\sigma_e, L_z$  was adjusted in order to fix the average number density. Standard periodic boundary conditions were imposed on every direction. The reduced temperature,  $T^* = kT/\varepsilon_0$ , was varied from 1.4 up to 3.0, where  $k$  is the Boltzmann constant. This range of temperature covers the complete phase behavior of the system, where it was found the vapor-liquid, the liquid-nematic and liquid-smectic coexistences. The initial conditions were chosen as follows. To define the initial positions we used a FCC configuration while for the initial velocities and initial orientations we used a Boltzmann distribution. For the  $NVT$  simulations we used a isokinetic thermostat in order to maintain the temperature constant. While for the  $NpT$  simulations we used the Nose-Hoover thermostat. In most cases we considered at least 3 millions of time steps for equilibration and 500,000 cycles for averaging properties. For the equilibration of the columnar phases, the length of the runs increases considerably, up to 5 millions of time steps.

## RESULTS

The phase diagram is shown in Fig.1 As can be seen in the upper part, the solid circles correspond to bulk simulations in the  $NpT$  ensemble. The isothermal-isobaric ensemble is not able to produce coexistence phases. Therefore the only purpose in performing  $NpT$  simulations was to scan the involved phases. This is, we start with an isotropic phase and to obtain a more ordered phase, it was necessary to decrease the temperature.

To study in a more precise way the coexistence of the involved phases, we performed  $NVT$  simulations, the corresponding results are plotted with empty circles showing the coexistence densities. It should be noticed that in these simulations, both phases coexist in the simulation boxes. This methodology was used in the past [16] to study the liquid-vapor coexistence for a Lennard-Jones fluid.

### Isothermal-isobaric simulations

To construct the upper part of the phase diagram we proceed as follows. We started with an isotropic configuration for a fixed pressure decreasing temperature sufficiently slow in order to detect all phases involved. This procedure was repeated for three different pressures, namely,  $p^* = 25, 12.5$  and  $p^* = 6$ . Only for the highest pressure studied,

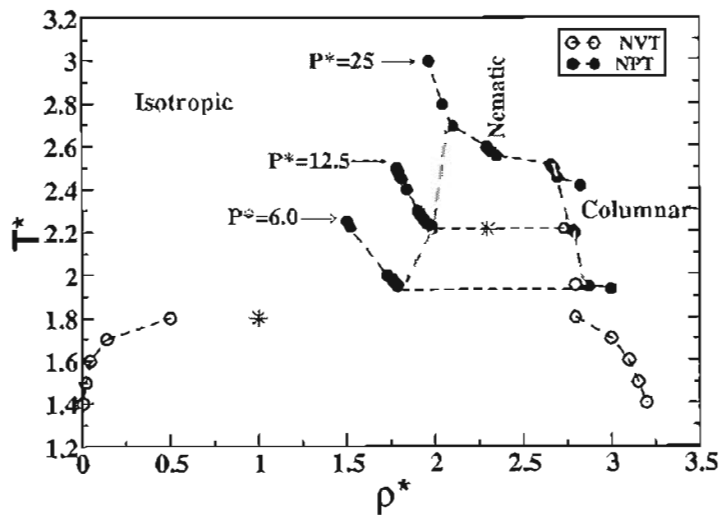


FIGURE 1. Phase diagram of GB(0.345,0.5,1,2).

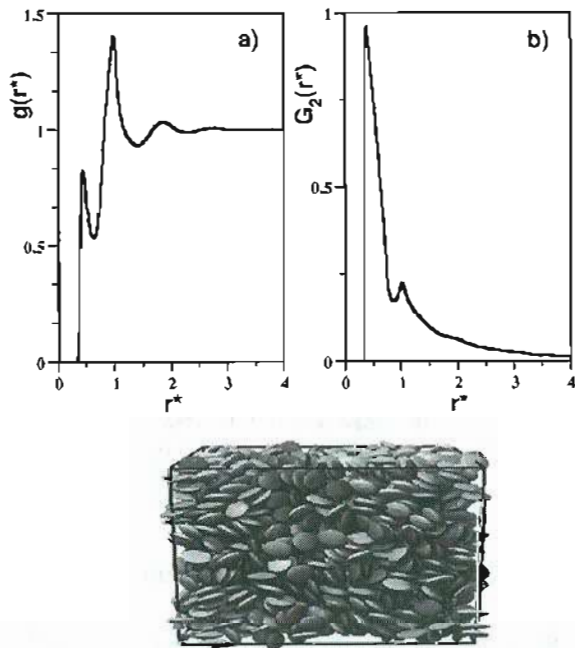


FIGURE 2. Isotropic phase: Positional and orientational correlation functions of GB(0.345,0.5,1,2).

$p^* = 25$ , we observed both ordered phases i.e. the nematic and columnar. For  $T^* = 2.7$  in Fig.2 a) and b) we show the positional and orientational correlation functions respectively. Where it can be seen that the positional and orientational correlation function correspond to a typical liquid phase.

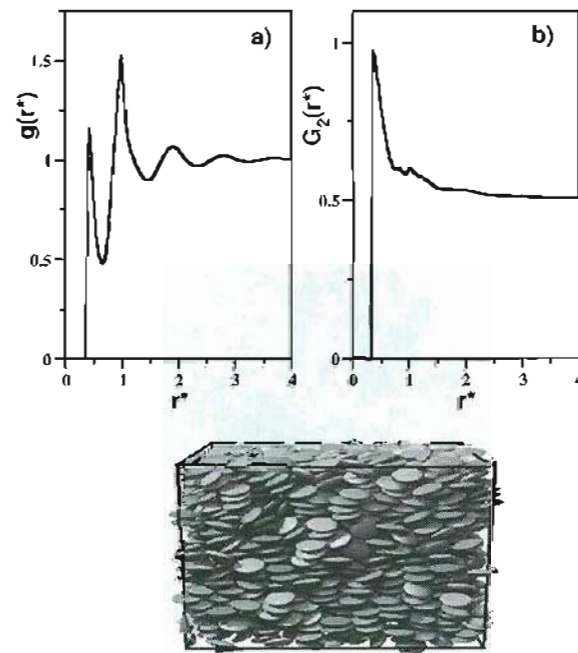


FIGURE 3. Nematic phase: Positional and orientational correlation functions of GB(0.345,0.5,1,2).

For  $T^* = 2.56$  in Fig.3 a) and b) we show the positional and orientational correlation functions respectively. Where it can be seen that the positional correlation function correspond to a typical liquid phase. We observe that the  $G_2$  shows clear evidence of orientational order. Therefore for this temperature it is possible to conclude that the phase is nematic.

Finally for temperature  $T^* = 2.42$  in Fig.4 a) and b) it is possible to observe that  $g(r)$  shows an oscillatory behavior indicating a structure phase. While the  $G_2$  shows a strong orientational order typical of the columnar phase. This can be visually confirmed from the snapshots shown in this figure.

From results presented above, the nematic region occurs pressures  $p^* > 12.5$  and temperatures  $T^* > 2.4$ . It is worth to mention that all results in this part correspond to bulk phases.

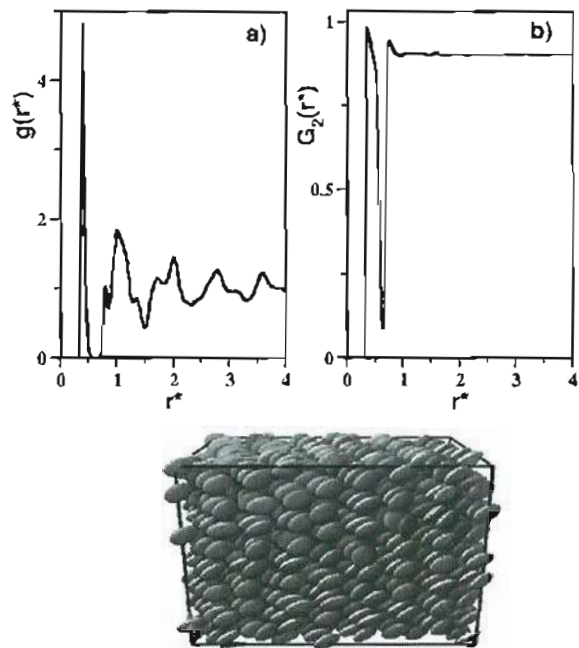


FIGURE 4. Columnar phase: Positional and orientational correlation functions of GB(0.345,0.5,1,2).

### Canonical simulations

To corroborate that the nematic phases occur only for temperatures  $T^* > 2.5$ , we perform an  $NVT$  simulation for  $T^* = 2.21$  using an average density  $\rho^* = 2.3$ . For this case we have not obtain evidences of the existence of the nematic phase, but instead we found a coexistence of isotropic and columnar phases. This can be confirmed in Fig. 5, where it is plotted the density profile and the corresponding snapshot of the system.

The following results in this subsection were performed to explore the coexistence of isotropic-columnar, that occurs in the low temperature regime. To obtain the phase separation it is necessary to fix the average density of the system, using the information of the range of densities from the upper part of the phase diagram. Simulations performed for average density  $\rho^* = 1.0$  and temperatures  $T^* > 1.8$  show that the phase is isotropic. However for lower temperatures such as  $T^* = 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8$  then we found phase separation. To evaluate the coexistence densities we obtain the density profiles as a function of  $z$ , which is the direction of the longest length of the simulation box  $L_z$ . We construct density histograms showing two peaks corresponding to the most frequent densities in the simulation box. In Fig. 6 we show the case of  $T^* = 1.8$ . For all other temperatures studied we found an isotropic-columnar coexistence.

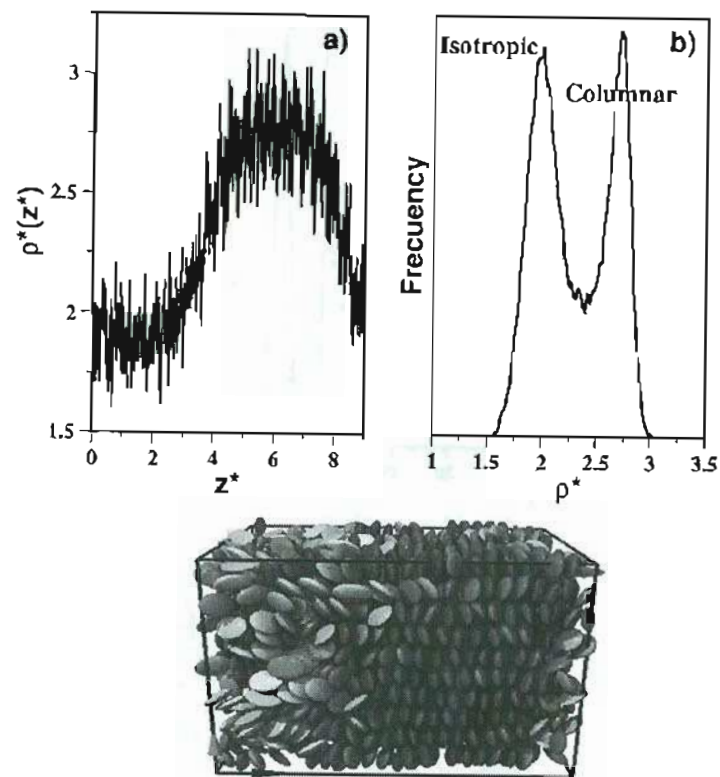


FIGURE 5. Phase coexistence of GB(0.345,0.5,1,2) fluid for  $T^* = 2.21$ .

From the snapshots, it should be noticed that for those studied cases involving interphases, the simulation results show perpendicular orientation of the molecules with respect to the interphase.

### CONCLUSIONS

The global phase diagram for discotic particles interacting with a Gay-Berne potential for  $\kappa = 0.345$ ,  $\kappa' = 0.2$ ,  $\mu = 1$ ,  $\nu = 2$ , is presented. The studies were performed using Molecular Dynamics  $NpT$  and  $NVT$  ensembles. The observed phases are isotropic, nematic and columnar. According to the simulations performed, the nematic phase was found for temperatures  $T^* \approx 2.5$  and densities  $2. < \rho^* < 2.5$ . At the interphases, the particles orientation appear to be perpendicular to the interphase. This behavior seems to be independent of temperature and coexistence densities.

Although the topology of the phase diagrams of ellipsoid, changing the parameter

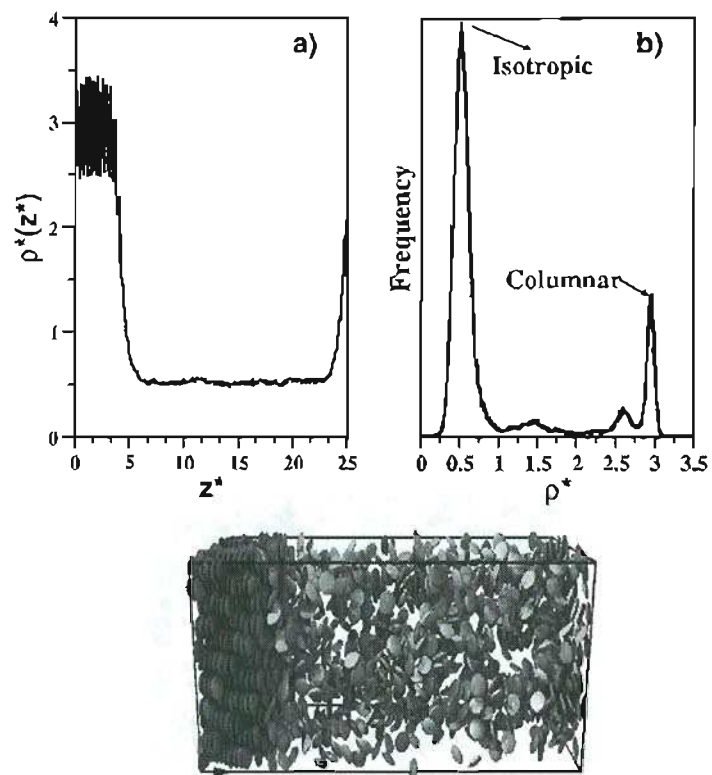


FIGURE 6. Phase coexistence of GB(0.345,0.5,1,2) fluid for  $T^* = 1.8$ .

$\kappa \in (3.0, 4.0)$  and discotics,  $\kappa = 0.345$  but maintaining the other parameters fixed, is very similar. The main change is that range of density and temperature is very different. While for the ellipsoidal molecules the essential features of the phase diagram occurs in the following ranges  $T^* \in (0, 1.)$  and  $\rho^* \in (0, 4)$ , for the discotic particles these ranges are  $T^* \in (0, 3.)$  and  $\rho^* \in (0, 4.)$ .

Despite the order of the phase transitions involved is not investigated there are some qualitative signs of first order transitions. One of the most relevant issue of the information obtained in this paper is that it can be taken as the basis to study more complex problems such as mixtures of different molecular species. This subject is being in progress.

## ACKNOWLEDGMENTS

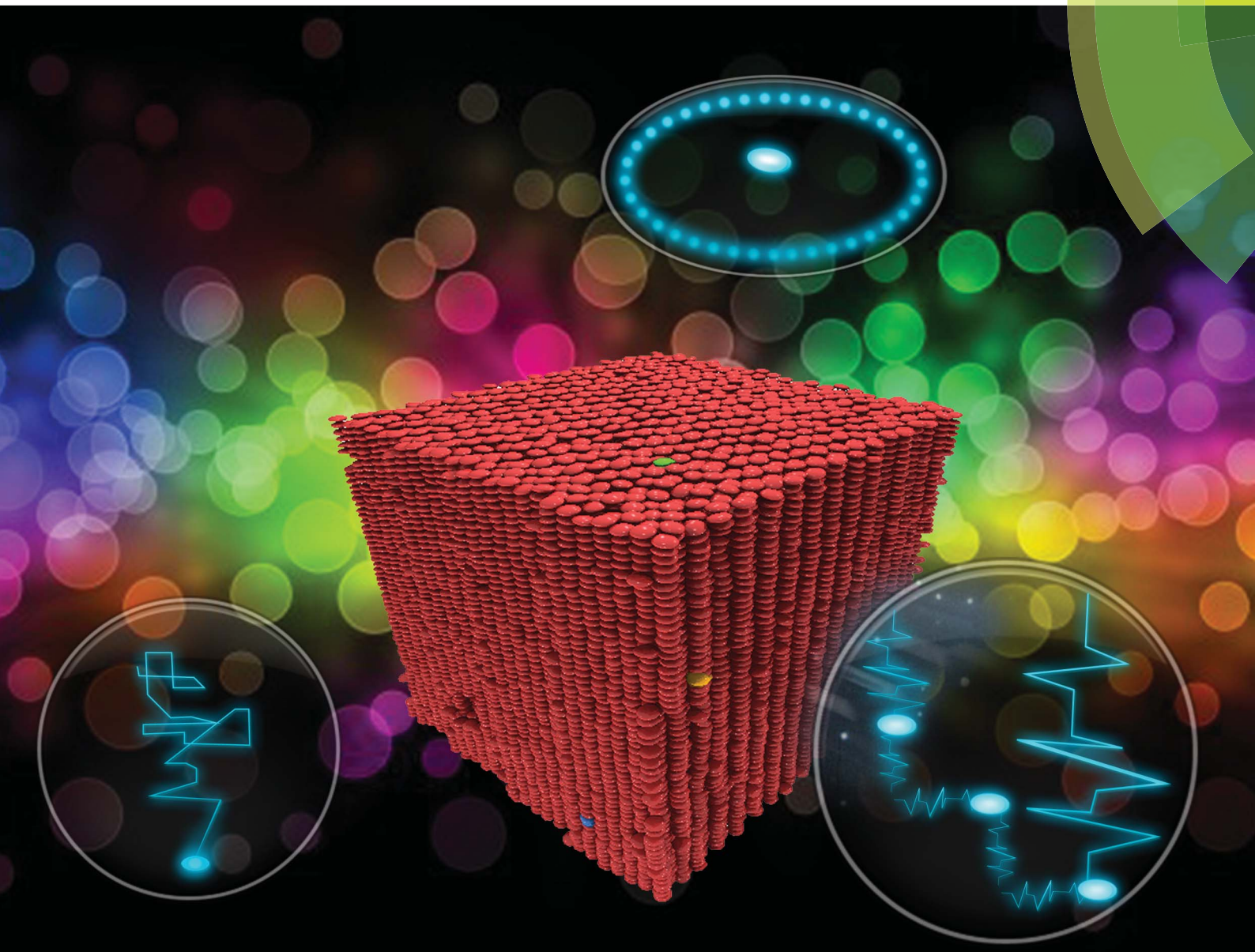
EDH and OCC acknowledge financial support from CONACyT grant 24682 and JQ from grants DGAPA IN107606 and CONACyT P49824-F.

## REFERENCES

1. D. J. Adams, G. R. Luckhurst and R. W. Phippen, *Mol. Phys.*, **61**, 1575 (1987).
2. G. R. Luckhurst and R. A. Stephens and R. W. Phippen, *Liq. Cryst.*, **8**, 451 (1990).
3. G. de Miguel and L. F. Rull and M. K. Chalam and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **71**, 1223 (1990).
4. M. P. Allen, G. T. Evans, D. Frenkel, and B. M. Mulder, *Adv. Chem. Phys.* **86**, 1 (1993).
5. P. G. Bolhuis and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **106**, 666 (1997).
6. P. Pasini, C. Zannoni, and S. Zumer, *Computer Simulations of liquid crystals and polymers* (Kluwer, Dordrecht, 2005).
7. C. M. Care and D. J. Cleaver, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2665 (2005).
8. R. Epega and D. Frenkel, *Molec. Phys.*, **52**, 1303 (1984).
9. D. Frenkel, *Molec. Phys.*, **60**, 1 (1987).
10. D. Frenkel, *Liq. Crystals*, **5**, 929 (1989).
11. A. P. J. Emerson, G. R. Luckhurst, and S. G. Whatling, *Mol. Phys.*, **82**, 113 (1994).
12. M. D. de Luca, M. P. Neal, and C. M. Care, *Liq. Cryst.*, **16**, 257 (1994).
13. M. A. Bates, and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6696 (1996).
14. R. Berardi, S. O. Orlandi and C. Zannoni, *Liq. Cryst.*, **32**, 1427 (2005).
15. J. G. Gay and B. J. Bernic, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3316 (1981).
16. G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson and J. S. Rowlinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1133**, (1977).

# Soft Matter

www.softmatter.org



ISSN 1744-683X



PAPER

Edward John Sambriski *et al.*

Phase equilibria, fluid structure, and diffusivity of a discotic liquid crystal

# Phase equilibria, fluid structure, and diffusivity of a discotic liquid crystal

 Cite this: *Soft Matter*, 2014, 10, 3171

 Octavio Cienega-Cacerez,<sup>a</sup> José Antonio Moreno-Razo,<sup>a</sup> Enrique Díaz-Herrera<sup>a</sup> and Edward John Sambriski<sup>\*b</sup>

Molecular Dynamics simulations were performed for the Gay–Berne discotic fluid parameterized by GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0). The volumetric phase diagram exhibits isotropic ( $I_L$ ), nematic ( $N_D$ ), and two columnar phases characterized by radial distribution functions: the transversal fluid structure varies between a hexagonal columnar ( $C_D$ ) phase (at higher temperatures and pressures) and a rectangular columnar ( $C_O$ ) phase (at lower temperatures and pressures). The slab-wise analysis of fluid dynamics suggests the formation of grain-boundary defects in the  $C_O$  phase. Longitudinal fluid structure is highly periodic with narrow peaks for the  $C_O$  phase, suggestive of a near-crystalline (yet diffusive) system, but is only short-ranged for the  $C_D$  phase. The  $I_L$  phase does not exhibit anisotropic diffusion. Transversal diffusion is more favorable in the  $N_D$  phase at all times, but only favorable at short times for the columnar phases. In the columnar phases, a crossover occurs where longitudinal diffusion is favored over transversal diffusion at intermediate-to-long timescales. The anomalous diffusivity is pronounced in both columnar phases, with three identifiable contributions: (a) the *rattling* of discogens within a transient “interdigitation” cage, (b) the *hopping* of discogens across columns, and (c) the *drifting* motion of discogens along the orientation of the director.

 Received 31st August 2013  
 Accepted 6th January 2014

DOI: 10.1039/c3sm52301b

[www.rsc.org/softmatter](http://www.rsc.org/softmatter)

## 1 Introduction

Liquid crystals (LCs) form mesophases, intermediate between solid and liquid states of matter.<sup>1</sup> This feature is of technological importance in systems requiring specific extents of orientational and translational order. Among the different classes of LCs are the discotic liquid crystals (DLCs), which on a coarse-grain level resemble platelike bodies. The mesogenic character of a DLC arises from a core (usually polycyclic and aromatic), which provides structural stability and imparts key intermolecular forces, including van der Waals, dipolar, and charge-transfer interactions.<sup>2</sup> In a chemical sense, DLC molecules interact mutually through  $\pi$ -orbital interactions and, under proper experimental conditions, self-organize into columnar phases.<sup>3</sup> Columnar phases emerge when thermodynamic conditions (*i.e.*, volumetric and thermal) favor the non-covalent “platelike” stacking of discotic molecules. Desirable mesophases can be fine-tuned with respect to columnar order, orientation, and spacing through temperature control and

suitable moieties covalently attached to the periphery of the molecular core.

The thermotropic mesomorphism of DLC columnar phases is of consequence in optoelectronic applications, including light-emitting diodes, photovoltaic cells, photoconductors, and field-effect transistors.<sup>2–6</sup> Such applications not only require the formation of robust structures, but the resulting materials must also exhibit high charge transport and offer ease of processing.<sup>3</sup> These requirements are attainable with DLCs, making them attractive materials. In particular, DLCs have the ability to self-heal structural defects (*e.g.*, grain boundaries) by their inherent mobility, yielding defect-free materials.<sup>3,7</sup> Knowing the mechanism by which DLCs dissipate defects proves useful in the design of manufacturing protocols. Computer simulations can be used to recognize conditions that optimize the production and performance of LC-based devices.

An experimental handle on the processing of LC materials rests on systematically characterizing thermodynamic behavior and fluid structure. A paradigm is conceivable where experimental work can be prefaced with computational models that outline major features of a given LC system. Experimental measurements can be carried out in a confirmatory step for only a subset of data points. It is in this spirit that computer simulations can be used in tandem with experimental work. Many types of LCs have been studied extensively with computer simulations, particularly calamitic LCs.<sup>8–11</sup> However, there is only a handful of studies dealing with DLCs. Among the first

<sup>a</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco No. 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa México, D.F. 09340, México

<sup>b</sup>Chemistry and Biochemistry Department, Delaware Valley College, 700 East Butler Avenue, Doylestown, Pennsylvania 18901, USA. E-mail: Edward.Sambriski@delval.edu; Fax: +1 215 4894960; Tel: +1 215 4894785

results with discotic molecules are those by Frenkel and coworkers,<sup>12</sup> who studied hard platelets. Molecular systems modeled with purely repulsive interactions were also studied by Emerson and coworkers to shed light on phase and interfacial behavior of DLCs.<sup>13</sup> Hard and soft interactions were used to study columnar phases with the cut-sphere model<sup>14–16</sup> and the hard spherocylinder model.<sup>15–19</sup> While these approaches are advantageous for their simplicity (*i.e.*, accounting only for purely repulsive interactions), their ability to model thermotropic LCs is limited because temperature does not play a direct role.<sup>20</sup> On the other hand, the Gay–Berne model<sup>21</sup> contains attractive as well as repulsive interactions, and it is still used extensively in the study of liquid crystals. Attractive interactions in the Gay–Berne model are important in capturing realistic thermodynamic phase behavior and molecular self-organization.<sup>22–27</sup>

Few efforts have addressed the systematic parameterization of the Gay–Berne potential for DLCs. Caprion and coworkers<sup>28</sup> investigated phase diagram topologies of DLCs attainable with the Gay–Berne potential. They found that the stability of columnar phases depends on the interplay between energy and shape anisotropies in the interaction potential. These authors also found that shifts in the triple point strongly depend on the energy anisotropy. Moreover, they observed that nematic regions in the phase diagram strongly depend on the shape anisotropy, in agreement with density-functional theory predictions.<sup>29</sup> The possibility of manipulating the topology of LC phase diagrams on the basis of energy and shape anisotropies renders the Gay–Berne model especially useful in studying a variety of DLC systems.

