

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

POSGRADO EN QUIMICA

FISICA DE LIQUIDOS

DOCTOR EN CIENCIAS

**ESTUDIO MOLECULAR DE MEZCLAS BINARIAS
CON INTERACCIONES ESFERICAS Y
NO-ESFERICAS**

Q. José Antonio Moreno Razo

ASESOR

Dr. Enrique Díaz-Herrera

México, D.F., Marzo del 2007

Agradecimientos

Quiero agradecer muy especialmente a mi asesor, el Dr. Enrique Díaz Herrera por ser mi maestro y amigo a lo largo de todo este tiempo.

Mis estudios de posgrado fueron posibles gracias a las becas concedida por el CONACyT y la Universidad Autónoma Metropolitana. Y también gracias a los proyectos de DGAPA-UNAM (IN110103) y CONACyT (43596-F).

Con infinita gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana y en especial al Area de Física de Líquidos.

También quiero agradecer al Dr. Godehard Sutmann del Central Institute for Applied Mathematics (ZAM) en Jülich, Alemania, por la hospitalidad y el apoyo proporcionado durante mi estancia en su grupo de investigación, a la Dra. Sabine Klapp en la Technische Universität de Berlin por sus valiosas discusiones, pero en especial, quiero agradecer al Professor Frank Forstmann por todas sus valiosas aportaciones a nuestro trabajo de investigación.

Con infinito amor y gratitud:

A mis padres y hermanos.

A Yara y a nuestro hijo.

A JUAN MORENO BUSTAMANTE: ... BONI VIRI, IDONEUS HOMO, ...



Índice general

Lista de figuras	VI
Lista de símbolos y acrónimos	XI
Resumen	1
1. Introducción	7
I Mezclas con Potenciales Esféricos	26
2. Modelos moleculares	27
2.1. Modelos de potencial	29
3. Mezclas Binarias	41

3.1. Introducción	41
3.2. Mezclas binarias	48
3.3. Clasificación	55
3.3.1. Mezclas binarias tipo I	59
3.3.2. Mezclas binarias tipo II	59
3.3.3. Mezclas binarias tipo III	63
3.3.4. Mezclas binarias tipo IV	63
3.3.5. Mezclas binarias tipo V	65
3.3.6. Mezclas binarias tipo VI	67
3.3.7. Mezclas binarias tipo VII	67
3.3.8. Mezclas binarias tipo VIII	68
4. Metodología	69
4.1. Introducción	69
4.2. Dinámica Molecular	72
4.2.1. Ecuaciones de movimiento	77
Integrador de Verlet	78
Integrador de Leap-Frog	78
Integrador velocity-Verlet	79
Integrador RMTS	79
Propiedades termodinámicas	80
La densidad	80
La energía interna	81
La presión	81
La temperatura	83
La tensión superficial	83

5. Resultados: Mezclas binarias simétricas	88
5.1. Introducción	88
5.2. Mezclas de fluidos tipo Lennard-Jones	90
5.3. Clasificación de las mezclas binarias simétricas	92
5.4. Propiedades interfaciales de las mezclas binarias simétricas.	101
5.4.1. Tipo I	102
5.4.2. Tipo II y III	107
II Mezclas con Potenciales No-Esféricos	116
6. Mesofases	117
6.1. Introducción	117
6.1.1. La Fase Nemática	129
6.1.2. Las Fases Esmécticas	131
6.1.3. La Fase Colestérica	132
6.1.4. Las Fases Azules	134
6.1.5. Cristales Líquidos Discóticos	137
7. Modelos moleculares	140
7.1. Introducción	140
7.2. El Parámetro de orden	141
7.3. Teoría de Onsager	146
7.4. Teoría de Maier-Saupe	149
7.5. Modelos de moléculas duras	151
7.6. Modelos de moléculas suaves	153
7.6.1. El Potencial de Berne-Pechukas	156
7.6.2. El Potencial de Gay-Berne	158

7.6.3.	Elipsoides duras	163
7.6.4.	Cálamos de Gay-Berne	165
7.6.5.	Discos de Gay-Berne	167
7.6.6.	Moléculas de Gay-Berne e interacciones electrostáticas	168
7.6.7.	Sistemas dipolares	170
	Cálamos	170
	Discóticos	172
7.6.8.	Sistemas cuadrupolares	173
	Cálamos	173
	Discóticos	174
7.6.9.	Sistemas quirales	176
8.	Mezclas Binarias	177
8.1.	El Potencial de Gay-Berne Generalizado	179
9.	Metodología	181
9.1.	Dinámica orientacional	181
9.2.	Interacciones de largo alcance	186
10.	Resultados: Sistemas puros	194
10.1.	Dinámica molecular	194
10.1.1.	NVT	195
10.1.2.	NPT	198
10.1.3.	Líquido-Vapor	199
10.1.4.	Oblatos	202
10.1.5.	Dinámica molecular en paralelo	203
	Algoritmos utilizados en Dinámica Molecular	204
	Réplica de datos	205

Descomposición de la fuerza	206
Descomposición espacial	207
10.2. Monte Carlo	209
10.2.1. NVT	209
10.3. Interacciones de largo alcance	209
10.4. Mezclas Binarias	212
11. Resultados: Mezclas binarias	216
11.1. Orden posicional y orientacional	217
11.2. Sistemas no polares	225
11.2.1. Componentes puros	226
11.2.2. Resultados termodinámicos	230
11.2.3. Resultados estructurales	233
Mezcla I: <i>GBM</i> (3.5 – 3.0; 5, 1, 2)	233
Mezcla II: <i>GBM</i> (2.5-2.0;5,1,2)	240
12. Conclusiones y perspectivas	245
Apéndice	252
A. Fases observadas con el potencial de Gay-Berne	252
B. Propiedades termodinámicas de los fluidos puros de Gay-Berne	261
C. Propiedades termodinámicas de las mezclas binarias de Gay-Berne	264
Bibliografía	272



Índice de figuras

1.1.	Curva binodal y espinodal	18
1.2.	Isotermas de van der Waal	22
3.1.	Superficie PVT	42
3.2.	Diagrama de fases en el plano $P - T$	43
3.3.	Diagrama de fases en el plano $T - \rho$	44
3.4.	Curva líquido-vapor de un fluido tipo Lennard-Jones	46
3.5.	Coexistencia líquido-vapor	46
3.6.	Diagrama global de fases para mezclas binarias de van der Waals	54
3.7.	Clasificación de los diagramas de fases de mezclas binarias	57
3.8.	Tipo II	62
3.9.	Tipo III	64
3.10.	Tipo V	66

4.1.	Costos aproximados para la determinación del equilibrio líquido-vapor	70
4.1.	Condiciones periódicas de frontera	75
4.2.	Perfiles de densidad	81
4.3.	Representación esquemática de los esfuerzos cerca de la superficie. . .	84
5.1.	Vista 3D del diagrama de fases para una mezcla binaria simétrica . .	95
5.2.	Diagrama tipo I en mezclas binarias simétricas	96
5.3.	Diagrama tipo III en mezclas binarias simétricas	97
5.4.	Diagrama tipo II en mezclas binarias simétricas	98
5.5.	Diagrama tipo IV en mezclas binarias simétricas	99
5.6.	Diagrama tipo I en mezclas binarias simétricas: LJ	102
5.7.	Configuración inicial de la mezcla binaria simétrica: fcc	103
5.8.	Perfiles de densidad de la mezcla binaria simétrica	104
5.9.	Configuración inicial de la mezcla binaria simétrica: azar	105
5.10.	Evolución temporal de los perfiles de densidad	105
5.11.	Evolución temporal de la energía potencial	106
5.12.	Perfiles de densidad a $T^* = 0.65$	108
5.13.	Diagrama de fase, $T^* - \rho$ para la mezcla binaria simétrica	108
5.14.	Perfiles de densidad para la interfase líquido-vapor: $\alpha = 0.25$	109
5.15.	Perfiles de densidad para la interfase líquido-vapor: $\alpha = 0.30$	110
5.16.	Temperaturas de transición de mojado vs. α	111
5.17.	Diagrama de fase $T^* - \rho^*$ para la mezcla binaria simétrica tipo III . .	112
5.18.	Distribución total de la densidad	113
5.19.	Distribución de densidad	114
5.20.	Diagrama p^* vs. T^* para el tipo III	115
5.21.	Tensión interfacial	115
6.1.	LCD: Liquid Crystal Display	122

6.2.	Representación molecular de 5CB y 8OCB	124
6.3.	La fase nemática	130
6.4.	La fase esméctica	131
6.5.	La fase colestérica	133
6.6.	Las fases azules: BPI, BPII y BPIII	134
6.7.	Modelo geométrico de las fases azules	135
6.8.	Cilindros doblemente torcidos	136
6.9.	Cofiguraciones instantáneas	138
6.10.	Moléculas discóticas	139
7.1.	Definición del parámetro de orden	142
7.2.	Modelo de Lebwohl-Lasher	155
7.3.	Configuración molecular de cuatro sitios Lennard-Jones	161
7.4.	Energía potencial	162
7.5.	Superficies equipotenciales	163
7.6.	Potencial de Gay-Berne para moléculas discóticas	164
7.7.	Diagrama de fases de un fluido de Gay-Berne	166
7.8.	Discóticas quirales	167
9.1.	Alineación de iones alternativamente positivos y negativos separados entre sí por una distancia R_0	187
9.2.	Construcción de una suma convergente sobre imágenes periódicas.	188
9.3.	División de la suma para cargas puntuales en dos series que convergen rápidamente.	190
10.1.	Estructura α -fcc	196
10.2.	Configuraciones finales: isotrópica, nemática y esméctica	197
10.3.	Curva de coexistencia líquido-vapor de un fluido de Gay-Berne	200

10.4.	Perfiles de densidad y distribución de densidades	201
10.5.	Energía escalada promedio y el parámetro de orden nemático como función de la temperatura	202
10.6.	Sistema de oblatos: columnar, nemática e isotrópica	203
10.7.	Descomposición de la matriz de fuerza en P procesadores	207
10.8.	Descomposición espacial del la celda de simulación	208
10.9.	Resultados con Monte Carlo en el ensamble NVT	210
10.10.	Fluido de Gay-Berne con interacciones dipolares	212
10.11.	Potencial de interacción entre partículas anisótropas diferentes	213
10.12.	Diagrama de fase de una mezcla binaria	215
11.1.	Mezcla binaria 5CB-8OCB	217
11.2.	Función de distribución radial: $S m_B$ y $S m_A$	220
11.3.	Funciones de distribución radial de una mezcla binaria	221
11.4.	Funciones de distribución longitudinal y transversal	222
11.5.	Funciones de correlación orientacional	223
11.6.	Configuración final de una mezcla binaria.	225
11.7.	Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los sistemas $GB(2, 5, 1, 2)$ y $GB(2.5, 5, 1, 2)$	228
11.8.	Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los sistemas $GB(3, 5, 1, 2)$ y $GB(3.5, 5, 1, 2)$	229
11.9.	Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para el sistema $GB(4.2, 5, 1, 2)$	230
11.10.	Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los tres sistemas estudiados.	232

11.11.	Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para las mezclas binarias y sus componentes puros, ordenadas de acuerdo con el parámetro Δ_{AB}	236
11.12.	Función de distribución longitudinal: mezcla I	237
11.13.	Función de distribución transversal: mezcla I	238
11.14.	Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 1.18, 1.17 y 1.16 para la mezcla I.	239
11.15.	Función de distribución longitudinal: mezcla II	240
11.16.	Función de distribución transversal: mezcla II	241
11.17.	Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 0.73, 0.72 y 0.60 para la mezcla II.	241
11.18.	Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 1.56, 1.05 y 1.00 para la mezcla III.	242
11.19.	Funciones de distribución longitudinal y transversal: mezcla III	243



Lista de símbolos y acrónimos

A	Especie
B	Especie
D	Fase discótica
E	Energía
F	La energía libre de Helmholtz
G	La energía libre de Gibbs
$G_2(r)$	Función de correlación orientacional
H	Entalpía
$H(x)$	Función de Heaviside
I^*	Momento de inercia reducido
K_{ij}	Parámetro de miscibilidad
L_α	Largo de la caja de simulación en la dirección α
N	Número de partículas

N^*	Nemático quirral
N_D	Nemático discótico
P	Presión
P^*	Presión reducida
P_2	Parámetro de orden nemático
P_L	Polinomios de Legendre de orden L
P_N	Presión normal
P_T	Presión tangencial
P_c	Presión crítica
P_t	Presión del punto triple
P_{xy}	Componentes del tensor de presiones
Q^*	Momento cuadrupolar reducido
Q_i	Momento Cuadrupolar
S	Entropía
Sm_A	Fase esméctica A
Sm_B	Fase esméctica B
Sm_C	Fase esméctica C
T	Temperatura
T^*	Temperatura reducida
T_w^*	Temperatura de mojado
T_{CEP}^*	Temperatura del punto crítico final
T_c	Temperatura crítica
T_t	Temperatura del punto triple
U^*	Energía potencial reducida
$U_{\alpha\beta}$	Potencial de interacción entre las especies α y β
V	Volumen
V_c	Volumen crítico

Δt	Intervalo de tiempo
Δ	Cambio
$\Delta\rho$	Parámetro de Orden en la transición líquido-vapor
Δ_{AB}	Diferencia relativa
α	Parámetro de convergencia en las Sumas de Ewald
α	Parámetro de miscibilidad
α	Parámetro utilizado en el Potencial Generalizado de Gay-Berne
α'	Parámetro que distigue las configuraciones energéticas en el Potencial Generalizado de Gay-Berne
β	Parámetro de miscibilidad
χ	Anisotropía molecular
χ'	Anisotropía energética
χ_T	Compresibilidad isotérmica
δt	Intervalo de tiempo
δ	Derivada
δ	Longitud de Tolman
$\delta(x)$	Delta de Dirac
ϵ_0	Profundo del pozo de potencial
η	Fracción de empaquetamiento
γ	Tensión superficial
γ^*	Tensión interfacial reducida
γ_{LL}	Tensión interfacial
γ_{LV}	Tensión superficial
∞	Infinito
κ	Razón Largo/Ancho (σ_e/σ_0) en el Potencial de Gay-Berne
κ'	Razón de los profundos ($\epsilon_{ss}/\epsilon_{ee}$) del pozo de Potencial
λ	Línea de transición: Mezclado-Desmesclado

$\lambda(t)$	Parámetro de Lagrange
$\lambda_+, \lambda_0, \lambda_-$	Eigenvalores
$\hat{\mathbf{n}}$	Vector director
\mathbf{f}	Fuerza
\mathbf{p}	Momento
\mathbf{r}	Posición
\mathbf{v}	Velocidad
C	Componentes
\mathcal{F}	Fases
\mathcal{K}	Energía cinética
\mathcal{L}	Grados de libertad
\mathcal{O}	Orden
\mathcal{R}	Constante universal de los gases ($8.314510 J mol^{-1} K^{-1}$)
\mathcal{Z}	Función de Partición
I	Momento de Inercia
J	Momento angular
μ_i	Momento dipolar
ω	Velocidad angular
\mathbf{e}_i	Orientación de la partícula i
\mathbf{k}	Vector de onda
\mathbf{u}_i	Orientación de la partícula i
μ	Exponente en el potencial de Gay-Berne
μ^*	Momento dipolar reducido
μ_α	Potencial químico de la especie α
∇	Operador Nabla
ν	Exponente en el potencial de Gay-Berne
$\omega(\alpha, \beta, \gamma)$	Angulos de Euler

π	3.1415926536 . . .
ρ^*	Densidad reducida
ρ_c	Densidad crítica
ρ_t	Densidad del punto triple
σ_0	Diámetro de la partícula
σ_e	Largo de la partícula
σ_x	Esfuerzo
τ	Torca
τ^*	Torca reducida
ε_0	Permitividad dieléctrica del vacío ($8,8541878176 \times 10^{-12} F/m.$)
f^*	Fuerza reducida
$g(r)$	Función de distribución radial
$g_{\parallel}(r_{\parallel})$	Función de distribución longitudinal
$g_{\perp}(r_{\perp})$	Función de distribución transversal
k_B	Constante de Boltzmann ($\approx 1.3806503 \times 10^{-23} J/K$)
n	Mol
r^*	Distancia reducida
r_c	Radio de corte
r_l	Radio de Verlet
t^*	Tiempo reducido
x_i	Fracción mol
BPIII	Fase Azul III
BPII	Fase Azul II
BPI	Fase Azul I
CEP	Punto Crítico Final
CSP	Presión Crítica de Solución

CST	Temperatura Crítica de Solución
C	Punto crítico
D	Diámetro
$GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$	Regla Nemotécnica para el potencial de Gay-Berne
H	Hamiltoniano
I	Fase isótropa
LCEP	Punto Crítico Final Inferior
L	Lagrangiano
L	Largo
M	Número de configuraciones
N	Fase nemática
S	Parámetro de orden nemático
UCEP	Punto Crítico Final Superior
UCSP	Presión Crítica Superior de Solución
UCST	Temperatura Crítica Superior de Solución
a	Parámetro en la ecuación de van der Waals
b	Parámetro en la ecuación de van der Waals
c	Interacción quiral
g	'Guerza'
g	Fase gaseosa
l	Fase líquida
m	masa
t	tiempo
v	Volumen molar
w	Virial



Resumen

EN este trabajo se presenta una extensa revisión y nuevos resultados obtenidos en el campo de sistemas binarios con interacciones moleculares esféricas, tipo Lennard-Jones y no-esféricas (anisótropos) tipo Gay-Berne. Este estudio se realizó utilizando la metodología de simulaciones moleculares, principalmente Dinámica Molecular. Con el objetivo de corroborar que los estados termodinámicos simulados con Dinámica Molecular fueron estados de equilibrio, se simularon algunos estados utilizando simulaciones de Monte Carlo.

Para llevar a cabo este estudio utilizando simulaciones moleculares, fué necesario desarrollar *todos* los códigos numéricos requeridos en diferentes ensambles, *NVT* y *NPT*.

Los sistemas que se investigaron, fueron fluidos de Gay-Berne polares y *mezclas binarias* no-polares. En el caso de los sistemas polares fué necesario primero resolver el problema de las interacciones de largo alcance, en donde utilizamos la técnica bien establecida conocida como *sumas de Ewald*.

El trabajo se dividió en *dos partes*, la primera de ellas se dedica a las mezclas binarias con interacciones tipo Lennard-Jones y la otra dedicada a sistemas binarios de cristales líquidos, tipo Gay-Berne, ya que nuestro objetivo es entender el comportamiento termodinámico utilizando una visión microscópica.

En la primera parte de este trabajo se inicia con una descripción de algunos modelos moleculares más utilizados en la física de líquidos. Para obtener propiedades macroscópicas de sistemas moleculares reales, es necesario incluir, en estos modelos moleculares, cada vez mayor detalle molecular, por eso también se da una visión general de los diferentes modelos moleculares que incluyen los detalles elementales de casi todos los sistemas reales, desde el potencial molecular de esferas duras, pasando por sistemas con atracción molecular, hasta sistemas no esféricos, los cuales incluyen diferentes geometrías moleculares e interacciones polares (momento dipolar y cuadrupolar).

En las siguientes secciones se presenta un resumen extenso de mezclas binarias que proporciona un visión global de la complejidad de estos sistemas. En un sistema binario esa complejidad se manifiesta en las diferentes maneras de construir las *reglas de combinación*. Esas diferentes posibilidades provienen del modelo esférico de potencial con solo dos parámetros ajustables y parámetros extras para las interacciones entre las especies diferentes, lo cual conduce a una gran variedad de diagramas de fases posibles los cuales fueron clasificados por R. L. Scott y P. H. van Konynenburg en la década de los 70's, del siglo pasado.

De esa clasificación general de sistemas binarios, se eligió el sistema binario mas sencillo, que corresponde al caso de *mezclas binarias simétricas*, en donde el número de parámetros ajustables es tres. Este tipo de sistemas presentan en una región de temperatura y densidad, el fenómeno de desmezclado, lo cual hace muy interesante a esos sistemas, pues una gran variedad de ellos son de utilidad en distintos campos y de sus posibles aplicaciones tecnológicas (industria petrolera, membranas, surfactantes, etc.).

Para estudiar este tipo de sistemas se eligió la metodología de Dinámica Molecular y se es-

tudió con interés principalmente las propiedades interfaciales del equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor que presenta este sistema. En estos sistemas recientemente se mostró que existe una subclasificación de los posibles diagramas de fase dependiendo de su topología. Fue discutido en la literatura con un potencial de pozo cuadrado y se encontró tres tipos de topologías y esas se describen en el capítulo 5. Esta nueva subclasificación de los diagramas de fases proviene de la elección en las reglas de combinación.

Los resultados obtenidos en la investigación sobre las propiedades interfaciales dependen fuertemente de tipo de diagrama de fases. Lo cual se describe en la sección 5.4. El principal y novedoso resultado de esa investigación es la posibilidad de encontrar en este tipo de sistemas el *fenómeno de mojado*, dependiendo del tipo de diagrama de fase. Los resultados sugieren fuertemente que el fenómeno de mojado solo es posible de observar para sistemas que presentan un diagrama de fases tipo III, esto se mostró en la sección 5.4.2.

Otro resultado importante es la investigación que se discute en la sección 5.4.1, y es la posibilidad de encontrar estados metaestables del tipo lamelar. Es muy importante entender este tipo de fenómenos para saber como evitarlos en una simulación molecular.

La segunda parte de este trabajo inicia con una descripción detallada y extensa de moléculas que presentan una anisotropía axial y que forman fases liquido-cristalinas, conocidas en la literatura como *cristales líquidos*. Debido a la anisotropía axial de esos sistemas es necesario incluir en el modelo molecular grados de libertad orientacionales. En el capítulo 7 se da una visión de los diferentes modelos moleculares más utilizados en la descripción de estos sistemas. Se utiliza en este estudio el modelo molecular propuesto en la década de lo 80's por J. G. Gay y B. J. Berne. Este modelo ha mostrado ser muy fiable en la descripción de las mesofases más importantes.

Debido a las aplicaciones tecnológicas de estos materiales, durante los últimos 15 años a surgido un gran desarrollo teórico y experimental por entender el comportamiento termodinámico de estos sistemas, sin embargo, los estudios teóricos se han centrado en estudiar sistemas puros, solo muy recientemente ha surgido la necesidad por entender el

comportamiento termodinámico de sistemas multicomponentes.

Este estudio está dedicado a investigar las propiedades de las fases estables e interfaciales de sistemas binarios con geometría elipsoidal.

En la sección 8.1 describimos el modelo de potencial utilizado en este estudio, el cual es una generalización del potencial propuesto por J. G. Gay y B. J. Berne. Este potencial depende de 22 parámetros moleculares y la manera más directa y fácil de controlarlos es mediante simulaciones moleculares, las cuales se describen en la sección 9.1, donde se describe el tratamiento teórico y numérico de la dinámica orientacional de sistemas uniaxiales. Los resultados que se presentan en el capítulo 10 tienen la finalidad de probar la validez de los códigos desarrollados de Dinámica Molecular y Monte Carlo en distintos ensambles (*NVT*, *NPT*), tanto para sistemas no-polares como para sistemas polares.

El potencial de Gay-Berne ha sido muy utilizado para describir el comportamiento de molecular con geometría elipsoidal y una de las ventajas de este potencial es que permite con gran facilidad abordar el estudio de moléculas con geometría plana (oblatos), algunos resultados para sistemas puros también se presentan en ese capítulo.

Las moléculas reales presentan debido a su estructura, grupos químicos altamente electroattractores, dando lugar a interacciones polares las cuales deben de ser incluidas en un modelo más realista. Para tomar en consideración esos efectos polares, fue necesario implementar en nuestro código la metodología de las sumas de Ewald y los resultados para sistemas puros fueron comparados con los existentes en la literatura dando una buena concordancia.

En la metodología para tratar las interacciones polares, se estudió un fluido polar, con el objetivo de entender las diferentes contribuciones a las propiedades termodinámicas y estructurales que están incluidas en las sumas de Ewald. Se mostró que es posible despreciar la contribución calculada en el espacio de Fourier en las sumas de Ewald, la cual demanda una gran cantidad de tiempo de cálculo numérico.

Para mezclas no polares se validó el código desarrollado con los escasos resultados en la

literatura. En el capítulo 11 se presentan los nuevos resultados obtenidos para sistemas binarios. En los diferentes sistemas binarios se estudió el efecto del largo molecular de los componentes en las diferentes fases estables ordenadas. Los resultados de simulación sugieren claramente que un sistema binario presenta una región muy amplia en temperaturas donde es posible mantener las fases orientacionales estables, lo cual no es el caso de los sistemas puros, pero si es un hecho experimental en los sistemas binarios. En esta amplia región de temperaturas donde los sistemas presentan fases ordenadas, el resultado más importante es el hecho que a partir de cierta temperatura los componentes en esas fases se segregan. La temperatura a la cual ocurre este fenómeno de desmezclado depende de una manera poco sistemática del largo molecular de una de las componentes, los resultados muestran claramente que el parámetro relevante para estudiar la dependencia en la temperatura donde ocurre la transición de desmezclado es la diferencial relativa a la componente de menor largo.

De esta manera se presentan los resultados de las distintas fases en coexistencia presentes utilizando las funciones de correlación orientacionales en la sección 11.2.3.

Los resultados obtenidos de nuestras investigaciones se publicaron en revistas internacionales, estos fueron:

- ① *Metastable liquid lamellar structures in binary and ternary mixtures of Lennard-Jones fluids*, E. Díaz-Herrera, G. Ramírez-Santiago, J. A. Moreno-Razo, PHYSICAL REVIEW E **68** (6), 061204 (2003)
- ② *Wetting phenomenon in the liquid-vapor phase coexistence of a partially miscible Lennard-Jones binary mixture*, E. Díaz-Herrera, J. A. Moreno-Razo, G. Ramírez-Santiago, PHYSICAL REVIEW E **70** (5), 051601 (2004)
- ③ *Phase and interfacial behavior of partially miscible symmetric Lennard-Jones binary mixtures*, E. Díaz-Herrera, G. Ramírez-Santiago, J. A. Moreno-Razo, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **123** (18), 184507 (2005)

- ④ *Computer simulations of strongly interacting dipolar systems: performance of a truncated Ewald sum*, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, S.H.L Klapp, MOLECULAR PHYSICS **104** (18), 2841 (2006)
- ⑤ *Novel demixing transitions in Gay-Berne liquid crystal mixtures*, J. A. Moreno-Razo, E. Díaz-Herrera, S.H.L Klapp, enviado a PHYSICAL REVIEW E (2007)

Introducción

¡VIVIMOS en un mundo de fluidos! Los fluidos nos rodean y son tan vitales y familiares en nuestra vida cotidiana que, a menudo, la fuerza de la costumbre disminuye o aniquila nuestra capacidad de maravillarnos ante sus diversas y fascinantes propiedades.

El aire, el agua, la sangre o la gasolina son ejemplos de fluidos y ponen de manifiesto que, efectivamente, de entre los diferentes estados de agregación de la materia en nuestro planeta el estado líquido es sin duda el más abundante. Mas aún, aunque representa un alto porcentaje de la composición de la Tierra, el estado líquido es la fase de la materia menos estudiada y menos comprendida. Y, sin embargo, la riqueza y variedad de los fenómenos físicos que ocurren en los líquidos es enorme y reviste gran importancia científica y tecnológica.

El estudio de la materia en estado fluido es un área importante de la Fisicoquímica que aún se encuentra en la frontera del conocimiento. Las propiedades estáticas y dinámicas

de los líquidos han sido y continúan siendo estudiadas tanto por teóricos así como por experimentales que atacan problemas relacionados con sistemas y condiciones cada vez más complejos: mezclas, fluidos moleculares, fluidos polares, fluidos inhomogéneos, etc. Gran parte del trabajo de los teóricos de este campo se ha enfocado a construir modelos sencillos que expliquen el comportamiento de los fluidos.

En el mundo existen varios grupos de investigación en este campo destacando los de Estados Unidos, Reino Unido, Holanda, Francia y Alemania. En nuestro país hay grupos que estudian algunos de los problemas relacionados con el estado líquido de la materia: UAM-I, IF-UNAM, FQ-UNAM, IF-UASLP y el IFUG. Vale la pena mencionar que el campo de investigación de los fluidos es muy amplio, los diferentes grupos estudian diversos sistemas y con distintas metodologías. Las investigaciones de los grupos en el país resultan complementarias y las colaboraciones entre investigadores de diferentes grupos son notorias y se puede observar en sus productos de investigación.

Hoy en día, la investigación en el campo de los fluidos, y por extensión en el de la *materia condensada*¹ [1], goza de gran vitalidad (*Liquid Matter Conference, 2005*) [2, 3], siendo muy numerosos los trabajos que cada año se publican en este ámbito. Esto resulta fácilmente comprensible si se tiene presente que la *materia condensada* constituye el problema más general y simultáneamente el más complejo con el cuál un químico-físico puede enfrentarse a la hora de describir teóricamente las propiedades de la materia desde un punto de vista microscópico.

Por lo tanto, la dirección central de esta tesis es pretender contribuir al desarrollo de métodos no experimentales de aplicación al estudio de fluidos y de aquellas transformaciones (*transiciones de fase*) en que éstos intervienen y que relacionan los distintos estados de agregación, tanto en fluidos puros como en sistemas de varios componentes.