The manner in which computer simulations can shed light on the time evolution of DLCs is another important consideration. Experimental studies have provided the impetus for bridging empirical observations with computational studies. Short- and long-range structural order in columnar phases has been elucidated with NMR techniques, and in some cases, it has been possible to differentiate the contributions of molecular motion.<sup>30–34</sup> Other techniques have also been used to probe the structure and dynamics of columnar mesophases, including dielectric spectroscopy,<sup>35,36</sup> X-ray diffraction,<sup>30</sup> and neutron scattering.<sup>37</sup> The optical Kerr effect (OKE) has been applied to the evolution of orientational dynamics for DLCs undergoing phase transitions.<sup>38–40</sup>

On the computational front, studies have described several aspects of DLC dynamics. Using atomistic Molecular Dynamics (MD) simulations, Maliniak characterized the relaxation of core and peripheral moieties for a DLC.<sup>41</sup> For columnar mesophases, simulations in the pico- to nanosecond timescale were shown to reproduce experimental observations on structural dynamics,<sup>42–47</sup> material defects,<sup>43,48</sup> and charge transport phenomena.<sup>43,45,46,48–51</sup> A thrust toward longer length and time-scales is found in coarse-grained representations, which substantially reduce the number of degrees of freedom needed in atomistic simulations. Bagchi and coworkers showed with the Gay–Berne model that isotropic-nematic (I–N, weakly first-order) and isotropic-columnar (I–C, strongly first-order) phase transitions exhibit distinct orientational relaxation dynamics.<sup>52,53</sup> Specifically, the authors observed a power-law

decay of the OKE at short-to-intermediate timescales for the I–N phase transition, being absent in the I–C phase transition. Near the I–N phase transition, mesogen fluids exhibit typical signatures of glass-forming liquids, including dynamical heterogeneity, non-Arrhenius temperature dependence of the orientational relaxation time, and non-exponential relaxation.<sup>54</sup> The Gay–Berne model has also been shown to capture a pre-transitional effect,<sup>55,56</sup> where local pseudonematic domains strongly influence spatial correlations of discogens in the isotropic phase, leading to an increasing correlation length scale as the I–N phase transition is approached.<sup>52–54</sup> Caprion and coworkers, in studying different aspect ratios, elucidated differences in the diffusivity of discogens in isotropic, nematic, and columnar phases by mapping timescales from their Monte Carlo study.<sup>28</sup> A similar time-mapping scheme was carried out by Patti and coworkers to characterize the long-time relaxation dynamics of oblate hard spherocylinders in columnar mesophases.<sup>57</sup>

The focus of the present study is placed on both thermodynamic (*i.e.*, phase diagrams) and dynamic (*i.e.*, diffusivity) properties of the Gay–Berne DLC parameterized by GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0). Phase transitions are investigated with MD simulations, which have been used previously for this purpose.<sup>58–60</sup> The present work is specialized to large systems [*i.e.*,  $\mathcal{O}(10^4)$  molecular units] so as to minimize finite-size effects in modeling phase behavior and fluid aggregation. Large systems are also requisite in probing dynamical effects coupled to structural properties, such as grain-boundary defects. This work expands on earlier studies that used time-mapping to extract discogen relaxation dynamics from Monte Carlo simulations.<sup>28,57</sup> Because our work is performed with MD simulations, individual discogen trajectories can be tracked with the goal of uncovering the nature of inherent dynamical heterogeneities. Moreover, this approach complements the quantitative footing with visual renditions of processes operative at different timescales.

This study is organized in the following manner. Presented in Section 2 is the molecular model, the simulation protocol, and the functions used for system characterization. In Section 3, results are presented for phase equilibria, fluid structure, and diffusivity. In the realm of system dynamics, focus is given to the anomalous diffusivity of discogens in the columnar phases. Finally, a summary of our findings is presented in Section 4.

## 2 Model and simulation details

### 2.1 Pair potential

Systems are modeled with the Gay–Berne potential,<sup>21</sup> which has the functional form

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\Xi_{ij}^{-12} - \Xi_{ij}^{-6}), \quad (1)$$

where  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  is the unit vector along the center-to-center vector  $\mathbf{r}_{ij}$  (its magnitude given by  $r_{ij}$ ), while  $\hat{\mathbf{u}}_i$  and  $\hat{\mathbf{u}}_j$  are unit vectors along the principal axes of discogens  $i$  and  $j$ , respectively. This potential represents the interactions between a pair of anisotropic, but cylindrically symmetric molecules. For

discotic systems, it is appropriate to define the length scale for eqn (1) as

$$\Xi_{ij} = \frac{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_f}{\sigma_f}, \quad (2)$$

where  $\sigma_f$  is a length scale defining the thickness of the discogen. This arrangement avoids unphysical effects previously described by Bates and Luckhurst.<sup>25</sup> The contact distance between discogens  $i$  and  $j$  is expressed by

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0[\Gamma(\omega = \chi)]^{-1/2}. \quad (3)$$

The molecular anisotropy parameter  $\chi$  is defined as

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1}, \quad (4)$$

where  $\kappa = \sigma_f/\sigma_0$ . The discogen diameter is given by  $\sigma_0$  and the discogen thickness is given by  $\sigma_f = \kappa\sigma_0$ . In the Gay–Berne construct,  $\Gamma(\omega)$  is a fully specified function of a general variable  $\omega$  and reads

$$\Gamma(\omega) = 1 - \omega \left[ \frac{c_i^2 + c_j^2 - 2\omega c_i c_j c_{ij}}{1 - \omega^2 c_{ij}^2} \right], \quad (5)$$

where  $c_i \equiv \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ ,  $c_j \equiv \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ , and  $c_{ij} \equiv \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j$ . The potential energy well depth anisotropy is controlled by a scaling factor  $\varepsilon_0$  and the product of two functions,

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \varepsilon_0[\varepsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)]^\nu[\varepsilon_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})]^\mu, \quad (6)$$

where  $\varepsilon_0$  represents the potential energy well depth when the mesogens are orthogonal to one another (*i.e.*, cross configuration) and to the center-to-center intermolecular vector (*i.e.*,  $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ ). The first function,  $\varepsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$ , is given by

$$\varepsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi^2 c_{ij}^2]^{-1/2}. \quad (7)$$

Physically,  $\varepsilon_1(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$  favors a parallel alignment of mesogens and promotes the formation of liquid-crystalline phases. The second function,  $\varepsilon_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ , is represented in terms of eqn (5) as

$$\varepsilon_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \Gamma(\omega = \chi'), \quad (8)$$

where

$$\chi' = \frac{(\kappa')^{1/\mu} - 1}{(\kappa')^{1/\mu} + 1}, \quad (9)$$

and  $\kappa' = \varepsilon_e/\varepsilon_f$ . Now,  $\varepsilon_e$  represents the potential well depth for an edge–edge (**ee**) configuration, whereas  $\varepsilon_f$  corresponds to the potential well depth for a face–face (**ff**) configuration. The value of  $\kappa'$  chosen in this work (*i.e.*,  $\kappa' = 0.2$ ) favors **ff** over **ee** configurations, a feature that promotes the formation of nematic and columnar phases.

A Gay–Berne parameter set is expressed using the notation GB( $\kappa, \kappa', \mu, \nu$ ) proposed by Bates and Luckhurst.<sup>61</sup> This convention is used throughout this work. The parameterization of the system investigated here is GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), which corresponds to a discotic system with a triphenylene core.<sup>13,28</sup>

## 2.2 Simulation details

Systems are investigated with Molecular Dynamics (MD) simulations in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble.<sup>62,63</sup> Small systems ( $N = 2048$  discogens) are used for expediency to extract volumetric phase diagrams, ensuring that no changes in density [*i.e.*,  $\rho^*(T^*)$ ] with respect to larger systems are observed. Fluid structure and dynamics are obtained from large systems ( $N = 42\,000$  discogens). Orthorhombic cells are used to model the discotic fluid. State variables reported in this work follow the convention of reduced units, scaled by the Boltzmann constant  $k_B$ , discogen diameter  $\sigma_0$ , discogen mass  $m$ , and potential energy well-depth  $\varepsilon_0$  for the cross configuration of two discogens. Temperature  $T^* = k_B T/\varepsilon_0$  and pressure  $P^* = P\sigma_0^3/\varepsilon_0$  are held fixed using a Nosé–Hoover thermostat/barostat couple, with a thermostat constant  $Q_T = 10$  and a barostat constant  $Q_P = 1000$ . Equations of translational and rotational motion are integrated using the velocity-Verlet algorithm with a reduced time step of  $\delta t^* = \delta t(\sigma_0^2 m/\varepsilon_0)^{-1/2} = 0.0015$  (where  $m = 1$ ). To optimize computational time, the intermolecular potential is truncated uniformly with an interaction cutoff radius  $r_c = 1.6\sigma_0$ .

## 2.3 Structural characterization of discotic phases

The extent of orientational order in each fluid sample is determined through the Maier–Saupe order parameter  $S = \lambda_{\max}$ , defined as the largest eigenvalue  $\lambda_{\max}$  obtained by diagonalizing the orientational tensor,

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{I}), \quad (10)$$

where  $\otimes$  denotes the tensor product,  $\mathbf{I}$  corresponds to the identity matrix, and  $N$  is the total number of discogens contained in the system. The normalized eigenvector corresponding to  $\lambda_{\max}$  is the system director  $\mathbf{n}$ . As defined here,  $S = 0$  for an isotropic sample and increases as the population of molecular principal axes (*i.e.*, normal to the plane of the discogen face) align with  $\mathbf{n}$ .

To characterize the orientational and translational order of liquid-crystalline phases, two pair correlation functions are calculated. The parallel pair correlation function  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  uses a (solid) cylindrical volume to probe discogens oriented along a direction parallel to  $\mathbf{n}$  about a probe discogen. Specifically,

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \left\langle \frac{\sum_{i \neq j}^N \delta(r_{\parallel} - r_{ij,\parallel}) \theta(\sigma_0/2 - r_{ij,\perp})}{2N\rho\pi(\sigma_0/2)^2 h} \right\rangle, \quad (11)$$

where  $\theta(x)$  is the Heaviside step function [*i.e.*,  $\theta(x) = 1$  when  $x \geq 0$  and  $\theta(x) = 0$  otherwise] and  $\langle \cdot \rangle$  denotes a canonical average over relevant configurations from the trajectory. Moreover,  $r_{ij,\parallel} = |\mathbf{r}_{ij,\parallel}| = |\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|$  is the center-of-mass separation of a discogen along the nematic director  $\mathbf{n}$  and  $r_{ij,\perp} = |\mathbf{r}_{ij,\perp}| = |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij,\parallel}|$  is the corresponding transversal separation from  $\mathbf{n}$ . The number density of the system is given by  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  and  $h$  is the cylinder height used to discretize the volume. In this manner,  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  probes the average orientational structure about a discogen.

The perpendicular pair correlation function uses (hollow) concentric cylinders to probe the translational structure in a



volumetric region perpendicular to  $\mathbf{n}$  with respect to a probe discogen. Specifically,

$$g_{\perp}(r_{\perp}) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \frac{\delta(r_{\perp} - r_{ij,\perp}) \theta(\delta L_{\perp}/2 - r_{ij,\parallel})}{4N\rho\pi r_{\perp} \delta L_{\perp} h} \right\rangle. \quad (12)$$

Here,  $\delta L_{\perp}$  represents the thickness of a hollow cylinder. The associated geometries of  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  and  $g_{\perp}(r_{\perp})$  have been published previously in the literature.<sup>64</sup>

## 2.4 Diffusivity of discotic phases

The dynamical nature of each DLC mesophase is probed through the mean-square displacement (MSD), defined by the expression

$$\langle \Delta r_{\theta}^2(t^*) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_{i,\theta}(t^*) - \mathbf{r}_{i,\theta}(0)|^2 \right\rangle, \quad (13)$$

where  $\langle \cdot \rangle$  denotes a canonical average over  $N$  discogens for all configurations separated by a time interval  $t^*$ . Moreover,  $\mathbf{r}_i$  is the instantaneous (center-of-mass) position vector of the  $i^{\text{th}}$  discogen, resolved into Cartesian components  $\theta \in \{x, y, z\}$ . Operationally,  $\langle \Delta r_{\theta}^2(t^*) \rangle$  is the projection of the mean-square displacement onto the  $\theta^{\text{th}}$  axis.

By resolving the mean-square displacement into each  $\theta^{\text{th}}$  component, it is possible to identify *parallel* and *perpendicular* contributions to fluid diffusivity with respect to the (unit) director  $\mathbf{n}$  of a given mesophase sample,

$$\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle = \langle (\Delta \mathbf{r}(t^*) \cdot \mathbf{n})^2 \rangle \quad (14)$$

and

$$\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle = \langle (\Delta \mathbf{r}(t^*) \cdot \mathbf{n}')^2 \rangle, \quad (15)$$

where  $\mathbf{n}'$  is a unit vector perpendicular to  $\mathbf{n}$ . For convenience, the *instantaneous* director  $\mathbf{n}$  is taken to be *coincident* with the  $z$ -axis. In effect, this isolates any temporal fluctuations in the orientation of the director from inherent fluid dynamics for any configuration. The identification of *parallel* and *perpendicular* contributions to the MSD is then made from

$$\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle = \langle \Delta r_z^2(t^*) \rangle \quad (16)$$

and

$$\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle = \frac{1}{2} \left( \langle \Delta r_x^2(t^*) \rangle + \langle \Delta r_y^2(t^*) \rangle \right). \quad (17)$$

The previous construct renders both  $\langle \Delta r_{\parallel}(t^*) \rangle$  and  $\langle \Delta r_{\perp}(t^*) \rangle$  as one-dimensional (uniaxial) entities, enabling a comparison based on equal dimensionalities. Phase diffusivity is obtained from the self-diffusion coefficient  $D^*$  through the long-time (Fickian) limit of eqn (16) and (17), as

$$\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle = \lim_{t^* \rightarrow \infty} 2D_{\gamma}^* t^*, \quad (18)$$

where  $\gamma \in \{\parallel, \perp\}$ . Note that eqn (18) has been specialized for the MSD in one dimension. The total (three-dimensional) diffusivity  $D^*$  is then given by  $6D^* = 2D_{\parallel}^* + 4D_{\perp}^*$ , and thus

$$\langle \Delta r^2(t^*) \rangle = \lim_{t^* \rightarrow \infty} 6D^* t^*. \quad (19)$$

Transient mobility constraints due to molecular anisotropies can yield non-random displacements. Distributions of distinct mobilities are symptomatic of dynamical heterogeneities (*i.e.*, the coexistence of spatial domains with characteristically-distinct relaxation timescales). These effects are particularly important at sub-diffusive timescales [in which the exponent  $n$  is such that  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle \propto (t^*)^{0 < n < 1}$ ]. This effect can be probed with the non-Gaussian parameter defined (in one dimension) as<sup>65</sup>

$$\alpha_{\gamma}(t^*) = \frac{\langle \Delta r_{\gamma}^4(t^*) \rangle}{3 \langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle^2} - 1, \quad (20)$$

where  $\langle \Delta r_{\gamma}^4(t^*) \rangle$  is given by an expression analogous to eqn (13), making the appropriate substitution for the power. The one-dimensional variant of  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  is consistent with the uniaxial character of  $\langle \Delta r_{\parallel}(t^*) \rangle$  and  $\langle \Delta r_{\perp}(t^*) \rangle$ , as presented in the context of eqn (16) and (17). Now,  $\alpha_{\gamma}(t^*) \rightarrow 0$  at small timescales (when ballistic displacements still persist) and at large timescales (when the mobility is purely diffusive). The  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  parameter is calculated to assess the extent of non-Gaussianity in the diffusion of the discotic phases.

## 3 Results and discussion

In this section, results from simulations are presented, first in the context of thermodynamic (*i.e.*, volumetric phase diagrams) and structural (*i.e.*, pair correlation functions) phase behavior for the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen. Then, dynamical features are highlighted by considering the mean square displacement and phase diffusivity.

### 3.1 Phase equilibria of the discotic fluid

The GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen has been previously studied at high temperature and pressure,<sup>25</sup> but its phase diagram has not been characterized in detail. The volumetric ( $T^*$  vs.  $\rho^*$ ) phase diagram obtained in the present work is shown in Fig. 1. Starting with an isotropic configuration maintained at constant  $P^*$ , a sample was cooled to attain the different liquid-crystalline phases in the system. The phase diagram was constructed from a temperature sweep in steps of  $\delta T^* = 0.010$  for a given pressure  $P^*$ . This procedure was repeated for a sweep in pressure ranging from  $P^* = 0.330$  to  $P^* = 30.0$ .

To verify the reliability of the cooling routine used to attain different discotic phases, a limited number of ordered systems were heated. The hysteresis in the transition temperatures was not of statistical significance, presumably due to the relatively large systems used (*i.e.*, formation of defects in a given phase through finite-size effects are thought to contribute in part to the hysteresis in temperature of associated phase transitions<sup>28</sup>). Values for the Maier-Saupe order parameter  $S$  of representative phases are listed in Table 1.

The topology of the phase diagram in Fig. 1 neither exhibits a critical point nor a liquid-vapor coexistence in the temperature and pressure ranges investigated. It is important to note that

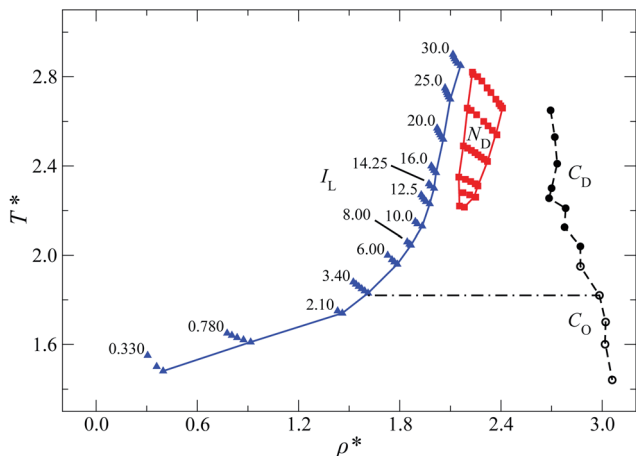


Fig. 1 Volumetric ( $T^*$  vs.  $\rho^*$ ) phase diagram for the discotic fluid parameterized by GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0). Shown are isotropic ( $I_L$ , triangles), nematic ( $N_D$ , squares), disordered columnar ( $C_D$ , filled circles), and ordered columnar ( $C_O$ , open circles) phases. Isobars are labeled by numbers on the plot. Solid lines serve as a guide to the eye in outlining phase boundaries. The dot-dashed line emphasizes the isobar used in this work to access the  $C_O$  phase.

Table 1 Maier–Saupe order parameter  $S$  for representative phases of the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discotic fluid

Phase	$P^*$	$T^*$	$\rho^*$	$S$
Isotropic ( $I_L$ )	30.0	2.85	2.14	0.04
Nematic ( $N_D$ )	30.0	2.70	2.36	0.68
Columnar-D ( $C_D$ )	30.0	2.65	2.75	0.90
Columnar-O ( $C_O$ )	3.40	1.82	3.03	0.97

phase boundaries shown do not represent coexistence lines; instead, the boundaries outline the limits of phase stability (*i.e.*, spinodal curves).<sup>66</sup> This feature emerges because simulations in the (NPT)-ensemble probe metastable regions inaccessible by the more conventional (NVT)-ensemble, without yielding coexistence (*i.e.*, phase separation). Free energy calculations (*e.g.*, histogram reweighting,<sup>67</sup> Gibbs ensembles,<sup>68–70</sup> Frenkel–Ladd method,<sup>71</sup> or Gibbs–Duhem integration,<sup>72</sup> among others) would be required to map out the phase boundaries completely. Auxiliary (NVT)-ensemble MD simulations were used to verify phase coexistence (not shown) and to confirm the phases shown in Fig. 1.

The emergence of the columnar phases in this study prompts interest in the possible formation of the *cubic* phase, where cubelike stacks of discogens arrange in a mutually orthogonal manner (or nearly so). This *metastable* phase<sup>16,73,74</sup> has been observed for discogens with hard interactions<sup>16</sup> [hard cut spheres (HCS), oblate hard spherocylinders (OHSC), and double hard cut spheres (DHCS)]. It has also been found that the onset and persistence of the cubic phase depends sensitively on the shape of the discogen.<sup>15</sup>

Although it is beyond the scope of our study to rule out the possibility of the cubic phase with a Gay–Berne interaction potential, we found no indication that the cubic phase formed

in the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen, despite using (NPT)-ensemble simulations (which can probe metastable states) and testing with smaller system sizes [*i.e.*,  $\mathcal{O}(10^3)$  discogens; larger system sizes have been shown to destabilize the cubic phase for HCS<sup>73,74</sup>]. It is likely that the form of the Gay–Berne interaction potential would require greater anisotropies to model discogens with sharp edges (unlike most experimental systems<sup>15</sup>), so as to mimic the discogens and the cubic phase observed previously in the literature.

### 3.2 Fluid structure of the discotic phases

The discotic fluid for the phases possessing a director in Fig. 1 was probed with pair correlation functions. Parallel and perpendicular [ $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  and  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$ ] pair distribution functions shown in Fig. 2 were calculated for large ( $N = 42\,000$ ) systems to capture long-range correlations. The fluid structure of discotic systems has been previously described in the literature.<sup>28</sup> The nematic phase is characterized by short-range order (*i.e.*, dominated by neighbors in the first and second solvation shells). The length scale of density correlations extends substantially in the columnar phases, yielding two extremes for the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen: (a) a disordered columnar (*hexagonal*) phase ( $C_D$ ) at higher pressures and temperatures, and (b) a highly-ordered columnar (*rectangular*) phase ( $C_O$ ) at lower pressures and temperatures.

Two state points were considered for a comparison of fluid structure between the columnar phases: the  $C_D$  phase at  $P^* = 30.0$ ,  $T^* = 2.65$  and the  $C_O$  phase at  $P^* = 3.40$ ,  $T^* = 1.82$ . On a structural basis,  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  for  $C_D$  shows distinct fluid layering up to  $r_{\parallel} \sim 8$ . The first peak and doublet with positional ratio  $1 : \sqrt{3} : 2$  in  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$  of the  $C_D$  phase is attributed to hexagonal (in-plane) packing.<sup>28,75</sup> On the other hand,  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  for  $C_O$  is suggestive of a crystal, with narrow peaks of nearly equal amplitude. The behavior of  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$  indicates more ordered packing for  $C_O$ : the peaks are highly periodic, with structural

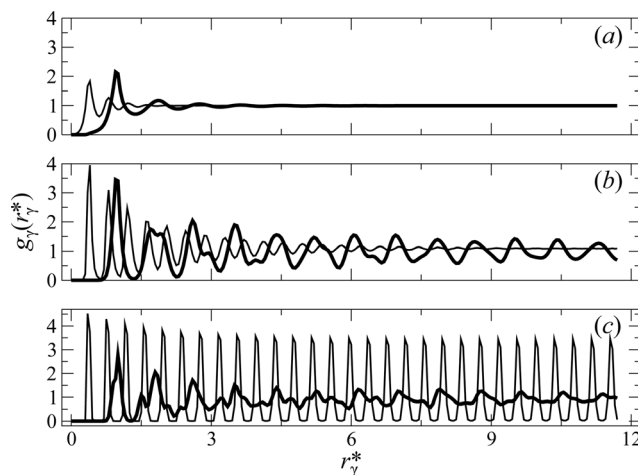


Fig. 2 Pair correlation functions  $g_{\gamma}(r_{\gamma}^*)$  for parallel ( $\gamma = \parallel$ , thin line) and perpendicular ( $\gamma = \perp$ , thick line) contributions, as described in the text. Data are for the  $N_D$  [Panel (a)],  $C_D$  [Panel (b)], and  $C_O$  [Panel (c)] phases. State points shown correspond to those listed in Table 1.

signatures persisting at large length scales. The splitting of the first peak in  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$  for the  $C_O$  phase is characteristic of the rectangular phase.<sup>28</sup> The hexagonal and rectangular arrangements are confirmed for the two columnar phases in top-down views of the fluid slabs shown in Fig. 7. The  $C_D$ - $C_O$  transition for

the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen is discernible at  $T^* \sim 2.00$ , in a region between  $P^* = 8.0$  and 10.0.

### 3.3 Diffusivity of the discotic phases

Because liquid-crystalline phases are associated with characteristic spatial arrangements, it is of interest to consider the dynamical behavior of each phase. Focus is given in this work to the self-diffusivity of the discotic fluid. The mean square displacement (MSD) was resolved into parallel and perpendicular components with respect to the fluid director  $\mathbf{n}$ , as previously defined in Section 2.4. To avoid finite-size effects in characterizing system dynamics, MSDs were determined from systems with  $N = 42\,000$  discogens. Shown in Fig. 3 are the MSDs for each phase. Self-diffusion coefficients are reported in Table 2. No diffusion coefficients are reported for the  $C_O$  phase because it was not possible to attain the diffusive (Fickian) limit within the longest time interval sampled.

In the isotropic phase, there is no preferred directional displacement and the ratio  $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 1$ . Although the MSD is comparable in order of magnitude to that of the isotropic phase, the  $N_D$  fluid exhibits anisotropic mobility:  $D_{\perp}/D_{\parallel} > 1$ , a trend opposite that of calamitic (rod-like) mesogens.<sup>11,61,76</sup> This observation is also consistent with earlier observations by Caprion and coworkers,<sup>28</sup> as well as by Dijkstra and coworkers.<sup>57</sup> Physically, mobility constraints dissipate more readily in the nematic phase when a discogen diffuses laterally in a plane containing its molecular core.

In the columnar phases, the diffusivity decreases roughly 100-fold and is qualitatively different from either the  $I_L$  or  $N_D$  phases. Although the fluid structure is very different between the two columnar phases, there are a few common features in the diffusivity of the two phases. Both phases are characterized by a pronounced sub-diffusive regime [*i.e.*,  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle \propto (t^*)^{0 < n < 1}$ ]. Moreover,  $\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle$  and  $\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle$  intersect at a length scale  $\sim 0.13\sigma_0$  (approximately a spatial dimension  $\sim \kappa\sigma_0/2$ ). This coincidental length scale hints at an important mobility constraint that arises in the columnar phases known as *interdigitation*, wherein neighboring columns transiently interlock with one another through the interstices of cylindrically-stacked discogens. This effect can be deduced from  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$ : “interdigitation” is a stronger effect in the  $C_O$  phase, where the first peak has a greater response at  $r_{\perp}^* \sim 0.93$  than in the  $C_D$  phase.<sup>28</sup> At shorter timescales, discogens move by *rattling* sideways with respect to a columnar axis. At longer timescales, when the interstices have become spatially decorrelated due to thermal noise, discogens are liberated from their “interdigitation” cage to then probe the spatial domain of an inceptive column or

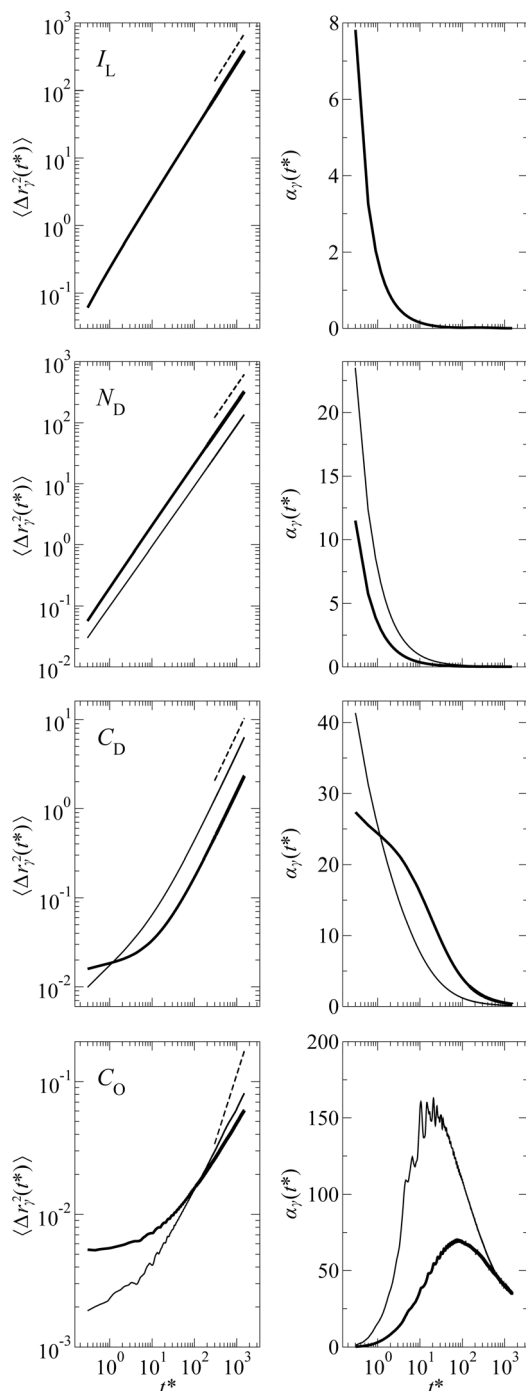


Fig. 3 Data for  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle$  (left panels) and  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  (right panels) resolved into parallel ( $\gamma = \parallel$ , thin line) and perpendicular ( $\gamma = \perp$ , thick line) components, as described in the text. State points for each set of labeled panels correspond to those listed in Table 1. The small dashed line in  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle$  denotes diffusive (Fickian) scaling [*i.e.*,  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle \propto (t^*)^1$ ] for reference.

Table 2 Diffusion coefficients for the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) discogen, with state points listed in Table 1

Phase	$D_{\perp} \times 10^{-2}$	$D_{\parallel} \times 10^{-2}$	$D_{\perp}/D_{\parallel}$
$I_L$	12.6	12.7	0.992
$N_D$	10.6	4.50	2.36
$C_D$	0.0767	0.212	0.362

neighboring columns. This results in a crossover effect in the MSD, where  $D_{\perp}/D_{\parallel} < 1$  at longer timescales, in agreement with previous studies.<sup>28,57</sup>

When a fluid is characterized by relatively “slow” and “fast” domains, heterogeneous (anomalous) dynamics is observed through non-Gaussian behavior (specifically, the coexistence of length/time scales leads to non-exponential relaxation<sup>54</sup> and sub-Fickian diffusion<sup>57</sup>). This effect is observed in supercooled liquids,<sup>77,78</sup> gels,<sup>79,80</sup> and smectic liquid crystals,<sup>10,11,81,82</sup> where a tracer particle experiences temporary mobility barriers (*i.e.*, “cages”) set up by its neighbors in the (complex) fluid. The coexistence of spatial and temporal relaxation scales, due to the dissipation of cages and collective motion of particles,<sup>77,83–86</sup> results in non-Gaussian diffusive behavior. It is worthwhile to stress that although the dynamical anomalies observed in glass-forming liquids are similar to those of liquid-crystalline media, glass-formers do not undergo a structural phase transition.<sup>40</sup>

The non-Gaussian diffusivity of discotic phases was probed with the  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  parameter, shown on the right panels of Fig. 3. In general, the response in  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  for sub-diffusive timescales increases in the sequence  $I_L \rightarrow N_D \rightarrow C_D \rightarrow C_O$ . In the isotropic phase,  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  starts with a high response, indicative of sub-diffusive dynamics operative for this state point (for either parallel or perpendicular contributions). On a timescale of  $t^* \sim 10$ , the  $I_L$  phase attains Gaussian displacements, yielding Fickian diffusion. A similar relaxation timescale is observed in the nematic phase for  $\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle$ . However, the parallel component relaxes nearly a decade in time later, signaling anisotropic diffusivity in the  $N_D$  phase.

As expected, anisotropic diffusivity effects are more pronounced for the  $C_D$  phase, but with an inversion in relaxation of contributions when compared to the  $N_D$  phase: non-Gaussian effects in  $\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle$  vanish for  $t^* \sim 10^3$ , whereas Fickian diffusion is recovered nearly a decade in time earlier for  $\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle$ . The profile for  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  in the  $C_O$  phase shows a small response initially. It is underscored that the initial vanishing response in  $\alpha_{\gamma}(t^*)$  for the  $C_O$  phase is ascribed to small Gaussian displacements occurring within “interdigitation” cages and not to ballistic dynamics. This effect is particularly pronounced given the associated lower temperatures of the  $C_O$  phase. Non-Gaussian displacements emerge in the  $C_O$  phase once mobility

cages become spatially decorrelated (*i.e.*, relax or breathe) and discogens undergo driven (*i.e.*, non-Gaussian) motion at intermediate timescales. As for the MSD,  $C_D$  and  $C_O$  phases show common trends in  $\langle \Delta r_{\perp}^2(t^*) \rangle$  and  $\langle \Delta r_{\parallel}^2(t^*) \rangle$ . The crossover in  $\langle \Delta r_{\gamma}^2(t^*) \rangle$  for the columnar phases also applies to the behavior observed in  $\alpha_{\gamma}(t^*)$ . A crossover effect at intermediate times in the MSD has also been observed by Dijkstra and coworkers in their studies of hard spherocylinders<sup>11</sup> and hard platelets.<sup>57</sup>

A useful heuristic between fluid order and dynamics is accessible by inspecting simulation snapshots. Shown in Fig. 4 are the  $N_D$ ,  $C_D$ , and  $C_O$  phases. The snapshot from the  $N_D$  phase displays fluid order where no in-plane order persists. However, a general arrangement is observed where the faces of the discogens are oriented on average in a specific sense in the  $N_D$  fluid. For both columnar phases, there is a high degree of in-plane order, both with some degree of interdigitation. Nevertheless, the interdigitation in the  $C_D$  phase is not as well defined as in the  $C_O$  phase. This suggests that “interdigitation” cages are

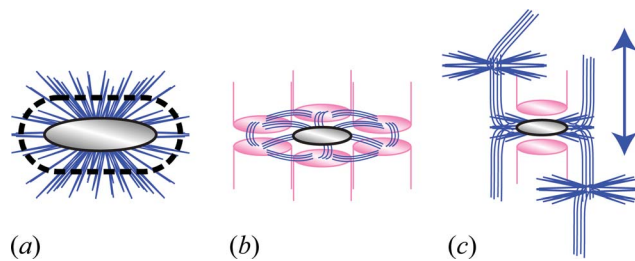


Fig. 5 Three identifiable modes of motion of a discogen: the motion is indicated with streaks (blue), the tracer discogen by a central platelet (gray), and neighboring columnar domains as cylinders (pink). Panel (a): *rattling* corresponds to displacements less than the radial dimension of the discogen in random directions brought upon by the confining environment (*i.e.*, cages) of surrounding discogens (portrayed by the dotted border). Panel (b): *hopping* motion occurs when an empty region becomes available due to density fluctuations, allowing a discogen to move laterally to another columnar domain; hopping may involve one or several columns and sometimes a back-and-forth pattern. Panel (c): *drifting* is a complex mode of motion that yields *net* longitudinal diffusion along the orientation of the director; this type of motion includes longitudinal (sometimes brief) spurts along one or several columns.

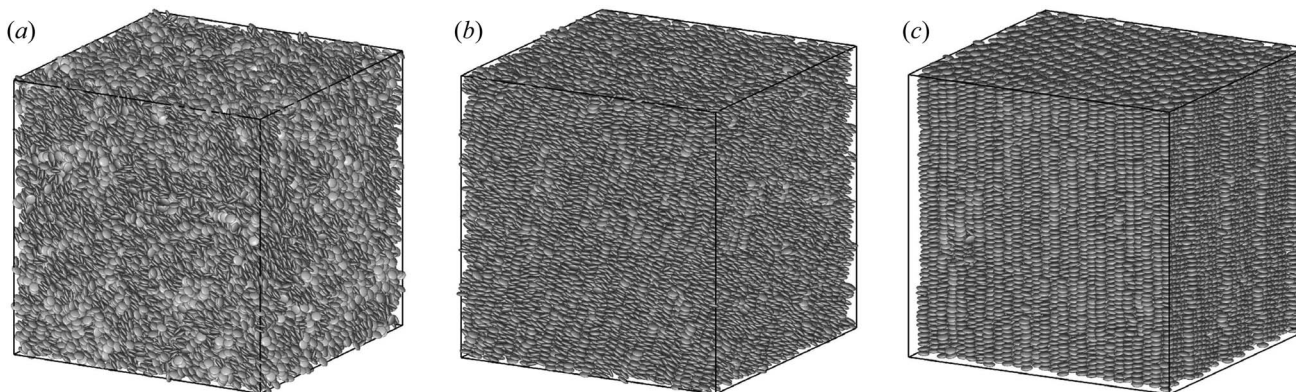


Fig. 4 Snapshots of the discotic fluid for the  $N_D$  [Panel (a)],  $C_D$  [Panel (b)], and  $C_O$  [Panel (c)] phases. State points rendered are those listed in Table 1.

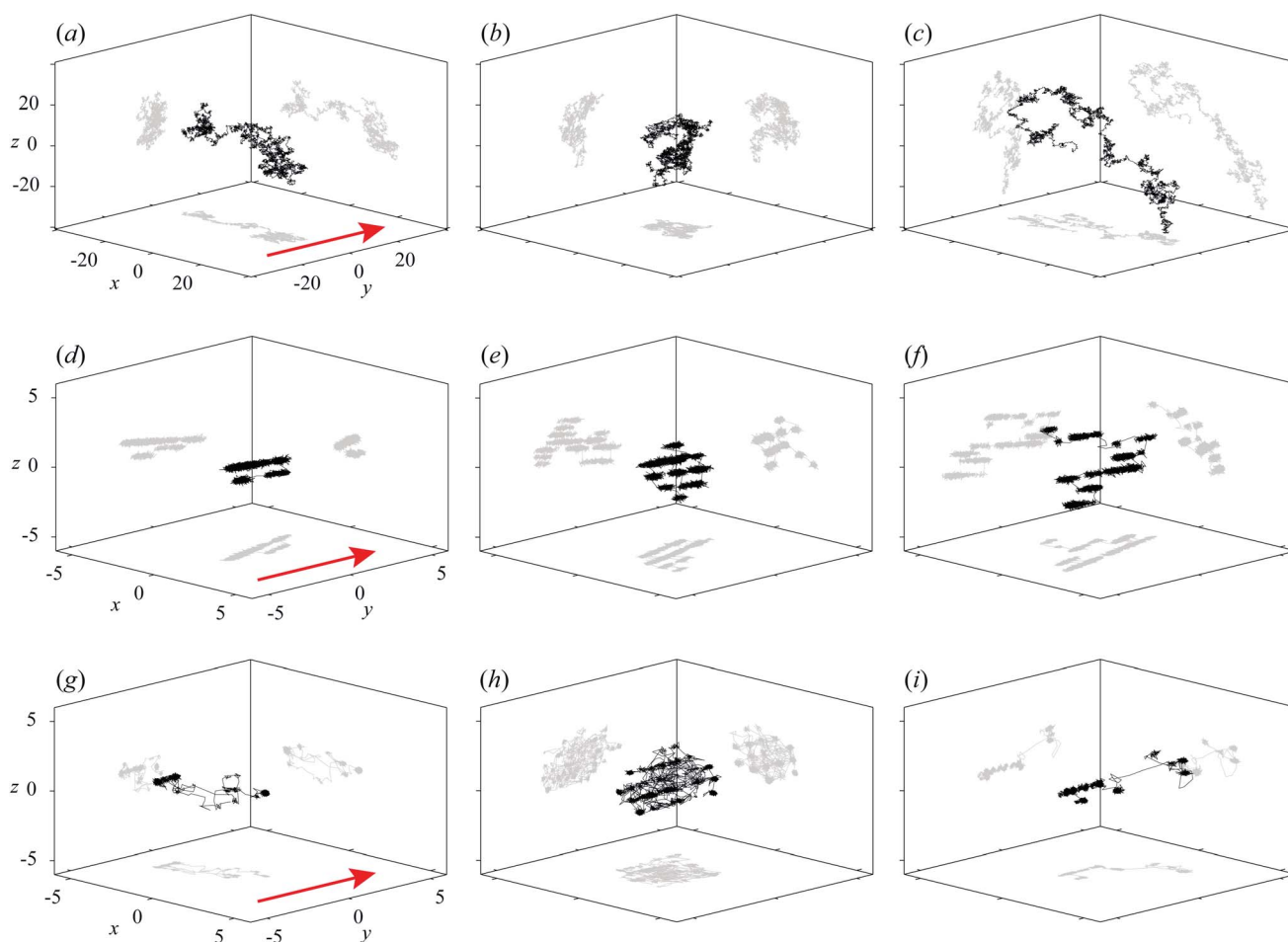
attenuated more readily (*i.e.*, are short-lived) in the  $C_D$  phase, in agreement with the behavior of the MSD.

The behavior of the MSD at intermediate timescales for the  $C_O$  phase (*i.e.*, before the crossover) in Fig. 3 reveals “ripples”, a feature ascribed to inhomogeneous random walks.<sup>87</sup> The extent of these dynamical inhomogeneities and their prevalent timescales can be gauged from the non-Gaussian parameter  $\alpha_\gamma(t^*)$  shown in Fig. 3. In the context of the discotic system in this work, dynamical inhomogeneities emerge from three distinct processes: (a) the *rattling* of discogens within an “interdigitation” cage (*i.e.*, *slow dynamics*), (b) the *hopping* of discogens across columns (*i.e.*, *intermediate-to-fast dynamics*), and (c) the *drifting* motion of discogens along the orientation of the director (*i.e.*, *fast dynamics*). These modes of motion are pictorialized in Fig. 5. Of particular importance is the *drifting* motion, which imparts net longitudinal diffusion (*i.e.*, along the orientation of the director) in the columnar phases. The extent to which these processes dominate can be inferred from representative trajectories of individual discogens, as depicted in Fig. 6. The coordinates for a given discogen in Fig. 6 are

recorded every  $\Delta t^* = 0.15$ , for a total time of  $t^* = 1500$ . The centroid of each trajectory is placed at the origin for ease of comparison.

In a dynamical sense, discogens in the  $N_D$  phase share common traits in the manner with which they explore their spatial environment, with no indication of *rattling*, *hopping*, or *drifting*. Trajectories show that some discogens travel preferentially along certain axes [*cf.* Fig. 6(a)], while other discogens sample all spatial directions to a similar extent [*cf.* Fig. 6(b)]. A fraction of discogens in the  $N_D$  phase also exhibits highly extended trajectories [*cf.* Fig. 6(c)]. Similar trends hold for the  $I_L$  phase (not shown), with the main difference being that a larger fraction of discogens manifests longer excursions.

Dynamical excursions in the columnar phases are affected by the interplay of *rattling*, *hopping*, and *drifting*. There is a prevalence of *drifting* dynamics in the  $C_D$  phase, with occasional *hopping* of discogens to neighboring columns. Some discogens probe the dimensions of only a few columns in a rather localized region [*cf.* Fig. 6(d)], but other discogens can sample the domains of several columns [*cf.* Fig. 6(e)], with overall large



**Fig. 6** Individual discogen trajectories for distinct discotic phases: Panels (a–c) are for the  $N_D$  phase, Panels (d–f) are for the  $C_D$  phase, and Panels (g–i) are for the  $C_O$  phase. State points rendered are those listed in Table 1. For clarity, only the leftmost box in each set displays axis labels and the arrow indicates the orientation of the director; these apply in the same manner to all trajectories within a given row. Trajectories have been centered for ease of comparison. For each discogen, its trajectory (black line) with corresponding projections along  $xy$ ,  $xz$ , and  $yz$  planes (gray lines) are shown.

displacements [cf. Fig. 6(f)]. The *drifting* motion in the  $C_O$  phase is attenuated, in favor of *rattling* and *hopping* modes of motion. There is some indication that diffusion along a *single* column does occur [cf. long, thick streaks in Fig. 6(d), (f) and (i)], but over interrupted time intervals that span a spatial dimension of  $\sigma_0$  to  $4\sigma_0$  (i.e., 3- to 12-fold the discogen thickness).

Discogens that sweep out the largest (spherical-like) spatial domains in the  $C_O$  phase are characterized by a combination of *hopping* and *rattling* motion [cf. Fig. 6(h)]. A substantial portion of discogens in a comparable time window remains trapped within an “interdigitation” cage (not shown), imparting resistance to flow in this phase. Unlike the  $C_D$  phase, any *drifting* motion in the  $C_O$  phase is interrupted by “interdigitation” cages, yielding a segmented traversal along a columnar path. Collectively, the modes of motion operative in the columnar phases yield heterogeneous dynamics [refer to the response in  $\alpha_\gamma(t^*)$ ]. The resulting coexistence of slow- and fast-dynamics has been characterized in simulation studies of prolate mesogens,<sup>10,11,76</sup> confirmed in theoretical treatments,<sup>82</sup> and recorded in experimental studies<sup>81,88</sup>. The *hopping* mechanism of discogens that contributes to the mobility of the columnar liquid-crystalline phases has been previously inferred from experimental measurements.<sup>33,89</sup>

A separation of timescales is also evident in the columnar phases, by the *rattling* of a discogen within an “interdigitation” cage (*slow dynamics*) and its subsequent string-like (gliding) motion into other spatial domains (*fast dynamics*) [cf. Fig. 6(g) and (i)]. A quantitative analysis on the nature of these processes and the associated collective dynamics<sup>10,11,77,83–86</sup> (i.e., cluster size, extent of string-like motion, etc.) is beyond the scope of the present study. However, taking into account the inspection of individual trajectories and the relatively high densities of these phases suggests that string-like motion is prompted by *collective*

dynamics, wherein cages relax (i.e., “breathe”) synchronously and contribute to the guided traversal of discogens.

To shed further light on the dynamical features of the two columnar phases, the time evolution of transversal fluid slabs (of thickness  $0.172\sigma_0$  with respect to a probe) was traced over a consecutive set of time frames. The mobility of discogens was recorded with the help of a binary count (i.e., in or out of the slab) with respect to the probe discogen, for a radius  $r^* \sim 12\sigma_0$  from the center-of-mass coordinate of the probe. Each slab shown in Fig. 7 represents 200 image overlays for a duration of  $t^* = 15$ , sampled at a fixed time interval. The *darker* the shade a discogen has in the slab indicates it is *less mobile*. To highlight differences in mobility as the system evolves with time, slabs for a given phase are shown consecutively  $t^* = 1500$  apart.

By inspection, the fluid slabs in Fig. 7 show in-plane hexagonal order in the  $C_D$  phase and in-plane rectangular order in the  $C_O$  phase. The  $C_D$  phase does not exhibit any particular “dynamical” domains; instead, the fluid slab is colored similarly throughout the sample. On the other hand, the  $C_O$  phase shows distinct regions indicated by discontinuously-colored domains, demarcating boundaries between slower and faster mobility. These dynamically-heterogeneous regions are reminiscent of grain-boundary defects characteristic of discotic systems.<sup>3,7</sup> The observed correlation length scales establish in a tangible way the need for systems to be commensurate in size with phase phenomena: grain-boundary defects cannot be discerned in smaller simulation boxes. A sequence of fluid slabs spaced regularly in time show that dynamical domains observed at an earlier time evolve in position and form. This coexistence of *slow* and *fast* domains results from transient dynamical cages that dissipate with time and contribute to the response in  $\alpha_\gamma(t^*)$ . Moreover, defects in the rectangular structure of the  $C_O$  fluid (seen as partial slips in Fig. 7) induce collective relaxation modes that prompt the string-like motion observed in the individual trajectories of discogens to some extent [cf. Fig. 6(g) and (i)]. This is yet another manifestation of the complex, heterogeneous dynamics at play in the liquid-crystalline columnar phases.

## 4 Conclusions

As a means of attaining insight into molecular design principles of discotic liquid-crystalline systems and to better understand the nature of their complex dynamics, this simulation study focused on three goals: (a) to characterize the volumetric phase diagram of GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), (b) to outline the structural features of the associated phases, and (c) to elucidate the nature of anisotropic diffusivity in this system. The GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) fluid is experimentally relevant because it mimics the triphenylene core. This parameterization also has the ability to capture stable columnar mesophases prerequisite to a host of practical applications.

The GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) fluid exhibits isotropic ( $I_L$ ), nematic ( $N_D$ ), and two columnar phases: a rectangular ordered ( $C_O$ ) phase attained at low temperatures and pressures, as well as a hexagonal disordered ( $C_D$ ) phase observed at high temperatures and pressures. The GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) phase

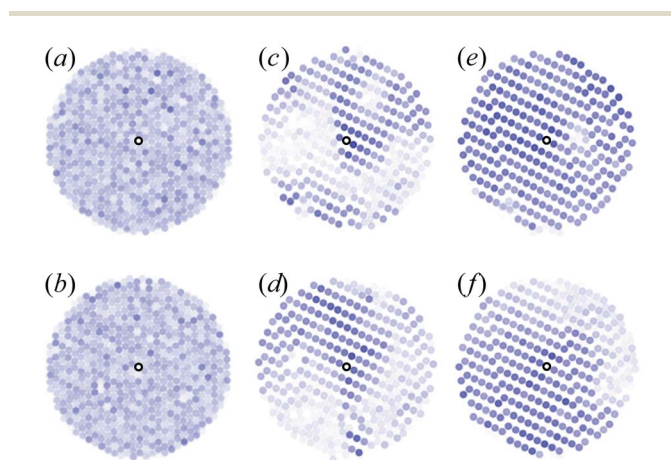


Fig. 7 Top-down visualizations of slab dynamics in  $C_D$  [Panels (a) and (b)] and  $C_O$  [Panels (c)–(f)] phases. State points shown correspond to those listed in Table 1. For a given state point, slabs are shown to convey the *time evolution* of the same slab. Four slabs are shown for the  $C_O$  phase because it evolves more slowly (it forms at lower temperatures) and displays pronounced dynamical heterogeneities as indicated by marked changes in hue. Fast-evolving domains (light discogens) coexist with slow-evolving domains (dark discogens). The central (outlined) discogen is the probe discogen.

diagram shares a topology similar to that of most prolate parameterizations, and in particular, the liquid–vapor coexistence is absent. At low temperatures, the stable coexistence is between vapor and the  $C_O$  phase, whereas the stable coexistence at high temperatures involves the  $I_L$ ,  $N_D$ , and  $C_D$  phases.

The classification of the columnar phases was aided by longitudinal  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  and transversal  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$  radial distribution functions. The transversal fluid structure is differentiated between rectangular and hexagonal order, as discerned from signatures appearing at short length scales in  $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$ . The analysis of fluid slabs perpendicular to the director (such as that from Fig. 7) clearly shows the differences in fluid packing. More importantly, Fig. 7 also suggests the emergence of grain-boundary defects in the  $C_O$  phase. The behavior of  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  is contrasting between the two columnar phases. In the  $C_D$  phase,  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  loses structure at large length scales. On the other hand,  $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$  for the  $C_O$  phase not only exhibits long-range order, but peaks are regular in amplitude, spacing, and narrowness, hinting at a nearly-crystalline (but still diffusive) sample.

The diffusivity of the GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0) system is dictated largely by molecular anisotropy. As expected, there is no preferred sense for fluid diffusion in the  $I_L$  phase. For the  $N_D$  phase, diffusion is favored in a direction perpendicular to the director ( $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 7/3$ ). This behavior is consistent with that obtained from previous Monte Carlo simulations.<sup>28,57</sup> The trend  $D_{\perp} > D_{\parallel}$  is qualitatively opposite that of prolate mesogens,<sup>10,11,76,90</sup> a behavior that can be rationalized from the differences in molecular aspect ratios.

The diffusion of the columnar phases is more complex. The diffusivity for both  $C_D$  and  $C_O$  phases present a crossover effect in the MSD: at short timescales, perpendicular diffusion is dominant. At intermediate times, anomalous diffusion (as gauged from non-Gaussian displacements) emerges primarily from transient cages formed by interdigitation of neighboring discogens. When these mobility constraints relax, diffusivity in a direction parallel to the director becomes dominant ( $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 1/3$ ). Physically, this indicates that spatial and temporal correlations required for discogens to form columns of fluid arise at the expense of lateral diffusion. The crossover effect is of significance for theoretical efforts that make use of short-time dynamics to predict long-time dynamics. Specifically, it underscores that such treatments must account for varying relaxation timescales involving lateral and longitudinal displacements set up by transient dynamical constraints.

Anomalous dynamics were probed with the non-Gaussian parameter of displacements. All systems display some extent of anomalous (sub-diffusive) dynamics. These effects are short-lived in the  $I_L$  and  $N_D$  phases. In the  $N_D$  phase, anomalous diffusion along the director persists for a longer timescale when compared to the corresponding lateral diffusion. This trend is reversed for the columnar phases, after a crossover effect (this is clearly observed in the  $C_D$  phase, but only estimated for the  $C_O$  phase due to time sampling). In the  $C_O$  phase, non-Gaussian effects are more pronounced and longer-lived than those of the  $C_D$  phase, due to the associated slower dynamics (*i.e.*, the  $C_O$  phase is stable only at lower temperatures). Although longer simulations would be needed to attain the Fickian regime when

compared to our sampled time window, the onset of a decaying non-Gaussian parameter implies the eventual recovery of the purely diffusive limit.