Tradicionalmente, se ha definido al estado líquido de la materia como aquel que se carac-

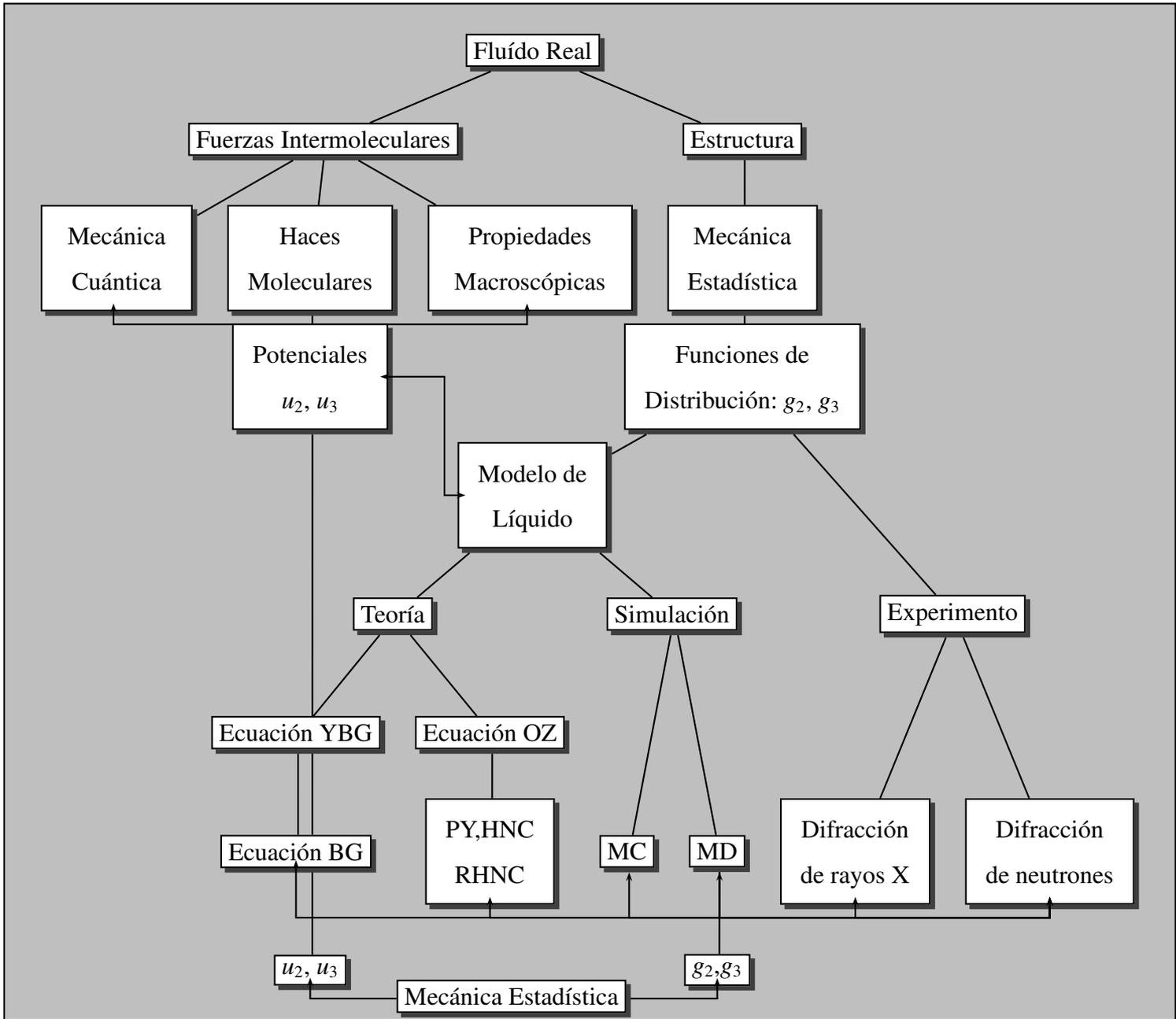
¹La *materia condensada* es la descripción general para sustancias atómicas y moleculares en el estado líquido y sólido, y como el nombre lo sugiere, éste es el estado el cual se forma de la condensación de un gas.

teriza por la presencia de un *orden configuracional de corto alcance* en el régimen microscópico, y el cual es inexistente en los gases. En el otro extremo, junto al orden de corto alcance, los sólidos presentan un *orden de largo alcance*, que se traduce en la localización de las partículas en los nodos de una red cristalina. De igual forma es posible distinguir los estados de la materia en función de la movilidad de las partículas. En los gases, la *energía cinética* por partícula es mucho mayor que la *energía potencial* y por ello el sistema se encuentra completamente desordenado. Por el contrario en los sólidos la *energía potencial* debida a la fuerza de interacción que ejercen las partículas entre sí predomina sobre la *energía cinética*, y éstas permanecen vibrando en torno a posiciones fijas que se distribuyen conforme a una estructura ordenada. Los líquidos representan el caso intermedio, en el que la *energía cinética y potencial* de las partículas son de magnitud similar, y ésta característica introduce un cierto orden de corto alcance que se diluye a medida que se consideran distancias interatómicas mayores. Por este motivo, los líquidos solo son estables en un pequeño intervalo de temperatura y presión (véase figura 3.2, página 43) en comparación con las zonas de estabilidad propias de gases y sólidos, y a pesar de ello tienen una enorme importancia química, en tecnología y muy especialmente en los mecanismos de la vida. También por este motivo, la descripción teórica del estado líquido es particularmente laboriosa dada la carencia de modelos de referencia sencillos, papel que en el caso del estado gaseoso desempeña el *gas ideal* y en el caso de los sólidos cristalinos el *sólido perfecto*. El trabajo que vamos a desarrollar pone especial énfasis en las transiciones líquido-vapor en fluidos puros, líquido-líquido en mezclas ternarias, binarias, polares y también en las transiciones líquido-cristalinas. Este análisis va a ser fundamentalmente computacional, es decir, se orienta hacia el uso de herramientas computacionales y técnicas numéricas capaces de reproducir las propiedades de los fluidos y dotadas de un poder predictivo [4]. No obstante, esta orientación nos dará la posibilidad de deducir conclusiones de naturaleza fenomenológica que incidirán directamente en nuestro conocimiento de la materia condensada y de las interacciones microscópicas que operan en su seno. En este punto, conviene

subrayar que todos los formalismos y métodos de cálculo que se presentarán se circunscriben al tratamiento de sistemas en *equilibrio* y por lo tanto todas las propiedades objeto de estudio serán de naturaleza *estática*.

Uno de los hechos primordiales que debemos tener presente a la hora de enfrentar el estudio teórico de fluidos, es que el formalismo básico que posibilita dicho estudio está perfectamente establecido desde hace ya varios años. Tanto la Mecánica Clásica, la Mecánica Cuántica y la Termodinámica, proporcionan las materias primas y las herramientas necesarias para construir el edificio con el cual se pretende describir las propiedades de los fluidos. Las ecuaciones de movimiento de la Mecánica Clásica, a nivel microscópico, y los Principios de la Termodinámica, a nivel macroscópico, están sólidamente fundamentados y refrendados por la evidencia experimental, y por lo tanto el análisis de las propiedades termodinámicas y estructurales de los fluidos es más una cuestión de método que de concepto. En esta coyuntura es donde surge la Mecánica Estadística, es decir, une los procesos microscópicos con las propiedades macroscópicas de la materia.

Dentro de la investigación no experimental de los fluidos se incluyen las técnicas de simulación por computadora [4]. Para comprender el papel que juegan éstas técnicas, así como su relación con el experimento, es necesario introducir el concepto de *modelo* (véase figura en la página 11).



En éste ámbito, un modelo es una representación matemática que nos permite la descripción a nivel microscópico de un determinado sistema macroscópico. En la mayor parte de los casos se asocia a una determinada función de *energía potencial* intermolecular de la que se derivan las fuerzas con las que interactúan las partículas en el fluido. La introducción de un modelo reduce la complejidad del problema pero al mismo tiempo lesiona la fiabilidad de los resultados, los cuales reflejarán no sólo los defectos del tratamiento teórico y computacional, sino también las limitaciones del modelo. Debemos tener en cuenta, que cualquier fluido para el cual se conozca simplemente su composición química, puede describirse formalmente de manera exacta si se resuelve la ecuación de onda de la Mecánica Cuántica. Precisamente los métodos *ab initio* tienden a afrontar el problema [5], aunque también con ciertas simplificaciones entre otras, eliminan la necesidad de recurrir a potenciales intermoleculares. Sin embargo, la solución de las ecuaciones del movimiento cuánticas plantean unas dificultades enormes de orden computacional para los sistemas que presentan un número elevado de grados de libertad, como es el caso de los fluidos. La introducción de un modelo de potencial intermolecular (más o menos sencillo) nos dará la posibilidad de mantener la complejidad del problema dentro de límites razonables. Cuando se procede de ésta manera, las interacciones entre las nubes electrónicas de los átomos o moléculas, se sustituye por una función potencial más o menos precisa, la cual gobierna las fuerzas entre las moléculas y entonces es posible aplicar las ecuaciones de movimiento clásicas, las cuales son mucho más sencillas de integrar que la ecuación de onda de la Mecánica Cuántica. La reducción del problema microscópico a un tratamiento puramente clásico no siempre es posible y de hecho existen ciertos sistemas: fluidos metálicos y semiconductores, que son tratados de una forma más apropiada por métodos *ab initio* o técnicas híbridas como los modelos *Tight-Binding* [6]² en los que sólo las fuerzas dispersivas se modelan cuánticamente. Aquí, no se considerarán éste tipo de sistemas, sólo los fluidos

²Expresión inglesa que hace referencia a la naturaleza del Hamiltoniano, supone que los electrones de valencia están fuertemente ligados al núcleo.

que se pueden describir de una forma adecuada a través de potenciales clásicos más o menos sencillos, que equivalen en grandes rasgos a las interacciones de van der Waals y electrostáticas, tales como los gases nobles y fluidos moleculares. Además en los casos a tratar, la masa de las partículas es lo suficientemente grande como para que la longitud de onda de de Broglie sea despreciable y por tanto, la posición y el momento lineal de las mismas estén completamente definidos en cada instante de tiempo. Por estas razones, el formalismo se limita a la Mecánica Estadística Clásica (*i.e.* la que relaciona la Mecánica Clásica con la Termodinámica), la cual se complementa con la definición de un modelo apropiado de potencial, al cual no será necesario incorporar ningún tipo de corrección cuántica.

Desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, el papel de los métodos de simulación en el estudio no experimental de la materia condensada está íntimamente relacionado con la noción de modelo. Desde un punto de vista teórico, un modelo de interacción representa lo mismo que una muestra de sustancia en un estudio experimental. El análisis de un modelo dado implica obtener resultados *experimentales*, que se extraen de los cálculos de simulación para dicho modelo, y por otra parte, predicciones teóricas, las cuales aspiran a reproducir el experimento/simulación. Desde ésta perspectiva, la simulación nos permite contrastar la bondad de una determinada aproximación teórica independientemente de la capacidad del modelo para reproducir la realidad experimental. Este último aspecto, la calidad del modelo, es la que la simulación nos permite analizar de forma inequívoca. Más aún, en aquellos casos en los que es necesario recurrir a modelos con un alto grado de sofisticación (*i.e.* modelos con efectos de N cuerpos y fuerzas no aditivas, sistemas fuertemente polarizables, etc.) únicamente los métodos de simulación nos permiten hoy en día llevar a cabo cálculos de propiedades macroscópicas.

Durante muchos años, la investigación realizada en *Teoría de Fluidos* [7, 8] se ha centrado en gran medida en el desarrollo de aproximaciones teóricas que nos permitan reproducir los resultados de la simulación para una serie de modelos sencillos, que no tengan por qué co-

responder a sistemas reales. La necesidad de recurrir a un modelo simple para el estudio de éstos sistemas nos limita en una primera fase a comprobar la validez de una determinada teoría. Una vez que se dispone de un tratamiento teórico suficientemente fiable, entonces es posible dar el salto hacia modelos más realistas, y de esa manera utilizar las simulaciones para explicar directamente los fenómenos físicos y las mediciones experimentales. De no seguir esta metodología, se corre el riesgo de achacar las posibles desviaciones entre la teoría y el experimento a deficiencias de la primera, cuando en realidad éstas se deben a las limitaciones intrínsecas de la implementación del modelo y viceversa. El hecho de proporcionar resultados exactos para un determinado modelo, sitúa a la simulación en la primera línea de avance en Teoría de Fluidos.

No obstante, un buen número de sistemas reales han sido abordados con éxito por métodos teóricos, principalmente a partir de la Teoría Termodinámica de Perturbaciones y Ecuaciones Integrales. Sin embargo, debido a limitaciones intrínsecas, estos tratamientos no proporcionan una descripción completa y exhaustiva de las propiedades físicas microscópicas y macroscópicas del sistema de interés. Así, las teorías de perturbaciones apenas suministran información acerca de la estructura microscópica de los fluidos, a menos que dicha información esté en su mayor parte ya contenida en el sistema de referencia. Sin embargo, las teorías de ecuaciones integrales moleculares en el formalismo de Ornstein-Zernike [9] ofrecen una vía alterna para el estudio en detalle de las propiedades de equilibrio, pero las dificultades inherentes al proceso de resolución de la ecuación integral en sistemas moleculares, han hecho que sean muy escasos los sistemas para los que este tipo de formalismo se pueda aplicar.

Por otro lado, la Termodinámica se construye con la definición de una serie de variables termodinámicas entre las cuales destacan los llamados potenciales termodinámicos, un conjunto de Leyes o Principios que cumplen con dichos potenciales y un concepto fundamental

que es el estado de equilibrio ³. Las variables termodinámicas definen el estado de un sistema y permanecen constantes en el tiempo, si aquel (el sistema) se encuentra en equilibrio, y en el espacio, si permanece homogéneo. El sistema considerado condiciona qué variables termodinámicas usar y en el caso de los fluidos éstas son la presión P , el volumen V , la temperatura T y en el caso de tratarse de mezclas de especies químicamente distintas, también el potencial químico μ_i y la concentración (o número de partículas N_i) de cada uno de los componentes. La cantidad mínima de variables necesarias para especificar el estado del sistema viene dada por el número de grados de libertad \mathcal{L} . Para un fluido puro, éstos son dos, por ejemplo V y T , ya que a partir de estas variables se pueden obtener todas las demás a través de la *ecuación de estado* que define el sistema, por ejemplo $P = P(V, T)$. La ecuación de estado también permite expresar un potencial termodinámico a partir de \mathcal{F} variables termodinámicas, a las cuales se les llama variables naturales de ese potencial. El potencial termodinámico primario es la energía interna E , cuyas variables naturales son la entropía y el volumen: $E = E(S, V)$. La representación en función de las variables naturales nos permite expresar su diferencial como una suma de variación de calor y variación de trabajo: $\delta E = T\delta S - P\delta V$ (la energía interna de un sistema sólo puede variar por aplicación de calor o por aplicación de trabajo). El resto de las variables se expresan como las correspondientes derivadas del potencial termodinámico con respecto a las variables naturales: $T = (\partial E/\partial S)_V$ y $P = -(\partial E/\partial V)_S$. Dado que usar como variables naturales el volumen y la entropía para especificar el estado de un sistema no es útil en la mayoría de los casos, dependiendo del tipo de situación resulta conveniente utilizar otros potenciales termodinámicos como: la entalpía H , la energía libre de Helmholtz F y la energía libre de Gibbs G . Estas funciones se definen a partir de la energía interna por aplicación sucesiva de transformaciones de Legendre: $E(S, V) \rightarrow H(S, P) \rightarrow G(P, T) \rightarrow F(V, T)$ en las que una variable natural se sustituye por su conjugada. Un par conjugado siempre contrapone una

³También existe la Termodinámica de no-equilibrio [10], pero nos centraremos en sistemas en equilibrio

variable intensiva (independientes del tamaño del sistema: temperatura, densidad, presión, ...) con una variable extensiva (que es función del tamaño del sistema: masa, volumen, calor, ...). En los fluidos puros los pares de variables intensivas/extensivas son P/V y S/T . La energía interna depende por tanto exclusivamente de variables extensivas, mientras que la energía libre de Gibbs es el potencial cuyas variables naturales son sólo intensivas. Mediante transformaciones de Legendre es como se obtienen las relaciones fundamentales entre los potenciales termodinámicos: $H = E + PV$, $G = H - TS$, $F = E - TS$, etc. Por último, los Principios de la Termodinámica gobiernan el comportamiento de los potenciales termodinámicos. El primer principio es la Ley de Conservación de la Energía (esto es, la diferencial de la energía interna es una diferencial exacta) mientras que el Segundo Principio o Ley de Máxima Entropía establece que esta variable termodinámica experimenta siempre una variación positiva en un sistema aislado (el que no intercambia ni calor ni materia con el exterior)⁴. El cumplimiento combinado de ambas leyes implica que el equilibrio viene caracterizado por un extremo en la entropía ($\delta S = 0$) y, por tanto, en los potenciales termodinámicos, y además que dicho equilibrio ha de ser estable, por lo que implica que dicho extremo debe ser un máximo de la entropía ($\delta S > 0$) o bien un mínimo de los potenciales termodinámicos. Cuando un sistema no es estable, éste se separa en dos o más partes o bien experimenta un cambio en su estado de agregación. Esta separación o cambio es lo que llamamos una *transición de fase* [11–13]. Una transición de fase introduce una discontinuidad en una o más propiedades. En las transiciones de primer orden (líquido-gas, líquido-sólido, etc.) son el volumen molar (o la densidad), la entropía molar y la concentración las que son discontinuas. En las transiciones de segundo orden o continuas (como la transición ferromagnético-paramagnético) la discontinuidad aparece en las derivadas de estas magnitudes. Cuando la transición es de primer orden, puede darse el caso de que dos o más fases coexistan, se dice entonces que el sistema es no-homogéneo. Cuando esto ocurre la

⁴Existe un Tercer Principio, el que define el valor de la entropía en el cero absoluto de temperatura, pero no es de interés en los métodos que aquí se desarrollan.

aplicación de las condiciones de extremo de la entropía y de los potenciales termodinámicos conduce a un triple requerimiento de igualdad de temperatura (equilibrio térmico), de presiones (equilibrio mecánico) y de potenciales químicos (equilibrio químico) que deben cumplir las fases en equilibrio y que determina, para un sistema concreto, la localización de la curva de coexistencia y de la zona inhomogénea en el diagrama de fases.

La falta de estabilidad que origina un cambio de fase se detecta a través de las llamadas funciones respuesta. Una función respuesta se define como la variación relativa (derivada) que experimenta una variable termodinámica cuando se altera el valor de su variable conjugada. Funciones de respuesta son la capacidad calorífica (está asociada con la variación de la entropía con la temperatura), la compresibilidad (variación del volumen con la presión), la susceptibilidad eléctrica (variación de la polarización con el campo eléctrico), etc. Como cada variable termodinámica se puede asociar como derivada de un potencial termodinámico, las funciones de respuesta son derivadas segundas de estas funciones, y por lo tanto la condición de estabilidad (mínimo del potencial termodinámico) implica que las funciones de respuesta han de ser positivas. Cuando un sistema llega a un estado en el que ya no es posible cumplir estas condiciones de estabilidad, entonces se produce la ruptura de la homogeneidad y la separación de dicho sistema en dos o más fases, en el caso de tratarse de una transición de primer orden, o bien un cambio estructural si la transición es de segundo orden. A partir de ese momento la aplicación de calor o trabajo sobre el sistema se traduce en el crecimiento de una fase a costa de la otra hasta que las condiciones de estabilidad se vuelvan a cumplirse para un nuevo estado de agregación homogéneo.

El paradigma de las transiciones de primer orden en los fluidos es la transición líquido-gas. Si se mide la compresibilidad isotérmica ($\chi_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$) a lo largo del proceso de licuefacción de un gas o de vaporización de un líquido, se observa que en las proximidades del punto en el que se produce el cambio de fase esta función de respuesta crece abruptamente. Ello indica que pequeñas variaciones de presión originan grandes aumentos de volumen molar, hasta el punto en el que $(\partial V/\partial P) = \infty$, que es la señal de identidad de la

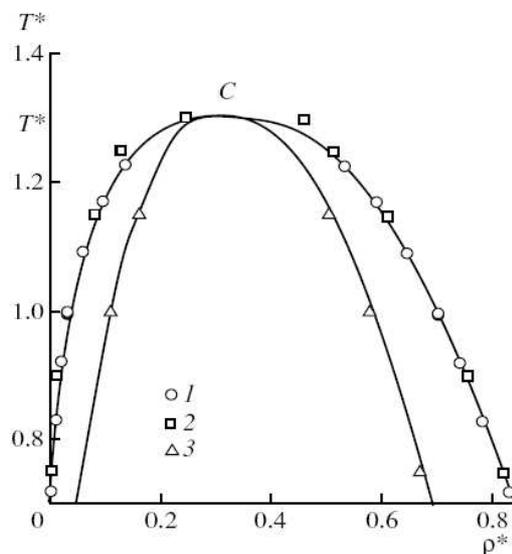


Figura 1.1: La curva binodal (curva exterior) y la espinodal (curva interior) de un fluido tipo Lennard-Jones: (1) datos de V. G. Baidakov [14]; (2) A. Z. Panagiotopoulos [15]; (3) V. G. Baidakov [16] y C es el punto crítico

zona crítica. La línea del diagrama que une esos puntos en los que se produce esta divergencia se llama *curva espinodal*⁵, la cual delimita la zona en la cual el sistema homogéneo se hace inestable. La curva espinodal no coincide con la curva de equilibrio líquido-vapor (también conocida como *binodal* o *connodal* o en términos modernos *curva de coexistencia*) salvo en el punto crítico, manteniéndose siempre en el interior de ésta (ver figura (1.1)). Los estados localizados entre la curva binodal y la espinodal son los estados termodinámicos *metaestables*, que en este caso concreto corresponden al vapor subenfriado o al líquido sobrecalentado. El mencionado *punto crítico* corresponde al estado termodinámico en el que las densidades de equilibrio del líquido y del vapor coinciden y la transición pasa a ser continua. Para temperaturas superiores a la crítica la fase líquida deja de existir como tal, de forma que por aumento isotérmico de presión, el gas simplemente pasa a ser un vapor

⁵Palabra que proviene del latín: spina,æ=espina

denso sin que se produzca transición de fase alguna. En estas condiciones hablaremos de fluidos densos y no de líquidos, si bien, paradójicamente, el paso de uno a otro a lo largo de una línea isócara puede producirse en ausencia de transiciones de fase.

La Termodinámica, si bien establece las relaciones matemáticas que cumplen las distintas variables macroscópicas, no proporciona la forma de obtener la ecuación de estado para un determinado sistema. Ésta ha de inferirse, bien a partir del experimento, o bien mediante un tratamiento teórico que ha de descender necesariamente al nivel microscópico de la materia, y que además debe asentarse sobre hipótesis acerca de la naturaleza de las interacciones intermoleculares. Como ya hemos comentado, esta problemática se puede abordar mediante la aplicación de métodos *ab initio*, o bien usando algún modelo de potencial que, a través de los postulados de la Mecánica Estadística, permita pasar del nivel microscópico a la explicación de los fenómenos macroscópicos.

El modelo más sencillo que se puede imaginar para un fluido es el gas ideal. En éste modelo todas las partículas se consideran puntuales y además no existe ningún tipo de fuerzas de interacción entre ellas. Esto quiere decir que toda la energía interna del sistema es cinética y no existe energía potencial. Estas aproximaciones conducen a la ecuación de estado del gas ideal:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (1.1)$$

donde n es el número de moles y \mathcal{R} la constante de los gases ideales. La ecuación de estado del gas ideal es exacta para todos los fluidos en el límite de densidad cero (o volumen molar infinito). La ecuación de estado (1.1) cumple las condiciones de estabilidad en todo el intervalo de temperaturas y densidades (si se aumenta la presión hacia infinito, el volumen descende sin límite) y por esta razón un modelo de gas ideal no experimenta ningún tipo de transición de fase. La primera mejora con respecto al modelo de gas ideal es suponer que las partículas poseen volumen, es decir, que los centros de dos moléculas no pueden acercarse indefinidamente. La forma más simple de incorporar este efecto es a través de

un modelo de esferas duras. En un fluido de esferas duras tampoco existe energía potencial pero sí existe un efecto de volumen excluido que impone un límite al aumento de la densidad. Este efecto se puede incorporar de forma aproximada en la ecuación de estado a través de la definición de un parámetro fenomenológico b que represente el volumen que ocupan un mol de esferas. El volumen excluido al movimiento de dichas esferas es $V - nb$ y por tanto la correspondiente ecuación de estado (fenomenológica) se escribe

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \quad (1.2)$$

El fluido de esferas duras representa la forma más simplificada de considerar que las interacciones entre las partículas de un fluido son repulsivas a cortas distancias. A pesar de su sencillez, Alder y Wainwright [17] demostraron mediante un estudio por simulación que éste fluido experimenta una transición fluido-sólido que se evidencia a través de un salto brusco en la densidad, cuando ésta crece lo suficiente. Sin embargo, el fluido de esferas duras no sufre ningún tipo de transición líquido-gas. La solidificación del fluido de esferas duras representa el caso más elemental de un cambio de fase de naturaleza puramente entrópica o guiado entrópicamente [18, 19](véase página 152). A pesar de no existir fuerzas entre las partículas pero sí efectos de volumen excluido o estéricos, es posible alcanzar un valor de densidad para el cual el sistema se hace inestable y la entropía del sólido es mayor que la del fluido, dando lugar al cambio de fase. Este hecho choca con el concepto que asocia la entropía con el orden de un sistema, el cual es aparentemente mayor en el sólido. Sin embargo, una visión dinámica del problema indica que a partir de una cierta densidad crítica, las partículas tienen una mayor capacidad de movimiento en la fase sólida (es decir, en una estructura cristalina y ordenada) que en un fluido, debido a que en el sólido existe un mayor volumen accesible para cada partícula. Esto hace que la entropía crezca en la dirección fluido→sólido en este tipo de transición. Este no es el único caso de transición por efectos puramente entrópicos. Cuando se estudian sistemas de más de un componente se observa que las mezclas de fluidos de esferas duras puede también separarse

en dos o más fases con concentración diferente en cada uno de los componentes (transición fluido-fluido) si la relación de diámetros entre las partículas de ambas especies es suficientemente grande [20–24]. Como antes, esta transición sólo puede deberse a un efecto entrópico, puesto que no existe ningún tipo de fuerzas atractivas en el modelo de esferas duras. Los resultados para el fluido de esferas duras evidencian que el hecho de que las moléculas posean un tamaño finito y la existencia de fuerzas repulsivas entre las partículas son condición suficiente para originar una transición de solidificación en sistemas puros o de separación en mezclas [20, 21, 25], pero no para reproducir la transición líquido-gas. Esto sugiere que debemos también tener en cuenta la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas además de las repulsivas. La presencia de un potencial atractivo ha de manifestarse necesariamente a través de una disminución de la presión, que es debida a dos factores: (1) el descenso de la velocidad de las partículas y (2) el descenso del número de choques con las paredes del recipiente que contiene el fluido. Si suponemos que ambos efectos son proporcionales a la densidad de partículas n/V , entonces se obtiene la famosa ecuación de *van der Waals* [26]:

$$P = \underbrace{\frac{nRT}{V - nb}}_{\text{pte. repulsiva}} - \underbrace{a \frac{n^2}{V^2}}_{\text{pte. atractiva}} \quad (1.3)$$

donde a es la correspondiente constante de proporcionalidad. La ecuación (1.3) es la ecuación de estado más sencilla (sólo dos parámetros empíricos: a y b que predice la transición líquido-vapor. Si para una temperatura suficientemente baja (inferior a la crítica) se representa la presión en función del volumen (véase figura 1.2), entonces se observa que existe una cierta región (*bucle de van der Waals*) en la que la pendiente de la curva es positiva. Esto quiere decir que en dicha región la presión crece al aumentar el volumen y ello viola los criterios de estabilidad de la Termodinámica. La ecuación de estado de van der Waals presenta por tanto una línea espinodal o de divergencia de la compresibilidad definida por los máximos y mínimos de las isothermas que se calculan con dicha ecuación

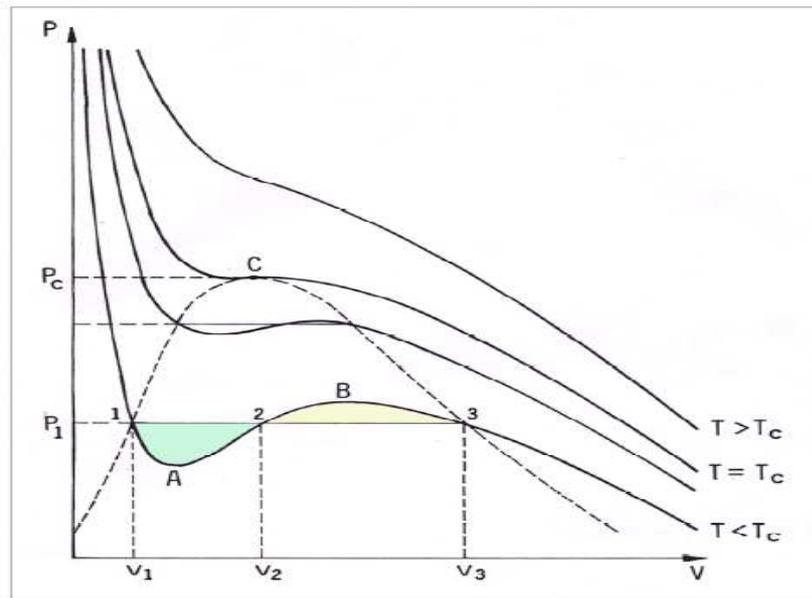


Figura 1.2: Isothermas de *van der Waals* para temperaturas superior, igual e inferior a la temperatura crítica.

Para la temperatura inferior a la crítica, las etiquetas 1 y 3 corresponden a los puntos de equilibrio entre el líquido y gas obtenidos por la aplicación de la construcción de Maxwell (igualdad de presiones \rightarrow línea horizontal + igualdad de potenciales químicos \rightarrow igualdad de áreas de las dos zonas 12 y 23). Las etiquetas A y B señalan los puntos en los que el sistema deja de ser estable ($\chi_T = \infty$). Los puntos de equilibrio de sucesivas isothermas definen la línea *binodal*, mientras que los de divergencia de compresibilidad se sitúan sobre la *espinodal*. El máximo de ambas curvas es el punto crítico C.