Three modes of motion can be distinguished in the columnar phases: (a) the *rattling* of discogens within a transient “interdigitation” cage, (b) the *hopping* of discogens across columns, and (c) the *drifting* motion of discogens along the direction of the director. The *rattling* and *hopping* mechanisms have been previously reported for a discotic fluid investigated by Monte Carlo simulations.<sup>57</sup> Although all three modes are operative in the columnar phases, *drifting* motion is more prevalent in the  $C_D$  phase. In the  $C_O$  phase, *drifting* motion is interrupted by transient “interdigitation” cages, resulting in the segmented traversal of a discogen within a column of fluid. On the other hand, *hopping* is not only more widespread in the  $C_O$  phase, but it also leads to rare “gliding” events, where a discogen can diffuse over a larger spatial dimension (*i.e.*, in string-like fashion) when compared to displacements in the  $C_D$  phase. In effect, these “gliding” events intensify the response function for non-Gaussian displacements, prompted by collective dynamics that arise with the lower temperatures of the  $C_O$  phase. It is likely that these “gliding” events are involved in the self-healing of grain defects.

## Acknowledgements

We thank CONACYT-Mexico (Project No. 178963) for financial support. O. C.-C. is grateful to CONACYT-Mexico for a graduate studies scholarship. J. A. M.-R. acknowledges PROMEP for financial support (Project no. 12311565). E. J. S. is indebted to the Professional Development Committee at Delaware Valley College for providing travel grants. J. A. M.-R., E. D.-H., and E. J. S. acknowledge the International Travel Grant Award from the American Physical Society. Computational resources for this work were provided by the LSVP at UAM-I and also in part by ACARUS at the Universidad de Sonora (Mexico).

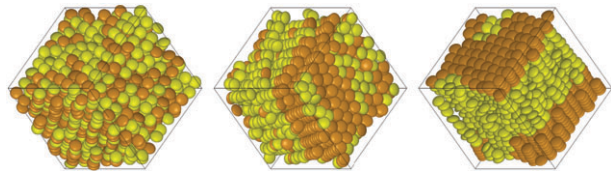
## References

- 1 H. K. Bisoyi and S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 306–319.
- 2 S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83–109.
- 3 S. Sergeev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902–1929.
- 4 S. Chandrasekhar and S. K. Prasad, *Contemp. Phys.*, 1999, **40**, 237–245.
- 5 L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend and J. D. MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119–1122.
- 6 K. J. Donovan, *Proceedings of International Symposium on Super Functionality Organic Devices IPAP Conference Series*, 2005, **6**, 38–41.
- 7 B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 378–396.
- 8 D. J. Adams, G. R. Luckhurst and R. W. Phippen, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 1575–1580.
- 9 R. A. Stephens, G. R. Luckhurst and R. W. Phippen, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 451–464.

- 10 A. Patti, R. v. R. D. El Masri and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 248304.
- 11 S. Belli, A. Patti, R. van Roij and M. Dijkstra, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 154514.
- 12 R. Eppenga and D. Frenkel, *Mol. Phys.*, 1984, **52**, 533–541.
- 13 A. P. J. Emerson, G. R. Luckhurst and S. G. Whatling, *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 113–124.
- 14 J. A. C. Veerman and D. Frenkel, *Phys. Rev. A*, 1992, **45**, 5632–5648.
- 15 M. Marechal, A. Cuetos, B. Martínez-Haya and M. M. Dijkstra, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 094501.
- 16 M. Marechal, A. Patti, M. Dennison and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 206101.
- 17 A. Cuetos and B. Martínez-Haya, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 214706.
- 18 B. Martínez-Haya and A. Cuetos, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 074901.
- 19 B. Martínez-Haya and A. Cuetos, *Mol. Simul.*, 2009, **35**, 1077–1083.
- 20 M. P. Allen, G. T. Evans, D. Frenkel and B. M. Mulder, *Adv. Chem. Phys.*, 1993, **86**, 1–166.
- 21 J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 3316–3319.
- 22 Y. S. Lee, *Self-assembly and nanotechnology systems: design, characterization, and applications*, Wiley, New York, 2010, pp. 33–60.
- 23 S. Varga and F. J. Vesely, *Liq. Cryst.*, 2009, **131**(194506), 1–8.
- 24 C. Zhou, P. Yue and J. J. Feng, *Langmuir*, 2008, **24**, 3099–3110.
- 25 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6696–6709.
- 26 T. K. Lahiri and S. Singh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **537**, 85–92.
- 27 S. Sarman and D. J. Evans, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 620–627.
- 28 D. Caprion, L. Bellier-Castella and J. P. Ryckaert, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**, 041703.
- 29 T. Coussaert and M. Baus, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**, 041703.
- 30 S. Zamir, R. Poupko, Z. Luz, B. Hueser, C. Boeffel and H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 19731980.
- 31 R. Y. Dong, N. Boden, R. J. Bushby and P. S. Martin, *Mol. Phys.*, 1999, **97**, 1165–1171.
- 32 R. Y. Dong and M. C. Morcombe, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 897–900.
- 33 S. V. Dvinskikh, I. Furó, H. Zimmermann and A. Maliniak, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2002, **65**, 050702.
- 34 A. C. Ribeiro, P. J. Sebastiao and C. Cruz, *Pramana*, 2003, **61**, 205–218.
- 35 H. Groothues, F. Kremer, D. M. Collard and C. P. Lillya, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 117–121.
- 36 E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne, L. Laffont, J. M. Tarascon, S. Archambeau, I. Seguy, P. Destruel, H. Bock and S. Fouet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 4167–4173.
- 37 F. M. Mulder, J. Stride, S. J. Picken, P. H. J. Kouwer, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles and G. J. Kearley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3860–3866.
- 38 S. D. Gottke, D. D. Bruce, H. Cang, B. Bagchi and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 360–367.
- 39 S. D. Gottke, H. Cang, B. Bagchi and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 6339–6347.
- 40 J. Lie, K. Fruchey and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 194901.
- 41 A. Maliniak, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 2306.
- 42 G. Cinacchi, R. Colle and A. Tani, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 7969–7977.
- 43 L. A. Haverkate, M. Zbiri, M. R. Johnson, B. Deme, F. M. Mulder and G. J. Kearley, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 13809–13816.
- 44 D. Andrienko, V. Marcon and K. Kremer, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124902.
- 45 D. Andrienko, J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson and K. Kremer, *Phys. Status Solidi B*, 2008, **245**, 830–834.
- 46 V. Marcon, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, C. Jeong, D. Y. Yoon, K. Kremer and D. Andrienko, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 094505.
- 47 P. L. Cristinziano and F. Leij, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134506.
- 48 X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer and K. Müllen, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 421–426.
- 49 J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson, K. Kremer and D. Andrienko, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 227402.
- 50 J. Kirkpatrick, V. Marcon, K. Kremer, J. Nelson and D. Andrienko, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 094506.
- 51 A. Troisi, D. L. Cheung and D. Andrienko, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 116602.
- 52 D. Chakrabarti, P. P. Jose, S. Chakrabarty and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 197801.
- 53 D. Chakrabarti, B. Jana and B. Bagchi, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, **75**, 061703.
- 54 B. Jana and B. Bagchi, *J. Indian Inst. Sci.*, 2009, **89**, 75–86.
- 55 P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn, 1995, pp. 78–82.
- 56 M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne and K. Praefcke, *Liq. Cryst.*, 1989, **4**, 53–67.
- 57 A. Patti, S. Belli, R. von Roij and M. Dijkstra, *Soft Matter*, 2011, **7**, 3533–3545.
- 58 J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, **76**, 041703.
- 59 D. J. Cleaver, C. H. Care, M. P. Allen and M. P. Neal, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1996, **54**, 559–567.
- 60 R. A. Bemrose, C. M. Care, D. J. Cleaver and M. P. Neal, *Mol. Phys.*, 1997, **90**, 625–635.
- 61 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7087–7108.
- 62 J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson, *Comput. Phys. Commun.*, 2001, **134**, 23–32.
- 63 J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson, *Comput. Phys. Commun.*, 2002, **148**, 43–58.
- 64 A. Richter and T. Gruhn, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(064908), 1–11.



- 65 M. S. Shell, P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, S4035–S4046.
- 66 V. P. Gregory and J. C. Schug, *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 677–688.
- 67 A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**, 2635–2638.
- 68 A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 813–826.
- 69 E. Bianchi, P. Tartaglia, E. Zaccarelli and F. Sciortino, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 144504.
- 70 M. A. Bates and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6553–6559.
- 71 D. Frenkel and A. J. C. Ladd, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3188–3193.
- 72 D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, 1993, **78**, 1331–1336.
- 73 P. D. Duncan, M. Dennison, A. J. Masters and M. R. Wilson, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2009, **79**, 031702.
- 74 P. D. Duncan, A. J. Masters and M. R. Wilson, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2011, **84**, 011702.
- 75 R. Berardi, S. Orlandi and C. Zannoni, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**(041708), 14.
- 76 E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera and E. J. Sambriski, *Structure and Translational Diffusion in Liquid Crystalline Phases of a Gay-Berne Mesogen: A Molecular Dynamics Study*, Springer-Verlag, Berlin, 2012, pp. 25–38.
- 77 W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 2827–2830.
- 78 A. Gray-Weale and P. A. Madden, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 6624–6633.
- 79 A. M. Puertas, M. Fuchs and M. E. Cates, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 2813–2822.
- 80 Y. Gao and M. L. Kilfoil, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2009, **79**, 051406.
- 81 M. P. Lettinga and E. Grelet, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 197802.
- 82 M. Bier, R. van Roij, M. Dijkstra and P. van der Schoot, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 215901.
- 83 C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 2338–2341.
- 84 G. A. Appignanesi, J. A. Rodríguez Fris, R. A. Montani and W. Kob, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 057801.
- 85 E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield and D. A. Weitz, *Science*, 2000, **287**, 627–631.
- 86 L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu and M. Pierno, *Science*, 2005, **310**, 1797–1800.
- 87 M. Ghosh, G. Ananthakrishna, S. Yashonath, P. Demontis and G. Suffritti, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9354–9359.
- 88 S. Naderi, E. Pouget, P. Ballesta, P. van der Schoot, M. P. Lettinga and E. Grelet, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 037801.
- 89 R. J. Bushby and K. Kawata, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 14151426.
- 90 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 394–403.



### Induced stabilization of columnar phases in binary mixtures of discotic liquid crystals

Octavio Cienega-Cacerez, Consuelo García-Alcántara, José Antonio Moreno-Razo, Enrique Díaz-Herrera and Edward John Sambriski\*

Molecular dispersity in binary discogen mixtures leads to induced columnar mesophases, an effect dependent on the extent of thickness bidispersity.

Q1  
Q2

Please check this proof carefully. **Our staff will not read it in detail after you have returned it.**

Translation errors between word-processor files and typesetting systems can occur so the whole proof needs to be read. Please pay particular attention to: tabulated material; equations; numerical data; figures and graphics; and references. If you have not already indicated the corresponding author(s) please mark their name(s) with an asterisk. Please e-mail a list of corrections or the PDF with electronic notes attached – do not change the text within the PDF file or send a revised manuscript. Corrections at this stage should be minor and not involve extensive changes. All corrections must be sent at the same time.

**Please bear in mind that minor layout improvements, e.g. in line breaking, table widths and graphic placement, are routinely applied to the final version.**

Please note that, in the typefaces we use, an italic vee looks like this:  $\nu$ , and a Greek nu looks like this:  $\nu$ .

We will publish articles on the web as soon as possible after receiving your corrections; **no late corrections will be made.**

Please return your **final** corrections, where possible within **48 hours** of receipt, by e-mail to: [softmatter@rsc.org](mailto:softmatter@rsc.org)

## Queries for the attention of the authors

Journal: **Soft Matter**

Paper: **c5sm01959a**

Title: **Induced stabilization of columnar phases in binary mixtures of discotic liquid crystals**

Editor's queries are marked on your proof like this **Q1**, **Q2**, etc. and for your convenience line numbers are indicated like this 5, 10, 15, ...

Please ensure that all queries are answered when returning your proof corrections so that publication of your article is not delayed.

<b>Query reference</b>	<b>Query</b>	<b>Remarks</b>
Q1	For your information: You can cite this article before you receive notification of the page numbers by using the following format: (authors), Soft Matter, (year), DOI: 10.1039/c5sm01959a.	
Q2	Please carefully check the spelling of all author names. This is important for the correct indexing and future citation of your article. No late corrections can be made.	
Q3	Ref. 82: Please provide the initial(s) for the 5th author.	
Q4	Ref. 110: Please provide the initial(s) for the 1st author.	

Induced stabilization of columnar phases in binary mixtures of discotic liquid crystals Q1 Q2

Cite this: DOI: 10.1039/c5sm01959a

 Octavio Cienega-Cacerez,<sup>a</sup> Consuelo García-Alcántara,<sup>ab</sup>  
José Antonio Moreno-Razo,<sup>a</sup> Enrique Díaz-Herrera<sup>a</sup> and Edward John Sambriski<sup>\*c</sup>

Three discotic liquid-crystalline binary mixtures, characterized by their extent of bidispersity in molecular thickness, were investigated with molecular dynamics simulations. Each equimolar mixture contained A-type (thin) and B-type (thick) discogens. The temperature-dependence of the orientational order parameter reveals that A-type fluid samples tend to produce ordered phases more readily, with the (hexagonal) columnar phase being the most structured variant. Moderately and strongly bidisperse mixtures produce globally-segregated samples for temperatures corresponding to ordered phases; the weakly bidisperse mixture displays microheterogeneities. Ordered phases in the B-type fluid are induced partially by the presence of the A-type fluid. In the moderately bidisperse mixture, order is induced through orientational frustration: a mixed prenematic-like phase precedes global segregation to yield nematic and columnar mesophases upon further cooling. In the strongly bidisperse mixture, order is induced less efficiently through a paranematic-like mechanism: a highly-ordered A-type fluid imparts order to B-type discogens found at the interface of a fully-segregated sample. This ordering effect permeates into the disordered B-type domain until nematic and columnar phases emerge upon further cooling. At sufficiently low temperatures, all samples investigated exhibit the (hexagonal) columnar mesophase.

 Received 6th August 2015,  
Accepted 10th November 2015

DOI: 10.1039/c5sm01959a

www.rsc.org/softmatter

## 1 Introduction

Discotic liquid crystals (DLCs) consist of anisotropic molecules (*i.e.*, discogens) with a polycyclic (typically aromatic) core, yielding a flat- and rigid-like template.<sup>1,2</sup> Like their calamitic (rod-like) counterparts, DLCs have the ability to form mesophases intermediate between solid and liquid states of matter, with varying extents of orientational and translational order.<sup>1,3,4</sup> Although DLCs exhibit a variety of orientational phase transitions, those commonly observed are isotropic, nematic, and columnar phases.<sup>1,5–17</sup> The columnar phase is of particular interest due to its ferroelectric behavior,<sup>18,19</sup> photoconduction,<sup>20–26</sup> and electrical conduction.<sup>24,27–29</sup> Charge transport is quasi-one-dimensional, facilitated primarily along the columnar axis when peripheral groups attached to the core provide insulation from neighboring columns.<sup>1,30,31</sup> These properties have been exploited to produce

DLC-based devices,<sup>32</sup> including photovoltaic modules, light-emitting diodes, field effect transistors, memory elements, and sensors.<sup>28,30,33–37</sup> The columnar phase also possesses intrinsic uniaxial negative birefringence: the refractive index in the core plane is higher than along the columnar axis. This feature has been applied in compensation films with a tilted optical axis in liquid crystal displays, either to expand the viewing angle or to enhance the contrast ratio.<sup>38–42</sup>

The columnar phase forms when discogens stack on top of one another to produce a “column” of fluid, aligning their molecular axes (being normal to the plane of the core) along a common axis. The stacking of polyaromatic cores is prompted by  $\pi$ - $\pi$  interactions, which stabilize the mesophase and shape conduits for charge transport.<sup>43–48</sup> The resulting columns can pack into a two-dimensional array of helical, hexagonal, lamellar, oblique, rectangular, or tilted geometries.<sup>1,5–17,30,49</sup> The face-to-face distance of molecules in the columnar phase is about 0.3 nm, whereas the intercolumnar separation is approximately 2–4 nm, depending on the nature and distribution of peripheral groups around the discogen core.<sup>1</sup> Columnar inter-spacing and geometry is tunable with functional groups (*e.g.*, alkyl-, ester- or ether-based chains) covalently bonded to and extending from the core periphery.

Because many DLC-based applications require the columnar phase, chemical systems are chosen for their ability to yield the

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco No. 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa, México, D.F. 09340, Mexico

<sup>b</sup> Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación-Juriquilla, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla, Querétaro 76230, Mexico

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Delaware Valley University, 700 East Butler Avenue, Doylestown, Pennsylvania 18901, USA. E-mail: Edward.Sambriski@delval.edu; Fax: +1 215 4894960; Tel: +1 215 4894785

1 mesophase at convenient working conditions.<sup>50</sup> One way of  
extending the stability and versatility of these materials is to  
formulate mixtures. Given that some properties of mixtures  
depend on the “mixed” or “microsegregated” state, a complete  
5 description requires the conditions stabilizing the homogeneity  
of components or leading to microphase separation. Moreover,  
the properties of mixtures can differ substantially and uniquely  
from those of the corresponding components: predicting the  
behavior of mixtures is not a simple matter of interpolating  
10 properties. For instance, consider these two examples involving  
liquid-crystalline behavior: (a) a substance with no mesogenic  
character when combined with another non-mesogenic com-  
pound yields a mixture capable of producing liquid-crystalline  
mesophases,<sup>51,52</sup> and (b) a non-covalent intermolecular inter-  
15 action (known as the complementary polytopic interaction or  
CPI) emerges only in a mixture to produce a stable meso-  
phase,<sup>50,53–60</sup> thus contesting rationalizations based on dipolar  
and quadrupolar contributions.<sup>53,57</sup>

DLCs are characterized by rich phase behavior,<sup>6,61–70</sup> includ-  
20 ing biphasic and reentrant phase transitions.<sup>65,71–82</sup> The phase  
behavior of DLC mixtures is even more complex because  
fractionation (*i.e.*, demixing) of components is coupled with  
orientational transitions.<sup>83</sup> Moreover, the presence of another  
component can prompt and stabilize a mesophase over a wider  
25 temperature range,<sup>51,84,85</sup> or cause another component that has  
segregated completely from a mixture (thus yielding a type-pure  
domain) to behave differently from the corresponding pure  
liquid.<sup>86</sup> In addition to describing intercolumnar arrangements  
and intra (or intra-alternating) columnar separation, it is also of  
30 interest to consider liquid-crystalline structures that result  
from local-scale interfacial effects,<sup>45,47,87–89</sup> thin films,<sup>90–100</sup>  
substrates,<sup>101–106</sup> or dopants.<sup>25,28,107–123</sup>

Experiments have showcased the versatility possible with DLC  
mixtures. Compounds that behave with a CPI paradigm,<sup>50,53–60</sup> in  
35 which disc types alternate by “fastening” on top of one another,  
can yield a columnar phase with enhanced electrical conduction  
and a wider temperature range of stability.<sup>56,60,124,125</sup> These features  
are critical in rendering useful, DLC-based devices.<sup>49,126,127</sup> Another  
route has involved mixing two discogens with different electro-  
40 nic properties<sup>128</sup> to yield a columnar phase in which donor and  
acceptor molecules alternate along a columnar axis. This  
arrangement has led to enhanced charge-carrier mobilities in  
comparison to single-component (*i.e.*, pure) systems. A number  
of studies have outlined design principles for optimizing the  
45 integrity of the columnar phase<sup>31,50,56,129</sup> and have highlighted  
features that improve the performance. For instance, it has been  
found that charge-carrier mobility is increased with long-range  
alloy band structure.<sup>56,129</sup> These observations provide a strong  
basis for the continued study of DLC mixtures as a means to  
50 expand their technological use and industrial processability.

Despite the importance of extending the application range  
of DLCs, their mixtures have been treated to a limited degree in  
computational and theoretical fronts. The role of attractive  
interactions in reproducing phase behavior data with density  
55 functional theory (DFT) for pure discotic molecules was first  
addressed by Coussaert and Baus.<sup>130</sup> Mixed-geometry mixtures

of a DLCs (*i.e.*, disc-like bodies with rod-like [calamitic], spherical,  
or other geometrical bodies) have been studied with hard-body  
models, relevant to lyotropic (colloidal) liquid-crystal mixtures.  
Disc-like particle/sphere and disc-like particle/polymer mixtures  
were addressed by de las Heras and Schmidt using DFT.<sup>131</sup> Galindo  
5 *et al.* treated a mixture of rod-like and disc-like particles with Monte  
Carlo (MC) simulations, focusing on the demixing behavior as the  
density is increased.<sup>132</sup> The same mixture was studied with MC  
simulations, Parsons–Lee theory, and experiment from which  
detailed phase behavior was obtained.<sup>133</sup> Gamez *et al.* studied  
10 disc-like/spherical particle mixtures using Parsons–Lee theory, the  
results of which were compared to MC simulations.<sup>134</sup> Several  
aspects of this mixture were observed, such as the stability against  
demixing up to very high packing fractions and crowding effects.  
The phase behavior of several of these mixed-geometry mixtures of  
15 DLCs have also been treated experimentally.<sup>135–137</sup>

Computational and theoretical studies on mixtures involving  
disc-like particles exclusively are less common. Phillips and  
Schmidt used DFT to elucidate the demixing in a binary mixture  
of platelets with different radial ratios.<sup>138</sup> Lekkerkerker and  
20 co-workers<sup>139</sup> treated the multiphase coexistence in suspensions  
of hard (disc-like) platelets using osmotic equilibrium theory.  
Their approach reproduced semi-quantitatively the experimental  
studies of Nakato and co-workers,<sup>140</sup> which provide evidence on  
the influence depletion attractive forces have on the coexistence  
25 of isostructural ordered phases. Golmohammadi and Rey used a  
Maier–Saupe model to study a binary mixture of discotics,<sup>141,142</sup>  
where nematic ordering can be tuned by molecular interaction  
parameters and molar mass disparities. Cinacchi and Tani  
studied with MC simulations pure systems and non-equimolar  
30 mixtures of disc-like particles.<sup>143</sup> The authors used an *S*-function  
Corner potential to investigate the combined effects of shape  
and concentration in the mixtures on the liquid structure.  
Chemically-induced liquid-crystalline phases with quadrupolar  
Gay–Berne discs were treated by Bates and Luckhurst.<sup>144,145</sup>  
35 More recently, Zannoni and co-workers investigated the interface  
of a donor–acceptor DLC couple with a united-atom molecular  
dynamics (MD) simulation and compared those results with  
experiment.<sup>146</sup> The authors found that a column mismatch at  
the donor–acceptor interface improves the performance of a  
40 DLC-based solar cell.

To our knowledge, an MD study on the bidispersity of DLC  
mixtures (varied systematically) is still lacking in the literature.  
Of particular interest is the influence that such mixtures could  
have on expanding the range of material properties in techno-  
45 logical applications. The aim of the present work is to model  
demixing and orientational transitions in thermotropic DLC  
binary mixtures. Attention is given in this work to how orientational  
phase transitions are affected by a dispersity in disc aspect ratios,  
specialized to the case of thickness bidispersity. Although thickness  
50 bidispersity is not commonly treated in computational studies, it is  
an important variant with application to molecular cores involved  
in CPI-based systems. This approach represents an alternative  
to the chemical induction of columnar phases by a quadrupolar  
effect.<sup>144,145</sup> Our study focuses on the structural behavior of  
55 liquid-crystalline mesophases and demixing transitions. Some

1 aspects treated in this work were previously addressed for  
calamitic LC mixtures<sup>86</sup> *via* MD simulations. The present work  
offers an extension to discotic mixtures. Recently, we reported our  
findings for the phase behavior, fluid structure, and diffusivity of a  
discogen bulk sample, using a Gay–Berne parameterization for a  
triphenylene-like core:<sup>147</sup> this parameterization is implemented as  
a disc type for one of the mixtures in this study.

Binary mixtures of discotic mesogens are treated in this  
work by varying the dispersity in molecular aspect ratios  
through a Gay–Berne model (in which the semi-major axis of  
the discogen is held constant). The content is organized in the  
following manner: the model, simulation details, and back-  
ground information for system characterization are presented  
in Section 2. Simulation data and a discussion of results are  
presented in Section 3; the bidispersity of each system is first  
explored in detail and trends are then outlined collectively.  
Finally, a summary of our findings and an outlook for this  
study is presented in Section 4.

## 2 Model description and simulations

### 2.1 Generalized Gay–Berne model

Binary mixtures considered in this work consist of A-type (thin)  
and B-type (thick) discogens. When referring to type-resolved  
contributions in a mixture, subscripted indices ab will imply  
ab ∈ {A,B}, so that all possible self- and cross-terms are taken  
into account (*i.e.*, AA, BB, AB, and BA). Note that for some  
properties, AB ≠ BA. When describing a pure (one-component)  
liquid or a specific self-term in the mixture, a double-indexed  
designation aa is used (*i.e.*, implying AA- and BB-terms only).  
Although redundant, the aa designation is introduced for  
consistency and to avoid using another scheme for pure or  
specific type-resolved terms (*i.e.*, properties denoted with a  
putative single index a).

Discogens in the system are characterized by a thickness  
 $\sigma_{f,aa}$  and a diameter  $\sigma_{0,aa}$ . A binary mixture or a pure liquid is  
characterized by a total of  $N$  discogens. The concentration of  
each type of discogen in a mixture is specified by a number  
(molar) fraction  $x_{aa}$ , such that  $x_{AA} + x_{BB} = 1$ . Thus, the number of  
A-type discogens in a binary mixture is  $N_{AA} = x_{AA}N$  and the total  
number of discogens in the mixture is given by  $N = N_{AA} + N_{BB}$ .

Discogens interact through a generalization<sup>148</sup> of the standard  
Gay–Berne (GB) potential,<sup>149</sup> extended to binary mixtures as

$$U_{ab}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 4\epsilon_{ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)(\Xi_{ij}^{-12} - \Xi_{ij}^{-6}), \quad (1)$$

where all self- and cross-terms (*i.e.*, ab) for molecular inter-  
actions are taken into account,  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  is the unit vector along  
the center-to-center vector  $\mathbf{r}_{ij}$  between discogens (with  $r_{ij}$  being  
the norm of  $\mathbf{r}_{ij}$ , *i.e.*,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ), and  $\hat{\mathbf{u}}_i$  as well as  $\hat{\mathbf{u}}_j$  are unit vectors  
along the principal axis (*i.e.*, molecular director) of discogens  $i$   
and  $j$ , respectively. The GB potential captures pairwise inter-  
actions between anisotropic, coarse-grained molecules. The  
relevant geometry for a discotic molecule in the context of the  
Gay–Berne model is that of an oblate ellipsoid. Because the GB  
potential includes repulsive and attractive contributions, it is

possible to study temperature-dependent effects in the system,  
*e.g.*, thermotropic transitions.

Given the GB potential, it is appropriate to define the length  
scale for eqn (1) in the case of discogens as

$$\Xi_{ij} = \frac{r_{ij} - \sigma_{ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) + \sigma_{f,ab}}{\sigma_{f,ab}}, \quad (2)$$

where

$$\sigma_{f,ab} = \frac{\sigma_{f,aa} + \sigma_{f,bb}}{2}. \quad (3)$$

The manner in which eqn (2) defines  $\Xi_{ij}$  avoids the unphysical  
effects previously described by Bates and Luckhurst.<sup>150</sup> To  
define molecular anisotropies in the binary mixture, a function  
is introduced for convenience,<sup>147</sup>

$$\Gamma(\omega_1, \omega_2) = 1 - \omega_2 \left[ \frac{\omega_1^2 c_i^2 + c_j^2 / \omega_1^2 - 2\omega_2 c_i c_j c_{ij}}{1 - \omega_2^2 c_{ij}^2} \right], \quad (4)$$

where  $c_i \equiv \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ ,  $c_j \equiv \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ , and  $c_{ij} \equiv \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j$ . The generalized  
parameters  $\omega_1$  and  $\omega_2$  are defined subsequently in the model to  
account for anisotropies in length and energy scales [refer to  
eqn (5) and (14), respectively].

To account for the anisotropy in molecular length scales, the  
contact distance between discogens  $i$  and  $j$  is expressed as

$$\sigma_{ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \sigma_{0,ab} [\Gamma(\alpha_{ab}, \chi_{ab})]^{-1/2}, \quad (5)$$

with

$$\sigma_{0,ab} = \frac{\sigma_{0,aa} + \sigma_{0,bb}}{2}. \quad (6)$$

Note specifically that

$$\sigma_{0,AB} = \sigma_{0,BA} = \frac{\sigma_{0,AA} + \sigma_{0,BB}}{2} \quad (7)$$

obeys the Lorentz–Berthelot mixing rule for the core length scale  
of the two discogen types. The  $\chi_{ab}$  are generalized molecular  
anisotropy parameters<sup>148</sup> (with respect to single-component  
contributions<sup>147,150</sup>), defined as

$$\chi_{ab} = \left[ \frac{(\kappa_{aa}^2 - 1)(\kappa_{bb}^2 - 1)}{(\kappa_{ab}^2 + 1)(\kappa_{ba}^2 + 1)} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

where molecular aspect (width-to-length) ratios are given by

$$\kappa_{ab} = \frac{\sigma_{f,aa}}{\sigma_{0,bb}}, \quad (9)$$

and the two non-equivalent tee configurations in the binary  
mixture are distinguished by the  $\alpha_{ab}$  parameters, defined as

$$\alpha_{ab}^2 = \left( \frac{\sigma_{0,aa}}{\sigma_{0,bb}} \right)^2 \left[ \frac{(\kappa_{aa}^2 - 1)(\kappa_{ba}^2 + 1)}{(\kappa_{bb}^2 - 1)(\kappa_{ab}^2 + 1)} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

In certain cases (*e.g.*, ellipsoid–sphere mixtures, or prolate-  
oblate mixtures),  $\chi_{ab}$  and  $\alpha_{ab}$  become imaginary or undefined  
(due to division by zero). However, in effect only the factors  
 $\alpha_{ab}^{\pm 2} \chi_{ab}$  and  $\chi_{ab}^2$  enter in the definition of  $\Gamma(\alpha_{ab}, \chi_{ab})$  and the  
technical issues associated with imaginary roots or undefined  
model parameters are circumvented.<sup>148</sup>

The intermolecular interaction strength depends on the relative orientation of discogens and takes the form

$$\varepsilon_{ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \varepsilon_{0,ab} [\varepsilon_{1,ab}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)]^\nu [\varepsilon_{2,ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)]^\mu, \quad (11)$$

where  $\varepsilon_{0,ab}$  is an energy scale for the interaction well depth when two discogens (one being a-type, the other being b-type) are orthogonal to one another (*i.e.*, cross configuration) and to the center-to-center intermolecular vector (*i.e.*,  $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0$ ). The Lorentz–Berthelot mixing rule applies for  $\varepsilon_{0,ab}$  in the binary mixture, namely that

$$\varepsilon_{0,AB} = \varepsilon_{0,BA} = [\varepsilon_{0,AA} \varepsilon_{0,BB}]^{1/2}. \quad (12)$$

The anisotropy of the interaction potential is captured by the two functions raised to the adjustable (but fixed) powers of  $\nu$  and  $\mu$  in eqn (11), which tune the value of  $\varepsilon_{0,ab}$  as relative molecular orientations evolve in the system. The first function is given by

$$\varepsilon_{1,ab}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = [1 - \chi_{ab}^2 c_{ij}^2]^{-1/2}. \quad (13)$$

Physically,  $\varepsilon_{1,ab}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$  favors a parallel alignment of discogens and promotes the formation of characteristic liquid-crystalline mesophases. The second function is defined as

$$\varepsilon_{2,ab}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \Gamma(\alpha_{ab}', \chi_{ab}'), \quad (14)$$

where  $\alpha_{ab}'$  are free parameters<sup>148</sup> used to tailor the attractive interactions related to the two non-equivalent tee configurations (a role analogous to that played by  $\alpha_{ab}$ ). Now,

$$\chi_{ab}' = \frac{(\kappa_{ab}')^{1/\mu} - 1}{(\kappa_{ab}')^{1/\mu} + 1}, \quad (15)$$

and

$$\kappa_{ab}' = \varepsilon_{ab}^{ee} / \varepsilon_{ab}^{ff}, \quad (16)$$

where  $\varepsilon_{ab}^{ee}$  is the potential well depth for an edge–edge configuration, while  $\varepsilon_{ab}^{ff}$  is the potential well depth for a face–face configuration. The values of  $\kappa_{ab}'$  chosen in this work favor ff configurations over ee configurations, a feature that promotes characteristic orientationally-ordered discotic phases.

A Gay–Berne parameter set is expressed using the notation GB( $\kappa$ ,  $\kappa'$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ) proposed by Bates and Luckhurst.<sup>151</sup> This convention is used throughout this work. One parameterization investigated in this work is GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0), being of experimental relevance because it has been previously mapped to a triphenylene core.<sup>152,153</sup>

The systems considered in this work are binary mixtures of A-type (thin) and B-type (thick) discogens. Because the B-type fluid is always present in a binary mixture with identical shape and interaction strength anisotropies, it is taken as the reference liquid component. The mixtures in this work are characterized by a bidispersity parameter,

$$q = \kappa_{AA} / \kappa_{BB}, \quad (17)$$

which describes the relative thickness of the two discogen species, and the concentration  $x_{BB}$ . All binary mixtures considered in this work are equimolar (*i.e.*,  $x_{BB} = 0.50$ ). Moreover, a

Table 1 Molecular parameters for discotic binary mixtures

Mixture	$\kappa_{AA}$	$\kappa_{BB}$	$q$
I	0.400	0.500	0.800
II	0.345	0.500	0.690
III	0.286	0.500	0.572

mixture is characterized by interaction strengths  $\varepsilon_{0,ab}/\varepsilon_{0,BB}$ , wherein  $\varepsilon_{0,BB} = 1.0$  is held fixed.

The effect of molecular bidispersity and interaction strength was explored concomitantly in this study. More specifically, the behavior of three discogen binary mixtures was recorded and subsequently compared. Molecular parameters for each mixture are listed in Table 1. The values of  $q$  appearing in Table 1 enable a study on the stability of orientational phases as well as system homogeneity for weakly, moderately, and strongly bidisperse (binary) mixtures.

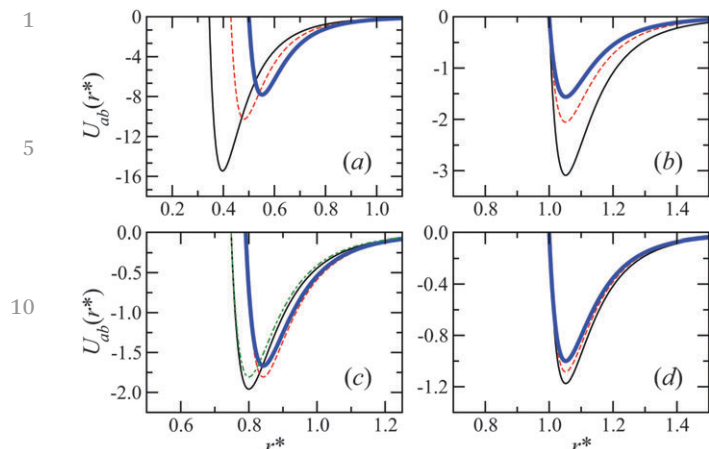
In addition to the molecular parameters describing a binary mixture, the corresponding model parameters for each system are summarized in Table 2. The set of  $\varepsilon_{0,ab}$  for a binary mixture is somewhat arbitrary, but for simplicity and to have a point of reference, those cited in the literature for calamitic (rod-like) mesogens<sup>86</sup> were adopted in this work. However, it should be stressed that the bidispersity due to  $\varepsilon_{0,ab}$  is comparatively weaker than the bidispersity brought on by discogen thickness.

Specific limiting configurations are considered to gain insight on the interaction potential for a discotic system, as described in Fig. 1. In these cases,  $\hat{\mathbf{u}}_i$  and  $\hat{\mathbf{u}}_j$  attain specific values, so that the notation  $U_{ab}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$  can be simplified to  $U_{ab}(r)$ , with  $r$  representing the intermolecular distance. The set of intermolecular potentials  $U_{ab}(r)$  for Mixture II is used as a representative example in Fig. 1. Note that  $\kappa_{ab}'$  values favor strongly face–face configurations over any of the other configurations, as mentioned in the context of eqn (16). In effect, the

Table 2 Model parameters for discotic binary mixtures<sup>a</sup>

Mixture	ab	$\varepsilon_{0,ab}$	$\chi_{ab}$	$\alpha_{ab}$	$\chi_{ab}'$
I	AA	1.316	−0.724	1.000	−0.666
	BB	1.000	−0.600	1.000	−0.666
	AB	1.147	−0.659	1.048	−0.660
	BA	1.147	−0.659	0.954	−0.660
II	AA	1.175	−0.787	1.000	−0.666
	BB	1.000	−0.600	1.000	−0.666
	AB	1.085	−0.687	1.070	−0.666
	BA	1.085	−0.687	0.934	−0.666
III	AA	1.103	−0.854	1.000	−0.666
	BB	1.000	−0.600	1.000	−0.666
	AB	1.050	−0.716	1.090	−0.660
	BA	1.050	−0.716	0.916	−0.660

<sup>a</sup> In addition to the parameters listed,  $\alpha_{ab}' = 1.000$  for all  $ab \in \{A,B\}$  in the absence of additional molecular information. Note that from the definition of  $\chi_{ab}$ , positive and negative roots are possible; however, only the negative root yields a physically sound form of the intermolecular potential for discogenic mixtures. This complication is not present in  $\alpha_{ab}$  because it enters in the model as  $\alpha_{ab}^2$ . This implies that  $\alpha_{ab}^2 > 0$  from eqn (10) given that  $0 < \kappa_{aa} < 1$  and  $0 < \kappa_{bb} < 1$  for a discotic mixture.



**Fig. 1** Intermolecular potential contributions  $U_{ab}(r^*)$  for Mixture II: AA (thin line), BB (thick line), AB (dashed line), and BA (dot-dashed line). The scalar distance  $r$  between discogens is considered in reduced units, such that  $r^* = r/\sigma_{0,BB}$ , as discussed in Section 2.2. Shown are plots for (a) face-face, (b) edge-edge, (c) tee-shaped, and (d) cross configurations. Note that  $U_{AB}(r^*) = U_{BA}(r^*)$  for the contributions shown in panels (a), (b), and (d).

chosen parameter set promotes the columnar mesophase, which is characteristic of discotic systems. Moreover, note that consistent with  $\alpha_{ab}' = 1.000$ , the two tee configurations for the cross-terms [*i.e.*,  $U_{AB}(r)$  and  $U_{BA}(r)$ ] have identical well depths.

## 2.2 Molecular dynamics simulations

Pure liquids and binary mixtures were modeled using MD simulations performed in the isothermal-isobaric ( $NPT$ ) ensemble.<sup>154,155</sup> Each system (either a one-component liquid or a binary mixture) was fixed at  $N = 1372$  discogens contained within an orthorhombic cell. State point variables, length scales, and time scales follow the convention of reduced units. Because the reference system in this work is the B-type liquid, all variables are referenced with respect to BB terms. Reduced units are scaled by the Boltzmann constant  $k_B$ , discogen diameter  $\sigma_{0,BB}$ , discogen mass  $m_{BB} = 1$ , and potential energy well depth  $\varepsilon_{0,BB}$  for the cross configuration of two B-type discogens. In this work,  $m_{AA} = m_{BB}$  for simplicity. An arbitrary distance  $r_\alpha$  is given in reduced units as  $r_\alpha^* = r_\alpha/\sigma_{0,BB}$ . Temperature  $T^* = k_B T/\varepsilon_{0,BB}$  and pressure  $P^* = P\sigma_{0,BB}^3/\varepsilon_{0,BB}$  were held fixed using a Nosé–Hoover thermostat/barostat couple, with a thermostat constant  $Q_T = 10$  and a barostat constant  $Q_P = 1000$ . The simulation yielded an equilibrium orthorhombic cell of dimensions  $L_\gamma^* = L_\gamma/\sigma_{0,BB}$  (with  $\gamma = x, y, z$ ) and total volume  $V^* = L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$ . The number density for a given system is reported as  $\rho^* = \rho\sigma_{0,BB}^3 = N/V^*$ . Equations for translational and rotational motion were integrated using the velocity-Verlet algorithm with a reduced time step  $\delta t^* = \delta t(\sigma_{0,BB}^2 m_{BB}/\varepsilon_{0,BB})^{-1/2} = 0.0015$ . The moment of inertia (for rotational motion) was calculated from ref. 156

$$I_{aa} = \frac{1}{20} m_{aa} \sigma_{aa}^2 (\kappa_{aa}^2 + 1) \quad (18)$$

and implemented in a simplified quaternion scheme to describe rotational motion.<sup>155,157–159</sup> The intermolecular potential was

truncated uniformly (independent of discogen type) to optimize computational time. The interaction cutoff radius used was

$$r_c = (\kappa_{ab,max} + 1)\sigma_{0,ab,max} \quad (19)$$

For systems considered in this study,  $\kappa_{ab,max} = \kappa_{BB}$ ,  $\sigma_{0,ab,max} = \sigma_{0,BB} = 1.0$ , and  $r_c = 1.6\sigma_{0,BB}$ . For the sake of simplicity, identical diameters were used for discogens of different types (*i.e.*,  $\sigma_{0,AA} = \sigma_{0,BB}$ ). Simulation runs consisted of  $\mathcal{O}(10^6)$  time steps for equilibration, followed by production runs of the same order of magnitude. To minimize configurational correlations between measurements, thermodynamic and structural quantities were calculated every 50 time steps, from which averages were then determined.

## 2.3 Characterization of phases

The extent of orientational order in each fluid sample was determined through  $\lambda_{max}$ , defined as the largest eigenvalue obtained by diagonalizing the orientational tensor<sup>160</sup>

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{I}), \quad (20)$$

where  $\otimes$  denotes the tensor product,  $\mathbf{I}$  corresponds to the identity matrix, and  $N$  is the total number of discogens contained in the system. The director  $\mathbf{n}$  is the normalized eigenvector corresponding to  $\lambda_{max}$ , and  $S = \lambda_{max}$  is referred to as the orientational order parameter. Thus, if  $S = 0$ , the liquid is in an isotropic state;  $S$  increases as the number of molecular axes aligning with the director increases. An extension of eqn (20) is used in this work to define type-resolved contributions,

$$\mathbf{Q}_{aa} = \frac{1}{2N_{aa}} \sum_{i=1}^{N_{aa}} (3\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{I}), \quad (21)$$

where  $S_{aa}$  is the second-rank order parameter for a-type discogens in a binary mixture. When comparing binary mixtures with pure liquids, the  $S_{aa}$  are primed for pure liquids (thus,  $S_{AA}$  is the order parameter for the A-type contribution in a mixture, whereas  $S_{AA}'$  is the order parameter for the pure A-type liquid).

To characterize the orientational and translational order of liquid-crystalline phases, two classes of (type-resolved) pair correlation functions were calculated. The parallel pair correlation function for the a-type discogen is defined as

$$g_{\parallel,aa}(r_{\parallel}) = \left\langle \frac{\sum_{i \neq j}^{N_{aa}} \delta(r_{\parallel} - r_{ij,\parallel}) \theta(\zeta\sigma_{0,aa} - r_{ij,\perp})}{2\pi x_{aa}^2 N \rho (\zeta\sigma_{0,aa})^2 h_{\parallel}} \right\rangle, \quad (22)$$

with  $\zeta$  representing an adjustable length-scaling factor. When  $\zeta = 0.5$ ,  $g_{\parallel,aa}(r_{\parallel})$  is more generally known as columnar pair correlation function: it probes the positional order of discogens within a column. Upon increasing  $\zeta$ ,  $g_{\parallel,aa}(r_{\parallel})$  allows to probe the extent of columnar interdigitation (an effect to be addressed in Section 3). Profiles for  $g_{\parallel,aa}(r_{\parallel})$  are obtained as a canonical average over relevant configurations from the trajectory and  $\theta(x)$  is the Heaviside step function [*i.e.*,  $\theta(x) = 1$  when  $x \geq 0$  and  $\theta(x) = 0$  otherwise]. A (solid) cylindrical volume of height  $h$  is used to scan discogens oriented along a direction parallel to  $\mathbf{n}$



about a probe discogen:  $r_{ij,\parallel} = |\mathbf{r}_{ij,\parallel}| = |\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|$  is the center-of-mass separation of a discogen along the director  $\mathbf{n}$  and  $r_{ij,\perp} = |\mathbf{r}_{ij,\perp}| = |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij,\parallel}|$  is the transversal separation from  $\mathbf{n}$ . The mole fraction of the a-type discogen is given by  $x_{aa}$  for a binary mixture comprised of  $N$  total discogens at a bulk number density  $\rho$ . For most calculations involving  $g_{\parallel,aa}(r_{\parallel})$ ,  $\zeta = 0.5$  and  $h_{\parallel} = 0.01\sigma_{0,aa}$  were used.

The perpendicular pair correlation function is defined as

$$g_{\perp,aa}(r_{\perp}) = \left\langle \frac{\sum_{i \neq j}^{N_{aa}} \delta(r_{\perp} - r_{ij,\perp}) \theta(\delta L_{\perp} - r_{ij,\perp})}{4\pi x_{aa}^2 N \rho r_{\perp} \delta L_{\perp} h_{\perp}} \right\rangle, \quad (23)$$

where concentric cylinders of width  $\delta L_{\perp}$  and height  $h_{\perp}$  are used to probe the translational structure in a volumetric region perpendicular to  $\mathbf{n}$  with respect to a probe discogen. For calculations involving  $g_{\perp,aa}(r_{\perp})$ ,  $h_{\perp} = \kappa_{aa}\sigma_{0,aa}$  and  $\delta L_{\perp} = 0.01\sigma_{0,aa}$  were used.

To probe the formation of a-rich domains and liquid interfaces in the mixture, type-resolved concentration profiles were monitored as a function of position  $r_{\gamma}$  with respect to the simulation cell along a specific direction ( $\gamma = x, y, z$ ), defined as

$$\varphi_{aa}(r_{\gamma}) = \frac{\rho_{aa}(r_{\gamma})}{\rho_{AA}(r_{\gamma}) + \rho_{BB}(r_{\gamma})}. \quad (24)$$

Note that the  $\gamma$  chosen for  $\varphi_{aa}(r_{\gamma})$  is inconsequential, so long as the interfaces between A-rich and B-rich domains are predominantly orthogonal to  $\gamma$ , so as to enable the identification of type-rich domains. Now,  $\varphi_{aa}(r_{\gamma})$  is defined in terms of local densities,

$$\rho_{aa}(r_{\gamma}) = \frac{N_{aa}(r_{\gamma})}{A_{\gamma}H}, \quad (25)$$

where  $N_{aa}(r_{\gamma})$  is the number of a-type discogens in a thin slice of width  $\Delta r_{\gamma}$  centered about  $r_{\gamma}$ ,  $A_{\gamma}$  is the area probed orthogonal to the direction  $\gamma$  (*i.e.*, it is the base of the “probing box”), and  $H$  is the height of the “probing box”. For these calculations,  $\Delta r_{\gamma} = 0.05\sigma_{0,BB}$  was used.

To investigate the extent of demixing in a binary mixture, the conventional (three-dimensional) radial distribution function was computed, using the generalization for type-resolved contributions,<sup>161</sup> given by

$$g_{ab}(r) = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_{aa}} \sum_{j=1}^{N_{bb}} \delta(r - r_{ij}) (1 - \delta_{ab} \delta_{ij})}{8\pi x_{aa} x_{bb} N \rho r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (26)$$

where  $\Delta r$  represents the thickness of a spherical shell of radius  $r$ , while  $\delta_{ab}$  and  $\delta_{ij}$  are Kronecker delta functions. For most of the calculations performed in this work,  $\Delta r = 0.01$  was used.

Concentration–concentration fluctuations were probed in the system by summing the set of  $g_{ab}(r)$  as

$$g^{\varphi\varphi}(r) = g_{AA}(r) + g_{BB}(r) - 2g_{AB}(r), \quad (27)$$

in which each  $g_{ab}(r)$  is normalized to unity as  $r \rightarrow \infty$ . For a homogeneous (uniformly mixed) sample,  $g^{\varphi\varphi}(r) = 0$  for all  $r$ . When demixing occurs,  $g^{\varphi\varphi}(r) \neq 0$  for a characteristic range of  $r$ : this allows for the identification of length scales where the system is heterogeneous, in the sense that there exist A-rich and

B-rich domains, locally and/or globally in the sample.<sup>161</sup> In a convenient manner,  $g^{\varphi\varphi}(r) > 0$  when self-contacts (*i.e.*, AA and BB) dominate, while  $g^{\varphi\varphi}(r) < 0$  when cross-contacts (*i.e.*, AB and BA) become significant.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Single-component discogen systems

In order to account for the effects that discogen mixtures have on phase stability and liquid structure, one-component (pure) samples of thin [*i.e.*, GB(0.345, 0.2, 1.0, 2.0)] and thick [*i.e.*, GB(0.500, 0.2, 1.0, 2.0)] discogens were prepared as representative systems. The volumetric ( $T^*-\rho^*$ ) phase diagram of the thin discogen has been reported in the literature.<sup>147</sup> Those results are extended in this work by providing the pressure–temperature ( $P^*-T^*$ ) phase diagrams of both thin and thick discogen systems, shown in Fig. 2. For ease of comparison with prior work, the interaction strength parameter for pure samples was set to  $\varepsilon_{0,AA} = \varepsilon_{0,BB} = 1.0$  (*i.e.*, A-type refers to the thin-discogen pure liquid, whereas B-type refers to the thick-discogen pure liquid).

Points shown in Fig. 2 were collected from temperature sweeps done in steps of  $\Delta T^* = 0.01$  for a given pressure  $P^*$ . An isotropic configuration of discogens (at high temperature) was cooled under isobaric conditions to produce the characteristic phases for a given system. This procedure was repeated for different pressures, ranging from  $P^* = 0.330$  to  $P^* = 30.0$ . It is important to note that the boundaries in Fig. 2 represent limits of phase stability and do not correspond to coexistence lines. This is because simulations in the ( $NPT$ )-ensemble can probe thermodynamic state points inaccessible by conventional

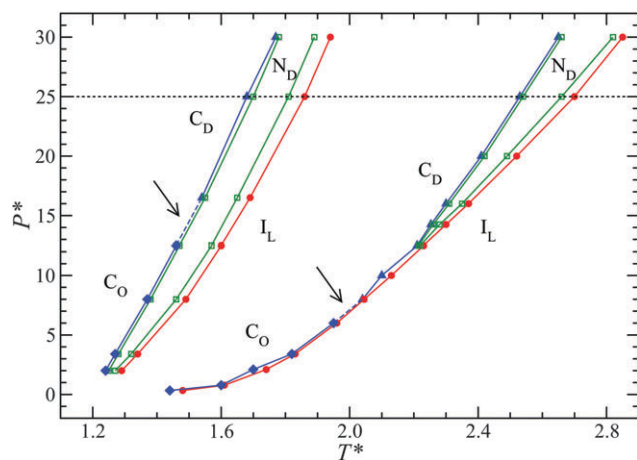


Fig. 2 Pressure–temperature ( $P^*-T^*$ ) phase diagrams for two pure systems:  $\kappa_{AA} = 0.345$ ,  $\varepsilon_{0,AA} = 1.00$  as the thin-discogen sample (right) and  $\kappa_{BB} = 0.500$ ,  $\varepsilon_{0,BB} = 1.00$  as the thick-discogen sample (left). Lines serve as a guide to the eye and denote limits of phase stability. Shown are boundary regions for isotropic liquid ( $I_L$ , circles), discotic nematic ( $N_D$ , squares), disordered columnar ( $C_D$ , triangles), and ordered columnar ( $C_O$ , diamonds) phases. Arrows and dashed segments highlight state-point ranges where the  $C_D$ – $C_O$  crossover is expected. The isobar used in this work ( $P^* = 25.0$ ) is highlighted (dotted line).

1 (NVT)-ensemble simulations, without yielding phase separation or coexistence.