(véase figura 1.2). A medida que se consideran temperaturas superiores dichos máximos y mínimos tienden a aproximarse hasta converger en un punto de inflexión de tangente horizontal a la curva. Dicho punto de inflexión es el punto crítico, el cual aparece en la llamada isoterma crítica. Por encima del punto crítico las isothermas no presentan ningún tipo de singularidad y la condiciones de estabilidad se cumplen en todo el intervalo de densidades. La teoría de van der Waals demuestra que la existencia de la transición líquido-vapor surge de considerar que en los fluidos existen fuerzas atractivas entre las partículas y que son dichas fuerzas las que provocan que un gas se condense entre unas determinadas condiciones. Si

bien este hecho está suficientemente contrastado hoy en día, actualmente existe una importante línea de investigación tendiente a esclarecer qué características deben tener dichas fuerzas atractivas para que la fase líquida sea estable. En relación a esta cuestión se ha demostrado [27, 28] que las fuerzas dipolares, si bien atractivas en promedio, no bastan para provocar la transición líquido-vapor y que es necesaria la intervención de una cierta cantidad de energía de dispersión para que sea observable la transición líquido-gas. En general [29] el alcance de las fuerzas atractivas (fuerzas de dispersión) ha de ser suficientemente largo para que la transición se produzca. En caso contrario el gas solidifica directamente por aumento de presión para cualquier temperatura. Este peculiar comportamiento ha sido observado experimentalmente en disoluciones de partículas coloidales: modulando el alcance de las interacciones atractivas es posible impedir la separación de fases "líquidas" del coloide. En todos los sistemas que van a ser explorados en esta tesis las fuerzas dispersivas se van a modelar a través del término atractivo del potencial de Lennard-Jones, término que resulta de la interacción de los dipolos fluctuantes instantáneos de las nubes electrónicas moleculares. El alcance de la interacción dispersiva del potencial de Lennard-Jones es suficientemente largo para garantizar la existencia de fases líquidas estables. La ecuación de estado de van der Waals, a pesar de su sencillez, contiene las principales características cualitativas del comportamiento de los fluidos, así como de la transición líquido-vapor. Ya hemos visto que dicha ecuación predice una zona de inestabilidad y una línea espinodal, así como un punto crítico (punto de inflexión de tangente horizontal) que viene definido por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones (1.3) y (1.4) se obtiene el valor de las variables críticas en función de los parámetros a y b : $P_c = a/27b^2$, $V_c = 3b$ y $RT_c = 8a/27b$.

Además de la línea espinodal, la ecuación de estado (ecuación 1.3) permite obtener la curva de coexistencia de fases aplicando los requerimientos de igualdad de presiones y potenciales químicos⁶(véase figura 1.2). Por último, una de las características más importantes de la ecuación de van der Waals es que adopta una forma universal si las variables se expresan en unidades reducidas. Definiendo éstas como $T^* = T/T_c$, $V^* = V/V_c$ y $P^* = P/P_c$ se puede reescribir la ecuación 1.3 en la forma:

$$\left(P^* + \frac{3}{V^*}\right)(3V^* - 1) = 8T^* \quad (1.5)$$

que es independiente de parámetros empíricos. Esta propiedad es una de las manifestaciones del denominado *Teorema de los Estados Correspondientes* que establece que todos los sistemas obedecen a una misma ecuación de estado cuando ésta se escribe en unidades reducidas [30, 31]. Si se representa la curva de equilibrio líquido-vapor en estas unidades para un gran número de sustancias [32] se observa que todas las curvas se superponen de forma aproximada. La ley de Estados Correspondientes [33] surge del hecho de que la naturaleza de las interacciones entre los átomos y moléculas es similar, y sólo difiere su magnitud relativa. Esto permite reescalar las propiedades macroscópicas para adaptarlas a un sistema en concreto. Tomando por tanto unos parámetros de reducción adecuados, directamente relacionados con el modelo de potencial, (en el caso de la ecuación de van der Waals, a y b se puede reproducir una ecuación de estado idéntica para un gran número de sustancias químicas. El Teorema de los Estados Correspondientes se cumple de forma muy precisa en fluidos compuestos por partículas esféricas o fluidos simples (en los que basta con definir un parámetro asociado al diámetro de las partículas σ y otro relacionado con la magnitud de las fuerzas de atracción ϵ) pero en el caso de fluidos moleculares la forma no esférica de las partículas, si bien puede modelarse a grandes rasgos utilizando geometría esférica, hace que las leyes de universalidad se cumplan sólo aproximadamente. Esto exige limitar el campo de aplicación del Teorema de los Estados Correspondientes a

⁶Este cálculo se puede realizar gráficamente utilizando la llamada construcción de Maxwell.

partículas con la misma geometría o bien introducir un tercer parámetro de reducción de orden geométrico [34].

Si bien existe una teoría específica de las transiciones de fase y los fenómenos críticos en general [32, 35], en este trabajo vamos a abordar el estudio de estos procesos como una aplicación, un tanto ambiciosa, de una de las técnicas teóricas más completas de la Mecánica Estadística: la simulación molecular. Como ya hemos adelantado, esta disciplina permite relacionar el comportamiento microscópico de los sistemas materiales, gobernado por las ecuaciones del movimiento de la Mecánica, con las propiedades macroscópicas, de las cuales da cuenta la Termodinámica. Nuestro análisis se va a limitar a la Mecánica Estadística Clásica, por lo que será necesario definir un modelo de potencial para describir las interacciones entre las partículas.

Parte I

Mezclas con Potenciales Esféricos

Modelos moleculares

Las propiedades termodinámicas de una sustancia pura dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de esa sustancia. Análogamente, las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la mezcla. Sin embargo, el caso de la mezcla es necesariamente más complicado porque debemos considerar no sólo las interacciones entre moléculas que corresponden al mismo componente, sino además, las interacciones entre moléculas distintas. Por lo tanto, para interpretar y correlacionar las propiedades de las disoluciones es necesario tener algunos conocimientos sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares [36]. Debemos tener en cuenta que nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares dista mucho de ser completo y que se han obtenido resultados cuantitativos sólo para moléculas simples e idealizados de la materia real. Además, debemos señalar que las relaciones analíticas entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades macroscópicas (*i.e* las relaciones de la Mecánica Estadística) se limitan a casos relativamente sencillos e

idealizados. Por consiguiente, resulta que, en la mayor parte de los casos, podemos utilizar nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares sólo de forma aproximada para interpretar y generalizar datos de equilibrio de fases. Cuando una molécula se encuentra cerca de otra, su comportamiento está muy influenciado por las fuerzas de atracción y repulsión. Si no existieran las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse. Las propiedades configuracionales de la materia se pueden considerar como un compromiso entre las fuerzas que tienden a acercar las moléculas y las que tienden a separarlas, entonces, las propiedades configuracionales dependen de las interacciones entre las moléculas más que de las características de las moléculas aisladas. Existen muchos tipos de fuerzas intermoleculares, algunas de ellas son:

- ⇒ *Fuerzas electrostáticas* entre las partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior.
- ⇒ *Fuerzas de inducción* entre un dipolo permanente (o cuadrupolo) y un dipolo inducido.
- ⇒ *Fuerzas de atracción y de repulsión* entre moléculas no polares.
- ⇒ *Fuerzas específicas (químicas)*, son responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de enlaces químicos muy débiles, algunos ejemplos son: enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga.

El conocimiento de las fuerzas que actúan entre los átomos y las moléculas que componen la materia condensada constituye un campo muy amplio de investigación por sí mismo [37]. En principio la obtención rigurosa del potencial de interacción entre dos partículas requiere resultados experimentales precisos o bien cálculos mecanocuánticos extensivos. Sin embargo, es posible formular modelos parametrizados sencillos que consigan reproducir las

principales propiedades de los fluidos. Serán estos modelos, algunos de los cuales ya han sido mencionados en la introducción, los que emplearemos para representar las interacciones entre las partículas del fluido.

2.1. Modelos de potencial

DE la naturaleza de las interacciones que actúan entre átomos aislados, como por ejemplo los que constituyen los gases nobles, conocemos su carácter repulsivo a cortas distancias. Este hecho sugiere un primer modelo sencillo para representar los fluidos monoatómicos: el *potencial de esferas duras*, que se puede representar por:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} \leq \sigma, \\ 0 & \text{si } r_{ij} > \sigma. \end{cases} \quad (2.1)$$

donde σ es el diámetro de las esferas y r_{ij} es la separación entre ellas. Una obvia modificación al modelo de esfera dura es el llamado *potencial de esfera blanda*. La forma matemática es la de una potencia inversa:

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \quad (2.2)$$

donde el exponente n es mayor que 3. William Sutherland [38] obtuvo un potencial de interacción de los datos de la viscosidad al variar la temperatura, que consiste en una esfera rígida rodeada de un campo atractivo que disminuye rápidamente con la distancia. Aunque Sutherland [39] no especificó la forma exacta del campo atractivo, por lo general se ha representado por una potencia inversa:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} \leq \sigma, \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n & \text{si } r_{ij} > \sigma. \end{cases} \quad (2.3)$$

donde σ es el diámetro de la esfera, $-\epsilon$ es la profundidad del pozo de potencial y n una constante positiva. Sutherland eligió para n el valor de 3, aunque hoy en día se sabe que el

valor correcto es de 6 [40]. Quizá el modelo más simple que tiene en cuenta a la vez las fuerzas atractivas y repulsivas es el modelo de pozo cuadrado [41]. Consiste de una esfera repulsiva de diámetro σ , rodeada de un pozo atractivo de profundidad ϵ y que se extiende hasta $\lambda\sigma$:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} \leq \sigma, \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r_{ij} < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.4)$$

Este potencial se le conoce a veces con el nombre de Herzfeld-Goeppert-Mayer (HGM) debido a que estos investigadores lo emplearon en los primeros estudios de la ecuación de estado de un fluido monoatómico [41]. Si queremos ser más realistas hemos de incluir también fuerzas atractivas, las cuales surgen del movimiento electrónico en torno a los núcleos que da lugar a momentos multipolares instantáneos. La más importante de las interacciones debidas a estas fluctuaciones es el potencial dipolo-dipolo inducido. Estas fuerzas de gran importancia, actúan incluso entre átomos o moléculas con simetría esférica. La explicación mecanocuántica fue dada por F. London [42, 43] al calcular la interacción entre dos moléculas por el *método de perturbaciones* [43, 44], estas fuerzas aparecen como perturbaciones de segundo orden. Los electrones causantes de ésta perturbación son también los causantes de la dispersión de luz, y de ahí su nombre. Una explicación semiclásica de dichas fuerzas entre dos moléculas i y j puede ser como sigue: a pesar de que las moléculas sean neutras y su distribución de carga esféricamente simétrica, en un instante dado los electrones de la molécula i pueden acumularse en una determinada región, dando lugar a un dipolo instantáneo. Este dipolo instantáneo en la molécula i induce un dipolo en la molécula j y la interacción entre estos dos dipolos da lugar a una atracción entre ambas moléculas. La energía de dispersión se debe a esta fuerza instantánea de atracción, promediada sobre todas las posiciones instantáneas de los electrones en la molécula i . Como London lo mostró [43] en forma rigurosa, la energía promedio varía con la distancia según

$1/r_{ij}^6$ [36, 40, 43, 45]. La determinación teórica de las fuerzas repulsivas es más compleja, aunque se sabe que pueden ser descritas de forma adecuada mediante funciones del tipo e^{-r_{ij}/σ_0} , donde σ_0 es un parámetro que se puede asociar al tamaño del átomo. Este tipo de funciones exponenciales reproducen bien la repulsión existente entre los átomos de fluido, ya que son funciones que crecen muy rápidamente a cortas distancias pero que se hacen despreciables en regiones en las que se puede considerar que las nubes electrónicas no se traslapan. A pesar de ello, en muchas ocasiones, y por motivos de simplicidad matemática, las fuerzas repulsivas se modelan mediante funciones del mismo tipo que las atractivas: r_{ij}^{-n} , esto es, funciones potenciales inversas en lugar de exponenciales, pero con exponentes n normalmente comprendidos entre 8 y 16 [46]. Para tener en cuenta tanto las fuerzas repulsivas como atractivas entre moléculas no polares, se suele suponer que la energía potencial total es la suma de las dos potencias por separado:

$$\begin{aligned} U(r_{ij}) &= U_{repulsiva} + U_{atractiva} \\ &= \frac{A}{r_{ij}^n} - \frac{B}{r_{ij}^m} \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde A, B, n y m son constantes positivas y $n > m > 3$. Esta ecuación fue propuesta primero por Mie en 1903 [47] y fue investigada muy extensamente por J. E. Jones [46, 48] (posteriormente Sir J.E. Lennard-Jones). En la ecuación 2.5 se expresa la energía de interacción entre dos moléculas i, j en función de su separación: r_{ij} y es evidente que a cierta distancia, $U(r_{ij})$ alcanzará un mínimo, esta energía mínima se representa por $-\epsilon$ y la distancia a la cual $U(r_{ij}) = 0$ se denota por σ . Reordenando la ecuación 2.5 se obtiene una nueva expresión para el potencial de Mie [36]:

$$U(r_{ij}) = \epsilon \frac{(n^n/m^m)^{\frac{1}{n-m}}}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (2.6)$$

Como mencionamos anteriormente, London [40, 42] demostró a partir de la teoría de las fuerzas de dispersión que $m = 6$, pero no se dispone de un valor teórico para n . En los cálculos suele ser conveniente hacer $n = 12$, en ese caso la ecuación (2.6) se puede escribir

como:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

a la cual se le conoce como el potencial de Lennard-Jones ¹. En esta ecuación, la energía potencial de las dos moléculas se expresa como función de la distancia entre ambas utilizando sólo dos parámetros, uno energético: ϵ ($-\epsilon$ proporciona la energía mínima correspondiente a la distancia de equilibrio) y un parámetro σ , que es igual a la separación molecular cuando la energía potencial es nula. Ambos parámetros pueden usarse como unidades de longitud y energía respectivamente, y en estas unidades, o unidades reducidas, el potencial de Lennard-Jones adopta la forma de una función universal:

$$U^*(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

siendo $U^* = U/\epsilon$ y $r_{ij}^* = r_{ij}/\sigma$. Un fluido simple de Lennard-Jones cumple por tanto la Ley de Estados Correspondientes [49] y su ecuación de estado será también universal en unidades reducidas. En dichas unidades, las variables termodinámicas del fluido se escriben:

$$\begin{aligned} T^* &= \frac{k_B T}{\epsilon} \\ \rho^* &= \rho \sigma^3 \\ P^* &= \frac{P \sigma^3}{\epsilon} \end{aligned}$$

Los parámetros ϵ y σ se obtienen a partir de medidas experimentales de coeficientes del virial y datos de viscosidad y se encuentran tabulados para un gran número de sustancias [31, 50]. El potencial de Lennard-Jones con los parámetros obtenidos de este tipo de

¹Suele haber una mejor concordancia con los datos experimentales si se deja n como un parámetro ajustable. En este caso la ecuación 2.7 se describe como:

$$U(r_{ij}) = \left(\frac{n}{6} \right)^{\frac{6}{n-6}} \frac{n}{n-6} \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

medidas experimentales describe de forma sorprendentemente precisa las propiedades en la fase gas y en la fase líquida de un gran número de gases nobles así como sustancias moleculares cuyas partículas tienen simetría cuasi-esférica, como es el caso del metano CH_4 . Sin embargo el potencial del Lennard-Jones sólo tiene una justificación física en lo que respecta a su parte atractiva mientras que la componente repulsiva es un término introducido *ad hoc*. El éxito del potencial Lennard-Jones sugiere que existe un cierto efecto de cancelación de errores que explica porqué al utilizarse en ausencia de potenciales de tres cuerpos [51], de los que se sabe tienen gran influencia en la fase líquida, proporciona resultados aceptables en un amplio intervalo de temperaturas y densidades.

Cuando se intenta ir hacia potenciales más precisos, el primer paso es la representación de la parte repulsiva por una exponencial, tal y como se hace en los potenciales tipo ² EXP-6, así como la incorporación de términos atractivos que van más allá de la contribución dipolo-dipolo inducido. Estas mejoras implican la introducción de más parámetros que deben determinarse a partir de medidas experimentales tales como el espectro de rotación-vibración y las propiedades de transporte. Un potencial de este tipo es por ejemplo el de Aziz para el argón [52]:

$$U(r_{ij}) = Ae^{-\alpha r_{ij} + \beta r_{ij}^2} - \left[\sum_{n=3}^7 C_{2n} r_{ij}^{-2n} g_{2n}(\rho r_{ij}) \right] f(\rho r_{ij}) \quad (2.9)$$

donde los parámetros A , α , β , C_n y ρ son constantes [52]. Las funciones $f(R)$ y $g_n(R)$ están

²Este potencial, es muy similar en principio al de Lennard-Jones, pero usa una función exponencial en vez de un potencia inversa para representar las repulsiones de corto alcance. Aunque el modelo es más realista que el de Lennard-Jones por el fundamento teórico del termino exponencial:

$$U(r_{ij}) = Ae^{Br_{ij}} - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

donde $C = c_6 \left(1 + \frac{c_8}{c_6} \frac{1}{r_{ij}^2} + \frac{c_{10}}{c_6} \frac{1}{r_{ij}^4} + \dots \right) = c_6 f(r_{ij})$

dadas por:

$$g_n(R) = \left[1 - e^{2.1R/n - 0.109R^2/n^{1/2}} \right]^n \quad (2.10)$$

$$f(R) = 1 - R^{1.68} e^{-0.78R} \quad (2.11)$$

donde R está en unidades atómicas. Los potenciales pares realistas como el de Aziz reproducen con una gran fidelidad las propiedades de la fase gaseosa pero paradójicamente dan peores resultados que el potencial de Lennard-Jones en el líquido. Ello es debido a que estas funciones son potenciales de interacción por pares y no son válidos para representar la fase líquida si no son utilizados en combinación con una apropiada interacción de tres cuerpos que dé cuenta de las perturbaciones que en las nubes electrónicas provoca la proximidad de otros átomos.

Sin embargo, el crecimiento masivo de los recursos informáticos iniciados unos doce años atrás, asociados al desarrollo de algoritmos efectivos han permitido utilizar potenciales moleculares cada vez más complejos. Por ejemplo, la simulación de moléculas muy grandes como las proteínas es computacionalmente muy caro.

Las moléculas se representan explícitamente y sus interacciones se modelan por medios clásicos, es decir, se basan en la aplicación de potenciales analíticos sencillos aplicados a las leyes de la Mecánica Clásica. Básicamente, los átomos se tratan como masas puntuales y la energía potencial del sistema se divide en varias contribuciones:

$$E = E_r + E_\theta + E_\phi + E_q + E_{vdW} + E_{acop} \quad (2.12)$$

Algunas fórmulas sencillas para los distintos términos son las siguientes:

- E_r es la energía de tensión de los enlaces. Se considera cada enlace como un resorte con una distancia de equilibrio r^0 y una constante de elasticidad κ^r , cuyos valores dependen del tipo de enlace del que se trate. La energía de cada enlace es proporcional a la desviación de su longitud respecto a la distancia de equilibrio:

$$E_r = \sum_i^{enl.} \kappa_i^r (r_i - r_i^0)^2 \quad (2.13)$$

- E_θ es la energía de flexión. Dos enlaces con un átomo en común forman un ángulo, que tiene el valor de equilibrio θ^0 y una constante de rigidez κ^θ . De manera similar a la tensión de los enlaces, la energía de flexión viene dada por:

$$E_\theta = \sum_i^{ang.} \kappa_i^\theta (\theta_i - \theta_i^0)^2 \quad (2.14)$$

- E_ϕ es la energía de torsión. Cada ángulo define un plano, los planos formados por dos ángulos que comparten un enlace forman un ángulo de torsión ϕ . La energía correspondiente a estas torsiones tiene la forma (n determina la simetría de cada torsión):

$$E_\phi = \sum_i^{tor.} \kappa_i^\phi [1 + \cos(n_i\phi_i)] \quad (2.15)$$

- E_q es la energía de la interacción electrostática. A cada átomo se le asigna una carga q y la interacción total se obtiene como:

$$E_q = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

- E_{vdW} es la energía de van der Waals, que incluye la repulsión electrostática y las interacciones de dispersión entre los distintos átomos. Generalmente se modela mediante un potencial de Lennard-Jones, para cada pareja de átomos existen dos parámetros, σ_{ij} y ϵ_{ij} , la energía total es:

$$E_{vdW} = \sum_i^{i \neq j} \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

σ_{ij} es el diámetro de colisión entre dos partículas y ϵ_{ij} es la profundidad del pozo de potencial. Para sitios diferentes en la molécula, estos parámetros se calculan con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \end{aligned} \quad (2.18)$$

□ E_{acop} es la energía de acoplamiento entre los términos anteriores, que viene dada por términos cruzados que implican distintas distancias o ángulos. La introducción de estos términos cruzados -y de la consiguiente energía de acoplamiento- es muchas veces necesaria para obtener buenos resultados en la simulación. Algunos de los términos cruzados más empleados son los siguientes:

○ Términos tensión-tensión:

$$E_{rr}^{ij} = \frac{1}{2} \kappa_{ij}^r [(r_i - r_i^0)(r_j - r_j^0)] \quad (2.19)$$

○ Términos tensión-flexión:

$$E_{r\theta}^{ij} = \frac{1}{2} \kappa_{ij}^{r\theta} [(r_i - r_i^0) + (r_j - r_j^0)] (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0) \quad (2.20)$$

○ Términos tensión-torsión:

$$E_{r\phi}^{ij} = \kappa_{ij}^{r\phi} (r_i - r_i^0) [1 + \cos(n_j \phi_j)] \quad (2.21)$$

Naturalmente, estas fórmulas pueden complicarse introduciendo términos anarmónicos, otros términos de acoplamiento, términos adicionales que representen, por ejemplo, los *puentes de hidrógeno*, etc. La forma concreta de los potenciales empleados, junto con el conjunto de valores asignados a los distintos parámetros, recibe el nombre de *campos de fuerzas*. Se han desarrollado diferentes campos de fuerzas ajustados para el estudio de una gran variedad de propiedades, procesos y sistemas, algunos de los nombres de estos campos de fuerzas son: AMBER [53], CHARMM [54], OPLS [55–57], MM2 [58], MMFF94 [59], UFF [60], TraPPE [61], NERD [62], etc.

El estudio de fluidos constituidos por moléculas trae consigo la dificultad adicional de que las interacciones intermoleculares dependen de las orientaciones. Salvo en el caso de moléculas como el metano (CH_4) o el tetracloruro de carbono (CCl_4) que a *grosso modo* se pueden considerar como partículas esféricas, los potenciales de interacción intermoleculares han de tener en cuenta la *anisotropía* de las partículas. Esta anisotropía es de dos

tipos en términos formales: la que proviene de la existencia de multipolos permanentes en la molécula (dipolos, cuadrupolos, etc.) y la propia forma de la molécula. La primera se debe a las interacciones electrostáticas que se puede modelar a través de un desarrollo multipolar. En cuanto a la segunda ha de reproducir a grandes rasgos la geometría de la molécula.

Utilizar potenciales que dependen de la orientación es bastante difícil. Un modelo para describir el segundo coeficiente virial de moléculas con geometría cilíndrica fue ideado por J. Corner [63]. En ese modelo, la molécula se representa por varios centros de fuerza distribuidos por igual a lo largo de una línea de longitud $2l$, interaccionando cada dos de estos centros según un potencial de Lennard-Jones. La energía de interacción de un par de este tipo de moléculas de cuatro centros es de la siguiente forma:

$$U(r_{ij}) = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.22)$$

donde r_{ij} es la distancia entre el punto i de la primera molécula y el centro j de la segunda molécula. Los parámetros σ y ϵ se refieren a la interacción entre los centros de fuerza y no entre la molécula interna. La expresión del potencial intermolecular, también se puede escribir de la siguiente forma:

$$U(r_{ij}, \omega) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma(\omega)}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\omega)}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.23)$$

donde $\omega = (\theta_i, \theta_j, \phi)$.

Otro de los potenciales que dependen de la orientación de las moléculas fue propuesto por Kihara [64–69] que es una generalización del potencial de Lennard-Jones para partículas no esféricas y que tiene la ventaja de que no introduce ningún nuevo parámetro adicional de σ y ϵ :

$$U(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2)} \right)^6 \right] \quad (2.24)$$

donde $r(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2)$ es la distancia mínima entre dos partículas cuyos centros están separados una distancia r_{ij} . Sin embargo, la dificultad de obtener la función $r(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2)$ para moléculas más complejas hace que sea conveniente el uso de una generalización más natural del potencial átomo-átomo, como el potencial de centros de interacción que se puede expresar como una suma de potenciales radiales:

$$U(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = \sum_{\alpha\beta}^{N_A} U_{\alpha\beta}^{LJ}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.25)$$

siendo cada uno de los sumandos $U_{\alpha\beta}^{LJ}(r_{\alpha\beta})$ una función del tipo Lennard-Jones o algo similar [70], caracterizada por un par de parámetros $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\epsilon_{\alpha\beta}$ y que depende de la distancia entre los centros de interacción $r_{\alpha\beta}$. Estas distancias son, lógicamente funciones de las orientaciones de las partículas y deben calcularse a partir de consideraciones geométricas que dependen de la forma molecular. Una ventaja de los modelos de centros de interacción es que permiten introducir las interacciones electrostáticas a través de cargas puntuales situadas en cada uno de los centros. En este caso, a cada potencial átomo-átomo de la ecuación 2.1 se le añade una distribución electrostática que viene dada por la ley de Coulomb:

$$U(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = \sum_{\alpha\beta}^{N_A} U_{\alpha\beta}^{LJ}(r_{\alpha\beta}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.26)$$

donde q_α, q_β son las cargas asociadas a los centros α y β respectivamente y ϵ_0 es la permeabilidad dieléctrica del vacío. Al igual que en el caso de potenciales atómicos, el potencial de centros de interacción más simple está representado por un potencial *duro* que se puede describir matemáticamente como:

$$U(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = \sum_{\alpha\beta}^{N_A} U_{\alpha\beta}^{HS}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.27)$$

donde $U_{\alpha\beta}^{HS}(r_{\alpha\beta})$ es un potencial de esferas duras del tipo del de la ecuación (2.1). Cada interacción átomo-átomo queda entonces definida a través de un parámetro único que corresponde al diámetro $\sigma_{\alpha\beta}$ de la partícula. Este potencial también se llama de esferas duras

fusionadas y, aunque pierde el carácter atractivo, contiene las principales características de la geometría de la molécula. Este tipo de potenciales juega un papel muy importante en el contexto de la teoría RHNC para fluidos moleculares.

Además de cargas puntuales, las interacciones electrostáticas entre moléculas se pueden representar a través del *desarrollo multipolar* [69, 71]. En electrostática es común desarrollar el campo originado por una distribución de cargas en una serie de términos que dependen de potencias crecientes del inverso de la distancia y que se corresponden sucesivamente a la carga total, el dipolo, el cuadrupolo, etc. de la distribución de carga. De hecho el desarrollo multipolar de la parte electrostática del potencial entre dos distribuciones arbitrarias de carga es susceptible de ser desarrollado en invariantes rotacionales [72]:

$$U(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = \sum_{mnl\mu\nu} U_{\mu,\nu}^{mnl,el}(r_{ij}) \phi_{\mu\nu}^{mnl}(\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_r) \quad (2.28)$$

Cada uno de los sucesivos coeficientes $U_{\mu,\nu}^{mnl,el}(r_{ij})$ corresponde a la interacción carga-carga, carga-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, etc. En términos matemáticos [73]:

$$U_{\mu,\nu}^{mnl,el}(r_{ij}) = (-1)^m \delta_{m+n,l} \sqrt{\left[\frac{(2l+1)!}{(2m)!(2n)!} \right]} \frac{1}{\sqrt{(2m+1)(2n+1)}} \frac{\hat{Q}_m^\mu \hat{Q}_n^\nu}{r^{l+1}} \quad (2.29)$$

En esta expresión Q_m^μ es el componente μ del multipolo de grado m , Q_m . El multipolo es un tensor cartesiano de grado m y que posee en principio $2m+1$ componentes independientes ($\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm m$), en la tabla (2.1) se resumen los primeros momentos multipolares con sus respectivas componentes.

Cuando una molécula tiene elementos de simetría el número de componentes independientes de los multipolos se reduce. La dependencia con la distancia de las interacciones multipolares viene dada por el factor $1/r^{l+1}$ en la ecuación 2.29. La interacción carga-carga decae como $1/r$ (ley de Coulomb), la interacción carga-dipolo como $1/r^2$, la interacción dipolo-dipolo como $1/r^3$ o la interacción cuadrupolo-cuadrupolo como $1/r^5$ por citar algunos ejemplos.

tensor	rango	nombre	símbolo	componentes	cálculo
\mathbf{Q}_0	0	carga	q	q	$q = \sum_a q_a$
\mathbf{Q}_1	1	dipolo	μ	μ_x, μ_y, μ_z	$\mu_i = \sum_a q_a r_{ia}$
\mathbf{Q}_2	2	cuadruplo	$\overline{\mathbf{Q}}$	Q_{xx}, Q_{xy}, Q_{xz} Q_{yx}, Q_{yy}, Q_{yz} Q_{zx}, Q_{zy}, Q_{zz}	$Q_{ij} = \frac{1}{2} \sum_a q_a (3r_{ia}r_{ja} - r_a^2 \delta_{ij})$

Tabla 2.1: Primeros términos de la expansión multipolar.

La expansión multipolar permite representar de una forma sencilla las interacciones existentes en muchos líquidos moleculares si se conoce cuál es el momento dipolar, el momento cuadrupolar, etc. de la molécula, magnitudes susceptibles de determinación experimental. Uno de los tipos de potencial más usados en teoría de líquidos es el potencial de Stockmayer [74–78] que es la suma de un potencial isótropo radial más una interacción multipolar:

$$U(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) = U_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) + U_{el}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2) \quad (2.30)$$

$$= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} \left[\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] \quad (2.31)$$

Mezclas Binarias

3.1. Introducción

EN 1822 el ingeniero francés Charles Cagniard de la Tour[79] fue el primero en observar una fase supercrítica, observando a simple vista la desaparición de la fase líquida y la fase gaseosa y convirtiéndose en una sola fase supercrítica [80]¹. Posteriormente en 1869, Thomas Andrews [81, 82] realizó un estudio más sistemático del equilibrio de fases del dióxido de carbono (CO_2). Sus experimentos demostraron que la zona de equilibrio líquido-vapor disminuye a medida que aumenta la presión hasta que ambas fases se encuentran en un punto característico de cada sustancia, y él acuñó el nombre de *punto crítico*. Además, es interesante mencionar que en el período comprendido entre 1823 y 1845, M. Faraday [83, 84] realizó una serie de experimentos (licuefacción de gases) con diferentes sustancias, quedó documentado [85] que él ya tenía muy claro el significado de la critical-

¹También él descubrió que el proceso de fermentación era debido a microorganismos

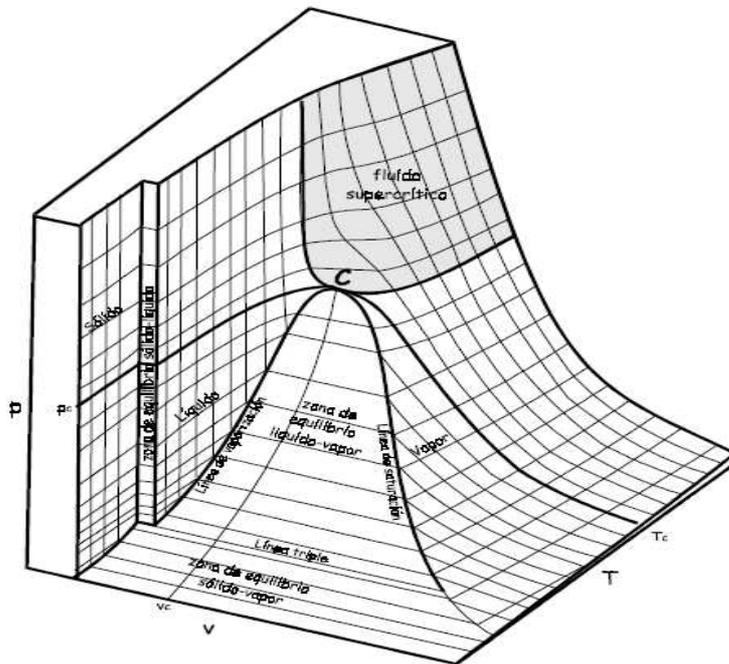


Figura 3.1: Superficie PVT para una sustancia pura

idad en los fluidos. La figura (3.1) es la representación tridimensional de todos los estados de equilibrio posibles de una sustancia pura. En ella se distinguen los estados termodinámicos de una fase única (sólida, líquido, vapor), zonas donde coexisten dos fases en equilibrio (sólido-vapor, líquido-vapor, sólido-líquido) y la línea del punto triple donde las tres fases se encuentran en equilibrio a una presión y temperatura única. El punto crítico (indicado con la letra C), se define por su temperatura T_c , la presión P_c y el volumen específico v_c . La temperatura crítica del CO_2 es de 31°C , lo que le permitió a Andrews explorar el comportamiento de las sustancias comprimiendo CO_2 a temperaturas menores, iguales y mayores que T_c , estableciendo la continuidad de las fases líquidas y gaseosas por encima del punto crítico. Cuatro años más tarde, van der Waals, basado en los descubrimientos de Andrews, derivó el primer modelo matemático capaz de dar la explicación teórica del equilibrio líquido-vapor y además de la criticalidad del fluido, por lo que en 1910 recibió el

premio Nobel:

'Professor van der Waals: The Royal Academy of Sciences has resolved to award this year's Nobel Prize for Physics to the world-famous Dutch physicist, Johannes Diderik van der Waals for his studies of the physical state of liquids and gases. Hamurabi's and Moses's laws are old and of great importance. The laws of Nature are older still and even more important. They apply not just to certain regions on this Earth, but to the whole world. However, they are difficult to interpret. You, Professor, have succeeded in deciphering a few paragraphs of these laws. You will now receive the Nobel Prize, the highest reward that our Academy can give you'. Professor O. Montelius, President of the Royal Swedish Academy of Science [86]

Los fluidos que se encuentran en estados por encima del punto crítico exhiben comportamientos y propiedades físicas diferentes de aquellas de los sólidos, líquidos o

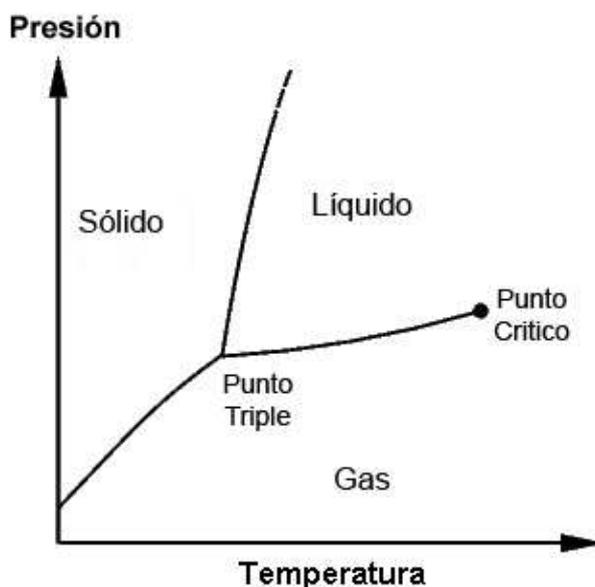


Figura 3.2: Diagrama de fases en el plano $P - T$ para un componente puro

vapor y se denominan supercríticos. Una visión más simplificada de la figura 3.1 se obtiene proyectando dicha superficie sobre el plano $P - T$, como se muestra en la figura (3.2). En este plano cada una de las regiones de equilibrio sólido-vapor, líquido-vapor y sólido-líquido se transforman en líneas, delimitando las zonas donde la sustancia se encuentra sólida, líquida y gaseosa. La temperatura y presión del punto crítico, al final de la curva de presión de vapor, limitan inferiormente la zona supercrítica. Por encima del punto crítico de una sustancia pura no puede existir equilibrio líquido-vapor.

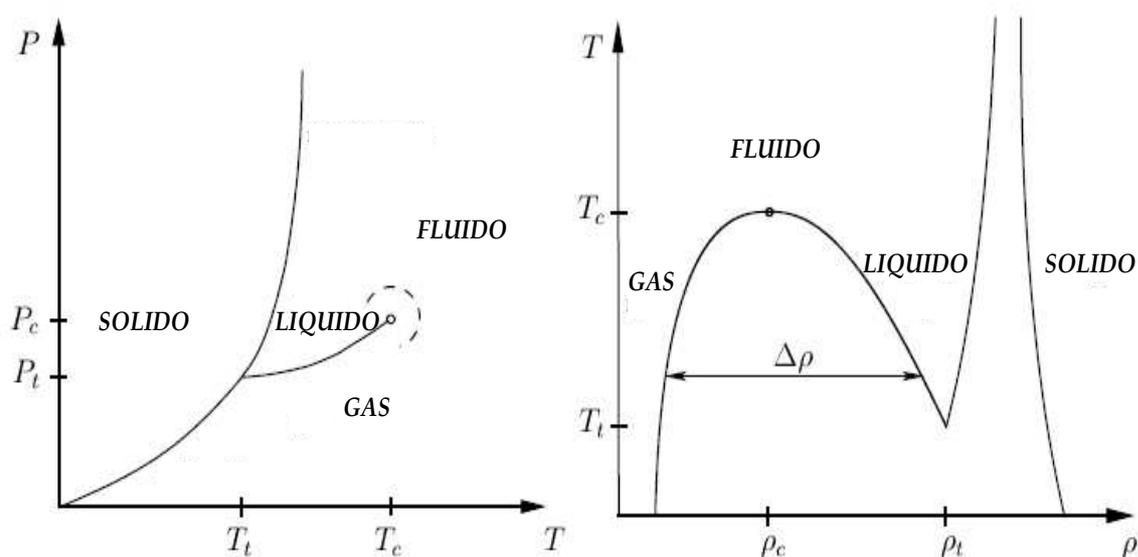


Figura 3.3: Izquierda: Diagrama de fases de un componente puro en el plano $P - T$. Los índices 't' y 'c' indican el punto triple y el punto crítico. La curva de coexistencia líquido-vapor inicia en el punto triple y termina en el punto crítico. Existe un camino continuo para pasar de la fase gaseosa a la fase líquida continuamente y se indica en la figura por la línea discontinua. Derecha: Curva de coexistencia líquido-vapor de una sustancia pura en el plano $T - \rho$. El parámetro de orden de la transición líquido-vapor desaparece en el punto crítico.

Un diagrama de fase típico para un sistema puro, tanto en el plano P vs. T como en el plano T vs. ρ se muestra en la figura 3.3. La fase líquida existe solo en una pequeña parte del espacio $P - \rho - T$ y la delimita por arriba el punto crítico, donde la fase de vapor y

la del líquido son idénticas; por abajo la delimita el punto triple, donde coexisten a la vez las fases sólida, líquida y vapor. Arriba del punto crítico sólo existe una sola fase fluida y existe un camino donde se puede pasar de la fase gaseosa a la fase líquido continuamente, el cual se indica por la línea discontinua en la figura 3.3. En cambio, la transición de líquido a sólido no termina en un punto crítico. Si nos ubicamos a lo largo de la línea de coexistencia líquido-vapor y aumentamos la temperatura, entonces las diferencias entre el vapor y el líquido continuamente desaparecen hasta ser cero en el punto crítico. La diferencia en densidades: $\Delta\rho = \rho_l - \rho_v$ entre el líquido y el vapor, la cual es diferente de cero a bajo de la temperatura crítica, se le llama *parámetro de orden* [87] de la transición líquido-vapor. De la regla de las fases de Gibbs, sabemos que un sistema de un componente no puede tener más de tres fases en coexistencia y esta coexistencia sólo aparece en un sólo punto: *el punto triple*.

Determinar cuantitativamente el diagrama de fases de un fluido puro que interactúa con el potencial de Lennard-Jones, ha sido tema de un gran número de estudios realizados por simulaciones moleculares. En la figura 3.4 mostramos la curva de coexistencia líquido-vapor en el plano T vs. ρ , para un fluido tipo Lennard-Jones, obtenida por simulaciones de Monte Carlo. En la figura 3.4 podemos observar que la curva de coexistencia presenta dos ramas, una de ellas a densidades altas, que corresponde a la fase de líquido que coexiste con una fase de menor densidad, la rama del vapor.

En la figura 3.5 se muestra una configuración instantánea de una simulación de Dinámica Molecular realizada en el ensamble *NVT*, a una temperatura $T^* = 1.1$ y a una densidad promedio $\rho^* = 0.30$, podemos observar claramente que aparecen dos fases en coexistencia, una de alta densidad (líquido) y la otra de baja densidad (vapor), también se puede observar una región que divide a ambas: *la región interfacial*. En general, las condiciones para que

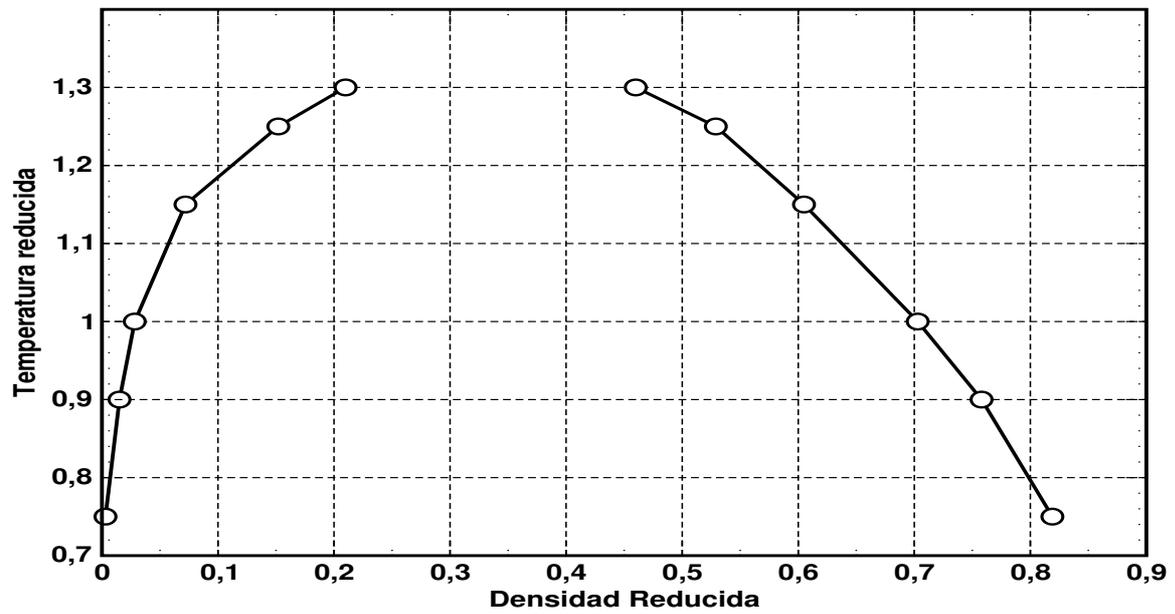


Figura 3.4: Curva líquido-vapor de un fluido tipo Lennard-Jones, obtenida por simulaciones de Monte Carlo

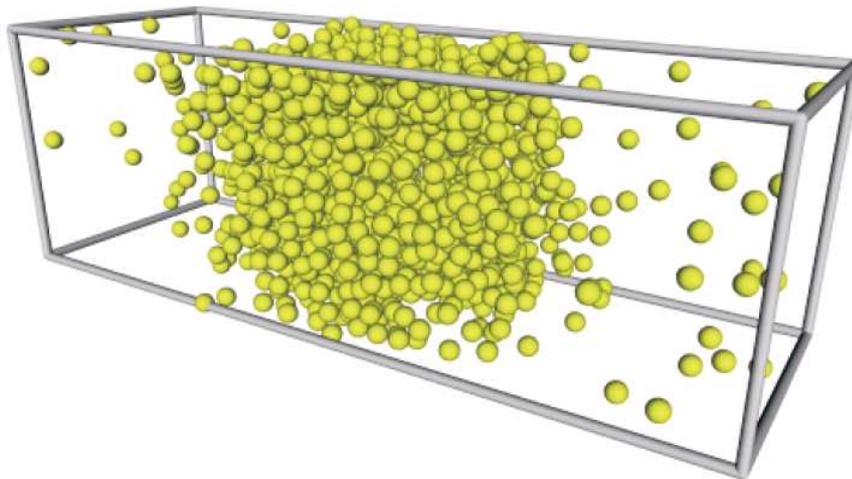


Figura 3.5: Configuración final de una coexistencia líquido-vapor.

coexistan dos fases en contacto una con otra son:

$$T = T'$$

$$P = P'$$

$$\mu = \mu'$$

donde las cantidades T , P y μ primadas y no-primadas, son la temperatura, la presión y el potencial químico en las dos fases. La primera condición expresa el equilibrio térmico, la segunda el equilibrio mecánico y la tercera el equilibrio químico entre las dos fases, y esas cantidades para la coexistencia líquido-vapor de un fluido tipo Lennard-Jones, se muestran en la tabla 3.1.

T^*	Fase Gaseosa				Fase líquida			
	ρ^*	P^*	U^*	μ^*	ρ^*	P^*	U^*	μ^*
1.30	0.21	0.126	-1.61	-3.63	0.46	0.126	-3.15	-3.60
1.25	0.152	0.101	-1.18	-3.59	0.529	0.102	-3.61	-3.57
1.15	0.083	0.064	-0.712	-3.63	0.612	0.075	-4.20	-3.63
1.00	0.0283	0.024	-0.254	-3.88	0.703	0.029	-4.91	-3.85
0.90	0.0151	0.0123	-0.145	-3.95	0.758	0.014	-5.36	-3.86
0.75	0.0031	0.0023	-0.035	-4.38	0.819	0.019	-5.88	-4.35

Tabla 3.1: Propiedades de la coexistencia para el fluido de Lennard-Jones (figura 3.4)

Como mencionamos anteriormente, la región interfacial, es la que divide la diferentes fases en coexistencia y actúa como una membrana elástica entre ambas fases en coexistencia, la tensión que sufre la membrana es *la tensión interfacial*. Debido a su importancia fundamental en muchos procesos tecnológicos, las propiedades interfaciales se han estudiado extensamente tanto por medios teóricos como también experimentales. Las propiedades interfaciales controlan los cambios de fases (evaporación, condensación, etc.), los fenómenos de mojado y secado, adhesión, efectos de capilaridad en tubos capilares, etc. Sin embargo, el estudio experimental de las propiedades interfaciales es muy difícil de llevar a término. En los últimos 15 años, las simulaciones moleculares han complementado no sólo nuestro entendimiento no solo de las propiedades de fluidos homogéneos y mezclas, sino también el de su comportamiento interfacial.

3.2. Mezclas binarias

EL diagrama de fases de mezclas binarias es mucho más rico que el diagrama de fases de un componente puro. Dependiendo del tamaño relativo de las dos especies, de la fuerza de interacción entre ellas y de la fracción molar, se pueden obtener una gran variedad de diagramas de fases diferentes [88].

En 1875 T. Andrews [89] realizó algunos experimentos mezclando CO_2 y 11 % de aire por volumen, notó que la presencia del aire reduce considerablemente la temperatura crítica del CO_2 . Cinco años después, van der Waals y Louis Paul Cailletet [90, 91] (en Francia) reportaron experimentos similares en ésta y otras mezclas. En la primera de sus dos presentaciones en la Academia de Ciencias sobre los Estados Correspondientes en 1880, van der Waals, empezó a pensar en la separación de fases en las mezclas [92]. van der Waals en 1880 comentó en varias páginas el problema de la separación de fases en una mezcla, reconoció que éste proceso es muy diferente en una mezcla que en un componente puro, por que el componente más volátil enriquecerá a la fase de vapor. El basó sus comentarios en experimentos que había realizado en su propio laboratorio con mezclas de CO_2 y aire. En una cámara con temperatura controlada, el CO_2 se puede encontrar abajo de su temperatura crítica de 31°C , y puede facilmente licuarse cuando se comprime, pero el segundo componente, el aire, su punto crítico se encuentra a temperatura muy inferior. Para una mezcla de 9 partes de CO_2 y 1 parte de aire, van der Waals encontró que el punto crítico se baja hasta cerca de 6°C abajo del punto crítico del CO_2 , lo cual era consistente con lo que ya antes había encontrado T. Andrews en 1875 [89].

Poco tiempo después de que van der Waals defendiera su tesis doctoral en 1873 [26], J. W. Gibbs en Yale College, publicó sus escritos [93–96] sobre el equilibrio de substancias heterogéneas, incluyendo mezclas con fases fluidas y sólidas. El trabajo de Gibbs se basó en la estabilidad termodinámica. Maxwell y van der Waals fueron quienes estudiaron profundamente los escritos de Gibbs poco después de que éstos aparecieran (entre 1873 y 1878).

Sin embargo, después de la formulación de la Ley de los Estados correspondientes en 1880, tuvo que pasar una década ², para que van der Waals diera a conocer otra pieza importante de su trabajo: *la teoría de mezclas*.

La teoría molecular de una sustancia compuesta de diferentes especies, fué el tema principal del reporte que van der Waals que escribió en alemán en 1890 [97] y en francés [98] en 1891 ³. Supongamos que tenemos dos componentes, cada una se caracteriza por sus propios parámetros de van der Waals: a_1 , b_1 y a_2 , b_2 respectivamente, se mezclan a una fracción mol específica x_i , donde x_i es la fracción mol del segundo componente, van der Waals hizo una suposición crucial: la mezcla obedece la ecuación de estado con un nuevo conjunto de parámetros: a_x y b_x , los cuales dependen de la fracción mol:

$$\left(\frac{P + a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = \mathcal{RT} \quad (3.1)$$

donde v es el volumen ocupado por un mol de la mezcla. Por lo tanto, la mezcla a una fracción dada obedece la misma ecuación de estado de van der Waals, así como también los componentes puros, además obedecen la Ley de Estados Correspondientes. Esa simple suposición es comunmente llamada el modelo de un fluido para una mezcla, por que describe a la mezcla como una sustancia pura ficticia. Para calcular la cantidades a_x y b_x se utilizan las ecuaciones 3.2 partiendo de los valores a y b de los componentes puros, en el lenguaje moderno, tales relaciones reciben el nombre de *reglas de mezclado*; esos parámetros deben recuperar los respectivos valores de los fluidos puros cuando $x = 0$ y $x = 1$, la interpolación cuadrática parece ser sensible a esos requerimientos:

$$a_x = (1 - x)^2 a_1 + 2x(x - 1) a_{12} + x^2 a_2 \quad (3.2a)$$

$$b_x = (1 - x)^2 b_1 + 2x(x - 1) b_{12} + x^2 b_2 \quad (3.2b)$$

²La razón de esta tardanza, fue que su joven esposa Anna Magdalena Smit, con quién se caso en 1865 y madre de sus tres hijas (Anne Madeleine, Jacqueline Elisabeth y Johanna Diderica) y un hijo (Johannes Diderik Jr.), murió de tuberculosis en 1881, cayendo van der Waals en una profunda depresión.

³En 1988 J. S. Rowlinson [99] realizó la traducción al idioma inglés

van der Waals y sus colaboradores con frecuencia reemplazaban la expresión cuadrática para el volumen excluido b por una expresión lineal más simple:

$$b_x = (1 - x)b_1 + xb_2 \quad (3.3)$$

La cual es equivalente a considerar que:

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (\text{Regla de Lorentz}) \quad (3.4)$$

esta expresión es la regla de la *media aritmética* para el parámetro de mezclado en el volumen excluido. En 1881 Hendrik Antoon Lorentz [100] derivó las ecuaciones cuadráticas (3.2) a partir del teorema del virial. Supongamos que tenemos varios componentes en la mezcla; si interpretamos que b es un término proporcional al tamaño molecular, y si suponemos que las moléculas son esféricas, podemos promediar los radios moleculares, obteniendo que los radios son proporcionales a $b^{1/3}$, pero promediar $b^{1/3}$ complica los cálculos para las mezclas. Por otra parte, si elegimos promediar los volúmenes moleculares directamente, la expresión resulta ser mucho más simple y se obtiene una ecuación semejante a la ecuación (3.4).

Para el parámetro a_{12} , en el escrito de 1890, van der Waals no comentó una regla de combinación específica para a_{12} . Muchos cálculos se simplifican, si para éste parámetro de mezclado se utiliza la regla de la media geométrica:

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \quad (\text{Regla de Berthelot}) \quad (3.5)$$

Esta ecuación fue muy utilizada por M. Daniel Berthelot [101], y la obtuvo de consideraciones empíricas solamente. Posteriormente van der Waals notó que esa relación dada por la ecuación (3.5) produce una condición importante para la separación de fases en la fase líquida.

La suposición de la media geométrica es *restrictiva*, es decir, mezclas con diferentes a_1 y a_2 que tienen un parámetro de interacción a_{12} más fuerte que el promedio de a_1 y a_2

son excluidas por la suposición de la media aritmética. Una vez establecida la ecuación de estado para mezclas binarias, el siguiente reto que enfrentó van der Waals fué deducir las condiciones para la criticalidad y la separación de fases. Las investigaciones teóricas y experimentales que tuvieron lugar en Holanda en el período comprendido entre 1890 y 1906, lograron descubrir los seis diferentes tipos de diagramas en mezclas binarias; sorprendentemente, la ecuación de van der Waals para mezclas fué capaz de reproducir cinco de los seis diagramas de fases.

Un diagrama de fases representa las regiones ocupadas por las diferentes fases de un sistema, los límites que separan a esas regiones y los puntos especiales presentes en el sistema, como función de dos variables independientes. Una elección práctica de esas variables es P y T , ya que pueden medirse directamente en el laboratorio. La regla de fases de Gibbs nos dice que para un sistema puro, en las regiones de coexistencia: líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor son monovariantes, es decir, se representan por curvas en el diagrama de fases $P - T$. Estas curvas separan las regiones del diagrama de fases ocupadas por el vapor, líquido o sólido. El punto triple y el punto crítico, son *invariantes* y son por lo tanto puntos en el diagrama de fases. (véase figura 3.2).

En una mezcla binaria se incrementa un grado extra de libertad, *la concentración*, por lo tanto, además de todas las curvas características y puntos de los dos componentes puros, aparecen curvas monovariantes críticas, curvas de tres fases, azeótropos y también puntos cuádruples en el diagrama de fases $P - T$ para una mezcla binaria. Aún en ausencia de las fases sólidas, los diagramas de fases de mezclas binarias son mucho más complicados que el diagrama de fases de un componente puro; en lugar de un solo diagrama de fases, como es el caso para un componente puro, existen al menos **ocho** [102] diagramas de fases para mezclas binarias y varios de esos diagramas tienen distintos subtipos y ciertas variantes.

Los principios de Gibbs del equilibrio heterogéneo facilitan a los científicos deducir la forma de un diagrama de fases en base a una limitada información experimental. Uno de los grandes exponentes de este tema fué el termodinámico alemán Hendrik Willem Bakhuis

Roozeboom, entre los años de 1895-1896, como estudiante en Leiden, interactuó intensamente con van de Waals, quién le mostró como la regla de fases de Gibbs se podría utilizar para interpretar sus resultados experimentales de precipitación de sólidos. En Holanda, el matemático Korteweg [103] fué el primero que intentó usar la ecuación (para mezclas) de van der Waals para calcular los diagramas de fases. Él fue el primero en diseñar el modelo de mezcla lo más simple posible, una mezcla de dos componentes idénticos, donde la interacción cruzada a_{12} entre los dos fluidos fué diferente. Korteweg obtuvo expresiones para varios tipos de puntos críticos y para las espinodales de esas mezclas. van Laar, el *químico matemático* realizó el siguiente intento por extraer resultados exactos de la ecuación de estado de van der Waals para mezclas. Diferente a Korteweg, van Laar permitió que los componentes tuvieran parámetros diferentes, pero adoptó la regla de la media geométrica para el parámetro de interacción a_{12} . Con ese modelo, logró publicar cerca de una docena de escritos [104–115] entre los años de 1904 y 1906. Van Laar obtuvo tres diagramas de fases, los cuales sabemos que se pueden obtener con la ecuación de van der Waals, dos de los cuales Kuenen descubrió en sus experimentos.

En los años 60's, Robert L. Scott, profesor de química en la Universidad de California en Los Angeles, propuso a su estudiante P. H. van Konynenburg que usara una nueva herramienta: *la computadora*, para explorar el comportamiento de fases de la ecuación de estado de van der Waals para mezclas binarias [116]. Ellos investigaron exhaustivamente el caso donde el volumen excluido b es constante [117–119].

van Konynenburg y Scott [118] publicaron sus resultados finales de doce años de trabajo en un reporte muy amplio y hacen referencia a publicaciones anteriores en este tema. En 1987, Robert L. Scott [119] publicó una reseña de su trabajo, para conmemorar la ocasión cuando ACS (American Chemical Society) le otorgó el premio *Hildebrand*.

El punto de partida para van Konynenburg y Scott fué la ecuación de estado de van der

Waals para mezclas:

$$\left(P + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = \mathcal{R}T \quad (3.6)$$

donde P es la presión, T la temperatura, v el volumen molar, \mathcal{R} la constante universal de los gases, a_x es el parámetro de atracción característico de la mezcla y b_x es el volumen excluido para la mezcla a una fracción mol x . Gran parte del trabajo desarrollado por van Konyneburg y Scott, lo realizaron para componentes de igual volumen excluido b , en ese caso $b_x = b$. Para la ecuación de van der Waals, esta elección implica que la razón de las presiones críticas de los dos componentes puros deben ser iguales que las temperaturas críticas, por lo tanto, el componente menos volátil debe tener la presión crítica más alta. Experimentalmente existen muchos ejemplos, uno de ellos, la mezcla de CO_2 y cloruro de metilo (CH_3Cl) estudiado por Kuenen, donde el segundo componente tiene una presión crítica mayor que el primero, mientras que su presión crítica es más baja que la del primero. Para el caso de igual volumen excluido b , van Konyneburg y Scott caracterizaron la mezcla por dos parámetros, uno de ellos, ξ , el cual describe la diferencia relativa de los parámetros de atracción de los dos componentes puros:

$$\xi = \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} \quad (3.7)$$

Con ésta definición, ξ varía entre -1 y $+1$, el signo depende de cual componente se elige primero, comunmente, éste es el más volátil y por lo tanto tiene la temperatura crítica mas baja y el valor más pequeño de a , entonces ξ es positivo. El otro parámetro, Λ , describe que tan fuerte, relativamente hablando, la interacción entre componentes diferentes se compara con el promedio de los parámetros de interacción de cada componente puro:

$$\Lambda = \frac{a_1 - 2a_{12} + a_2}{a_1 + a_2} \quad (3.8)$$

Si los dos componentes tienen una fuerte afinidad relativa uno por el otro, Λ es negativo, y los fluidos prefieren mezclarse a menos que ellos sean muy diferentes uno del otro (valor grande de ξ). Si la interacción entre los dos componentes es relativamente débil, Λ es

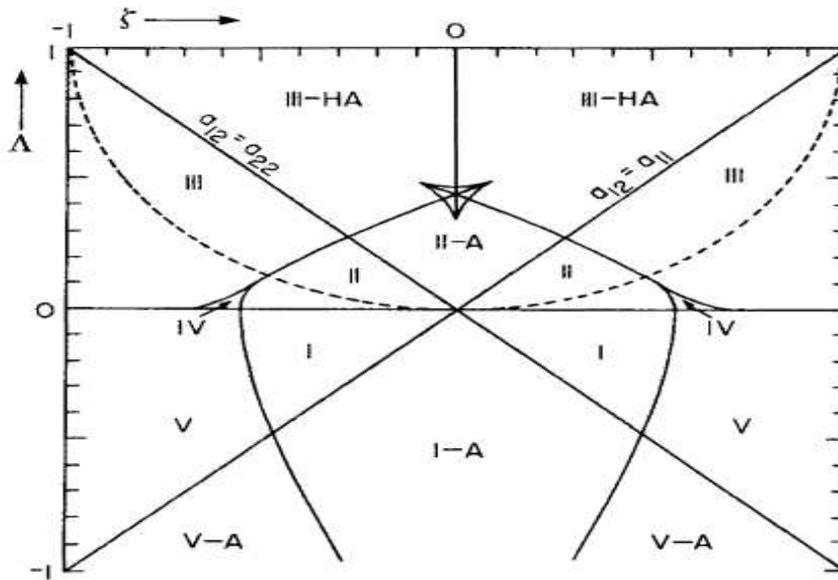


Figura 3.6: Diagrama global de fases para mezclas binarias de van der Waals [119].

positivo y ocurre la separación de fases para varias clases. Eligiendo ξ y Λ , van Konynenburg y Scott resolvieron numéricamente para valores de $v - x - T - P$ a lo largo de líneas críticas. Los límites de las fases las obtuvieron de las condiciones de Gibbs para las fases de coexistencia: igualdad de temperaturas, presión y potencial químico.