Phase diagrams for thin and thick discogens share a few common features. For instance, a nematic ( $N_D$ ) phase “bay” separates state-point domains corresponding to isotropic and columnar phases.<sup>162</sup> In addition, the disordered (hexagonal) columnar ( $C_D$ ) phase is favored at higher pressures ( $P^* \geq 8.0$  for the thin discogen and  $P^* \geq 16.5$  for the thick discogen), while an ordered (rectangular) columnar ( $C_O$ ) phase is observed at lower pressures ( $P^* \leq 6.0$  for the thin discogen and  $P^* \leq 12.5$  for the thick discogen).<sup>163</sup> However, there exists an important distinction between the two topologies: a critical point is observed for the thick-discogen sample when  $P^* = 0.15$  (not shown in Fig. 2), which leads to an isotropic liquid–gas ( $I_L - I_G$ ) transition. A similar critical point is not observed for the thin-discogen system. The values  $\kappa = 0.345$  and  $\kappa = 0.500$  represent parameterization signposts in the sense that as  $\kappa$  increases (decreases), the phase behavior of the system will resemble that of the left (right) phase diagram shown in Fig. 2. Shown in Fig. 3 are characteristic molecular arrangements for the  $N_D$  [Fig. 3(a)] and  $C_D$  [Fig. 3(b)] phases. Additionally, columnar mesophases can exhibit a mobility constraint known as interdigitation, illustrated in Fig. 3(c). This effect is addressed when discussing results for the binary DLC mixtures.

25

### 3.2 Discotic binary mixtures

Three binary mixtures of discogens were investigated with varying extents of bidispersity  $q$ : weak ( $q = 0.800$ ), moderate ( $q = 0.690$ ), and strong ( $q = 0.572$ ). In all cases, the reference system was taken to be the B-type (thick) discogen (with fixed

30

35

40

45

50

55

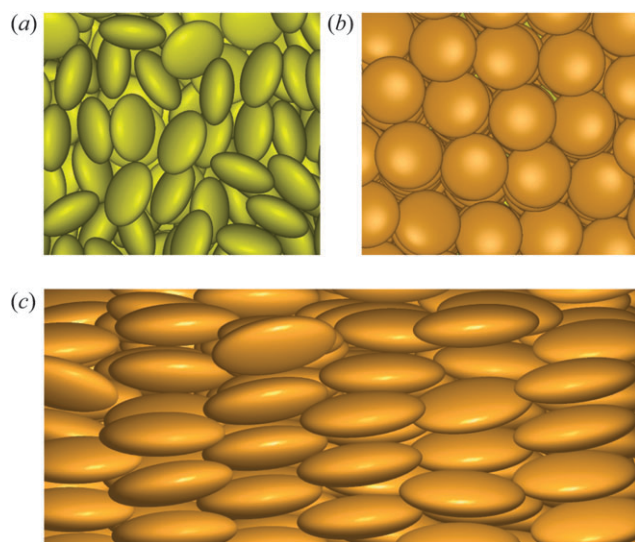


Fig. 3 Characteristic molecular arrangements for different phases observed in pure systems and mixtures. (a) A region showing the paranematic-like phase (B-type discogens in Mixture III when  $T^* = 2.20$ ).<sup>164</sup> (b) A region of the disordered (hexagonal) columnar phase (A-type discogens in Mixture III when  $T^* = 2.20$ ). (c) A detailed view of interdigitation in the disordered (hexagonal) columnar phase (A-type discogens in Mixture II when  $T^* = 1.95$ ). All simulation snapshots presented in this work were generated with QMGA.<sup>165</sup>

$\kappa_{BB} = 0.500$ ). The molecular thickness of the other (A-type) discogen was varied (such that  $\kappa_{AA} < 0.500$ ). Molecular and model parameters are listed in Tables 1 and 2, respectively.

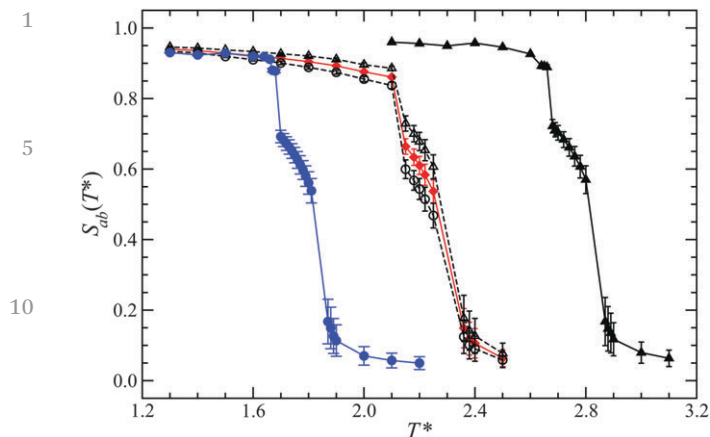
Studies on phase stability in the binary mixtures were all performed at  $P^* = 25.0$ . For this value of  $P^*$ , phase diagrams for the GB( $\kappa, 0.2, 1.0, 2.0$ ) discogen capture characteristic liquid phases over a reasonably wide range of temperatures. This feature enables one to probe any induced liquid-phase stability in the presence of another component in the mixture. Moreover, reference pure systems (in Fig. 2) display homogeneous dynamics<sup>147</sup> and produce the same sequence of phases upon cooling: isotropic, nematic, and disordered columnar ( $I_L \rightarrow N_D \rightarrow C_D$ ) phases when  $P^* = 25.0$ . There is also a range of temperatures for which the B-type pure liquid is still in an isotropic (*i.e.*,  $I_L$ ) phase when the A-type pure liquid is already in a structurally-ordered (*i.e.*,  $C_D$ ) phase. Given these differences in phase behavior, comparisons between pure systems and binary mixtures can be more readily tied to effects that arise by virtue of a mixed system.

In the following subsections, each mixture is treated separately. Comparisons of thermodynamic as well as structural properties are made between the mixture and the corresponding pure components. Pure samples were simulated with interaction strength parameters  $\epsilon_{0,aa}$  set to those of the corresponding mixture, as listed in Table 2. For example,  $\epsilon_{0,AA} = 1.31$  for Mixture I; the same interaction strength was used when simulating the pure A-type (thin-discogen) liquid.

**3.2.1 Mixture I: weakly bidisperse.** An important feature of Mixture I is that it presents the smallest extent of bidispersity ( $q = 0.800$ ) of the systems studied, with relatively thick discogens ( $\kappa_{AA} = 0.400$ ). The stability of liquid-crystalline phases as a function of temperature  $T^*$  is probed through the orientational order parameter  $S(T^*)$ : the behavior emerging from the mixture as a whole [denoted  $S_{tot}(T^*)$ ], the behavior arising from each component in the mixture [ $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$ , which are type-resolved with respect to  $S_{tot}(T^*)$ ], and the behavior of each component as a pure liquid [denoted  $S_{AA}'(T^*)$  and  $S_{BB}'(T^*)$ ].<sup>166</sup> All  $S(T^*)$  variants are shown in Fig. 4.

A discontinuity in  $S(T^*)$  indicates a phase transition in the liquid structure. Two transitions can be identified for Mixture I upon cooling in Fig. 4. The first discontinuity occurs at  $T^* \approx 2.35$  and corresponds to an  $I_L - N_D$  phase transition. The  $N_D$  phase in the mixture originates from the nematization of both components [as inferred from the behavior of  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$ ]. The other transition occurs at  $T^* \approx 2.10$ , which yields an  $N_D - C_D$  transition. From the behaviors of  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$ , it is evident that both components yield the  $C_D$  phase in the mixture.

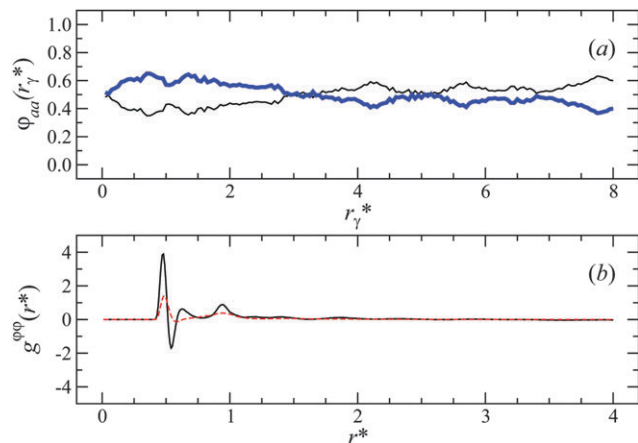
Orientational transitions in the mixture occur at  $T^*$  values intermediate those of the corresponding pure liquids, due to enthalpic and entropic contributions. On the grounds of interaction strengths alone, the A-type fluid would be expected to display more structured liquid phases at higher  $T^*$  because the interaction potential has a deeper well depth (*i.e.*,  $\epsilon_{0,AA} > \epsilon_{0,BB}$ ). This is in fact observed when comparing the pure liquids, upon inspecting  $S_{AA}'(T^*)$  and  $S_{BB}'(T^*)$ . However, the onset of ordered



15 Fig. 4 Temperature-dependent orientational order parameter  $S_{ab}(T^*)$  for Mixture I ( $q = 0.800$ ,  $P^* = 25.0$ ). Plotted are data for the mixture [ $S_{\text{tot}}(T^*)$ , diamonds], type-resolved contributions from the mixture [ $S_{AA}(T^*)$ , open triangles and  $S_{BB}(T^*)$ , open circles], and corresponding pure liquids [ $S_{AA}'(T^*)$ , filled triangles and  $S_{BB}'(T^*)$ , filled circles].

20 phases occurs at lower (higher)  $T^*$  for the A component (B component) in the mixture with respect to the pure liquids. This suggests that A-type discogens stabilize the B-type liquid through AB interactions (*i.e.*, an enthalpic effect). Another (weak) effect develops when the nematic phase emerges: the A component is slightly more structured [ $S_{AA}(T^*) > S_{AA}'(T^*)$ ] than the B component [ $S_{BB}(T^*) < S_{BB}'(T^*)$ ] when comparing the centroids of data points for the  $N_D$  phase in Fig. 4. On a local length scale, a B-type discogen cannot interact persistently with other B-type discogens to produce a more ordered  $N_D$  phase due to thermal fluctuations (for B-type discogens,  $T^*$  is higher than required for the  $N_D$  phase). Moreover, the spatial arrangement of B-type discogens is disturbed by A-type “microdomains” (on the length scale of  $\approx 0.5\sigma_{0,AA}$ ), which can hold up in a more ordered manner (for A-type discogens,  $T^*$  is lower than required for the  $N_D$  phase to emerge). This interplay of spatial entropic contributions partially drives the orientational behavior of components in the mixture.

25 The slight bidispersity of Mixture I results in an overall weakly fractionated system. The concentration profile  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  in Fig. 5(a) when  $T^* = 2.10$  (corresponding to  $C_{D,AA}$  and  $C_{D,BB}$  phases) is characterized by a weak undulatory form about the average mixture concentration, indicating that no evident interface forms. Also shown is the concentration–concentration fluctuation function  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$  in Fig. 5(b): when  $T^* = 2.20$  (corresponding to  $N_{D,AA}$  and  $N_{D,BB}$  phases), the sample shows a highly localized response consistent with a sample in which the components remain mixed. When  $T^* = 2.10$  (corresponding to  $C_{D,AA}$  and  $C_{D,BB}$  phases),  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$  shows signs of microheterogeneities, an effect that vanishes for  $r^* \gtrsim 1.5$ . This weakly-segregated behavior is sustained by the spatial entropic contributions governing the relative stability of the  $N_D$  phase in the mixture, as mentioned previously in the context of  $S(T^*)$ . Another indication of the weakly-segregated nature of the mixture can be gleaned from a simulation snapshot [see Fig. 6(a)]: A-type and B-type discogens show signs of microsegregation. In the



5 Fig. 5 Concentration-related response functions for Mixture I. (a) Concentration profile  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  when  $T^* = 2.10$ :  $\varphi_{AA}(r_\gamma^*)$  (thin line) and  $\varphi_{BB}(r_\gamma^*)$  (thick line). (b) Concentration–concentration fluctuations  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$  when  $T^* = 2.20$  (dashed line) and when  $T^* = 2.10$  (solid line).

low-temperature range ( $T^* \lesssim 1.8$ ), the values of  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$  are nearly equal.

A practical feature of Mixture I is the ability to trigger an orientationally-ordered component whose corresponding pure liquid still yields an isotropic state. Specifically, Fig. 4 reveals that for the B-type discogen, the  $C_D$  phase is observed in the mixture at  $T^* \approx 2.10$ , a warmer temperature than the  $T^* \approx 1.70$  required in the pure B-type liquid. This reflects a widening of the  $T^*$  range, in which it is possible to induce the formation of a columnar mesophase through a DLC mixture.

30 **3.2.2 Mixture II: moderately bidisperse.** For Mixture II, the A-type discogen is mapped to a triphenylene core (with  $\kappa_{AA} = 0.345$ )<sup>152,153</sup> and the mixture is moderately bidisperse ( $q = 0.690$ ). The behavior of  $S(T^*)$  is shown in Fig. 7. When  $T^* \approx 2.45$ , an  $I_L$ – $N_D$  phase transition occurs in the mixture. In the range  $2.30 \lesssim T^* \lesssim 2.45$ , prenematic-like states emerge: A-type and B-type discogens exhibit a gradual and smooth growth for  $0.2 \lesssim S(T^*) \lesssim 0.5$  (a behavior to be contrasted with the abrupt  $I_L$ – $N_D$  transition observed for Mixture I). This effect arises because the plausible ordering of A-type discogens is hampered by the presence of disordered B-type discogens and becomes pronounced when the mixture is only weakly demixed [*i.e.*, as inferred from the likeness in behavior between  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$  when  $2.30 \lesssim T^* \lesssim 2.45$ ]. This pretransitional effect (referred to in this work as prenematic-like) is similar to that observed in computer simulations of binary mixtures of calamitic mesogens with presmectic ordering in the nematic phase<sup>167,168</sup> and in measurements of DLC flexoelectricity.<sup>64</sup> Also, the weakly demixed condition of prenematic-like state points is analogous to the mixed nematic samples observed in calamitic liquid crystals.<sup>86</sup> The analogy between these systems and Mixture II is that orientational frustration due to molecular bidispersity results in sluggish orientational phase transitions (in this case, the  $I_L$ – $N_D$  transition).

A discontinuity in  $S(T^*)$  is observed in the mixture when  $T^* \approx 1.95$ , corresponding to an  $N_D$ – $C_D$  phase transition. At this temperature, the system has segregated into two domains, each

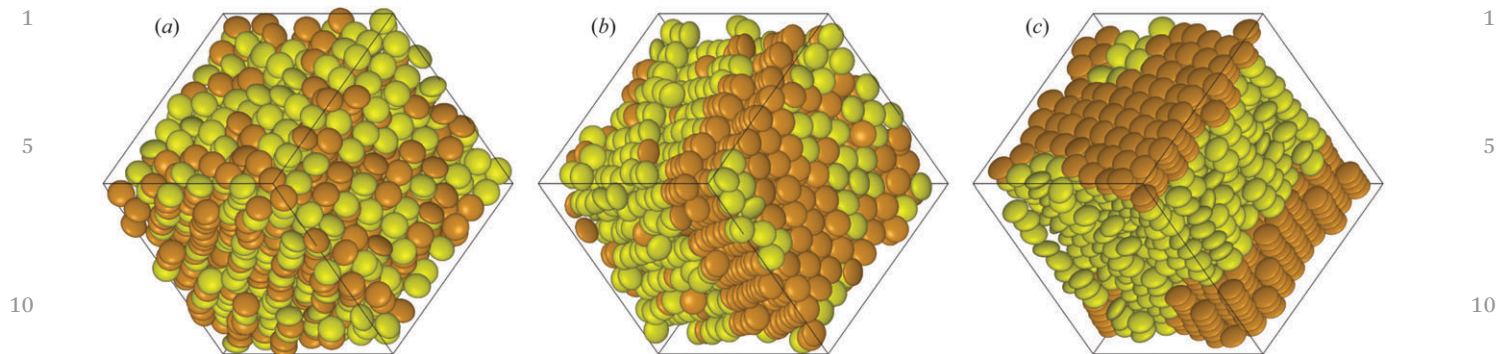


Fig. 6 Snapshots of mixtures considered in the study. Discogens are colored by type, A-type (darker, thinner) and B-type (lighter, thicker) discogens. (a) Weakly bidisperse system (Mixture I) when  $T^* = 2.10$ . (b) Moderately bidisperse system (Mixture II) when  $T = 1.95$ . (c) Strongly bidisperse system (Mixture III) when  $T^* = 1.80$ .

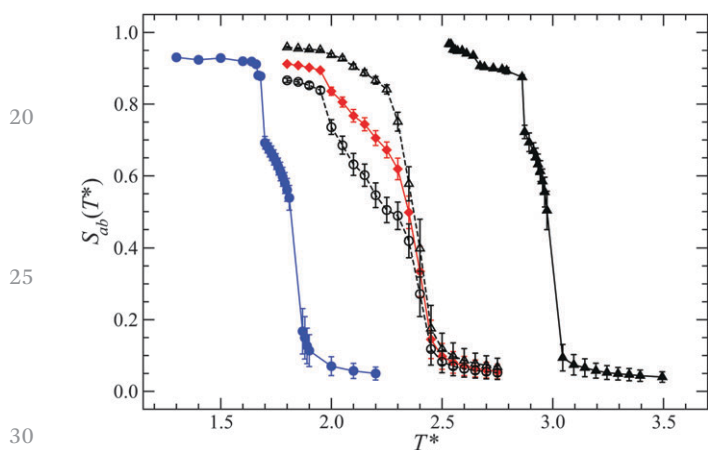


Fig. 7 As in Fig. 4, but for Mixture II ( $q = 0.690$ ,  $P^* = 25.0$ ).

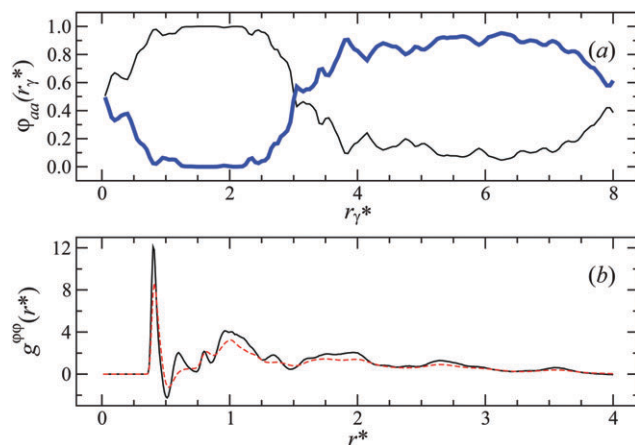


Fig. 8 As in Fig. 5, but for Mixture II. (a)  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  when  $T^* = 1.95$ . (b)  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$  when  $T^* = 2.20$  (dashed line) and when  $T^* = 1.95$  (solid line).

rich in one component ( $C_{D,AA}$  and  $C_{D,BB}$ ). The snapshot in Fig. 6(b) highlights the phase separation of the mixture. At comparable system conditions, the pure B-type liquid presents an  $I_L$  phase. The difference in temperature (*i.e.*,  $\Delta T \approx 0.27$ ) between the appearance of the columnar phase in the mixture ( $C_{D,BB}$ ) and in the pure B-type liquid ( $C_{D,BB}'$ ) reflects a convenient induction of the columnar mesophase in the system: the  $C_{D,BB}$  phase is observed at higher  $T^*$  with respect to the pure B-type liquid.

The profiles for  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  in Fig. 8(a) when  $T^* = 1.95$  (corresponding to  $C_{D,AA}$  and  $C_{D,BB}$  mesophases) show two clearly distinct domains for A-type and B-type discogens, suggesting that the mixture has segregated. The tendency that  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*) \rightarrow 1$  for each component (in its corresponding range of  $r_\gamma^*$  values) corroborates the nearly complete segregation of the mixture. The profiles are asymmetric in  $r_\gamma^*$  despite an equimolar composition for the sample: this suggests “tighter” columnar packing for A-type discogens (spanning roughly  $\Delta r_\gamma^* \approx 3$ ) when compared to B-type discogens (spanning roughly  $\Delta r_\gamma^* \approx 5$ ).

The profile for  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$  in Fig. 8(b) when  $T^* = 2.20$  is a strong indicator for segregation in the mixture, and in particular a  $C_{D,AA}$ - $N_{D,BB}$  coexistence. The heterogeneous nature of the mixture is corroborated by the behavior of  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$ : the weak

anticorrelation [*i.e.*,  $g^{\varphi\varphi}(r^*) < 0$ ] establishes that AB contacts are disfavored over AA and BB contacts, a condition associated with demixing. When compared to Mixture I, AA and BB contacts are seen to be more strongly favored (by higher amplitudes overall) for larger length scales [*cf.* Fig. 5(b)]. This implies relatively large domains rich in A-type or B-type discogens, consistent with the demixed state of the sample already for  $T^* \approx 2.20$ . Upon further cooling (when  $T^* \approx 1.95$ , corresponding to  $C_{D,AA}$  and  $C_{D,BB}$  mesophases) the sample displays slightly larger amplitudes and sharper features in  $g^{\varphi\varphi}(r^*)$ , but with a similar profile overall.

The tighter packing of A-type discogens, as mentioned previously in the context of Fig. 8(a), suggests that a composition phase diagram (*e.g.*,  $T^*$  against  $x_{AA}$ ) will also be asymmetric. A representative composition phase diagram is shown in Fig. 9, obtained by averaging  $\mathcal{O}(10^1)$  configuration snapshots [each obtained after  $\mathcal{O}(10^5)$  simulation time steps] over the last  $\mathcal{O}(10^6)$  simulation time steps. Although noise in the data set yields a rather qualitative trace, slight asymmetric demixing behavior is discernible for the mixture. Also indicated in Fig. 9 are the coexistence regimes in the phase diagram.

The liquid structure of A-type and B-type discogens in the mixture was probed with  $g_{\parallel,aa}(r_{\parallel}^*)$  and  $g_{\perp,aa}(r_{\perp}^*)$ , as shown in

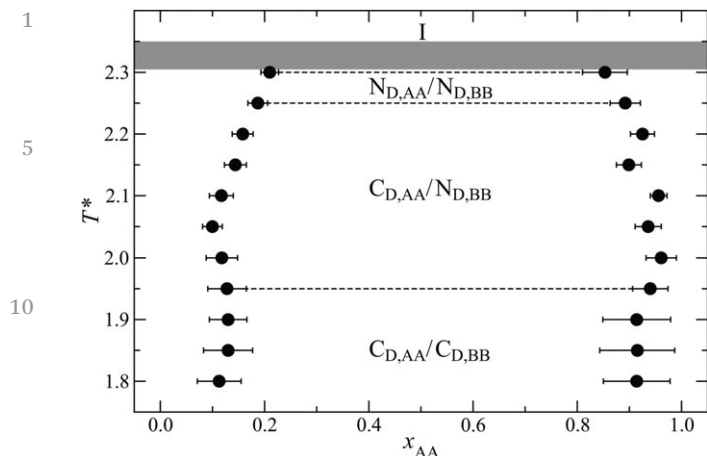


Fig. 9 Temperature-composition phase diagram for Mixture II ( $q = 0.690$ ,  $P^* = 25.0$ ). The dotted isotherms separate coexistence types in the two-phase region [e.g., the  $C_{D,AA}/N_{D,BB}$  label denotes the fraction of A-type discogens in the  $N_{D,BB}$  phase (left data points) and in the  $C_{D,AA}$  phase (right data points)]. The grayed region corresponds to the approximate temperature range for the pre-nematic-like phase.

Fig. 10, for the columnar mesophase in the segregated state.

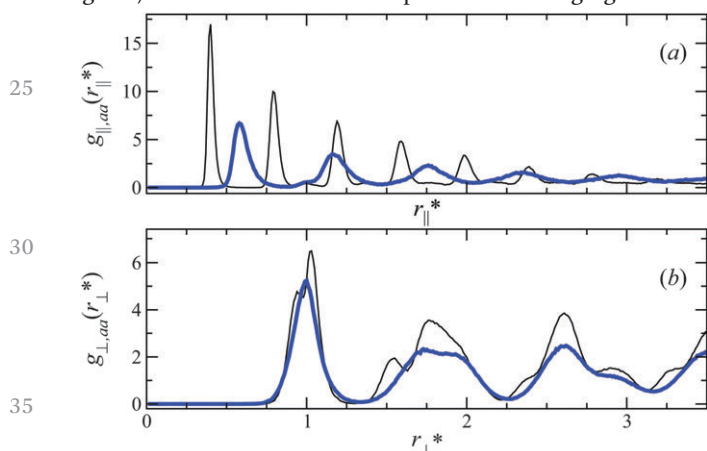


Fig. 10 Pair correlation functions for Mixture II when  $T^* = 1.95$ : (a) parallel contribution  $g_{||,aa}(r_{||}^*)$  and (b) perpendicular contribution  $g_{\perp,aa}(r_{\perp}^*)$ . Data are resolved according to discogen type: A component (thin line) and B component (thick line).

Oscillations in  $g_{||,aa}(r_{||}^*)$  [refer to Fig. 10(a)] suggest that A-type and B-type discogens form disordered (hexagonal) columnar phases, as confirmed by a simulation snapshot [see Fig. 6(b)]. This behavior is expected because the ordered (rectangular) columnar phase ( $C_O$ ) in pure systems is less stable at higher pressures and temperatures. Given the present system conditions (in particular,  $P^* = 25.0$ ), the system stabilizes by packing into a “relaxed”  $C_D$  phase.<sup>147</sup> Furthermore, correlation functions for the mixture have peaks of different amplitude, separated by  $\Delta r_{||}^* \approx 0.40$  and  $\Delta r_{||}^* \approx 0.58$  in  $g_{||,AA}(r_{||}^*)$  and  $g_{||,BB}(r_{||}^*)$ , respectively. Therefore, A-type discogens tend to yield more tightly packed columns when compared to B-type discogens. The behavior of  $g_{\perp,AA}(r_{\perp}^*)$  and  $g_{\perp,BB}(r_{\perp}^*)$  [refer to Fig. 10(b)] reveals a characteristic hexagonal structure due to the splitting

of the second peak<sup>152,153,169</sup> when  $r_{\perp}^* \approx 1.59$  (broadly and weakly so for the B-type sample). The splitting in the first peak for  $g_{\perp,AA}(r_{\perp}^*)$  (when  $r_{\perp}^* \approx 1$ ) is attributed to columnar interdigitation,<sup>152,169</sup> a spatial constraint produced when neighboring columns interlock through the interstices of cylindrically-stacked discogens<sup>147</sup> [cf. Fig. 3(c)].