Todas las ecuaciones las resolvieron numéricamente usando *una computadora*. Al mismo tiempo que van Konyneburg y Scott trabajaban en el problema, Furman *et al.* [120, 121], Das y Griffiths [122] trabajaban en los diagramas de fases del llamado *modelo de Potts* [123], investigado anteriormente por Straley y Fisher [124] y varios más [125]. Este *modelo de red* se puede representar, ya sea como una mezcla de tres o dos componentes. Furman *et al.* [121] encontraron una región donde podían coexistir cuatro fases fluidas, cuando los tres componentes no son muy diferentes unos a otros. Furman y Griffiths [120] investigaron también la ecuación de van der Waals y encontraron una región similar a *la región escudo* de la figura 3.6, la cual ocurre cerca de $\xi = 0$ y $\Lambda > 0$.

3.3. Clasificación

REPRESENTANDO los diagramas de fase de mezclas en el plano $P-T$, ver la figura 3.7, los diagramas se pueden clasificar principalmente en ocho diferentes tipos y cinco de ellos se pueden obtener directamente a partir de la ecuación de van der Waals, además de que se han encontrado experimentalmente. Cada tipo de mezcla binaria se clasifica de acuerdo a la *topología* y *conectividad* de sus líneas críticas [126, 127]. Por otro lado, muchas mezclas presentan un diagrama del tipo *VI*, el cual no se puede derivar directamente de la ecuación de van der Waals. van Laar fué capaz de reproducir el diagrama tipo *VI* en mezclas binarias incorporando una *reacción de asociación*. Schneider en 1963 [128, 129] descubrió experimentalmente el diagrama de fase tipo *VI*.

Consideremos una mezcla binaria ($A + B$) de componentes químicamente similares, por ejemplo: propano-butano, tendremos un diagrama $P-T$ para cada composición de la mezcla, variando entre aquellos de los componentes puros. En sistemas bifásicos donde las interacciones entre los componentes son suficientemente fuertes, la fase líquida en equilibrio con la fase gaseosa se separa en dos fases líquidas de diferente composición. La descripción unívoca de ese fenómeno en el diagrama de fases viene dado por las variables de presión y temperatura asociadas con tal separación. La presión a la que se observa la aparición (o desaparición) de una segunda fase líquida, a temperatura constante, se denomina: *Presión Crítica de Solución* (CSP). Análogamente, la temperatura a la que se observa la aparición (o desaparición) de una segunda fase líquida, a presión constante, se denomina: *Temperatura Crítica de Solución* (CST). Dependiendo del sistema binario analizado y del efecto de la temperatura y presión sobre la solubilidad, la región de inmiscibilidad líquido-líquido (l_1l_2) adquiere distintas formas, así, si la zona de inmiscibilidad disminuye cuando se aumenta la temperatura a presión constante, habrá una temperatura máxima a la cual desaparece una fase líquida, dicha temperatura se denomina: *Temperatura Crítica Superior de Solución* (UCST: Upper Critical Solution Temperature). De igual manera, cuando la zona de mis-

cibilidad disminuye al aumentar la presión a temperatura constante, existirá una presión máxima a la que desaparece la segunda fase líquida, llamada: *Presión Crítica Superior de Solución* (UCSP: Upper Critical Solution Pressure). Si en cambio, la región de inmiscibilidad aumenta al aumentar la temperatura a presión constante, habrá una temperatura mínima (presión mínima) donde aparece la segunda fase líquida, llamada: *Temperatura Crítica Inferior de Solución* (LCST: Lower Critical Solution Temperature). Por último, si ese mismo efecto se produce al aumentar la presión a temperatura constante, tendremos una región de inmiscibilidad l_1l_2 con una *Presión Inferior de Solubilidad* (LCSP: Lower Critical Solution Pressure). Lo anterior se puede resumir de la siguiente manera:

Un sistema que presenta inmiscibilidad líquido-líquido tiene una UCST (UCSP) si la solubilidad de ambas fases líquidas aumenta al aumentar la temperatura (presión), a presión constante (temperatura constante). Por el contrario, si el efecto de la temperatura y presión sobre la región de inmiscibilidad es inverso al anterior, el sistema tendrá una LCST (LCSP).

Cabe aclarar que si bien hemos presentado este tema de inmiscibilidad líquido-líquido, cuando las temperaturas y presiones son elevadas, las regiones descritas pueden corresponder a inmiscibilidad gas-gas. Ivan Wichterle [130–135] se refiere en una forma más general a la región de coexistencia fluido-fluido, significando líquido-líquido o gas-gas, dependiendo de la temperatura y la presión. La forma y posición de la región de coexistencia $l - g$ están fijas en la práctica por las curvas de presión de saturación de los componentes puros y por los valores de las constantes críticas. Por el contrario, la forma y localización de la región de coexistencia $l - l$ depende sólo de propiedades fisicoquímicas del sistema, y por lo tanto son estas características las que determinan en qué parte del espacio PTx se formará una región de inmiscibilidad $l - l$ o si tendrá lugar o no dicha zona.

Como dijimos anteriormente, los sistemas binarios pueden presentar equilibrio lv y l_1l_2 (sin contar con equilibrios donde se encuentran presentes fases sólidas), de modo que la geometría de equilibrio de fases es muy diversa. Sin embargo, a pesar de que existe un

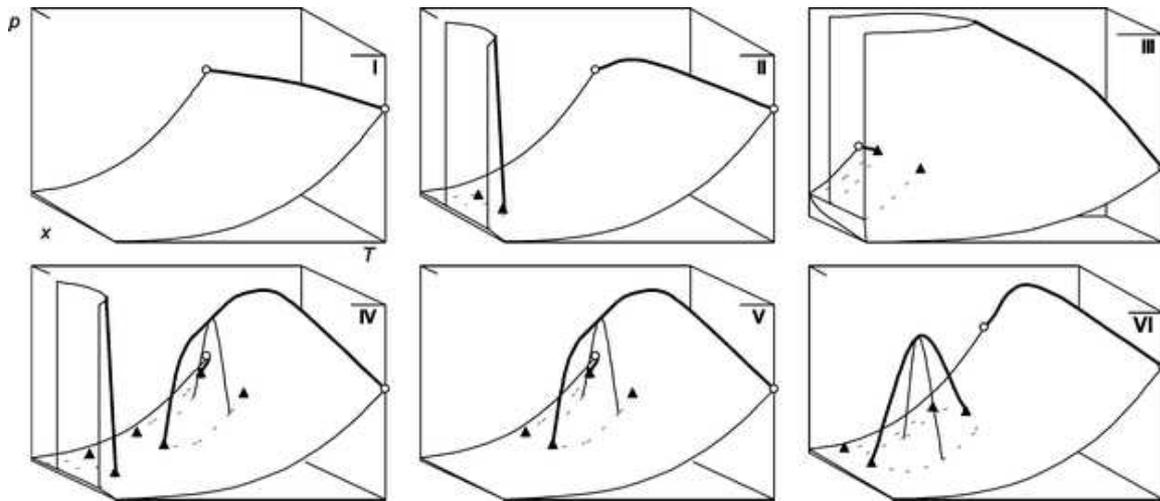


Figura 3.7: Clasificación de los diagramas de fase $P - T - X$ de mezclas binarias.

número incontable de diagramas binarios, Scott y van Konynenbur [118] demostraron que es posible agruparlos en cinco tipos básicos y pueden cualitativamente describirse a partir de la ecuación de van der Waals. Rowlinson y Swinton [88] introdujeron el sexto tipo, que sólo se puede predecir con funciones potenciales y que se presenta en sistemas que contienen agua (H_2O). En la figura 3.7, se esquematizan los seis tipos de diagramas fases en la superficie $P - T - X$, en ellos se omiten las fases sólidas y la posibilidad de formación de *azeótropos* para mayor claridad.

La regla de fases impone restricciones geométricas a sistemas multicomponentes y multifásicos. De acuerdo con la regla de las fases para un sistema sin reacción química:

$$\mathcal{L} = C - \mathcal{F} + 2 \quad (3.9)$$

donde, C es el número de componentes, \mathcal{F} el número de fases en equilibrio y \mathcal{L} el número de propiedades intensivas que pueden variarse asegurando que existan \mathcal{F} fases. La tabla 3.2, muestra las características geométricas de diagramas de fases en sistemas de uno y dos componentes. Así, el equilibrio bifásico que está dado por una línea en sistema monocomponente, será ahora una región en los diagramas de la figura 3.7. En cuanto a la aplicación

# de fases en equilibrio: \mathcal{F}		# de grados de libertad $\mathcal{L} = C - \mathcal{F} + 2$	Geometría de las restricciones de fase
$C = 1$	$C = 2$		
–	1	3	Volumen
1	2	2	Superficie
2	3	1	Línea
3	4	0	Punto

Tabla 3.2: Geometría de diagrama de fase para sistemas de 1 y 2 componentes

de las fases a puntos críticos, debe tenerse en cuenta que si bien, en dichos puntos existen dos fases en equilibrio, sus propiedades intensivas son idénticas y por lo tanto se reduce el número de grados de libertad. Es así que para un componente puro es un punto ($\mathcal{L} = 0$) y para un sistema bifásico en una línea ($\mathcal{L} = 1$) conocida como *locus* crítico. A excepción del tipo I, los diagramas presentan inmiscibilidad líquido-líquido; cada fase líquida de diferente composición se identifica como l_1 y l_2 y el equilibrio trifásico se indica l_1l_2g . El *locus* crítico $l = g$, representa la curva formada por todos los puntos donde coexisten una fase líquida y una fase gaseosa con la misma composición. Con el mismo criterio, $l_1 = l_2$ corresponde a la curva formada por todos los puntos donde coexisten 2 fases líquidas con la misma composición, es decir, puntos críticos del equilibrio líquido-líquido.

Los puntos nombrados $l_1 = l_2 + g$ son puntos donde coexisten 2 fases líquidas de igual composición en equilibrio con una fase gas. Esto significa que a la presión y temperatura correspondiente a estos puntos, desaparece la interfase líquido-líquido. Por otro lado, $l_1 = g + l_2$ representan aquellos puntos donde coexisten una fase líquida y una gaseosa de igual composición en equilibrio con otra fase líquida, es decir, en ellos desaparece la interfase líquido-gas. En los dos casos anteriores, desaparece una de las fases líquidas. Cuando esto sucede al aumentar la temperatura, dichos puntos se conocen como *Punto Crítico Fi-*

nal Superior (UCEP: Upper Critical End Point). Si por el contrario, desaparece una fase líquida al disminuir la temperatura, estos puntos se conocen como *Punto Crítico Final Inferior* (LCEP: Lower Critical End Point). No debe confundirse la definición de punto crítico final con punto crítico de solución, los puntos UCEP y LCEP están relacionados con la desaparición de una fase líquida en *el equilibrio trifásico llg* debido a variaciones en la temperatura (y por tanto también la presión), ya sea que en el sistema desaparezca la interfase líquido-líquido o líquido-gas, en tanto que los puntos críticos de solución se refieren al efecto de variaciones de temperatura (CST) -a presión constante- sobre la *zona de inmiscibilidad l – l* o de presión (CSP) -a temperatura constante-.

3.3.1. Mezclas binarias tipo I

Este tipo de comportamiento se presenta cuando los fluidos de la mezcla binaria tienen naturaleza química similar (*propano–n-hexano*) o propiedades críticas de magnitud comparable (*CO₂-propano* y *CO₂-n-hexano*). Si bien la línea crítica es en general cóncava, la misma puede ser casi lineal cuando las componentes de la mezcla tienen propiedades críticas muy similares (*tolueno-benceno*) e incluso convexa cuando uno de los componentes es de naturaleza polar, como es el caso de los sistemas: etano-cloruro de hidrógeno y propano-sulfuro de hidrógeno o en sistemas que forman azeótropos como el binario CO₂-etano. El sistema propano-n-hexano exhibe un *locus* crítico cóncavo. Experimentos realizados a lo largo de la serie homóloga confirman el aumento de la concavidad de la curva crítica cuando el hexano se reemplaza sucesivamente por alcanos de mayor peso molecular, hasta que la misma se hace discontinua y el sistema se comporta según diagramas de tipo *III*, *IV* o *V*.

3.3.2. Mezclas binarias tipo II

Las mezclas de este tipo también tienen un *locus* crítico líquido-vapor continuo, pero se distinguen por presentar inmiscibilidad líquido-líquido a temperaturas inferiores a la del

punto crítico del componente más volátil (componente A). La figura 3.8 muestra proyecciones $P - x$, $T - x$ y $P - T$ de un sistema que se comporta como el tipo II. Los tres diagramas están relacionados entre sí por medio de las líneas punteadas que cruzan de uno a otro. El diagrama $P - x$ muestra el comportamiento de 7 isothermas, de las cuales T_1 , T_2 y T_3 exhiben equilibrio líquido-vapor (VLE) y el equilibrio líquido-líquido (LLE), en tanto que a las temperaturas T_4 a T_7 existe solamente VLE. (Nótese que si consideramos un diagrama tridimensional, el eje de temperaturas será perpendicular al plano $P - x$, de modo que al aumentar la temperatura desde T_1 a T_7 , nos alejamos del plano de la hoja). Las isothermas que están por debajo de las temperaturas de los puntos críticos de los componentes A y B interceptan a los ejes verticales en las presiones de vapor de los componentes puros, en tanto que aquellas isothermas que se encuentran por encima del punto C_A tienen un *punto crítico de mezcla* que se acerca a C_B a mayores temperaturas. En los 3 diagramas de la figura (3.8), la línea discontinua $l = g$ que se extiende desde C_A hasta C_B une todos los puntos críticos de la mezcla binaria. Analicemos la isoterma T_3 , (sombreada en el diagrama $P - x$): a bajas presiones se encuentra en equilibrio una fase líquida y una fase vapor, pero si aumentamos la presión la fase líquida se separa en una fase líquida y una fase vapor, pero si aumentamos la presión la fase líquida se separa en dos fases líquidas de composición l_1 y l_2 , de modo que existen una presión (a cada temperatura) a la que se encuentran en equilibrio 3 fases. Uniendo todos los puntos de equilibrio trifásico y proyectando sobre el plano $P - T$ se obtiene la línea $l_1 l_2 g$. Al aumentar la temperatura el 'domo' característico del equilibrio líquido-líquido se va haciendo más pequeño, hasta llegar al punto $l_1 = l_2 = g$, donde desaparece la segunda fase líquida y por la definición dada anteriormente, este punto corresponde a un UCEP. Los máximos de las zonas de inmiscibilidad líquido-líquido están unidos por la línea discontinua $l_1 = l_2$ y si bien se esquematizó con pendiente negativa (ver figura 2.3), podría también ser positiva. En el primer caso, a temperaturas donde coexisten las 3 fases en equilibrio, es posible lograr completa miscibilidad de las fases líquidas a muy altas presiones, en tanto que en el segundo caso, es sólo posible trabajar a temperaturas por

encima del UCEP. La línea $l_1 = l_2$ corresponde al *locus* crítico de solución (CST y CSP). La inmiscibilidad $l - l$ disminuye al aumentar la temperatura a presión constante (UCST) y en el caso esquematizado también cuando aumenta la presión, a temperatura constante (UCSP). El sistema n-octano-CO₂ es un ejemplo de mezclas binarias que exhiben este tipo de comportamiento de fases.

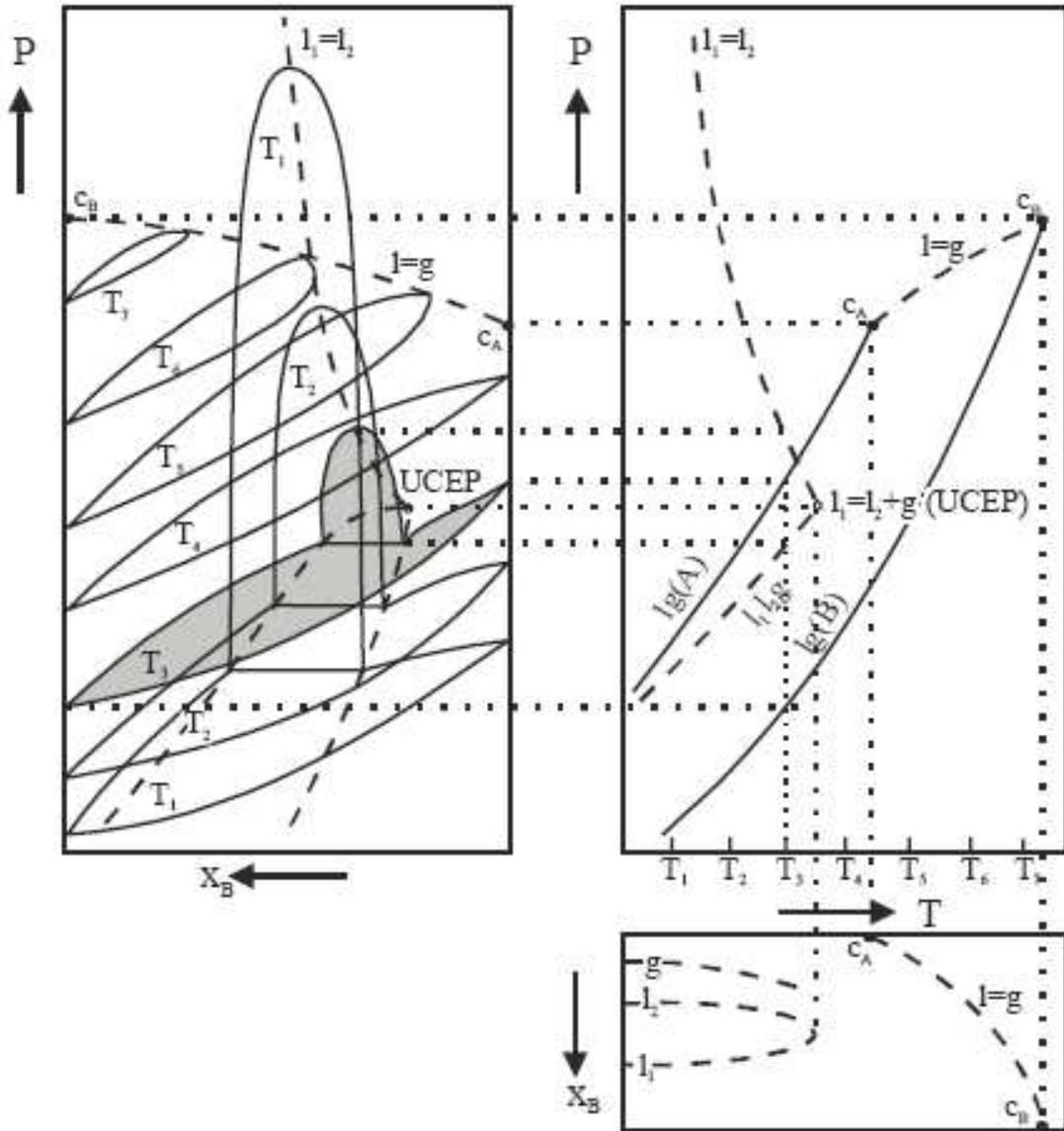


Figura 3.8: Diagrama de fases tipo II

3.3.3. Mezclas binarias tipo III

Cuando la inmiscibilidad líquido-líquido de la mezcla binaria es suficiente grande, la región trifásica se presenta en condiciones muy cercanas a las del punto crítico del componente más volátil, de modo que intercepta el *locus* crítico $l = g$, el que se divide en dos ramas. La rama que comienza en el punto crítico del componente menos volátil se une a la línea $l_1 = l_2$ a presiones altas, en tanto que la que nace en el punto crítico del componente más volátil se intercepta con la línea trifásica en el punto $l_1 = g + l_2$ que por definición corresponde un UCEP. Por lo tanto, los diagramas de tipo *III* se caracterizan por resultar de la intersección de regiones de coexistencia de fases y por presentar un *locus* crítico de mezcla que partiendo del punto crítico del componente menos volátil diverge hacia la zona de altas presiones con una transición continua de propiedades de $l - g$ a aquellas del tipo $l - l$.

El diagrama $P - x$ de la figura (3.9) muestra el comportamiento de la zona de inmiscibilidad líquido-líquido a distintas temperaturas. Nuevamente la línea crítica $l_1 = l_2$ el *locus* de UCST y UCSP. En este diagrama puede observarse que aumentos de temperatura a partir de C_B , modifican la forma de la región bifásica, con una clara transición gradual de las típicas formas de equilibrio $l - g$ a aquellas con un *domo* característico del equilibrio $l - l$. El *locus* crítico continuo se extiende en todos los casos desde el punto crítico del componente menos volátil (B) hasta la zona de altas presiones. Sin embargo, su forma puede ser muy variada, pudiendo presentarse a temperaturas muy superiores a la del punto crítico C_B . Este tipo de comportamiento puede observarse, por ejemplo, en mezclas binarias entre dióxido de carbono y los siguientes compuestos: n-hexadecano, 2-5-hexanodiol, escualeno y agua.

3.3.4. Mezclas binarias tipo IV

Cuando el *locus* crítico del diagrama tipo *III* se curva lo suficiente para interceptar la línea de equilibrio trifásico $l_1 l_2 g$, se obtiene un diagrama de fases tipo *IV*, con tres curvas

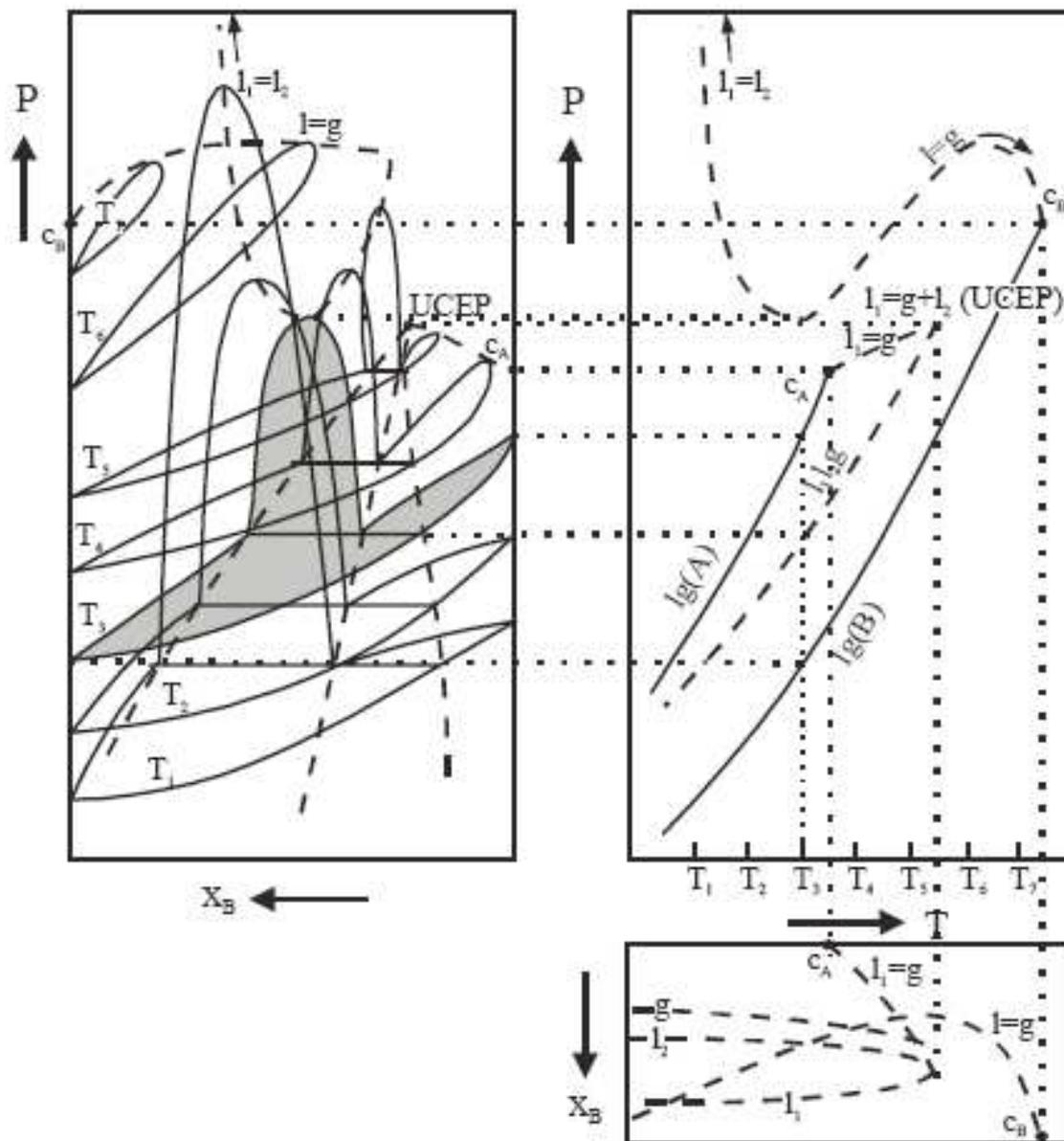


Figura 3.9: Diagrama de fases tipo III

críticas $l_1 = g$, $l_2 = g$ y $l_1 = l_2$ (ver figura 3.7). Los diagramas tipo IV resultan también de la intersección de regiones de coexistencia de fases y se caracterizan por presentar un *locus*

crítico de mezcla que partiendo del punto crítico del componente menos volátil converge hacia la línea de equilibrio trifásico con una transición continua de propiedades de $l - g$ a $l - l$ separando dicha línea en dos ramas.

A bajas temperaturas el sistema presenta equilibrio líquido-líquido, que desaparece en el punto $l_1 = l_2 + g$, donde las dos fases líquidas se hacen idénticas en presencia de una fase vapor. Este punto corresponde a un UCEP. Sin embargo, a mayor temperatura existe como otro punto $l_1 = l_2 + g$ donde aparece una segunda fase líquida (LCEP), a partir del cual se extiende el equilibrio trifásico que termina en el punto $l_1 = g + l_2$, donde una de las fases líquidas se hace idéntica a la fase vapor, en presencia de otra fase líquida. Tendremos entonces un segundo punto crítico final superior (UCEP). La rama a baja temperatura del equilibrio $l_1 l_2 g$ es equivalente al que se manifiesta en diagramas tipo *II* (ver figura 2.4), con un *locus* crítico $l_1 = l_2$ terminando en un UCEP, de modo que el comportamiento de la zona de inmiscibilidad $ll - l$ puede analizarse en el diagrama $P - x$ de la figura (2.5). El resto del diagrama es equivalente al que se presenta en sistemas del tipo *V*, y por tanto las proyecciones $P - x$ y $T - x$ se analizarán en la siguiente sección. Un ejemplo de sistemas pertenecientes al tipo *IV* es el binario n-tridecano- CO_2 .

3.3.5. Mezclas binarias tipo V

Los sistemas del tipo *V* son en realidad sistemas de tipo *IV* con el UCEP de baja temperatura oculto, debido a la presencia de una fase sólida. Esto significa que diagramas tipo *IV* son difíciles de obtener experimentalmente, puesto que se produce solidificación por debajo del LCEP e incluso por encima de éste. La figura (3.10) muestra las proyecciones $P - x$, $T - x$ y $P - T$ para el sistema binario *AB* de tipo *V*. Como en el caso anterior, el *locus* crítico que nace en el punto crítico C_B cambia en forma continua de $l = g$ a $l_1 = l_2$, lo que puede verse claramente en la proyección $P - x$ observando el cambio gradual de zonas de equilibrio líquido-vapor con su forma alargada típica, a regiones que presentan el 'domo'

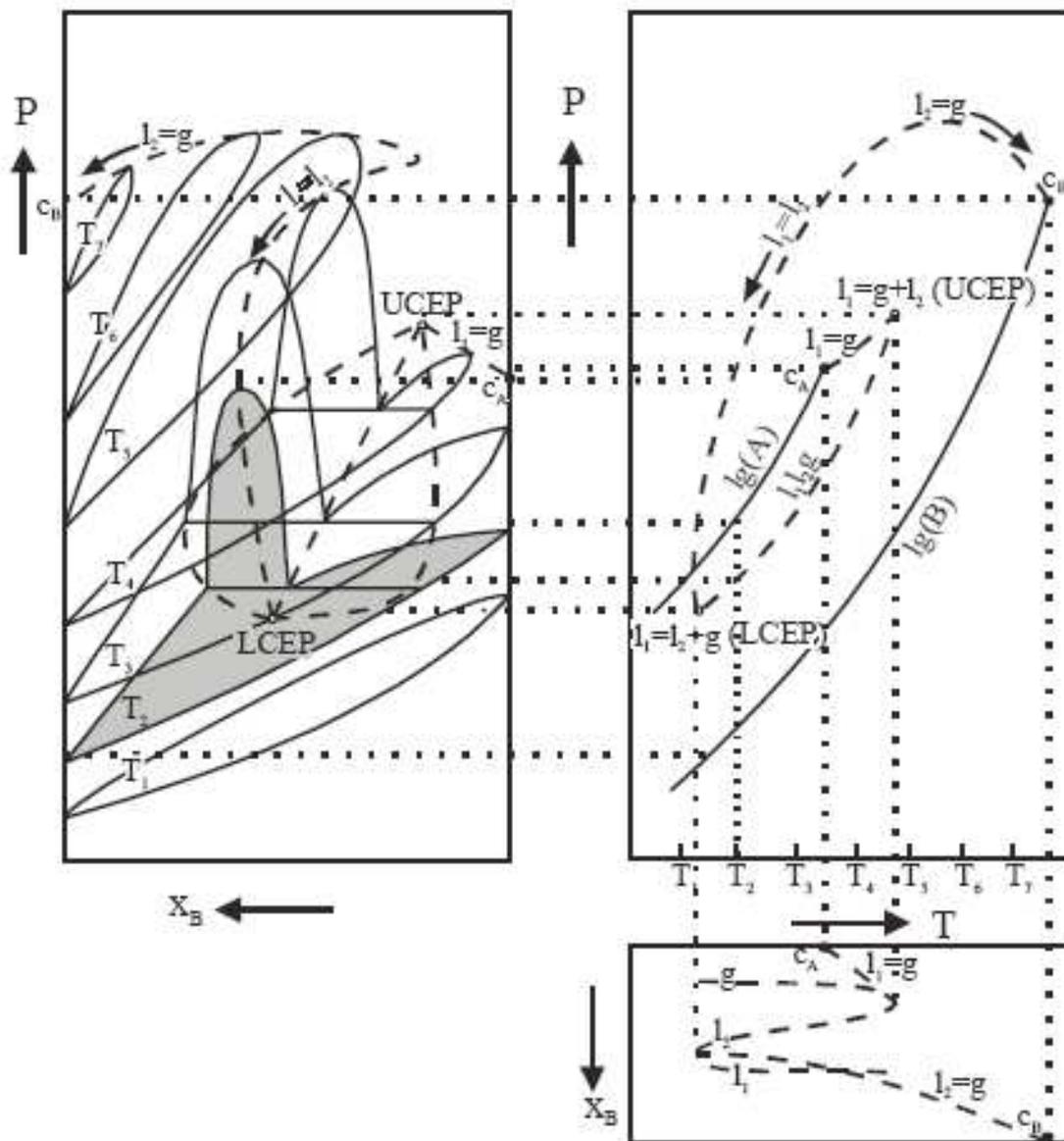


Figura 3.10: Diagrama de fases tipo V

característico de equilibrio líquido-líquido.

Las mezclas de alcanos exhiben comportamientos de fase tipo V a partir de un cierto

número de carbonos, por ejemplo en mezclas con metano, el primer hidrocarburo que presenta inmiscibilidad $l-l$ es el hexano, en tanto que con etano, la inmiscibilidad se presenta con nonadecano. Para este binario, la separación entre el UCEP y el LCEP es sólo de $1.2K$, pero dicha separación aumenta en el número de carbonos del segundo componente. Los diagramas de fase de los sistemas binarios de triglicéridos + propano pertenecen a este tipo.

3.3.6. Mezclas binarias tipo VI

Cuando los componentes de un sistema binario exhiben algún grado de asociación debida a la formación de puente de hidrógeno, aparece una zona de coexistencia líquido-líquido con un *locus* crítico que nace en un LCEP y terminan en un UCEP. En ambos puntos las fases líquidas se hacen idénticas en presencia de una fase gaseosa, es decir, desaparece la interfase líquido-líquido. La zona de inmiscibilidad $l-l$ tiene la forma correspondiente a la de la figura (2.2d) con un UCEP > LCEP. El locus crítico $l-g$ es similar al que presenta un diagrama de tipo I, y debido a que la región de miscibilidad limitada no interfiere con el mismo, éste permanece invariante a lo largo de todas las presiones y temperatura.

3.3.7. Mezclas binarias tipo VII

En 1987, L. Z. Boshkov [136] introdujo el diagrama de fase tipo **VII**, según la clasificación dada por van Konynburg y Scott, ese comportamiento lo encontró en mezclas de Lennard-Jones de igual tamaño. Posteriormente, L. V. Yelash *et al.* [137, 138] y Wang [139] también obtuvieron ese comportamiento para mezclas de moléculas de igual tamaño utilizando las ecuaciones de estado de Carnahan-Starling y Guggenheim, respectivamente. El comportamiento de fases del tipo **VII** tiene el mismo comportamiento que el tipo **VI**, solo que la línea crítica líquido-vapor se interrumpe por una línea de tres fases

3.3.8. Mezclas binarias tipo VIII

El comportamiento del diagrama tipo **VIII** en los diagramas de fases globales aún no se ha determinado exactamente. Van Pelt *et al.* [140] en 1991 reportó que el sistema binario tetrafluoruro de carbono (CF_4) y amoníaco (NH_3) presentaba un comportamiento semejante.

Metodología

4.1. Introducción

LA física estadística está íntimamente ligada a las interacciones entre partículas [8, 31, 69], lo que hace complicada la resolución de sus ecuaciones. Para tratar de resolver este problema en la última mitad del siglo XX se ha recurrido a las simulaciones por computadora [141–148], una poderosa herramienta que proporciona información detallada del efecto de dichas interacciones. La simulación además, nos permite obtener predicciones reales donde experimentalmente no es posible [149], es muy difícil [150] o simplemente resulta caro [151–156] (véase tabla 4.1)

En los últimos 30 años las computadoras han ocupado una posición fundamental en la ciencia debido al aumento del poder de cálculo, tan rápido que cada cinco años la relación rendimiento/precio se incrementa en un factor de diez. Este desarrollo ha facilitado el camino para simular en el ámbito atómico y molecular gran cantidad de procesos físicos

hasta el punto en que en la actualidad podemos decir que la computación se constituye como un tercer modelo para hacer ciencia y comparable con la teoría y el experimento. Este campo aún se encuentra en continuo crecimiento proporcionando cada día una mejor infraestructura, nuevos y mejores algoritmos y sobre todo una mayor capacidad de cálculo.

Método	Costo (Dolares)	Tiempo
Ecuación de Redlich-Kwong	10 – 100	0.10 h
Teoría de Perturbaciones	100 – 1000	1.0 h
Simulación Moleculares ^a	más de 3000	4.0 h
Experimentos	más de 30000	60 días

Tabla 4.1: Costos aproximados para la determinación del equilibrio líquido-vapor

^aLos costos y tiempos para los cálculos computacionales se basan en las computadoras personales de ahora y para calcular el diagrama completo líquido-vapor de una mezcla binaria con 4 o 5 isotermas [151, 153]

A medida que la capacidad de las computadoras crece, la resolución de ecuaciones en sistemas con muchas partículas se realiza recurriendo a métodos más complejos y con mayores niveles de precisión que nos acercan cada vez más al experimento hasta el punto que se puedan obtener propiedades más complejas a las que antes sólo se podía llegar experimentalmente. La simulaciones por computadora, nos permiten también predecir propiedades dinámicas que son inaccesibles, difíciles o caras, de forma experimental. Sin embargo, previamente es necesario encontrar modelos moleculares, potenciales de interacción o campos de fuerza y procedimientos de cálculo que se ajusten a los sistemas reales [157, 158]. Todo esto nos lleva a poder diseñar sustancias o moléculas que posean propiedades específicas de utilidad en las aplicaciones prácticas como por ejemplo, diseño de drogas y fármacos [145], vacunas, ingeniería de proteínas [159] o en la ciencia de materiales [160].

Las leyes de la termodinámica se obtuvieron experimentalmente y son aplicables únicamente a sistemas reales macroscópicos. Sin embargo, en el seno de un sistema macroscópi-

co hay un número enorme de átomos o moléculas que están en constante movimiento por lo que las posiciones y velocidades de esas partículas están variando continuamente. Para obtener propiedades macroscópicas tales como la presión, temperatura o el calor específico es necesario promediar estadísticamente sobre estos movimientos recurriendo generalmente a la Mecánica Estadística. Tres de los métodos mecanoestadísticos más utilizados son: las ecuaciones integrales [9], la teoría de perturbaciones [161] y las simulaciones moleculares [141–148]. Dentro de los métodos de simulación se encuentran: Dinámica Molecular [17] y Monte Carlo [162]. El problema matemático consiste en calcular las propiedades de equilibrio y/o las propiedades dinámicas con respecto a la distribución de Boltzmann. Parte del atractivo de estas técnicas se encuentra en que ambos métodos son muy sencillos de describir. La Dinámica Molecular es, en resumen, la resolución numérica de las ecuaciones de Newton donde el equilibrio térmico se establece por ergodicidad. El método de Monte Carlo (Metropolis) [163] es un camino aleatorio a través del espacio fase utilizando aceptaciones y rechazos para obtener un equilibrio y realizando un muestreo de la distribución de Boltzmann.

La técnica de simulación por Dinámica Molecular permite reproducir la parte del espacio configuracional que es accesible al sistema a una determinada temperatura, lo que hace de la Dinámica Molecular una herramienta muy útil en varios campos de la ciencia [164]. Al aplicar Dinámica Molecular a un sistema concreto, es necesario hacer una serie de aproximaciones sobre el modelo molecular que va a determinar el nivel de precisión de los resultados. En primer lugar, desde que se postularon las ecuaciones de movimiento de Newton en simulación, la descripción clásica se considera apropiada para reproducir este tipo de sistemas. Por otra parte, con el desarrollo del poder de cómputo, la duración de una simulación por Dinámica Molecular, generalmente puede extenderse a procesos que duran desde decenas de picosegundos hasta microsegundos [150], dependiendo del tamaño del sistema. No sólo la escala de tiempo en la que se puede simular un proceso es limitada sino que también hay limitaciones en el número de partículas (normalmente 10^5). Por último, pero

no por ello menos importante, la función de interacción o el campo de fuerza que se utiliza determinará la precisión de los resultados obtenidos por simulación. Se ha estudiado una enorme cantidad de modelos moleculares y campos de fuerza para los sistemas moléculares bajo las más diversas condiciones [165–171]. La elección de uno en concreto dependerá de las propiedades del sistema que nos interese tratar ya que algunas aplicaciones requieren un potencial de interacción más refinado que otras [172]. Por este motivo debe establecerse un equilibrio entre la precisión del modelo de interacción y el esfuerzo del cálculo que se requiere. Así, aunque la simulación resulte una técnica muy poderosa para estudiar las propiedades de sistemas moleculares en el ámbito microscópico es necesario recordar que está limitada por una serie de supuestos y aproximaciones.

4.2. Dinámica Molecular

PARA determinar las propiedades termodinámicas de los fluidos, la Mecánica Estadística ha desarrollado dos métodos [173]: *las teorías del estado líquido y las simulaciones moleculares*. A su vez, dentro de las teorías del estado líquido se encuentran *las ecuaciones integrales y las teorías de perturbaciones*. Los trabajos sobre la opalescencia crítica realizados por Ornstein y Zernike a principios del 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 fué necesario encontrar una segunda relación entre ambas funciones, es decir, una *relación de cierre* (cerradura). Relaciones de cierre tales como la de Perkus-Yevick [174], la de la cadena hipertejida (HNC) [175] o la de la cadena hipertejida de referencia (RHNC) [176] han proporcionado las distintas ecuaciones integrales. A mediados del siglo pasado aparecieron *las teorías de perturbaciones* [161]. Estas teorías, que han experimentado un rápido desarrollo en la última mitad del siglo pasado [177, 178], se basan en el hecho de que para 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 [179].

El segundo grupo de métodos mecanoestadísticos son las técnicas de simulación. Dentro de ellas se encuentran los métodos de Monte Carlo [87, 162, 163, 180] y Dinámica Molecular [141, 181]. Las simulaciones por computadora, hoy en día permiten estudiar las propiedades de un gran número de sistemas formados por muchas partículas [182, 183]. Sin embargo, no todas las propiedades se pueden obtener de forma directa por simulación. De hecho, la mayoría de las medidas obtenidas por simulación no corresponden a propiedades que se puedan medir directamente con el experimento. Por ejemplo, si realizamos la simulación molecular del agua en el estado líquido, podemos obtener las posiciones y las velocidades de todas las moléculas en el líquido. Sin embargo, este tipo de información no se puede comparar con datos experimentales. Una medida típica experimental promedia sobre un gran número de partículas y muchas veces también sobre el tiempo que dura la medida. Por lo tanto, si deseamos utilizar la simulación para comparar con el experimento necesitamos conectar las propiedades macroscópicas y microscópicas del fluido. Es por ello por lo que se recurre a la Mecánica Estadística [184].

La simulación es un método que proporciona resultados exactos para un modelo de fluido [185]. En una simulación se consideran normalmente unos miles de partículas en un volumen determinado, que se mueven de acuerdo a una serie de reglas. En la simulación por Monte Carlo se generan configuraciones de moléculas a partir de una configuración inicial, de acuerdo con el factor de Boltzmann de las configuraciones sucesivas. El promedio de las diversas propiedades sobre todas las configuraciones generadas constituye una estimación de las propiedades termodinámicas y estructurales del fluido. En una simulación por Dinámica Molecular, se evalúan las fuerzas y los momentos de las fuerzas que actúan sobre las moléculas, debidos a las interacciones entre ellas, y se resuelven las ecuaciones de movimiento, de manera que al final se conoce la evolución temporal del sistema. El promedio de las propiedades sobre la duración de la simulación nos da las propiedades

termodinámicas, estructurales y, además, dinámicas. En los últimos años, se han desarrollado una serie de variantes sobre el método de Monte Carlo, uno de ellos, el colectivo de Gibbs (GEMC) [186] con el que se puede realizar la simulación simultánea por Monte Carlo de dos o más fases [126, 187–191] que están en equilibrio, cumpliendo las condiciones de equilibrio interno e igualdad de temperatura, presión y potencial químico entre ambas fases.

Los métodos de simulación presentan una serie de detalles generales que se tienen que tratar. El primero de ellos viene dado por el tamaño de la muestra, lo que condiciona el estudio a los estados en los que las correlaciones espaciales son menores que el tamaño de la caja. El hecho de que el número de partículas, N , no sea lo suficientemente grande como para eliminar los efectos de superficie supone un serio problema cuando se pretende estudiar propiedades en el límite termodinámico, en el que la relación *superficie/volumen* tienda a cero. Para el método de Dinámica Molecular, es la duración limitada de la simulación lo que impide el estudio de fenómenos de alta correlación temporal. Los efectos ocasionados por los bordes de la caja se eliminan normalmente recurriendo a las *condiciones periódicas de frontera* (ver figura 4.1). Las N partículas del sistema que se van a simular se colocan en una caja de volumen V y se rodean de infinitas réplicas generadas por la translación de la caja principal. Así, las partículas que están en la superficie de una caja están rodeadas a su vez por réplicas periódicas de la superficie opuesta. Si durante la simulación las partículas pasan a una caja vecina, sus réplicas entran por la cara opuesta, conservándose constante el número de ellas. La eliminación de los efectos superficiales provoca a su vez nuevas limitaciones ya que si el alcance del potencial es lo suficientemente grande, una partícula puede interactuar con la imagen de otra que se encuentra más cerca y no necesariamente con la que esté en la caja central (criterio de mínima imagen [144]) imponiendo por tanto la simetría del sistema cuando se pretende simular un fluido isótropo. Si en la figura 4.1 se quiere calcular las fuerzas en la partícula **I** situada en la caja central, habrá que tener en cuenta todas las interacciones entre las partículas de la caja central o de las imágenes

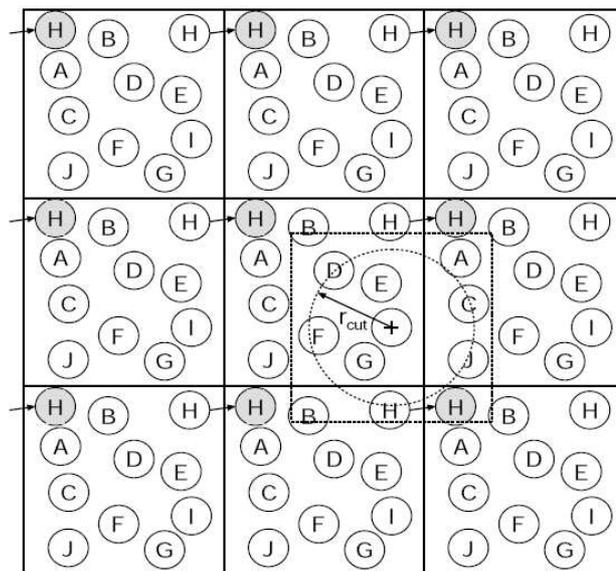


Figura 4.1: Condiciones periódicas de frontera. Cuando una molécula sale por un lado, una réplica entra por el lado opuesto.

incluidas en la esfera de radio de corte r_{cut} . Evidentemente, el radio de corte debe ser en todo momento inferior o igual a la mitad de la menor de las dimensiones de la caja.

Tanto Monte Carlo como Dinámica Molecular tienen unas bases comunes como son la representación de las moléculas en función de un sistema de coordenadas, la utilización de un potencial intermolecular y la introducción de las condiciones periódicas de frontera, pero la diferencia está en la forma de generar las nuevas configuraciones de las moléculas. En Monte Carlo las nuevas configuraciones se generan a partir de una partícula aleatoria, trasladándola y rotándola. La aceptación de dicha configuración se decide a partir del algoritmo de Metropolis [162], la aplicación sobre un número suficiente de configuraciones proporciona los promedios sobre estructura y propiedades termodinámicas del sistema. En el caso de la Dinámica Molecular, las nuevas configuraciones y velocidades se generan aplicando las ecuaciones de Newton del movimiento a todas las moléculas simultáneamente para un pequeño intervalo de tiempo.

La Dinámica Molecular es una técnica de simulación molecular donde la evolución temporal de un conjunto de partículas (generalmente átomos o moléculas) interactuantes se sigue paso a paso por integración de sus ecuaciones de movimiento. Por lo tanto, en contraste con las simulaciones de Monte Carlo, la Dinámica Molecular es una técnica *determinista*: dados un conjunto de posiciones y velocidades iniciales, la subsecuente evolución temporal queda completamente determinada y en principio es reversible.

El problema de seleccionar o construir un potencial de interacción se discutió en el capítulo 2. Las fuerzas se obtienen usualmente como el gradiente de una función de energía potencial, el cual depende de las posiciones y algunas veces de las orientaciones de las partículas también. El realismo de la simulación depende del potencial elegido para reproducir propiedades del sistema real bajo las condiciones a las cuales la simulación se realice y de la exactitud numérica de la integración de las ecuaciones de movimiento.

El método de Dinámica Molecular lo introdujo Alder y Wainwright en la década de los 50's [17, 192], el propósito de sus escritos era el de investigar el diagrama de fases de un sistema de esferas duras, en particular las regiones sólida y líquida. En 1960, se publicó un artículo de J. B. Gibson *et al.* [193] de *Brookhaven National Laboratory* y este es probablemente el primer ejemplo de una simulación de Dinámica Molecular con un potencial continuo basado en un método de integración de diferencias finitas. El cálculo lo realizaron con $N = 500$ partículas en una IBM 704 y les tomó cerca de 1 minuto por paso de integración. El siguiente gran avance fue en 1964, cuando Aneesur Rahman, en su famoso artículo titulado: '*Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*' [194], usando el potencial de Lennard-Jones con $N = 864$ partículas, estudió diferentes propiedades del Ar líquido en una computadora CDC 3600. Los códigos desarrollados por A. Rahman se utilizan todavía en muchos programas de Dinámica Molecular alrededor del mundo. En 1967, Loup Verlet calculó el diagrama de fases del argón utilizando el potencial de Lennard-Jones y también las funciones de correlación para probar las teorías del estado líquido [195, 196], en esos dos escritos, Verlet introdujo el algoritmo de integración que lleva su nombre hoy

en día (*Algoritmo de Verlet*) y para ahorrar tiempo en la simulación, introdujo el truco conocido como *la lista de vecinos* o *lista de Verlet*. Transiciones de fase para el mismo sistema, fueron investigadas posteriormente por Jean-Pierre Hansen y L. Verlet dos años más tarde [197]. La primera simulación de un sistema más real, agua líquida, la realizó A. Rahman y Frank H. Stillinger en 1974 [198], mientras que la primera simulación de una proteína (BPTI) apareció en 1977, realizada por McCammon *et al.* [199].

El campo de aplicación de las simulaciones por Dinámica Molecular ha crecido enormemente y se aplica por ejemplo en: líquidos, cristales líquidos, cristales, proteínas, membranas, superficies, cúmulos, defectos, fricción, mojado, fracturas, ADN, galaxias, etc.

La trayectoria de un sistema se puede seguir con la ayuda de la dinámica Hamiltoniana. La dinámica Hamiltoniana se introdujo en 1834 como una generalización de la ecuaciones del movimiento de Newton para una partícula puntual en un campo de fuerza. Las ecuaciones de Hamilton son de primer orden y por la simetría entre los momentos y las posiciones, la formulación Hamiltoniana es mucho más fácil de simular numéricamente que otra formulación como la de Euler-Lagrange.

El Lagrangiano de un sistema se define como:

$$L = K - U \quad (4.1)$$

donde K es la energía cinética total y U es la energía potencial total. Dado el Lagrangiano, nosotros podemos definir el Hamiltoniano de un sistema como:

$$H(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = \sum_{i=1}^N (\dot{q}_i p_i) - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) \quad (4.2)$$

4.2.1. Ecuaciones de movimiento

Resolver las ecuaciones de movimiento requiere una integración numérica de las ecuaciones diferenciales. La integración se realiza discretizando la variable tiempo t en pequeños incrementos de tiempo δt usando métodos de diferencias finitas. Existen métodos

explícitos basados en el desarrollo 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 $t + \delta t$:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{2}\delta t^2 + \dots \\ &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\delta t^2 + \dots\end{aligned}\quad (4.3)$$

Integrador de Verlet

El integrador más comunmente usado en Dinámica Molecular es el integrador de Verlet [195], el cual se basa en la adición de dos desarrollos de Taylor en tiempo, una hacia adelante y la otra hacia atrás:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (4.4)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t^2 - O(\delta t^3) \quad (4.5)$$

Sumando las expresiones 4.4 y 4.5 obtenemos la expresión para las posiciones a un tiempo $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (4.6)$$

Podemos observar que la ecuación 4.6 no requieren las velocidades, las cuales se requieren para calcular la energía cinética. Estas se pueden obtener substrayendo las expresiones 4.4 y 4.5 y se obtiene:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (4.7)$$

Integrador de Leap-Frog

El integrador de *Leap Frog* [200] toma su nombre del hecho de que las posiciones y velocidades no se calculan simultaneamente, pero alternativamente a cada mitad del paso de

integración. La evolución de las velocidades, ecuación 4.10, se obtiene substrayendo dos expansiones 4.8 y 4.9 de Taylor de la velocidad al tiempo $\delta t/2$:

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4.8)$$

$$\mathbf{v}(t - \delta t/2) = \mathbf{v}(t) - \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4.9)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t - \delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4.10)$$

mientras que la evolución de las posiciones se obtiene por:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (4.11)$$

y las velocidades al tiempo t se obtienen de:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \frac{\mathbf{v}(t + \delta t/2) + \mathbf{v}(t - \delta t/2)}{2} \quad (4.12)$$

Integrador velocity-Verlet

Este algoritmo [201] 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:

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4.13)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (4.14)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t + \delta t)}{2m}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4.15)$$

Integrador RMTS

En esta categoría de integradores se introdujo a principios de los 90's por M. E. Tuckerman, B. Berne y G. Martyna [202–204] y se han convertido en la característica distintiva entre los '*viejos*' y '*nuevos*' códigos de Dinámica Molecular. El éxito de esos integradores se debe a que son muy flexibles y permiten la factorización del Hamiltoniano lo que da

como consecuencia pasos separados de integración. Si se realiza de una manera correcta esa factorización, los cálculos reducen un factor de 30 en el tiempo computacional de cálculo que los algoritmos tradicionales.

Propiedades termodinámicas

Una amplia variedad de propiedades termodinámicas se pueden calcular por medio de las simulaciones computacionales; una comparación de los valores experimentales y los obtenidos por simulaciones es una vía importante en la cual la exactitud de la simulación y el modelo de potencial se puede cuantificar. También las simulaciones moleculares ayudan a predecir propiedades termodinámicas de las cuales no se tienen resultados experimentales o propiedades termodinámicas que en principio son muy difíciles de obtener o imposibles en los experimentos. Las simulaciones también dan una buena información estructural acerca de los cambios conformacionales en las moléculas y las distribuciones moleculares en un sistema.

La 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 interfase paralela al plano xy (véase figura 4.2), podemos evaluar la densidad como una función de z , $\rho(z)$, esto se logra dividiendo la longitud del caja en la dirección z en un número N_{bin} de longitud δz :

$$\rho(z) = \frac{N_{zi}\sigma^3}{L_x \times L_y \times \delta z} \quad (4.16)$$

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

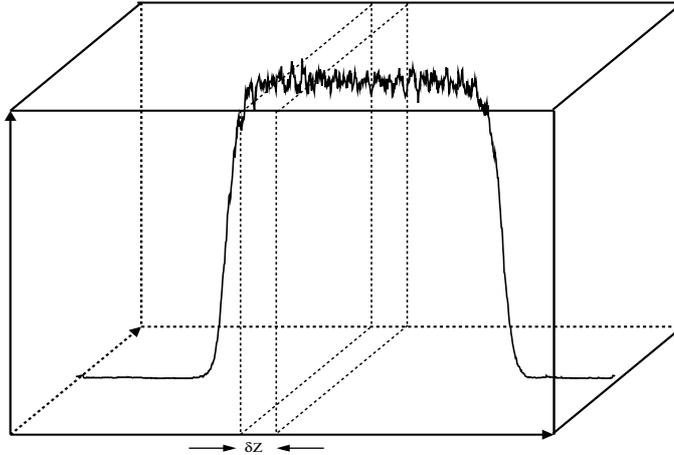


Figura 4.2: Construcción esquemática de los perfiles de densidad.

La energía interna

La energía interna se obtiene fácilmente en una simulación como el promedio sobre el ensamble de los estados energéticos que se examinan durante el curso de la simulación:

$$\begin{aligned} U &= \langle E \rangle \\ &= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_i \end{aligned} \quad (4.17)$$

La presión

La presión usualmente se calcula en la simulación via el teorema del virial de Clausius:

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{tot} \quad (4.18)$$

donde \mathbf{F}_i^{tot} es la fuerza total que actúa sobre la partícula i . El promedio estadístico de $\langle W \rangle$ se obtiene como:

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \delta\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\tau) \cdot m_i \dot{\mathbf{r}}_i(\tau) \quad (4.19)$$

donde se ha utilizado la segunda Ley de Newton. Integrando por partes, se obtiene que:

$$\langle W \rangle = -\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \delta\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(\tau)|^2 \quad (4.20)$$

Esta expresión es igual a $2\langle K \rangle (= DNk_B T)$ y de acuerdo con el teorema de equipartición, podemos asociar el valor medio del virial $\langle W \rangle$ con la temperatura del sistema, de la siguiente manera:

$$\langle W \rangle = -DNk_B T \quad (4.21)$$

donde D es la dimensionalidad del sistema, N es el número de partículas, k_B la constante de Boltzmann.

Ahora, si separamos la fuerza total que actúa sobre la partícula, \mathbf{F}_i^{tot} , en un término de fuerzas externas (debido a las paredes del contenedor) más un término de fuerzas internas (interacciones interatómicas):

$$\mathbf{F}_i^{tot} = \mathbf{F}_i^{ext} + \mathbf{F}_i \quad (4.22)$$

Si las partículas están encerradas en un paralelepípedo de lados L_x, L_y, L_z , volumen $V = L_x L_y L_z$ y con el origen de coordenadas en una esquina del contenedor, la parte $\langle W^{ext} \rangle$ debido al contenedor se puede evaluar utilizando la definición 4.18:

$$\langle W^{ext} \rangle = L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) \quad (4.23)$$

$$= -DPV \quad (4.24)$$

donde $-PL_y L_z$ es la fuerza externa \mathbf{F}_x^{ext} aplicada sobre el plano yz a lo largo de la dirección x . La ecuación 4.21 se puede escribir como:

$$\left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle - DPV = -DNk_B T \quad (4.25)$$

o de otra forma:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{D} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (4.26)$$

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

El tensor de presiones se define en términos de las posiciones de las partículas y sus velocidades:

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N m_i v_{xi} v_{yi} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{xij} f_{yij} \right] \quad (4.27)$$

Para un sistema homogéneo en una fase, las componentes del tensor de presiones $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$ son iguales. Pero cuando existe una interfase en el sistema las componentes del tensor de presiones no son iguales.

La temperatura

En el ensamble canónico (NVT), por ejemplo, la temperatura es constante, mientras que en el microcanónico (NVE), la temperatura fluctúa. La temperatura está directamente relacionada con la energía cinética del sistema:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (4.28)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.29)$$

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 $3Nk_B T/2$.