Columnar packing was explored further by interrogating the sample for the extent of interdigitation in each component [refer to Fig. 3(c) for a molecular view of this effect]. This was accomplished through  $g_{||,aa}(r_{||}^*)$  for an increasing “probe volume”: specifically, the probe volume was adjusted by increasing  $\zeta$ , as defined in eqn (22). The results for this study are reported in Fig. 11. As  $\zeta$  increases, one captures the interdigitation effect more clearly: secondary peaks emerge between major (higher-amplitude) peaks in  $g_{AA}(r_{||}^*)$  [refer Fig. 11(a)] and  $g_{BB}(r_{||}^*)$  [refer Fig. 11(b)]. This suggests that A-type and B-type discogens slip into the voids of neighboring columns (within columns of A-dominant or B-dominant regions). Moreover,  $g_{BB}(r_{||}^*)$  is broader and of lower amplitude than  $g_{AA}(r_{||}^*)$ , indicating that the B-type liquid is more disordered and less compact than the corresponding A-type liquid: this leads to weaker interdigitation in the B-type domain. A transversal view from the sample showing these effects appears in Fig. 6(b).

**3.2.3 Mixture III: strongly bidisperse.** The most bidisperse system in the study is Mixture III ( $q = 0.572$ ), which contains a relatively thin discogen ( $\kappa_{AA} = 0.286$ ). A striking feature of the pure A-type liquid is that the  $C_D$  phase is strongly favored without the liquid having to first undergo nematization (at least for  $P^* = 25.0$ ). This contrasts with the referential B-type liquid, which displays the sequence  $I_L \rightarrow N_D \rightarrow C_D$ . Consequently, it is of interest to consider the manner in which the A-type liquid influences the orientational properties of the mixture as captured by  $S(T^*)$  (see Fig. 12).

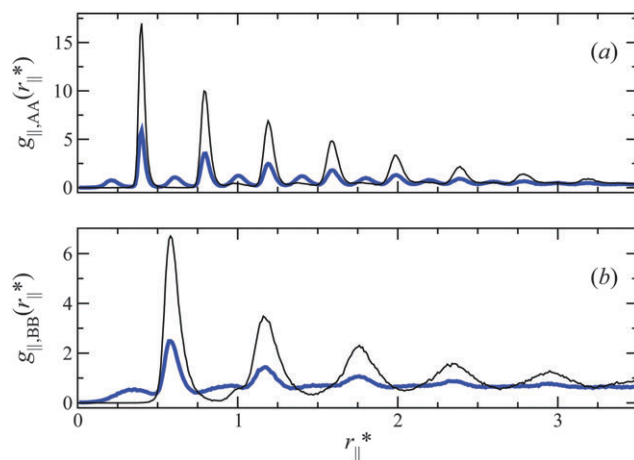


Fig. 11 Study on the extent of interdigitation as probed by parallel correlation functions  $g_{||,aa}(r_{||}^*)$  for a probe radius adjusted with  $\zeta = 0.50$  (thin line) and  $\zeta = 0.85$  (thick line) for Mixture II when  $T^* = 1.95$ . Data are resolved by discogen-type contributions: (a) A type and (b) B type. Interdigitation is evident for  $\zeta = 0.85$ , as indicated by the emergence of secondary, lower-amplitude peaks appearing between main peaks (i.e., those captured when  $\zeta = 0.50$ ).

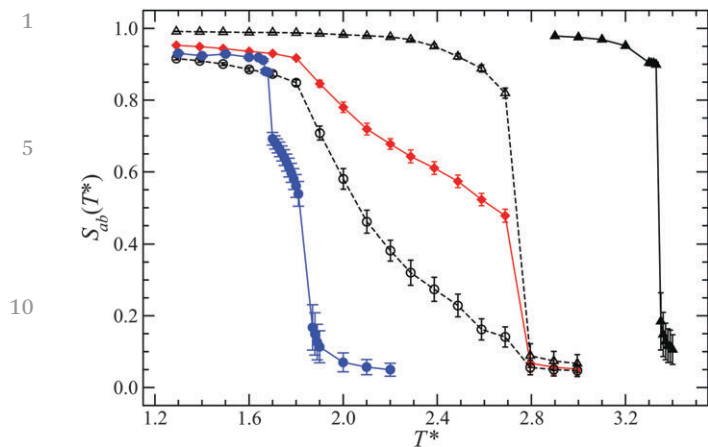


Fig. 12 Same as in Fig. 4, but for Mixture III ( $q = 0.572$ ,  $P^* = 25.0$ ).

Because the A-type discogen (as a pure liquid, with  $\kappa_{AA} = 0.286$ ) can undergo an  $I_L$ - $C_D$  transition without nematization, this trait is seen to carry over in Mixture III. When the  $I_{L,AA}$  phase is no longer stable due to cooling ( $T^* \lesssim 2.70$ ), the sample segregates to yield a  $C_{D,AA}$  mesophase in coexistence with a complex,  $N_D$ -like mesophase. Type-resolved contributions of  $S(T^*)$  indicate a sluggish growth and that the  $N_D$ -like behavior of the B component is prompted by the presence of an ordered “layer” of B-type liquid adjacent to a  $C_{D,AA}$  domain, along with a disordered B-type bulk phase away from the A-type/B-type interface. This paranematic-like (para- $N_D$ ) phase is likened to the ordering of liquid-crystalline particles around a colloid<sup>170,171</sup> or the surface layering prompted by confinement and/or an induced field.<sup>172–175</sup> It is stressed that the para- $N_D$  ordering in the present case is not a consequence of an applied field or confinement. Rather, the analogy lies in that the A-type phase imposes a “field” which “communicates” orientational order to an adjacent “layer” of B-type discogens. This leads to enhanced orientational order at the interface of two molecular types, as is similarly observed in certain liquid-crystalline mixtures, with<sup>176</sup> or without<sup>177</sup> an applied field.

Once the A-type liquid segregates from the mixture to form a  $C_{D,AA}$  phase, there is no evident discontinuity in  $S(T^*)$  for the B-type liquid:  $S(T^*)$  simply increases gradually and smoothly, passing through  $N_D$  values, until the response levels off when the system forms a columnar mesophase. Before the response in  $S(T^*)$  plateaus, approximately three phase regions can be identified: an  $I_{L,BB}$ - $C_{D,AA}$  coexistence for  $2.35 \lesssim T^* \lesssim 2.70$ , a para- $N_{D,BB}$ - $C_{D,AA}$  coexistence for  $2.00 \lesssim T^* \lesssim 2.35$ , and a  $N_{D,BB}$ - $C_{D,AA}$  coexistence for  $1.80 \lesssim T^* \lesssim 2.00$ . The widening of temperature ranges for nematic-like state points due to strong mixture bidispersity has also been observed in calamitic samples.<sup>86,178,179</sup> The coexistence of the  $I_{L,BB}$ - $C_{D,AA}$  liquid can be appreciated from the simulation snapshot shown in Fig. 13: the B-type liquid assumes an isotropic-like phase, while the A-type liquid yields a  $C_{D,AA}$  phase.

When the system reaches  $T^* \approx 1.80$ , two independent bulk-like columnar phases are produced (*i.e.*, one of A-type discogens and the other of B-type discogens). This arrangement is

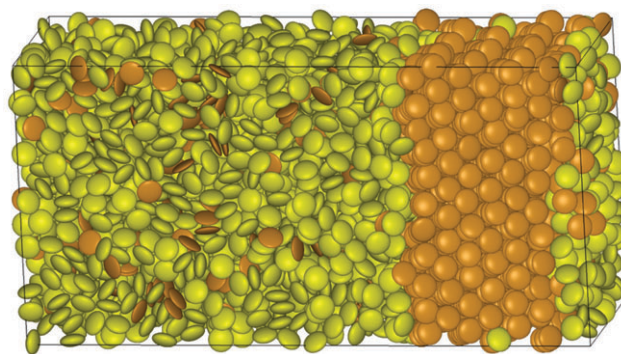


Fig. 13 As in Fig. 6, but for Mixture III when  $T^* = 2.70$ , showing the coexistence of  $C_{D,AA}$  and  $I_{L,BB}$  phases. This state point shows signs of nearly complete demixing (*i.e.*, segregation).

supported by the simulation snapshot shown in Fig. 6(c). Under these conditions, the A component (as inferred from the centroids of data points) displays slightly greater orientational order when compared to the pure liquid. Moreover, the A-rich and B-rich domains possess nearly identical values for  $S(T^*)$ . It is worth noting that at the same  $T^*$ , the pure B-type liquid exhibits an  $N_D$  phase which contrasts with the  $C_{D,BB}$  phase of the mixture.

The segregated nature of the mixture is also confirmed by the response in  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  and  $g^{\rho\rho}(r^*)$ . The response shown by  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  in Fig. 14(a) indicates that A-type discogens are practically absent in B-type domains, suggesting that the sample has nearly segregated completely. Moreover,  $g^{\rho\rho}(r^*)$  in Fig. 14(b) shows a non-zero response for practically all radial length scales, consistent with the segregated state of the mixture. Comparing the temperatures shown for  $g^{\rho\rho}(r^*)$ , it is clear that the  $C_{D,AA}$ -para- $N_{D,BB}$  coexistence (when  $T^* \approx 2.20$ ) occurs with nearly complete segregation; further cooling of the sample to yield the  $C_{D,AA}$ - $C_{D,BB}$  coexistence (when  $T^* \approx 1.80$ ) does not modify  $g^{\rho\rho}(r^*)$  significantly.

Mixture III displays an increased temperature range ( $\Delta T^* \approx 0.35$ ) in which states emerge with para- $N_D$ -like behavior: an

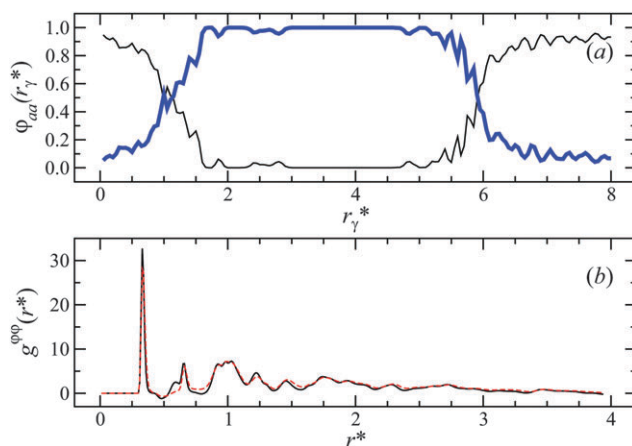


Fig. 14 As in Fig. 5, but for Mixture III. (a)  $\varphi_{aa}(r_\gamma^*)$  when  $T^* = 1.80$ . (b)  $g^{\rho\rho}(r^*)$  when  $T^* = 2.20$  (dashed line) and when  $T^* = 1.80$  (solid line).

1 ordered “layer” of B-type liquid coexists with a disordered (weakly nematic) B-type bulk region. This behavior is coupled to a globally-segregated sample, where the A component weakly induces the columnar mesophase in the B-type liquid. As a result, the induced mesophase appears at a temperature that closely resembles the behavior of the pure B-type liquid (*i.e.*,  $\Delta T^* \approx 0.12$ ). In effect, the strong bidispersity of Mixture III weakens the ability of the A-type discogen to induce an ordered columnar mesophase in the B-type liquid.

10 The highly segregated state of Mixture III at nematic-like temperatures facilitates a qualitative study on the nature of the liquid structure at the A-type/B-type interface. Shown in Fig. 15 is a sample calculation when  $T^* = 2.20$ : the extent of phase segregation can be inferred from Fig. 15(a). In Fig. 15(c) and (d), A-type discogens have been grayed out, while B-type discogens are colored according to the orientation of individual molecular axes. The bulk-like region of B-type liquid (away from the interface) shows no preferred orientation [see Fig. 15(b)]. On the other hand, a layer of B-type liquid adjacent to A-type columnar “walls” [see Fig. 15(c) and (d)] displays induced liquid ordering (*i.e.*, a higher proportion of B-type discogens displays hues of the same color). This study illustrates the orientational behavior of the A-type/B-type interface and

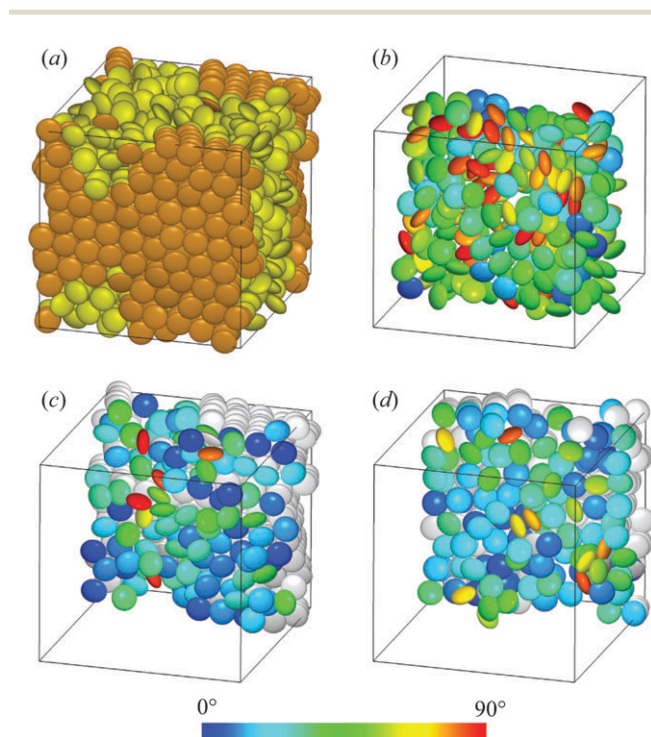


Fig. 15 Qualitative study on the liquid structure of Mixture III at the A-type/B-type liquid interface when  $T^* = 2.20$ . (a) Snapshot of the entire sample showing components by color, as in Fig. 6. (b) A liquid region away from the A-type/B-type interface, showing B-type discogens colored by molecular axis orientation. (c) A layer of B-type discogens (colored by molecular axis orientation) adjacent to the surface of A-type discogens (grayed out). (d) As in Panel (c), but for the anterior view (exposed by rotating the top face  $180^\circ$ ). The color scheme for the orientation of molecular axes is given by the color scale (bottom).

underscores the inductive role that A-type discogens have in prompting the  $C_{D, BB}$  phase.

### 3.3 Trends in phase behavior of the binary mixtures

In this section, the three mixtures investigated are considered collectively, summarizing important features and differences. To highlight specific trends, an analysis of the induced stabilization of the B-type columnar mesophase is provided in Table 3.

The figures of merit in Table 3 are now briefly defined. The temperatures where the first discontinuity is observed between the  $N_D$  and  $C_D$  phases for each component in the mixture are denoted  $T_{AA, Col, mix}^*$  and  $T_{BB, Col, mix}^*$ . The change in temperature between  $T_{AA, Col, mix}^*$  and the corresponding temperature for the pure liquid  $T_{AA, Col}^*$  is given by  $\Delta T_{AA}^* = T_{AA, Col, mix}^* - T_{AA, Col}^*$  (and analogously for the B component). Also listed in Table 3 is the value of  $S(T^*)$  for the B component,  $S_{BB}(T_{BB, Col, mix}^*)$ , as well as the difference between  $S_{BB}(T_{BB, Col, mix}^*)$  and the corresponding value of  $S(T^*)$  for the A component,  $S_{AA}(T_{BB, Col, mix}^*)$ , in the mixture (not shown in Table 3): that is,  $\Delta S(T_{BB, Col, mix}^*) = S_{BB}(T_{BB, Col, mix}^*) - S_{AA}(T_{BB, Col, mix}^*)$ . These parameters are discussed in the context of the following points, which highlight salient features regarding the three mixtures treated in this work.

(1) Thinner discogens form ordered phases more readily when compared to thicker discogens, as is evident in the strongly bidisperse sample (Mixture III):  $S_{tot}(T^*)$  rises only gradually with cooling due to the prevailing disordered structure of the B component (though the A component already forms a columnar phase), between the  $I_{L, BB}$  and  $C_{D, BB}$  domains in Fig. 12. This effect arises because the thicker component has more rotational freedom due to a higher spherical resemblance than that of the thinner component. Thus, the B component requires cooler temperatures to maintain an ordered arrangement than does the A component.

(2) The columnar mesophase for the B component is induced at higher temperatures (indicative of enhanced stability) in the presence of the A component. This stability is most pronounced for the weakly bidisperse sample (Mixture I): this conclusion is supported by comparing among the values of  $\Delta T_{BB}^*$  in Table 3 for the three mixtures.

(3) As the bidispersity index  $q$  increases (*i.e.*, the difference in aspect ratio between discogen types decreases), the mixture is more stable against demixing. For example, consider the values of  $T_{BB, Col, mix}^*$  in Table 3 together with Fig. 6. When cooling a strongly bidisperse sample (Mixture III), global segregation of disc types sets in and a range of temperatures emerges in which paranematic-like states appear. In contrast, global segregation is not observed in the weakly bidisperse sample (Mixture I).

(4) The columnar mesophase is induced in the weakly bidisperse sample (Mixture I) with the emergence of micro-heterogeneities. In turn, the columnar mesophase in the B component appears in the moderately and strongly bidisperse samples after there has been substantial fractionation between A and B components (*e.g.*, see Fig. 6).

1 **Table 3** Analysis of the induced stabilization of B-type columnar phases in the bidisperse mixtures 1

Mixture	$T_{AA,Col,mix}^*$	$\Delta T_{AA}^*$	$T_{BB,Col,mix}^*$	$\Delta T_{BB}^*$	$S_{BB}(T_{BB,Col,mix}^*)$	$\Delta S(T_{BB,Col,mix}^*)$
I	$2.10 \pm 0.02$	-0.56	$2.10 \pm 0.02$	+0.42	$0.837 \pm 0.009$	-0.049
II	$2.25 \pm 0.02$	-0.61	$1.95 \pm 0.02$	+0.27	$0.838 \pm 0.009$	-0.112
III	$2.69 \pm 0.02$	-0.64	$1.80 \pm 0.02$	+0.12	$0.848 \pm 0.008$	-0.139

(5) As the bidispersity index  $q$  decreases (*i.e.*, discogen types become significantly different), the ability of the A component to induce a columnar mesophase is weakened due to a pre-emptive segregation of discogen types in the sample. This is manifested by an increasingly gradual response in  $S_{BB}(T^*)$  with cooling (*e.g.*, compare Fig. 4 and 12).

(6) The moderately bidisperse sample (Mixture II) presents a mixed pretransitional state, in which the A component experiences orientational frustration: B-type discogens hamper the formation of an otherwise ordered A-type mesophase. As a result, the sample exhibits several prenematic-like state points [*i.e.*, a gradual increase in  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{BB}(T^*)$ ] before the mixture segregates to yield type-rich, orientationally-ordered phases. This behavior is analogous to the pretransitional effects observed in experimental measurements of discotic samples<sup>64</sup> and simulations of calamitic liquid crystals.<sup>86,167,168</sup>

(7) The strongly bidisperse sample (Mixture III) presents global phase segregation when temperatures are sufficiently low that  $I_{L,AA}$  is no longer stable. The paranematic-like ordering of B-type discogens occurs at the interface of A-type and B-type domains, for temperatures between the isotropic and nematic phases. The coexistence of an ordered layer of B-type discogens with an isotropic, bulk-like domain of the B component (away from the interface) produces a qualitatively distinct response in  $S_{BB}(T^*)$  (*e.g.*, refer to Fig. 15).

(8) Columnar mesophases appear to be stabilized by small aspect ratios (*i.e.*, thin discogens) and strong orientation-dependent attractions. For instance, A-type discogens have a comparatively low aspect ratio ( $\kappa_{AA} = 0.286$ ) and a slightly strong attraction parameter ( $\epsilon_{0,AA}/\epsilon_{0,BB} = 1.103$ ) in Mixture III [see Tables 1 and 2]. This system yields the most negative value of  $\Delta S(T_{BB,Col,mix}^*)$  [*i.e.*,  $S_{AA}(T^*) > S_{BB}(T^*)$ ] in Table 3. The other mixtures have less negative  $\Delta S(T_{BB,Col,mix}^*)$  values as  $q$  increases (though  $\epsilon_{0,AA}/\epsilon_{0,BB}$  also increases). The combined effect of geometry as well as attractions in A-type discogens enhances packing and prompts interdigitation in the  $C_{D,AA}$  phase (*e.g.*, compare Fig. 11).<sup>180</sup>

## 4 Conclusions

Mixtures of DLCs provide an avenue to extend the appearance of useful mesophases and expand their range of application. In this work, binary equimolar mixtures of DLCs were treated. System bidispersity was introduced through molecular thickness, as opposed to mixtures of discoids with varying radii. This arrangement is weakly connected to experimental systems in which the molecular core is functionalized to promote “facial docking” as a means to enhance the stability of columnar

mesophases, for instance, through a CPI paradigm. This work explored weak, moderate, and strong extents of bidispersity in molecular thickness. Results were contextualized to the interplay between orientational ordering transitions and system demixing as the bidispersity of the mixture changes.

In general, increasing the thickness bidispersity of discogens in a DLC mixture prompts demixing and leads to global phase segregation. When complete fractionation occurs, the system behaves as two independent ordered domains. This orientation independence manifests itself as two coexisting bulk-like phases, each yielding a characteristic order parameter consistent with the state point of the mixture. However, a striking feature is that liquid orientation can be “communicated” to an adjacent liquid layer to yield, for instance, a paranematic-like structure. This interface-induced phenomenon occurs in a way that the highly-oriented liquid (*i.e.*, the thin discogen) “transfers” order to the less-oriented liquid (*i.e.*, the thick discogen). This produces an earlier (but sluggish) onset of the columnar mesophase for the less-oriented liquid as orientational order permeates through the disordered, bulk-like domain. A variant of this mechanism is observed in the moderately bidisperse system, in which the sample remains mixed, giving rise to orientational frustration that results in prenematic-like state points. These mechanisms effectively widen the temperature range for experimentally-relevant DLC mesophases.

For the weakly bidisperse mixture, orientational order permeates the sample without having to undergo global segregation. The onset of the columnar mesophase is observed at higher (*i.e.*, destabilizing) temperatures. When considering the three cases of bidispersity, a design principle concerning the stability of mixtures emerges: increasing the extent of bidispersity (*i.e.*, decreasing the bidispersity parameter  $q$ ) destabilizes mixture homogeneity. In an applied sense, the onset of the columnar mesophase is favored in mixtures with small bidispersity and broadens the working range of columnar samples toward higher temperatures. Lacking a theoretical construct for making quantitative predictions, it is supposed that there exists a critical value of  $q$  that optimizes a balance between the induction of columnar phases and sample demixing.

When considering moderately and strongly bidisperse mixtures, two distinct mechanisms can be identified in the induction of columnar mesophases. In the case of the moderately bidisperse mixture, a pretransitional effect emerges: from an initially isotropic state, a mixed prenematic-like phase causes the sample to undergo greater orientational order with cooling (smoothly and gradually, as detected by the orientational order parameter). This eventually yields a segregated nematic phase in the mixture, which then turns into a segregated columnar



1 arrangement upon further cooling. The loss of a discontinuous  
 2  $I_L-N_D$  transition originates from the orientational frustration  
 3 that A-type discogens experience: well-posed to form an ordered  
 4 liquid phase, A-type discogens cannot do so globally due to the  
 5 presence of surrounding B-type discogens. On the other hand,  
 6 A-type discogens stabilize orientational fluctuations of the  
 7 more disordered B-type discogens, so that a mixed  
 8 prenematic-like phase is observed.

9 A less efficient induction of the columnar phase is seen in  
 10 the strongly bidisperse mixture. Samples of the mixture readily  
 11 segregate into two bulk-like domains, each consisting mostly of  
 12 one component. There is only an  $I_L-C_D$  transition [detected by a  
 13 discontinuity in  $S(T^*)$ ] for the A-type fluid. The B-type fluid  
 14 smoothly and gradually forms the columnar phase upon cool-  
 15 ing: there is no evident discontinuity in  $S(T^*)$ . Specifically, the  
 16 B-type fluid reaches  $S(T^*)$  values for the  $N_D$  phase by a mecha-  
 17 nism similar to that driving paranematic-like samples: B-type  
 18 fluid adjacent to the highly-ordered A-type columnar phase is  
 19 more structured than the bulk-like region of the B component.  
 20 This induced order gradually permeates the sample upon  
 21 further cooling to yield the  $C_{D,BB}$  phase for a slightly earlier  
 22 (higher)  $T^*$ , and less efficiently so when compared to weakly or  
 23 moderately bidisperse mixtures.

24 The paranematic-like effect in the strongly bidisperse mix-  
 25 ture is not due to confinement or an external field, as seen in  
 26 other liquid-crystalline systems. Instead, the induced order in  
 27 the B-type discogen is due to fluid layering against the A-type  
 28 columnar phase: this interfacial effect is peculiar to the strongly  
 29 bidisperse mixture. Our study on fluid layering (see Fig. 15)  
 30 cautions against reporting order parameter averages without  
 31 accounting for a distinctly-ordered domain of another compo-  
 32 nent in the mixture [*e.g.*, through a strong oscillatory response  
 33 in type-resolved orientational order parameters that probe  
 34 along a spatial axis, such as  $S(r_\gamma)$ ]. Our conclusions are some-  
 35 what limited in that sample dimensions for other cases may  
 36 give rise to behavioral discrepancies in  $S(T^*)$ . For example, a  
 37 system that masks the interfacial contribution by favoring a  
 38 bulk-like domain may alter the approximate  $T^{-1}$  dependence of  
 39 the B-type response in  $S(T^*)$ . However, the interfacial contribu-  
 40 tion will be present regardless of system size. The complex  
 41 phase behavior of the strongly bidisperse mixture reveals an  
 42 important variant for inducing orientational arrangements  
 43 when homogeneous mixtures are not viable.