La tensión superficial

La superficie de cualquier líquido se comporta como si sobre ésta existiera una membrana a tensión. A este fenómeno se le conoce como *tensión superficial*. La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie

por unidad de área. Usando la mecánica estadística, R. H. Fowler [205, 206] desarrolló una relación entre la tensión superficial y las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, como en trabajos anteriores, Fowler introdujo la aproximación de una superficie matemática para la discontinuidad de la densidad entre las dos fases. Despreciando la densidad del vapor y calculando el trabajo realizado cuando la fase líquida se descompone en dos mitades semi-infinitas por un procedimiento isotérmico, él obtuvo la siguiente expresión para la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{\pi}{8} \rho_l^2 \int_0^\infty r^4 \frac{dU(r)}{dr} g(r) \delta r \quad (4.30)$$

donde ρ_l es la densidad del líquido, $g(r)$ es la función de distribución radial y $U(r)$ es el potencial de interacción. A bajas temperaturas, la aproximación de la discontinuidad de la densidad se puede justificar, pero eso introduce un gran error cerca del punto crítico. El primer intento para expresar la tensión superficial en términos del potencial de interacción y la función de distribución radial cerca de las capas de transición lo realizaron John G. Kirkwood and Frank P. Buff [207]. Ellos calcularon el tensor de esfuerzos en las regiones cerca de las capas de transición (ver Figura 4.3) y obtuvieron la expresión para los esfuerzos principales: P_T y P_N . De acuerdo con su teoría, el esfuerzo normal: P_N , el cual es igual a la

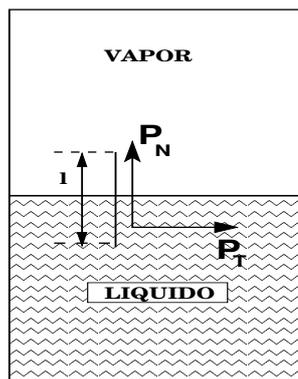


Figura 4.3: Representación esquemática de los esfuerzos cerca de la superficie.

presión de vapor de la sustancia, esta dado por:

$$\begin{aligned}
P_N &= P \\
&= k_B T \rho_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \frac{1}{6} \iiint r_{12} \frac{dU(r_{12})}{dr} \rho_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) \delta v_{12} \\
&= k_B T \rho_\beta^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \frac{1}{6} \iiint r_{12} \frac{dU(r_{12})}{dr} \rho_\beta^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) \delta v_{12}
\end{aligned} \tag{4.31}$$

donde α y β son las fases del fluido, $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ especifica el número promedio de moléculas $\rho^{(1)}\delta v$ en un elemento volumen δv en el punto \mathbf{r} en el fluido y $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$ especifica el número promedio de pares de moléculas $\rho^{(2)}\delta v_1\delta v_2$, una de ellas está situada en un elemento de volumen δv_1 en el punto \mathbf{r}_1 y la otra en un elemento de volumen δv_2 en el punto \mathbf{r}_{12} en el espacio configuracional relativo. La función de correlación por pares $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$ se define por las siguiente relación:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) \tag{4.32}$$

Los componentes del esfuerzo tangencial se calculan como la suma del transporte de momento y la fuerza transmitida a través de una sección unitaria de ancho y longitud l perpendicular a la capa de transición. Kirkwood y Buff expresaron ese esfuerzo σ_x en términos de las fuerzas intermoleculares y la función de distribución radial y obtuvieron:

$$\sigma_x = - \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z) \delta z \tag{4.33}$$

donde:

$$\begin{aligned}
P_T(z) &= P' \\
&= k_B T \rho^{(1)}(z) - \frac{1}{2} \iiint \frac{x_{12}^2}{r_{12}} \frac{dU(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(z, r_{12}) \delta v_{12}
\end{aligned} \tag{4.34}$$

El esfuerzo que actúa en la dirección transversal de una región de longitud l perpendicular al plano superficial, tiene el valor $-Pl$ que resulta de la presión normal uniforme P que actúa en las dos fases α y β . La tensión γ , tiene la contribución $-Pl$ como un resultado de

la presión normal uniforme que actúa a través de esa región, de acuerdo con la definición mecánica, la tensión superficial, la podemos escribir como:

$$\gamma = \sigma_x + \int_{-l/2}^{l/2} P dz \quad (4.35)$$

donde:

$$\int_{-l/2}^{l/2} P dz = Pl \quad (4.36)$$

Sustituyendo la ecuación (4.33) en la ecuación (4.35) y en el límite cuando $l \rightarrow \infty$, se obtiene la expresión para γ :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) \delta z \quad (4.37)$$

A. Harsima [208] examinó la metodología desarrollada por Kirkwood y Buff y estudió varios aspectos de la tensión superficial usando termodinámica. Richard C. Tolman [209] discutió la dependencia de la tensión superficial con la curvatura usando argumentos termodinámicos. Mostró que la tensión superficial de una gota de líquido depende del radio:

$$\gamma(R) = \gamma_{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{R} \right) + O(R^{-2}) \quad (4.38)$$

donde γ_{∞} es la tensión superficial de la interfase plana líquido-vapor. Expresó, la llamada *longitud de Tolman* δ en términos de la diferencia entre la división equi-molar de la superficie de una interfase plana z_e y la llamada tensión superficial z_s :

$$\delta = z_e - z_s \quad (4.39)$$

Las superficies divisorias en la región superficial son del tamaño molecular, la longitud de Tolman es por lo tanto muy pequeña [210–212]. Las gotas a esa escala son muy difíciles de medir experimentalmente [213]; estimaciones de δ se obtienen por métodos teóricos [214] y por simulaciones [215]. Haye y Bruin [216] simularon un fluido Lennard-Jones en equilibrio con su vapor, utilizaron un radio de corte de 2.5σ . Simularon seis diferentes temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico, para todas las temperaturas la longitud

de Tolman la obtuvieron de las simulaciones, encontraron que es positivo y con un valor de $\approx 0.2\sigma$, indicando que la tensión superficial de una gota decrece ligeramente cuando decrece el tamaño de la gota. Nijmeijer *et al.* [217] investigaron el comportamiento de la tensión superficial de pequeñas gotas para estimar la longitud de Tolman δ , evaluaron la diferencia de la presión a través de los límites de la gota del líquido la cual da una estimación de la longitud de Tolman. Encontraron que es positiva y de un valor muy pequeño. Varios investigadores han analizado el tensor de presiones para interfases esféricas [213, 218–220].

La tensión superficial de una interfase dada por la expresión de Kirkwood y Buff, está dada por la siguiente expresión:

$$\gamma = \int_{fase1}^{fase2} [P_N(z) - P_T(z)] \delta z \quad (4.40)$$

para una interfase plana perpendicular al eje z , las componentes normal P_N y tangencial P_T se definen como:

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (4.41)$$

$$P_T(z) = \frac{1}{2} [P_{xx}(z) + P_{yy}(z)] \quad (4.42)$$

Resultados: Mezclas binarias simétricas

5.1. Introducción

Las simulaciones con Dinámica Molecular y Monte Carlo se han utilizado extensamente para estudiar diferentes propiedades termodinámicas [221, 222] y estructurales [223–225] en fluidos de Lennard-Jones. Una de las propiedades termodinámicas más importante en los diferentes procesos industriales es la *tensión interfacial*, γ ; una interfase o capa interfacial se define como la región tridimensional de contacto entre dos fases α y β , en la cual existe una interacción entre las moléculas de dichas fases. Debido a la presencia de dos fases se genera una fuerza por unidad de longitud que se ejerce tangencialmente sobre la superficie que las separa, esto es lo que se conoce como *tensión interfacial*. Cuando una de las fases es un gas, el término empleado con más frecuencia es *tensión superficial*. A nivel industrial el estudio de la tensión interfacial resulta de gran importancia, debido a la necesidad creciente de comprender procesos en los que están involucradas dos

fases inmiscibles.

En 1977 G. A. Chapela *et al.* [226] simularon un fluido de Lennard-Jones utilizando Dinámica Molecular y Monte Carlo a diferentes temperaturas para estudiar el comportamiento de la tensión superficial. Usaron diferentes sistemas con $N = 255, 1020$ y 4080 átomos y un radio de corte de 2.5σ . Los perfiles de densidad los ajustaron con la función tangente hiperbólica [227, 228]. Concluyeron que el sistema con $N = 255$ da los mismos resultados utilizando Dinámica Molecular y Monte Carlo. Encontraron que el espesor de la interfase es $O(2\sigma)$ y aumenta cuando se acercan al punto crítico. A estos primeros cálculos de tensión superficial se les agregaron correcciones debido a la utilización de un alcance finito en el potencial de interacción intermolecular. Posteriormente, E. M. Blokhuis *et al.* [229] corrigieron la expresión para las correcciones de largo alcance de la tensión superficial utilizada por G. A. Chapela *et al.* [226]. Nijmeijer *et al.* [230] simuló de nuevo un fluido de Lennard-Jones en equilibrio con su vapor. Ellos usaron un sistema con $N = 10000$ átomos a cuatro temperaturas diferentes $T^* = (k_B T / \epsilon) = 0.72, 0.80, 0.90$ y 1.0 . La configuración inicial de las siguientes simulaciones las tomaron de la configuración previa. Los promedios estadísticos los realizaron sobre un total de 1.2×10^3 pasos de simulación, después de haber simulado un período de 4.0×10^3 pasos de equilibrio. Ellos investigaron el efecto del radio de corte, el mayor de ellos fué de 7.33σ para una temperatura de 0.92 y encontraron que el valor de la tensión superficial se incrementa por factor de 2.8 . Dejando claro entonces, que esto se debe a despreciar una parte de la interacción atractiva por truncar el potencial [231, 232]. C. D. Holcomb *et al.* [233] y M. Mecke [234] realizaron un estudio más detallado y, concluyeron que con un radio de corte de 5.0σ y con las correcciones de largo alcance se obtienen valores muy cercanos a aquellos resultados experimentales para gases nobles para la tensión superficial. Recientemente, A. Trokhymchuk *et al.* [235] revisaron de nuevo el cálculo de la tensión superficial y discutieron el origen de la discrepancia que puede aparecer al calcular esta propiedad con los métodos de simulación más utilizados: Dinámica Molecular y Monte Carlo. Sus simulaciones la realizaron con $N = 1000$ partícu-

las. Las diferencias entre los valores de la tensión interfacial se le atribuían a diferentes condiciones de la simulación, como por ejemplo: el tamaño del sistema, radio de corte y el tiempo de simulación [14, 236]; ellos argumentaron que el origen de esas discrepancias están en los detalles del procedimiento para truncar las interacciones. Truncar el potencial en Monte Carlo, no da lo mismo que truncar la fuerza en Dinámica Molecular, realizaron varias simulaciones para validar sus argumentos. Ellos simularon un sistema con un radio de corte de 4.5σ y 5.5σ y encontraron que los valores de la tensión superficial son más sensibles a las correcciones de largo alcance. Cuando se trunca el potencial, γ incrementa 35 % y 5 % cuando el radio de corte de incrementa de 2.5σ a 4.5σ , respectivamente. Chen [237] estudió la dependencia en área de la tensión superficial y encontró que γ se incrementa cuando el área decrece. Sin embargo, este efecto de tamaño finito fué muy pronunciado en una pequeña área transversal. Además, mostró que una corrección al efecto del tamaño finito de la tensión superficial es directamente proporcional al recíproco del área superficial. Weng *et al.* [238] usaron simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar la estabilidad y el espesor de una película de un fluido tipo Lennard-Jones. Sus resultados indican que la distribución local de la tensión superficial varía significativamente con el espesor de la película. Mientras que la variación de las densidades de coexistencia es mucho menor.

5.2. Mezclas de fluidos tipo Lennard-Jones

EXISTEN muy pocas simulaciones moleculares que involucren a mezclas binarias [239–247] y ternarias [245, 248] y sobre todo, estudios acerca de la tensión interfacial en las mezclas. Las mezclas binarias se modelan modificando el potencial de Lennard-Jones para partículas de diferente especie, como fué propuesto por M. Meyer *et al.* [239, 241], para las especies puras A y B se utiliza:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

mientras que para la interacción entre partículas de diferente especie AB y BA , se utiliza el potencial de Lennard-Jones modificado:

$$U(r_{ij}) = 4\alpha\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.2)$$

donde se introducen los parámetros α y β que reducen la miscibilidad en el sistema. El efecto del parámetro β es reducir e incluso anular la parte atractiva del potencial, mientras que el parámetro α cambia la profundidad del pozo del potencial. M. Meyer *et al.* [239] simularon una mezcla binaria equimolar tipo Lennard-Jones utilizando $N = 864$ partículas; al parámetro α le asignaron el valor de 1, mientras que al parámetro β le asignaron diferentes valores ($0 \leq \beta \leq 0.5$). Las simulaciones las realizaron en un intervalo de temperaturas y presiones cerca del punto triple. Las interfaces obtenidas fueron estables en la escala de tiempo de la simulación, como lo mostraron los perfiles de densidad y de presión, además realizaron un análisis geométrico para caracterizar las fluctuaciones de la interfase. Posteriormente, J. Stecki y S. Toxvaerd [241] reportaron ciertos aspectos de la interfase líquido-líquido de una mezcla binaria utilizando Dinámica Molecular, el espesor de la región interfacial de los dos fluidos y además determinaron la tensión interfacial para su modelo; ellos simularon $N = 1024$ partículas en el ensamble NVT, usando los parámetros $\alpha = 1$ y $\beta = 0$. F. Bresme y N. Quirke [248] utilizaron un potencial similar, para investigar el comportamiento del mojado de lentes líquidas en la interfase líquido-líquido. El esparcimiento de la lente se controló cambiando la tensión interfacial lente-líquido. Ellos utilizaron $N = 30000$ partículas en los líquidos que rodean a la lente y 3000 partículas para la lente. Las mediciones del ángulo de contacto concordaron con la descripción macroscópica dada por la relación de Neumann [249, 250], también encontraron que la ecuación de Laplace [251] para la diferencia de presiones se satisface. En esa mezcla ternaria utilizaron el parámetro $\alpha = 1$, mientras que para el parámetro β utilizaron diversos valores: $\beta_{12} = 0$ y para las interacciones $\beta_{23} = \beta_{13} \neq 0$, las cuales controlan el esparcimiento de la lente. E. Díaz-Herrera *et al.* [243] realizaron simulaciones con Dinámica Molecular en el en-

samble canónico (NVT) para estudiar el comportamiento de tensión superficial de *mezclas binarias simétricas* tipo Lennard-Jones y también el efecto de adicionar un surfactante a la mezcla binaria. Sus simulaciones las realizaron con $N = 1728$ y 2592 partículas, utilizando los parámetros $\alpha = 1$ y sólo cambiaron el parámetro β ($0 \leq \beta \leq 1$). Las simulaciones las realizaron en un amplio intervalo de temperaturas ($0.6 \leq T^* \leq 3.0$), encontraron que para la mezcla binaria, la tensión superficial presenta un decaimiento monótono como función de la temperatura, mientras que la tensión interfacial no presenta el mismo comportamiento monótono, sino que aparece un máximo como función de la temperatura. Posteriormente, aparecieron una serie de publicaciones donde tratan de dar una explicación termodinámica de tal comportamiento [252–258] y además, también se observó ese efecto en una mezcla de agua-isooctano [257] y agua-CO₂ [258].

5.3. Clasificación de las mezclas binarias simétricas

COMPARADO con el caso de un fluido simple, el diagrama de fases de una mezcla binaria muestra una increíble variedad de fenómenos. En nuestro estudio nos enfocaremos a las llamadas *mezclas binarias simétricas*, *i.e.* donde las interacciones entre las partículas semejantes son iguales: $U_{AA}(r) = U_{BB}(r)$, mientras que las interacciones entre partículas de diferente especie son: $U_{AA}(r) \neq U_{AB}(r)$. El comportamiento de una mezcla binaria se controla principalmente por dos mecanismos (y su interrelación):

- ① La diferencia de tamaño entre las partículas de los dos componentes y su (parcial) penetrabilidad.
- ② La influencia química, expresada vía un conjunto de *tres* potenciales de interacción, *i.e.* los potenciales de interacción entre las partículas de la misma especie y su interacción cruzada con partículas de diferente especie.

Utilizando un modelo tan simple como lo es el modelo de van der Waals (véase sección 3.3), podemos observar la complejidad en los diagramas de fases para mezclas binarias [116], tal modelo incorpora aspectos relevantes en una mezcla binaria.

Aquí, solo consideraremos una versión simplificada de un modelo de mezcla binaria, la cual usualmente se le conoce en la literatura como: *mezcla binaria simétrica*. Esta se caracteriza porque todas las especies tienen el mismo tamaño: $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB}$, ignorando por lo tanto la influencia del tamaño de las partículas en el comportamiento de fases antes mencionado. Sin embargo, las interacciones entre las partículas de la misma especie son iguales y únicamente las interacciones cruzadas son diferentes, *i.e.* interacciones entre partículas de diferente especie.

Si denotamos a las partículas de las dos especies por A y B , los potenciales de interacción para la mezcla binaria simétrica están dados por:

$$U_{AA}(r) = U_{BB}(r) \neq U_{AB}(r)$$

Una simplificación del modelo, asume la misma forma funcional para todos los potenciales de interacción, esto es:

$$U_{AB}(r) = \alpha U_{AA}(r)$$

donde $\alpha \neq 1$.

Aunque tal modelo parece ser muy artificial y pensaríamos que no nos permite dar una descripción real del comportamiento de fases observado en experimentos ¹, este modelo muestra una gran variedad de fases y ofrece una conexión entre la descripción microscópica del sistema y su comportamiento macroscópico. La ventaja de este modelo tan simple está en el hecho de que sus interacciones se caracterizan únicamente por pocos parámetros, principalmente la fuerza de interacción α y los parámetros del potencial de referencia

¹Un ejemplo de tal modelo, son las mezclas simétricas de isómeros d-l ópticos. Sin embargo, separaciones líquido-líquido en esos sistemas no se han reportado hasta ahora [118].

$U_{AA}(r)$; aun así, con este modelo tan simple los diagramas de fases muestran una variedad rica de fenómenos muy interesantes como: la aparición de *puntos críticos*, *líneas críticas*, *puntos críticos finales (CEP)*, *puntos tricríticos* y *puntos triples*.

Este modelo de mezcla binaria simétrica, presenta **cuatro** diferentes **tipos** de diagrama de fases y se pueden clasificar en **dos clases**:

- ① En la **primera clase**, las interacciones de las especies similares es favorable, esto es, $\alpha < 1$; se caracteriza por la presencia de una línea crítica (*llamada línea λ*) de la transición de desmezclado, la cual ocurre a una temperatura finita T_{ccp} (critical consolute point). La simetría de nuestro modelo implica que éste punto crítico se localiza a una concentración $[X] = 1/2$. Arriba de esa temperatura, observamos una mezcla homogénea de las especies A y B ($X_A = X_B = 1/2$) en el fluido mezclado (FM), mientras que abajo de T_{ccp} , el líquido se separa en una fase rica en A con una concentración X_A y una fase rica en B con una concentración $X_B = 1 - X_A$, y el fluido se encuentra desmezclado (FD).
- ② La **segunda clase**, donde $\alpha > 1$, se caracteriza por la ausencia de una línea crítica y la ausencia de transición de desmezclado.

El sistema de la primera clase exhibe además de esas transiciones de desmezclado, también transiciones líquido-vapor (LV) como en el caso de un componente puro.

Dependiendo de la interacción presente en esos dos tipos de fases, podemos distinguir **tres tipos** de diagrama de fases.

Para representar a los diagramas de fases que presentan las mezclas binarias simétricas (véase figura 5.1), utilizaremos una representación bidimensional, la cual se obtiene por la proyección de las ramas de alta (ρ_l) y baja densidad (ρ_v) sobre el plano de concentración $[X] = 1/2$ y además, omitiendo las curvas de desmezclado y únicamente la línea crítica de la transición de desmezclado (línea λ) se observa. Usando esta representación, en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se muestran esquemáticamente los tres diferentes tipos de diagramas

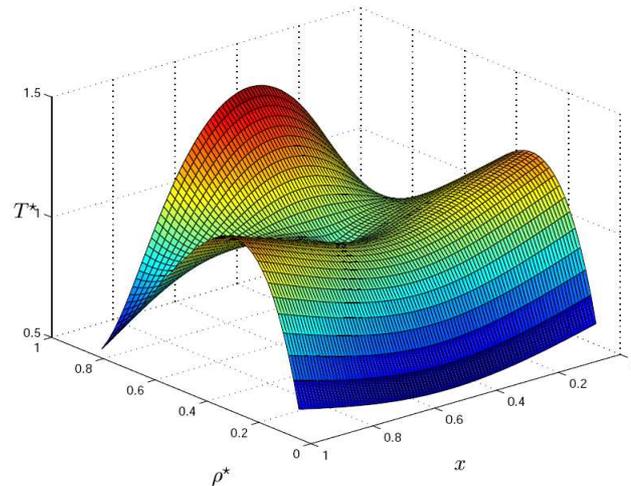


Figura 5.1: Vista tridimensional en el espacio $T^* - \rho^* - X$, del diagrama de fases para una mezcla binaria simétrica [259, 260].

para la clase 1. Estos tipos de diagramas difieren en la manera de como la transición de segundo orden, la cual está asociada con la transición de desmezclado, se intersecta con la curva líquido-vapor de primer orden.

Tipo I La figura 5.2 muestra la situación cuando la línea λ intersecta a la curva de coexistencia LV abajo del punto crítico. En este caso, la línea λ intersecta a la curva LV, de primer orden en un **punto crítico final (CEP)**. En el CEP, coexiste un líquido crítico con un vapor no crítico. Arriba de la temperatura CEP, un vapor y un líquido homogéneo de densidad intermedia coexisten y llega a ser idéntica en el punto crítico de LV. A altas densidades, cuando cruzamos la línea λ , a temperatura constante, el fluido se desmezcla. Toda la línea de la curva de coexistencia LV abajo del CEP es una línea triple donde coexisten un gas, un fluido rico en A y fluido rico en B, desmezclados.

Tipo III En figura 5.3, la línea λ intersecta a la curva LV en el punto crítico. En este caso la transición de primer orden entre el vapor y el fluido mezclado esta ausente y la

línea λ termina en un **punto tricrítico**, donde las tres fases se convierten en críticas al mismo tiempo: un vapor, un fluido rico en A y un fluido rico en B; de tal modo que dos parámetros de orden $\Delta\rho = \rho_l - \rho_v$, donde ρ_l y ρ_v son las densidades de coexistencia y $\Delta X = X - X' = 2X - 1$, desaparecen al mismo tiempo. La tricriticalidad es una característica específica de un modelo simétrico. En general, en una mezcla binaria la tricriticalidad puede no ocurrir [118].

Tipo II La situación intermedia se muestra en la figura 5.4, donde la línea λ se aproxima a la curva de coexistencia ligeramente abajo del punto crítico LV. Como en el tipo I, encontramos un punto crítico y como en el caso III un punto tricrítico. Adicionalmente, este tipo se caracteriza por tener un **punto triple**, donde *-para ser correctos-* cuatro fases coexisten: un vapor, un fluido mezclado a una densidad intermedia y un fluido rico en A y otro rico en B a una densidad mas alta.

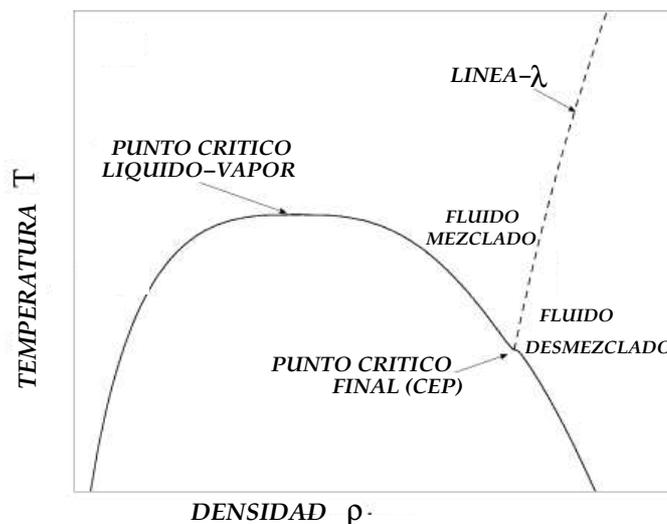


Figura 5.2: Representación esquemática del digrama tipo I de la clase I [261], descritos en el texto. Estos diagramas son proyecciones de los diagramas tridimensionales en el espacio $T^* - \rho^* - X$ en el plano de concentración $X = 1/2$. La curva continua es la curva LV y la línea discontinua es la línea λ .

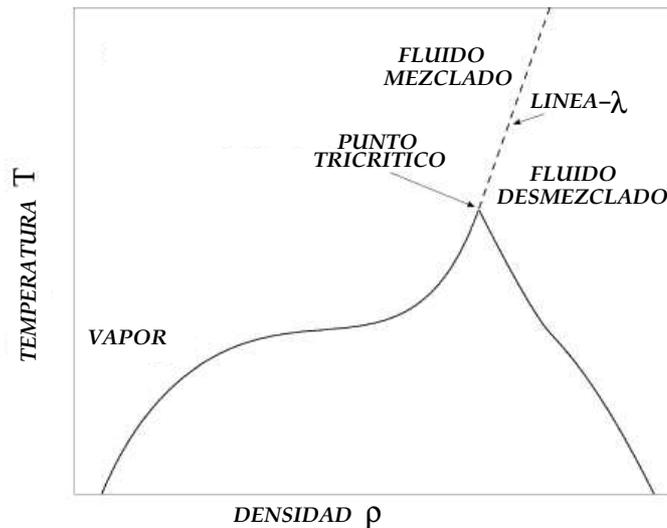


Figura 5.3: Representación esquemática del digrama tipo III de la clase I [261], descritos en el texto. Estos diagramas son proyecciones de los diagramas tridimensionales en el espacio $T^* - \rho^* - X$ en el plano de concentración $X = 1/2$. La curva continua es la curva LV y la línea discontinua es la línea λ .

En un estudio realizado con un potencial de pozo cuadrado y teorías de campo medio por N. Wilding *et al.* [261], demostraron que las transiciones entre los diferentes tipos de diagrama de fases ocurren por el parámetro α (I (α grande) \rightsquigarrow II \rightsquigarrow III (α pequeña)).

El diagrama de fase tipo IV se observó en simulaciones con Monte Carlo con el ensamble gran canónico (GCMC) en una mezcla binaria simétrica dentro de una matriz porosa (véase figura 5.5) [259, 262, 263], en el cual la línea λ intersecta a la curva LV en un CEP en la rama de baja densidad (ρ_v , lado del vapor), de tal modo que arriba del CEP encontramos una línea de cuatro fases, donde una fase rica en A y otra en B de baja densidad coexisten con una fase rica en A y otra rica en B de alta densidad.

Diagramas similares se habían encontrado en sistemas con potenciales de interacción completamente diferentes y además expuestos a campos externos [264, 265] o en fluidos con materiales porosos [266, 267], como por ejemplo: *fluido de Heisenberg* [262, 268–270] (es un fluido donde las partículas interactúan con el potencial de esfera dura y una inter-

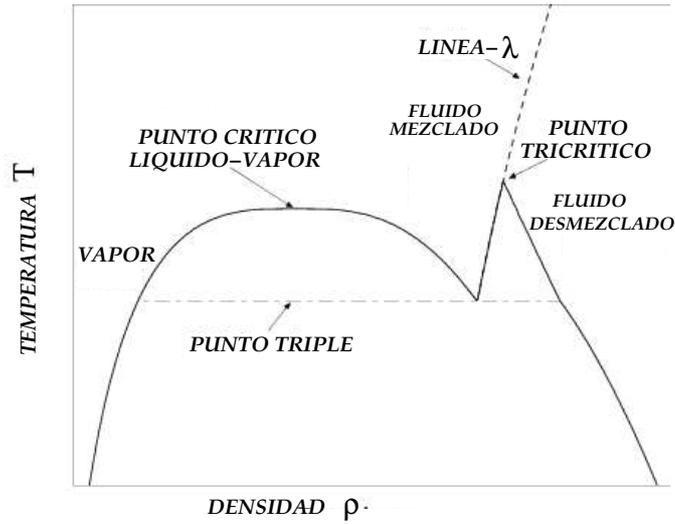


Figura 5.4: Representación esquemática del digrama tipo II de la clase I [261], descritos en el texto. Estos diagramas son proyecciones de los diagramas tridimensionales en el espacio $T^*\rho^*X$ en el plano de concentración $X = 1/2$. La curva continua es la curva LV y la línea discontinua es la línea λ .

acción tipo Heisenberg en sus momentos dipolares), *fluidos de Stockmayer* [78, 271–273] (véase ecuación 2.31, es un fluido donde las partículas llevan momento dipolar y además interactúan con un potencial tipo Lennard-Jones) y mezclas de He^3 - He^4 [274, 275].

Posteriormente, el diagrama de fase tipo IV también fue obtenido por E. Schöll-Paschinger *et al.* [276] utilizando potenciales tipo Yukawa:

$$\beta\Phi_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} \leq \sigma, \\ -\frac{K_{ij}}{r_{ij}} \exp(-z(r_{ij} - \sigma)) & \text{si } r_{ij} > \sigma. \end{cases} \quad (5.3)$$

donde $i, j = 1, 2$, $\beta = 1/k_B T$. En ese estudio se utilizó $K_{11} = K_{22}$ y $K_{12} = \alpha K_{11}$ [276] y con un valor de $\alpha = 0$, lo cual implica que las partículas de diferente especie interactúan con potencial de esfera dura.