44 An important extension of our findings is the phase behav-  
 45 ior of DLC mixtures handled at lower pressures (*i.e.*, our  
 46 studies focused on a relatively high pressure of  $P^* = 25.0$ ). A  
 47 study based on changing the system pressure can reveal other  
 48 aspects of how mixture concentration couples with sample  
 49 bidispersity. Along a related vein, a study in which bidispersity  
 50 is introduced with respect to radial dimension (*i.e.*, core size)  
 51 can extend our understanding of how coexisting molecular  
 52 types prompt phase segregation and produce variants in column-  
 53 nar packing. An issue of interest for charge-transport applica-  
 54 tions is identifying the extent to which discogen types stably  
 55 alternate along a columnar axis or form microsegregated  
 56 domains. Moreover, a relevant study is to test how well the

Gay-Berne model captures the requisite phenomenology, in  
 light of its coarse-grained nature. Once a static description has  
 been established for mixtures, a subsequent natural step is to  
 perform analyses related to system dynamics. For instance,  
 being able to relate mixture bidispersity with diffusivity could  
 aid in outlining stability conditions against segregation for  
 specific mesophases and guide the design of molecules that  
 promote mixture homogeneity or drive phase segregation.  
 Some of these questions are already being pursued by our  
 group. The goal is to attain a more complete molecular picture  
 that relates to the phenomenology of DLC mixtures, especially  
 with regard to the contributions that lead to self-organization  
 modes, stability conditions, and material responses useful in  
 applied technologies.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support provided by  
 CONACYT-Mexico (Project No. 178963). O. C.-C. and C. G.-A.  
 thank CONACYT-Mexico for a graduate and a postdoctoral  
 scholarship, respectively. J. A. M.-R., E. D.-H., and E. J. S.  
 acknowledge an International Travel Grant Award from the  
 American Physical Society. J. A. M.-R. is grateful to DGTIC-  
 UNAM (Project No. SC14-1-I-60) for computing time. Additional  
 computing resources were provided by LSVP at UAM-I and the  
 Xihucoatl Supercomputing Hybrid Cluster at CINVESTAV  
 (Mexico).

## References

- 1 S. Kumar, *Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Mono-  
 2 mers to Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011, pp. 18–  
 3 28.
- 4 Other discotic systems have been synthesized without  
 5 having to employ a polycyclic core from the outset. In this  
 6 case, a discoid template results from the self-organization  
 7 of simpler molecular units (often non-mesogenic) that  
 8 yields a discogenic template.<sup>181–191</sup>
- 3 H. K. Bisoyi and S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**,  
 4 306–319.
- 5 P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*,  
 6 Clarendon Press, Oxford, 2 edn, 1993.
- 7 C. Xue, S. Jin, X. Weng, J. J. Ge, Z. Shen, H. Shen,  
 8 M. J. Graham, K.-U. Jeong, H. Huang, D. Zhang, M. Guo,  
 9 F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, C. Y. Li and L. Zhu, *Chem.*  
 10 *Mater.*, 2004, **16**, 1014–1025.
- 11 S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 3–14.
- 12 S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **63**,  
 13 171–179.
- 14 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano and M. M. Zurbano,  
 15 *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 602–605.
- 16 H. Shen, K.-U. Jeong, H. Xiong, M. J. Graham, S. Leng,  
 17 J. X. Zheng, H. Huang, M. Guo, F. W. Harris and  
 18 S. Z. D. Cheng, *Soft Matter*, 2006, **2**, 232–242.

- 1 10 R. J. Bushby and O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 343–354.
- 11 H. Zhang, C. K. Lai and T. Swager, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2067–2077.
- 5 12 S. Jin, Y. Ma, S. C. Zimmerman and S. Z. D. Cheng, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2975–2977.
- 13 C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon and P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5245–5247.
- 14 H. Shen, K.-U. Jeong, M. J. Graham, S. Leng, H. Huang, B. Lotz, H. Hou, F. W. Harris and S. Z. D. Cheng, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 2006, **45**, 215–229.
- 10 15 C. Pugh and V. Percec, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 765–773.
- 16 F. Ciuchi, G. D. Nicola, H. Franz, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. P. Bossi and G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7064–7071.
- 15 17 G. Ungar, D. Abramic, V. Percec and J. A. Heck, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**, 73–86.
- 18 H. Bock and W. Helfrich, *Liq. Cryst.*, 1992, **12**, 697–703.
- 19 H. Bock and W. Helfrich, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 387–399.
- 20 20 J. Simmerer, B. Glusen, W. P. A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Eitzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 815–819.
- 21 D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 457–460.
- 25 22 F. Closs, K. Siemensmeyer, T. Frey and D. Funho, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 629–634.
- 23 D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbacj, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141–143.
- 30 24 H. Bengs, F. Closs, T. F. D. Funhoff, H. Ringsdorf and K. Siemensmeyer, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 565–574.
- 25 G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. P. McCauley Jr. and A. B. Smith III, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **46**, 2787–2791.
- 35 26 N. Boden, R. J. Bushby and J. Clements, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5920–5931.
- 27 T. Matsui, T. Nagata, M. Ozaki, A. Fujii, M. Onoda, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 599–600.
- 40 28 E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar and A. Wood, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 2161–2165.
- 29 A. M. van de Craats and J. M. Warman, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 130–133.
- 45 30 S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83–109.
- 31 S. Kumar, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 607–638.
- 32 D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **364**, 25–91.
- 33 C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson and K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 494–504.
- 50 34 T. Hassheider, S. A. Benning, M. W. Lauhof, R. Oesterhaus, S. Alibert-Fouet, H. Bock, J. W. Goodby, M. D. Watson, K. Müllen and H.-S. Kitzerow, *Proceedings of SPIE-IS&T*, 2003, pp. 167–174.
- 35 W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula and K. Müllen, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 684–689.
- 36 J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee and E. P. Raynes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754–2787.
- 37 J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, J. S. Gasowska, R. A. MacDonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee and V. Vaschenko, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 567–605.
- 38 K. Kawata, *Chem. Rec.*, 2002, **2**, 59–80.
- 39 H. K. Bisoyi and S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 264–285.
- 40 J. J. Ge, S. C. Hong, B. Y. Tang, C. Y. Li, D. Zhang, T. Bai, B. Mansdorf, F. W. Harris, D. Yang, Y. R. Shen and S. Z. D. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 718–725.
- 41 H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishiura, T. Nakamura and Y. Shinagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, 143–147.
- 42 H. Mori, *J. Disp. Technol.*, 2005, **1**, 179–186.
- 43 S. Müller and K. Müllen, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2007, **365**, 1453–1472.
- 44 S. Sergeev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902–1929.
- 45 V. Duzhko, H. Shi, K. D. Singer, A. N. Semyonov and R. J. Twieg, *Langmuir*, 2006, **22**, 7949–7951.
- 46 S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald and C. Nuckolls, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7390–7394.
- 47 Z. H. Al-Lawati, B. Alkhairalla, J. P. Bramble, J. R. Henderson, R. J. Bushby and S. D. Evans, *J. Phys. Chem.*, 2012, **116**, 12627–12635.
- 48 J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 718–747.
- 49 C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828–8878.
- 50 R. J. Bushby, K. J. Donovan, T. Kreouzis and O. R. Lozman, *Opto – Electron. Rev.*, 2005, **13**, 269–279.
- 51 K. Praefcke, D. Singer, M. Langner, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann and J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **215**, 121–126.
- 52 D. Janietz and A. Kohlmeier, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 685–703.
- 53 O. R. Lozman, R. J. Bushby and J. G. Vinter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 1446–1452.
- 54 N. Boden, R. J. Bushby, Q. Liu and O. R. Lozman, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1612–1617.
- 55 N. Boden, R. J. Bushby, G. Cooke, O. R. Lozman and Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7915–7916.
- 56 E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter and A. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 2333–2336.
- 57 C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525–5534.
- 58 C. A. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1993, **32**, 1584–1586.
- 59 J. G. Vinter, *J. Comput. – Aided Mol. Des.*, 1994, **8**, 653–668.
- 60 T. Kreouzis, K. Scott, K. J. Donovan, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman and Q. Liu, *Chem. Phys.*, 2000, **262**, 489–497.
- 61 C. Destrade, N. H. Tinh, J. Malthete and J. Jacques, *Phys. Lett. A*, 1980, **79**, 189–192.
- 62 S. Chandrasekhar, C. Frank, J. D. Litster, W. H. D. Jeu and L. Lei, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1983, **309**, 93–103.

- 1 63 J. Billard and B. Sadashiva, *Pramana*, 1979, **13**, 309–318.
- 64 C. Baumann, J. P. Marcerou, J. C. Jouillon and J. Prost, *J. Phys.*, 1984, **45**, 451–458.
- 65 C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut and J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **106**, 121–146.
- 5 66 E. Fontes, P. A. Heiney, M. Ohba, J. N. Haseltine and A. B. Smith III, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **37**, 1329–1334.
- 10 67 C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete and A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **71**, 111–135.
- 68 C. Destrade, M. C. Mondon-Bernaud and N. H. Tinh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, **49**, 169–174.
- 69 C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, N. H. Tinh, J. Malthete and J. Jacques, *J. Chim. Phys. Phys. – Chim. Biol.*, 1983, **80**, 137–148.
- 15 70 C. Destrade, N. H. Tinh, J. Malthete and A. M. Levelut, *J. Phys.*, 1983, **44**, 597–602.
- 71 C. Destrade, J. Malthete, N. H. Tinh and H. Gasparoux, *Phys. Lett. A*, 1980, **78**, 82–84.
- 20 72 T. Warmerdam, D. Frenkel and R. J. J. Zijlstra, *Liq. Cryst.*, 1998, **3**, 149–152.
- 73 W. K. Lee, B. A. Wintner, E. Fontes, P. A. Heiney, M. Ohba, J. N. Haseltine and A. B. Smith III, *Liq. Cryst.*, 1989, **4**, 87–102.
- 25 74 V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, P. Chu and G. Ungar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **254**, 137–196.
- 75 V. Percec, M. Lee, J. Heck, H. E. Blackwell, G. Ungar and A. Alvarez-Castillo, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 931–938.
- 30 76 C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, N. H. Tinh and J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **67**, 37–47.
- 77 C. Destrade, P. Foucher, J. Malthete and N. H. Tinh, *Phys. Lett. A*, 1982, **88**, 187–190.
- 35 78 N. H. Tinh, J. Malthete and C. Destrade, *J. Phys., Lett.*, 1981, **42**, 417–419.
- 79 N. H. Tinh, J. Malthete and C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **64**, 291–298.
- 80 N. H. Tinh, P. Foucher, C. Destrade, A. M. Levelut and J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **111**, 277–292.
- 40 81 M. G. Mazza and M. Schoen, *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, **12**, 5352–5372.
- 82 J. Szydoowska, A. Krówczyński, R. Bilewicz, D. Pocięcha and Gaaz, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1108–1115.
- Q3 45 83 S. Singh, *Phys. Rep.*, 2000, **324**, 107–269.
- 84 H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff and R. Wüstefeld, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 141–144.
- 85 K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann and J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 147–159.
- 50 86 J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, **76**, 041703.
- 87 C. Park, H. J. Song and H. C. Choi, *Chem. Commun.*, 2009, 4803–4805.
- 55 88 S. Lee, S. Oh, S. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume and J.-M. Kim, *Langmuir*, 2013, **29**, 5869–5877.
- 89 I. Cour, Z. Pan, L. T. Lebrun, M. A. Case, M. Furis and R. L. Headrick, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 419–424.
- 90 R. J. Gupta, V. Manjuladevi, C. Karthik and S. Kumar, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, **417**, 012068.
- 91 R. K. Gupta, V. Manjuladevi, C. Karthik, S. Kumar and K. A. Suresh, *Colloids Surf., A*, 2012, **410**, 91–97.
- 92 R. K. Gupta and V. Manjuladevi, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 809–819.
- 10 93 C. Karthik, V. Manjuladevi, R. K. Gupta and S. Kumar, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1070**, 52–57.
- 94 A. Albrecht, W. Cumming, W. Kreuder, A. Laschewsky and H. Ringsdorf, *Colloid Polym. Sci.*, 1986, **264**, 659–667.
- 95 D. Gidalevitz, O. Y. Mindyuk, P. A. Heiney, B. M. Ocko, P. Henderson, H. Ringsdorf, N. Boden, R. J. Bushby, P. S. Martin, J. Strzalka, J. P. McCauley Jr. and A. B. Smith III, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 10870–10875.
- 96 N. C. Maliszewskij, P. A. Heiney, J. K. Blasie, J. P. McCauley Jr. and A. B. Smith III, *J. Phys. II*, 1992, **2**, 75–85.
- 20 97 N. C. Maliszewskij, P. A. Heiney, J. Y. Josefowicz, J. P. McCauley Jr. and A. B. Smith III, *Science*, 1994, **264**, 77–79.
- 98 N. C. Maliszewskij, O. Y. Mindyuk, P. A. Heiney, J. Y. Josefowicz, P. Schuhmacher and H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 31–36.
- 25 99 A. Nayak, K. A. Suresh, S. K. Pal and S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11157–11161.
- 100 D. W. Breiby, F. Hansteen, W. Pisula, O. Bunk, U. Kolb, J. W. Andreasen, K. Müllen and M. M. Nielsen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22319–22325.
- 30 101 G. Gbabode, N. Dumont, F. Quist, G. Schweicher, A. Moser, P. Viville, R. Lazzaroni and Y. H. Geerts, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 658–662.
- 102 E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gheradi and I. Seguy, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 024107.
- 103 V. D. Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowic, W. R. Salaneck and Y. H. Geerts, *Langmuir*, 2006, **22**, 7798–7806.
- 104 A. Calo, P. Stoliar, M. Cavallini, S. Sergeev, Y. H. Geerts and F. Biscarini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11953–11958.
- 105 P.-O. Mouthuy, S. Melinte, Y. H. Geerts and A. M. Jonas, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2627–2632.
- 106 E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze and F. Nallet, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2010, **31**, 343–349.
- 45 107 Z. Shen, M. Yamada and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14271–14280.
- 108 M. Yamada, Z. Shen and M. Miyake, *Chem. Commun.*, 2006, 2569–2571.
- 50 109 B. S. Avinash, V. Lakshminarayanan, S. Kumar and J. K. Vij, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 978–980.
- 110 Supreet, S. Kumar, K. K. Raina and R. Pratibha, *Liq. Cryst.*, 2013, **4**, 228–236.
- Q4 111 S. Kumar, S. K. Pal, P. S. Kumar and V. Lakshminarayanan, *Soft Matter*, 2007, **3**, 896–900.

- 1 112 S. Kumar and H. K. Bisoyi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1501–1503.
- 113 P. S. Kumar, S. K. Pal, S. Kumar and V. Lakshminarayanan, *Langmuir*, 2007, **23**, 3445–3449.
- 5 114 S. Kumar and L. K. Sagar, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12182–12184.
- 115 L. Y. Chiang, J. P. Stokes, C. R. Safinya and A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **125**, 279–288.
- 116 J. van Keulen, T. W. Warmerdam, R. J. M. Nolte and  
10 W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1987, **106**, 534–536.
- 117 V. S. K. Balagurusamy, S. K. Prasad, S. Chandrasekhar, S. Kumar, M. Manickam and C. V. Yelamaggad, *Pramana*, 1999, **53**, 3–11.
- 118 H. K. Bisoyi and S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**,  
15 3032–3039.
- 119 S. Chandrasekhar and V. S. K. Balagurusamy, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 2002, **458**, 1783–1794.
- 120 D. Vijayaraghavan and S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **508**, 101–114.
- 20 121 S. Kumar and V. Lakshminarayanan, *Chem. Commun.*, 2004, 1600–1601.
- 122 P. S. Kumar, S. Kumar and V. Lakshminarayanan, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4865–4869.
- 123 S. Kumar, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 353–367.
- 25 124 N. Boden, R. J. Bushby, G. Headdock, O. R. Lozman and A. Wood, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 139–144.
- 125 T. Kreouzis, K. J. Donovan, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman and Q. Liu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1797–1802.
- 30 126 N. Boden and B. Movaghar, in *Applicable Properties of Columnar Discotic Liquid Crystals*, ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess and V. Vill, Wiley, Weinheim, 1998, vol. 2B, pp. 782–798.
- 127 N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements and B. Movaghar, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2081–2086.
- 35 128 W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl and K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 819–823.
- 129 B. R. Wegewijs and L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **65**, 245112.
- 40 130 T. Coussaert and M. Baus, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 7744–7751.
- 131 D. de las Heras and M. Schmidt, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2013, **371**, 20120259.
- 45 132 A. Galindo, G. Jackson and D. J. Photinos, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**, 631–638.
- 133 A. Galindo, A. J. Haslam, S. Varga, G. Jackson, A. G. Vanakaras, D. J. Photinos and D. A. Dunmur, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 5216–5225.
- 50 134 F. Gamez, R. D. Acemel and A. Cuetos, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 3136–3146.
- 135 J. Landman, E. Paineau, P. Davidson, I. Bihannic, L. J. Michot, A.-M. Philippe, A. V. Petukhov and H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 4913–4919.
- 55 136 M. Chen, H. Li, Y. Chen, A. F. Mejia, X. Wang and Z. Cheng, *Soft Matter*, 2015, **11**, 5775–5779.
- 137 N. Doshi, G. Cinacchi, J. S. van Duijneveldt, T. Cosgrove, S. W. Prescott, I. Grillo, J. Phipps and D. I. Gittins, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 194109.
- 138 J. Phillips and M. Schmidt, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **81**, 041401.
- 139 H.N.W. Lekkerkerker, R. Tuinier and H.H. Wensink, *Mol. Phys.*, 2015, Special Issue in Honour of Jean-Pierre Hansen, 1–8.
- 140 T. Nakato, Y. Yamashita, E. Mouri and K. Kuroda, *Soft Matter*, 2014, **10**, 3161–3165.
- 141 M. Golmohammadi and A. D. Rey, *Entropy*, 2008, **10**, 183–199.
- 142 M. Golmohammadi and A. D. Rey, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 75–92.
- 143 G. Cinacchi and A. Tani, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 11388–11395.
- 144 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, 1998, **24**, 229–241.
- 145 M. A. Bates, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 181–190.
- 146 J. Idé, R. Méreau, L. Ducasse, F. Castet, H. Bock, Y. Olivier, J. Cornil, D. Beljonne, G. D'Avino, O. M. Roscioni, L. Muccioli and C. Zannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2911–2920.
- 147 O. Cienega-Cacerez, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera and E. J. Sambriski, *Soft Matter*, 2014, **10**, 3171–3182.
- 25 148 D. J. Cleaver, C. M. Care, M. P. Allen and M. P. Neal, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1996, **54**, 559–567.
- 149 J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 3316–3319.
- 30 150 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6696–6709.
- 151 M. A. Bates and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7087–7108.
- 152 D. Caprion, L. Bellier-Castella and J. P. Ryckaert, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**, 041703.
- 153 A. P. J. Emerson, G. R. Luckhurst and S. G. Whatling, *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 113–124.
- 154 J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson, *Comput. Phys. Commun.*, 2001, **134**, 23–32.
- 40 155 J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson, *Comput. Phys. Commun.*, 2002, **148**, 43–58.
- 156 T. Gruhn and M. Schoen, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, **55**, 2861–2875.
- 157 K. Singer, A. Taylor and J. V. L. Singer, *Mol. Phys.*, 1977, **33**, 1757–1795.
- 158 J. Billeter and R. Pelcovits, *Comput. Phys.*, 1998, **12**, 440–448.
- 159 In a body-fixed frame, three non-vanishing contributions to the moment of inertia apply to the discogen: two identical contributions perpendicular to the principal axis [ $I_{\perp,aa} = (1/20)m_{aa}\sigma_{0,aa}^2(\kappa_{aa}^2 + 1)$ ] and one distinct contribution parallel to the principal axis [ $I_{\parallel,aa} = (1/10)m_{aa}\sigma_{0,aa}^2$ ]. A technical matter is that  $I_{\parallel,aa}$  cannot be efficiently accounted for in a model for which the discogen is represented by a center-of-mass site (*i.e.*, the orientation

- of the discogen is unknown within the molecular plane). In practice, the equations of rotational motion can be taken into account with a single, non-zero (though somewhat arbitrary) scalar based on a quaternion formalism. In effect, it is possible to describe the orientational evolution of the molecular principal axis with time using this approach.<sup>158</sup> For simplicity, the scalar in the quaternion approach was set to  $I_{\perp,aa}$ .
- M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987, pp. 304–306.
- J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids with Applications to Soft Matter*, Academic Press, Oxford, 4 edn, 2013, p. 110.
- The scheme used to designate discotic mesophases is as follows:  $I_G$  = isotropic gas phase;  $I_L$  = isotropic liquid phase;  $N_D$  = discotic nematic phase;  $C_O$  = ordered columnar (rectangular) phase;  $C_D$  = disordered columnar (hexagonal) phase. This nomenclature is consistent with our previous work on a Gay-Berne discotic system.<sup>147</sup>
- The values of  $P^*$  referenced for the  $C_D$  and  $C_O$  phases result in an interval that was not studied due to limited computational time. The crossover from the  $C_D$  phase to the  $C_O$  phase occurs at  $6.0 < P^* < 8.0$  for the thin discogen and at  $12.5 < P^* < 16.5$  for the thick discogen. To visualize the associated intervals on the corresponding phase diagrams, see the regions highlighted with arrows in Fig. 2.
- A “true” nematic ( $N_D$ ) phase can be appreciated in Fig. 4(a) of our previous work on a triphenylene-core discotic system<sup>147</sup> (which corresponds to the orientational behavior observed for a pure liquid). Here, the paranematic-like (para- $N_D$ ) phase is shown due to its importance when dealing with discotic mixtures, as discussed subsequently for a strongly bidisperse mixture.
- A. T. Gabriel, T. Meyer and G. Germano, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 468–476.
- In analogy with the designations given to type-resolved order parameters  $S_{aa}(T^*)$  for pure liquids and mixtures [e.g.,  $S_{AA}(T^*)$  and  $S_{AA'}(T^*)$ ], a similar scheme is used to specify orientational phases of disc types. For instance, when comparing the columnar phase ( $C_D$ ) of the A-type discogen, the designation  $C_{D,AA}$  and  $C_{D,AA'}$  is used, respectively.
- R. A. Bemrose, C. M. Care, D. J. Cleaver and M. P. Neal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **299**, 27–32.
- R. A. Bemrose, C. M. Care, D. J. Cleaver and M. P. Neal, *Mol. Phys.*, 1997, **90**, 625–635.
- R. Berardi, S. Orlandi and C. Zannoni, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 1427–1436.
- J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, G. M. Koenig, E. Díaz-Herrera, N. L. Abbott and J. J. de Pablo, *Soft Matter*, 2011, **7**, 6828–6835.
- J. K. Whitmer, A. A. Joshi, T. F. Roberts and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 194903.
- S. J. Mills, C. M. Care, M. P. Neal and D. J. Cleaver, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1998, **58**, 3284–3294.
- A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort and P. Huber, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 187801.
- E. Cañeda-Guzmán, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera and E. J. Sambriski, *Mol. Phys.*, 2014, **112**, 1149–1159.
- S. Cauus, B. Jaboońska, M. Busch, D. Rau, P. Huber and A. Kityk, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2014, **89**, 062501.
- Z. Lin, H. Zhang and Y. Yang, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1998, **58**, 5867–5872.
- X. Zhou, H. Chen and M. Iwamoto, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 1832–1836.
- W. H. de Jeu, L. Longa and D. Demus, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 6410–6420.
- J. C. Hwang, S. C. Lang, K. H. Liang and J. R. Chang, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 925–930.
- Interdigitation in columnar mesophases has been previously observed for a triphenylene-like discogen model, in both hexagonal<sup>147,152</sup> and rectangular<sup>147</sup> packing of columns. The oblate hard spherocylinder (OHSC) model of disc-like geometry also displays interdigitation.<sup>192,194</sup> This suggests that interdigitation is not exclusive of Gay-Berne discogens, but rather an effect driven by packing through molecular geometry and attractive interactions.<sup>192,193</sup>
- J. H. Lee, I. Jang, S. H. Hwang, S. J. Lee, S. H. Yoo and J. Y. Jho, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 973–981.
- F. Sander, S. Tussetschläger, S. Sauer, M. Kaller, K. V. Axenov and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 303–312.
- C. Lavigneur, E. J. Foster and V. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11791–11800.
- B. Bai, C. Zhao, H. Wang, X. Ran, D. Wang and M. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**, 232–238.
- R. Kleppinger, C. P. Lillya and C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 4097–4102.
- K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1597–1605.
- M. D. Miranda, F. Vaca Chávez, T. M. R. Maria, M. E. S. Eusebio, P. J. Sebastião and M. Ramos Silva, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 1743–1751.
- J. H. Lee, S. J. Lee and J. Y. Jho, *Phase Transitions*, 2014, **87**, 656–665.
- E. Beltrán, E. Cavero, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Elduque and R. Giménez, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 9017–9023.
- H. K. Singh, S. K. Singh, R. Nandi, M. K. Singh, V. Kumar, R. K. Singh, D. S. S. Rao, S. K. Prasad and B. Singh, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 44274–44281.
- Y. Wu, C. Zhang, Y. Zhang, B. Bai, H. Wang and M. Li, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 1854–1861.
- M. Marechal, A. Cuetos, B. Martínez-Haya and M. Dijkstra, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 094501.
- A. Patti, S. Belli, R. van Roij and M. Dijkstra, *Soft Matter*, 2011, **7**, 3533–3545.
- A. Cuetos and B. Martínez-Haya, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 214706.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00112

Matrícula: 205181104

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE CRISTALES LÍQUIDOS FORMADOS POR PARTICULAS DISCOIDALES MEDIANTE SIMULACION MOLECULAR.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de octubre del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES
- DR. OLEGARIO ALARCON WAESS
- DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA
- DR. RAMON CASTAÑEDA PRIEGO
- DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ



OCTAVIO CIENEGA CACEREZ  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

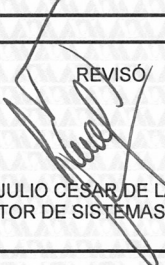
DE: OCTAVIO CIENEGA CACEREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

## APROBAR


Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ



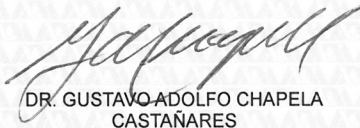
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



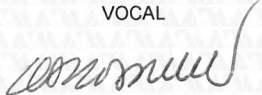
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



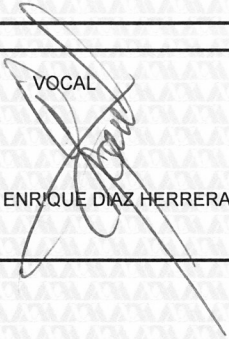
DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES

VOCAL



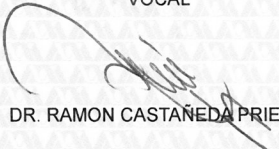
DR. OLEGARIO ALARCON WAESS

VOCAL




DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

VOCAL



DR. RAMON CASTAÑEDA PRIEGO

SECRETARIO



DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