El valor de $\alpha = 0$, en la clasificación de van Konynenburg y Scott [118] corresponde a un valor de $\Lambda = 1$ (véase figura 2 de van Konynenburg [118]) y esta región no fue explorada por estos investigadores y tampoco fue reportada por N. Wilding [261] en su estudio con

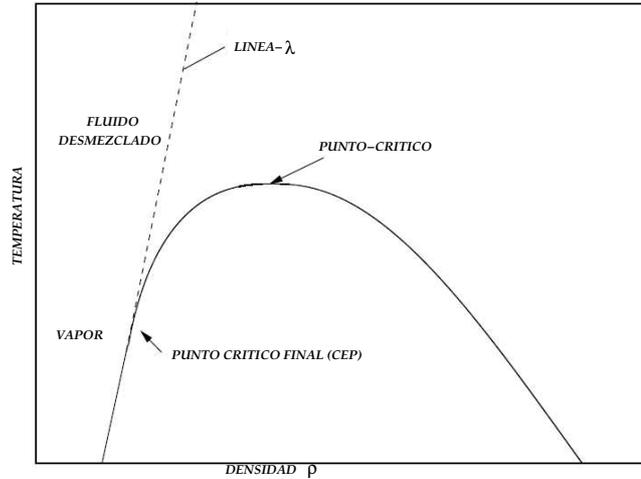


Figura 5.5: Representación esquemática del cuarto tipo de diagrama de fase de la clase I que se ha observado en estudios con GCMC dentro de una matriz porosa [259, 263]. La curva continua es la de LV, mientras que discontinua es la línea λ

un potencial de pozo cuadrado.

En un intento por establecer una conexión entre la clasificación de van Konynenburg y Scott, la tabla 5.1 resume una conexión entre su clasificación y los tipos que se presentan en las mezclas binarias simétricas [268].

En el estudio realizado por Scott y van Konynenburg, introdujeron tres parámetros ξ , ζ y Λ para caracterizar las mezclas, los cuales están dados por:

$$\xi = \frac{b_2 - b_1}{b_2 + b_1} \quad (5.4)$$

$$\zeta = \frac{a_2/b_2^2 - a_1/b_1^2}{a_2/b_2^2 + a_1/b_1^2} \quad (5.5)$$

$$\Lambda = \frac{a_2/b_2^2 - 2a_{12}/b_{12}^2 + a_1/b_1^2}{a_2/b_2^2 + a_1/b_1^2} \quad (5.6)$$

donde a_i es el parámetro de *cohesión* y b_i es el *covolumen* que, para fluidos puros de tipo van der Waals, dependen de la temperatura crítica T_c y la presión crítica P_c de acuerdo con:

$$a_i = \frac{27 (RT_{ci})^2}{64 P_{ci}} \quad (5.7)$$

$$b_i = \frac{1 RT_{ci}}{8 P_{ci}} \quad (5.8)$$

donde \mathcal{R} es la constante universal de los gases y los parámetros cruzados a_{ij}, b_{ij} están dados por:

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} (1 - \kappa_{12}) \quad (5.9)$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (5.10)$$

κ_{12} toma en consideración la desviación de la mezcla del comportamiento ideal. En mezclas binarias simétricas, el parámetro $\xi = 0$ ya que son partículas de igual tamaño ($\sigma_{AA} = \sigma_{BB}$) y $\zeta = 0$ porque las interacciones entre partículas de la misma especie son iguales ($U_{AA}(r) = U_{BB}(r)$) y únicamente el parámetro Λ está relacionado con las interacciones cruzadas, lo mismo que el parámetro α .

Clasificación de las mezclas binarias			
Scott y van Konynenburg		Mezclas simétricas	
$\Lambda < 0$	I-A	$\alpha > 0$	No hay dezmezclado
$\Lambda > 0$	II-A	$\alpha < 1$	I
	II-A*		II- α
	III-A*		II- β
	III-HA		III
$\Lambda=1$	No clasificada	$\alpha \approx 0$	VI

Tabla 5.1: Correspondencia entre los tipos de mezclas binarias simétricas y la clasificación de Scott y van Konynenburg (ver figura 1 y 38 de [118]). Los Tipos II- α y II- β son subtipos de II

5.4. Propiedades interfaciales de las mezclas binarias simétricas.

EN esta sección presentamos los resultados de las propiedades estructurales y termodinámicas de mezclas binarias simétricas [245–247]. Hemos encontrado fenómenos interfaciales no discutidos con anterioridad utilizando simulaciones moleculares, que presentan este tipo de mezclas; además de los fenómenos ya mencionados anteriormente: puntos críticos, puntos triples, CEP y puntos tricríticos.

El modelo de interacción que hemos usado para estudiar las propiedades estructurales y termodinámicas de mezclas binarias simétricas, son partículas esféricas tipo 'A' y 'B', las cuales interactúan con el potencial de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.11)$$

donde $i, j = A, B$, σ_{AA} y ϵ_{AA} son los parámetros de referencia; para las interacciones cruzadas, $\epsilon_{AB} = \alpha\epsilon_{AA}$ y para el fluido B, $\epsilon_{BB} = \epsilon_{AA}$, mientras que $\sigma_{AB} = \sigma_{AA} = \sigma_{BB} = 1$.

Es interesante hacer notar los valores límite que puede tomar α para fluidos de la primera clase, cuando $\alpha = 1$, esto implica que $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$ y en el sistema de simulación tenemos un fluido puro Lennard-Jones con un número total de partículas $N_T = N_A + N_B$; en el otro caso, cuando $\alpha = 0$, implica que $\epsilon_{AB} = 0$ y en el sistema tenemos dos fluidos de Lennard-Jones que no interactúan entre si, regresando otra vez a un fluido puro de Lennard-Jones.

Debido a este tipo de interacciones, no es posible obtener los diagramas tipo IV. Debido a que el parámetro α controla las transiciones entre los diferentes tipos de diagrama de las mezclas binarias simétricas I(α grande) \rightsquigarrow II \rightsquigarrow III \rightsquigarrow IV($\alpha = 0$), en nuestro modelo de interacción obtenemos LJ($\alpha = 1$) \rightsquigarrow I \rightsquigarrow II \rightsquigarrow III \rightsquigarrow LJ($\alpha = 0$) [245–247].

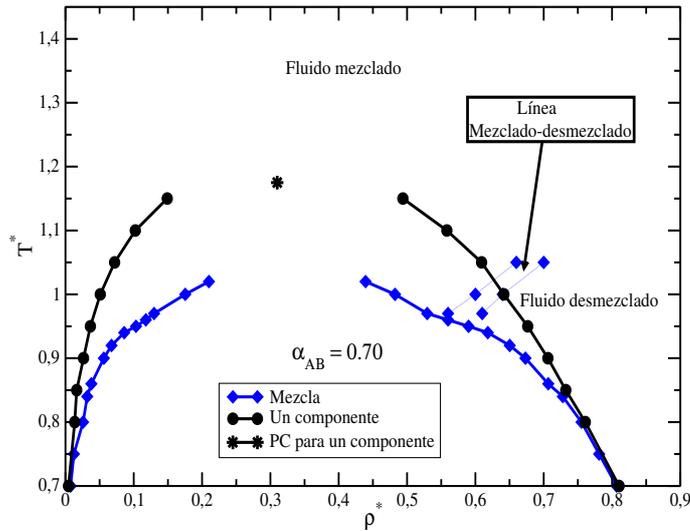


Figura 5.6: Diagrama tipo I para las mezclas binarias simétricas con el potencial de Lennard-Jones [245–247].

5.4.1. Tipo I

En el diagrama tipo I, la línea λ interseca a la curva LV en un punto crítico final (CEP), en este punto, coexiste un líquido crítico con un vapor no crítico. La línea de la curva de coexistencia LV, abajo de la temperatura del punto punto crítico final, es una línea triple donde coexiste un fluido rico en A y otro en B desmezclados en equilibrio con un vapor. El diagrama tipo I, para nuestro modelo de interacción y con un parámetro $\alpha = 0.70$ se muestra en la figura 5.6.

Para estudiar las propiedades interfaciales de este fluido, hemos utilizado simulaciones de Dinámica molecular en el ensamble NVT. Hemos utilizado un número total de partículas de 4096, con $N_A = N_B = 2048$ y un radio de corte $r_c = 3\sigma_{AA}$. El sistema lo colocamos dentro de un paralelepípedo cuya área está dada por $A = 9\sigma_{AA} \times 9\sigma_{AA}$ para minimizar los efectos de tamaño finito como fue notado por [237], y una longitud $L_Z > 12\sigma_{AA}$, también aplicamos condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones. Las variables termodinámicas utilizadas para describir el comportamiento del sistema fueron la temperatura reducida T^*

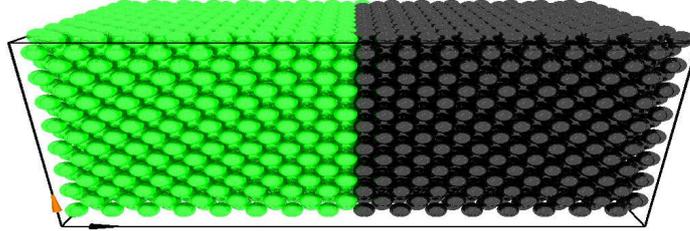


Figura 5.7: Configuración inicial de la mezcla binaria simétrica. Con partículas tipo A (negras) y tipo B (verdes), separadas y colocadas en dos arreglos fcc [245–247].

y la densidad reducida ρ^* . La densidad total del sistema está dada por $\rho^* = N/V$, donde N es el número total de partículas y V es el volumen del sistema. Para ecuaciones de movimiento que describen la dinámica de las partículas del fluido utilizamos el algoritmo de *leap-frog*, descrito en la sección 4.2.1, con un paso de integración $\delta t = 0.0050$. Para comparar la escala de tiempo y de temperatura, hemos utilizado los parámetros del argón ($\epsilon = 1.654 \times 10^{-21} J$, $\sigma = 3.40A$, $m = 39.948u$), resultando que la escala de tiempo es de $1.1 \times 10^{-5} ns$. Los períodos de equilibrio en nuestros sistemas fueron del orden de 5×10^5 pasos de integración ($5.5 - 11 ns$ en la escala de argón), los promedios estadísticos los realizamos sobre un período de aproximadamente $4 - 7 \times 10^6$ pasos de integración.

El sistema inicial, con un número total de 4096 partículas, lo colocamos en una densidad promedio $\rho^* = \rho_A^* + \rho_B^* = 0.35$, inicialmente las partículas tipo A están separadas de las tipo B, como se muestra en la figura 5.7. En la figura 5.8 mostramos los perfiles de densidad a dos temperaturas diferentes $T^* = 0.85$ y $T^* = 0.80$, inferiores a la temperatura del punto crítico final CEP; en la escala de argón éstas corresponden a $T = 101.83K$ y $T = 95.84K$ respectivamente. Como se puede observar en el diagrama tipo I, los fluidos de alta densidad se encuentran desmezclados, un fluido rico en A y otro fluido rico en B en coexistencia

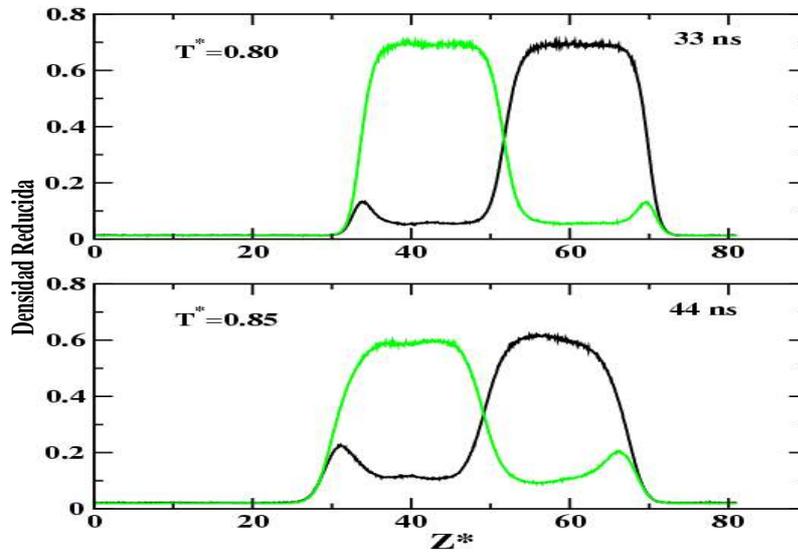


Figura 5.8: Perfiles de densidad de la mezcla binaria simétrica abajo de la temperatura del CEP. En el sistema coexisten dos fluidos de alta densidad desmezclados con un vapor de baja densidad [245–247].

con la fase de vapor. Notemos que éste es el mínimo número de interfases que el sistema presenta debido a las condiciones de frontera periódicas² [277]. Podemos observar que en la fase rica en A o en la fase rica en B, encontramos una pequeña cantidad de partículas de B o A respectivamente, cuya densidad promedio es más pequeña que la densidad de bulto de A y B. Otra característica importante que debemos hacer notar, es que la cantidad de tiempo de simulación requerido para lograr que las dos densidades sean completamente simétricas, en el caso de $T^* = 0.80$ es $33ns$ y para $T^* = 0.85$ necesitamos un total de $44ns$. Si ahora, al sistema inicial lo colocamos en un arreglo *fcc*, con las partículas tipo A y tipo B al azar en el arreglo, como se muestra en la figura 5.9. y seguimos la evolución temporal del sistema hasta desmezclarse, para las mismas temperaturas que en el caso anterior, $T^* = 0.85$ y $T^* = 0.80$, como se muestra en la figura 5.10. Cuando el sistema inicia de una configuración desordenada, como se muestra en la figura 5.9, observamos que

² \mathfrak{J} fases en equilibrio pueden estar en contacto por un máximo número de interfases dado por $(\mathfrak{J} - 1)\mathfrak{J}/2$

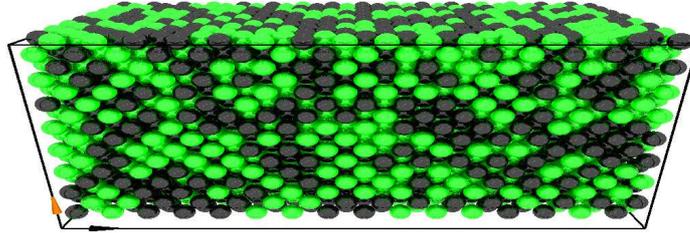


Figura 5.9: Configuración inicial de la mezcla binaria simétrica. Con partículas tipo A (negras) y tipo B (verdes), distribuidas al azar en sitios de un arreglo fcc [245–247].

ambas temperaturas ($T^* = 0.80$ y $T^* = 0.85$) y a un tiempo de aproximadamente 11 ns , el sistema muestra estructuras lamelares en coexistencia con el vapor. Para ver la estabilidad

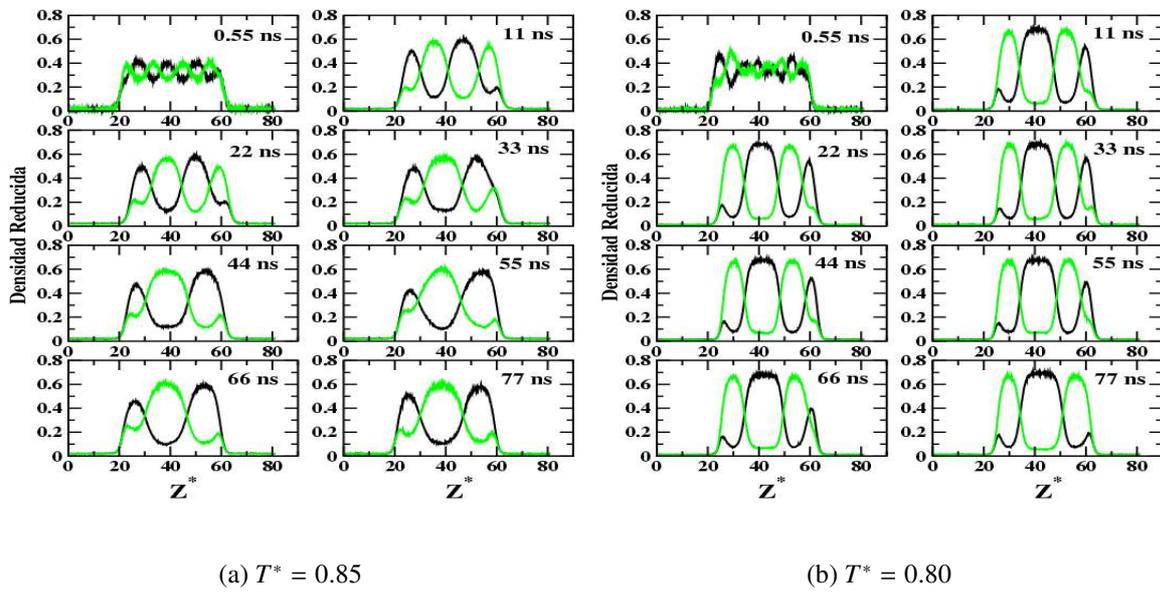


Figura 5.10: Evolución temporal de los perfiles de densidad de la mezcla binaria simétrica abajo de la temperatura del CEP, partiendo de una configuración inicial mezclada [245–247].

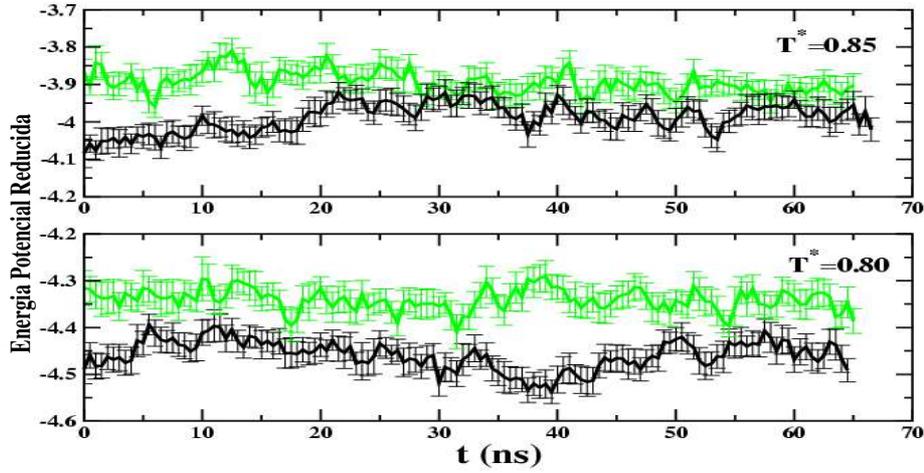


Figura 5.11: Evolución temporal de la energía potencial para temperaturas $T^* = 0.85$ y $T^* = 0.80$. Los datos en verde corresponden al estado lamelar, mientras que los datos en negro corresponden al estado con una interfase LL [245–247].

de estos sistemas, realizamos simulaciones con una duración de aproximadamente 77ns, para ambas temperaturas. La escala de tiempo de simulación de estos sistemas es de 2.5 veces mayor que en el caso cuando se parte de una configuración inicial ordenada.

En la figura 5.10 podemos observar que a la temperatura $T^* = 0.85$ y a un tiempo aproximado de 33ns, una lamela ha desaparecido, mientras que a la temperatura $T^* = 0.80$ el tiempo en el que esto ocurre es de aproximadamente el doble, 66ns. Esto se debe a la difusión de las partículas de la lamela, este fenómeno puede ocurrir en cualquiera de los fluidos. Para entender porque la difusión de las partículas de la lamela es hacia la lamela del centro y no hacia la fase de vapor, hemos estimado las energías interfaciales LL y LV en ambas temperaturas. Nuestros resultados indican que las tensiones superficiales $\gamma_{LV}^*(T^* = 0.85) = 0.290 \pm 0.005$ y $\gamma_{LV}^*(T^* = 0.80) = 0.420 \pm 0.006$ las cuales son mayores que las tensiones interfaciales LL, $\gamma_{LL}^*(T^* = 0.85) = 0.07 \pm 0.01$ y $\gamma_{LL}^*(T^* = 0.80) = 0.15 \pm 0.001$.

Para mostrar la inestabilidad laminar del sistema a $T^* = 0.85$ y que eventualmente formará una sola interfase LL, en la figura 5.11 presentamos la evolución temporal de la energía potencial para cuando el sistema presenta una sola interfase LL y el sistema lamelar. Para valores de la energía potencial a un tiempo $t_a = 27.5ns$, ambas curvas son las mismas dentro de las barras de error, esto indica que para $t > t_a$ la energía potencial de ambos sistemas son las mismas dentro del error de la simulación. Sin embargo, esto no parece ser el caso para la temperatura $T^* = 0.80$, ya que las curvas de energía potencial están más separadas. Por lo tanto, podemos concluir que el sistema puede llegar a dos posibles estados: uno donde la energía libre es un mínimo (una sola interfase LL) y el estado lamelar (con varias interfases LL), cuya energía libre no es la mínima debido a la existencia de varias interfases LL. El número de interfases LL está directamente relacionado con el valor de α . Si la temperatura decrece, el estado lamelar es más definido. En la figura 5.12 mostramos la evolución temporal de los perfiles de densidad a una temperatura $T^* = 0.65$, donde, una vez más, la simulación la iniciamos a partir de una configuración mezclada, podemos notar la estabilidad de las lamelas después de $77ns$ de simulación.

5.4.2. Tipo II y III

En esta sección describimos las propiedades interfaciales de las mezclas binarias simétricas del tipo II y tipo III, estudiamos las propiedades de los perfiles de densidad de las fases fluidas y mostramos la evidencia de un fenómeno interfacial, no discutido anteriormente, que presentan este tipo de mezclas binarias simétricas: *el fenómeno de mojado*.

Este fenómeno ocurre para valores de α comprendidos entre $0 < \alpha \leq 0.5$ y en una región de temperaturas $T_w^*(\alpha) < T^* < T_{CEP}^*$, donde $T_w^*(\alpha)$ es la temperatura a la cual ocurre el fenómeno de mojado, la cual es función del parámetro α , y T_{CEP}^* es la temperatura del punto crítico final. Para esta temperatura de mojado analizamos las propiedades estructurales e interfaciales de las mezclas binarias simétricas como función del parámetro α .

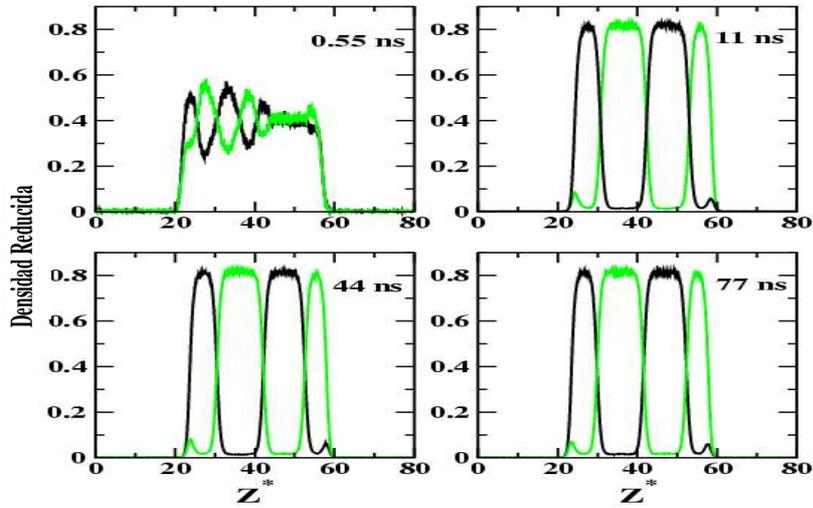


Figura 5.12: Evolución de los perfiles de densidad reducida en función de la posición reducida Z^* a diferentes tiempos de simulación para una mezcla binaria simétrica con $N = 4096$ y $\alpha = 0.25$.

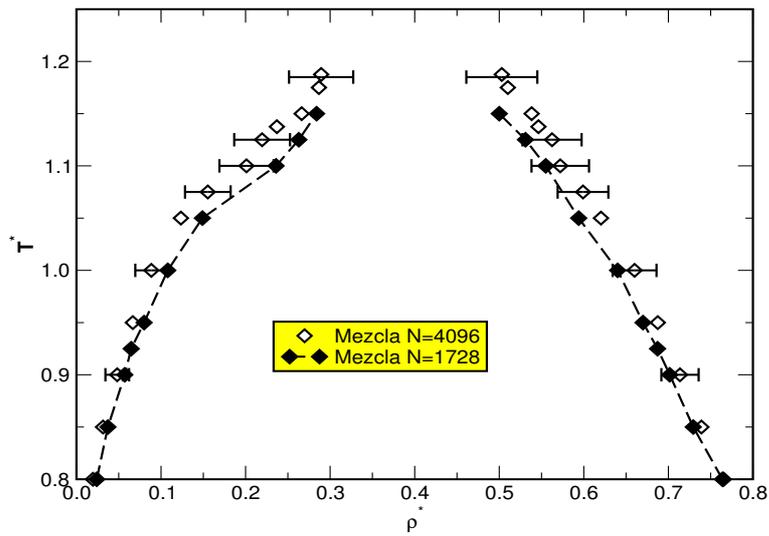


Figura 5.13: Diagrama de fase, $T^* - \rho$ para la mezcla binaria simétrica con diferente número de partículas $N = 1728$ y $N = 4096$ y con $\alpha = 0.25$.

Para investigar los efectos de tamaño finito en nuestros sistemas, hemos realizado una serie de simulaciones con Dinámica Molecular en el ensamble NVT para diferentes sistemas

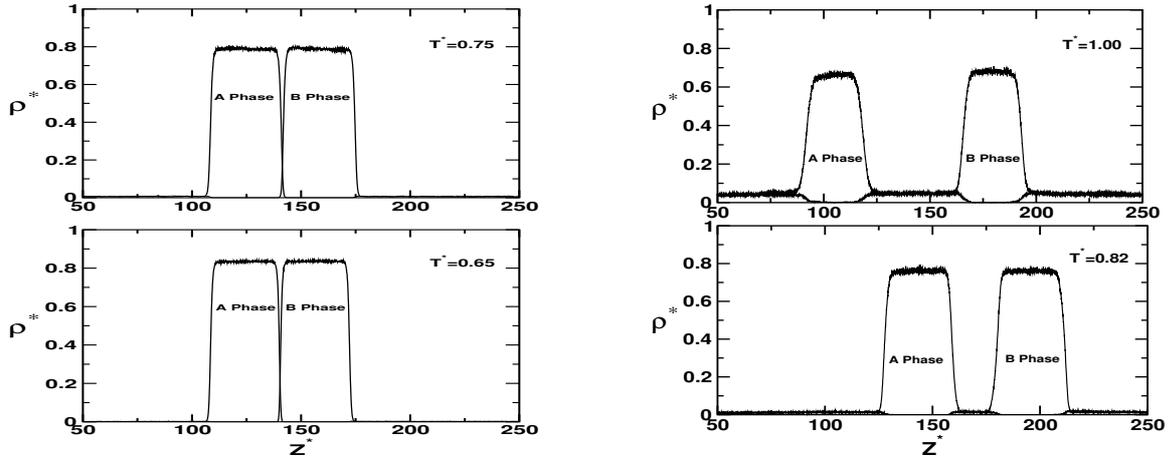


Figura 5.14: Perfiles de densidad para la interfase líquido-vapor de la mezcla binaria simétrica con $N = 4096$ y $\alpha = 0.25$ [245–247].

con un número de partículas $N = 1728, 4096$ y 6144 , encontramos que para las cantidades estudiadas aquí, las simulaciones con $N = 4096$ partículas dan muy buenos resultados; en la figura 5.13 mostramos el diagrama de fases para $\alpha = 0.5$ con $N = 4096$ y $N = 1728$ partículas. Para estudiar las propiedades estructurales como función de α , hemos variado esta cantidad en incrementos de $\Delta\alpha = 0.05$, en el intervalo $0.20 \leq \alpha \leq 0.50$, y estudiando los perfiles de densidad $\rho^*(z)$ dentro de la curva de coexistencia LV en diferentes regiones de temperaturas, hemos estimado la temperatura T_w^* a la cual ocurre el mojado. En la figura 5.14 mostramos los perfiles de densidad para las temperaturas 0.65, 0.75 para un valor de $\alpha = 0.25$. En ese intervalo de temperaturas, el sistema presenta un fase rica en A, otra fase rica en B y en coexistencia con el vapor; claramente se puede observar que estas temperaturas son inferiores a la temperatura T_{CEP}^* . Cuando incrementamos la temperatura y llegamos a la región comprendida entre $0.80 \leq T^* \leq 1.25$, como se muestra en la figura 5.14, en el sistema la fase vapor *separa* a la fase rica en A de la fase rica en B, desapareciendo la interfase LL y apareciendo *dos* interfases LV en el sistema. Esta es la evidencia de que la fase vapor *moja* a las fases ricas en el fluido A y en el fluido B y ocurre a una temperatura de mojado T_w^* . En la figura 5.15, mostramos resultados similares para un valor de $\alpha = 0.30$.

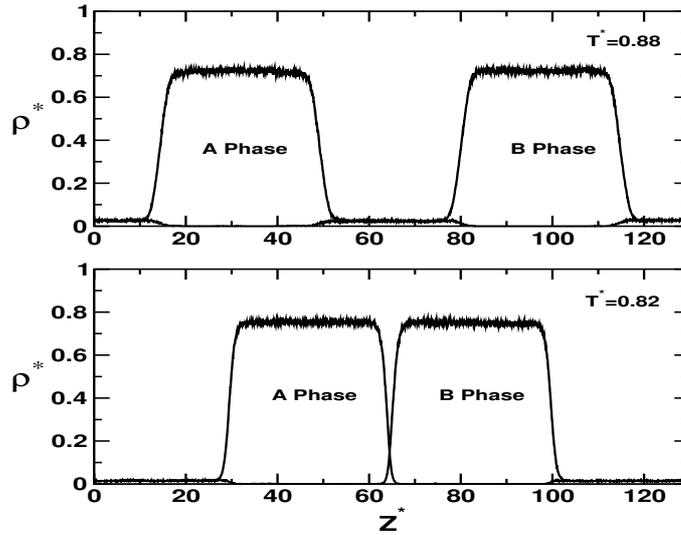


Figura 5.15: Perfiles de densidad para la interfase líquido-vapor de la mezcla binaria simétrica con $N = 4096$ y $\alpha = 0.30$ [245–247].

Del análisis de los perfiles de densidad $\rho^*(z)$ para el valor de $\alpha = 0.30$, se observa que la temperatura de mojado $T_w^*(\alpha = 0.30) > T_w^*(\alpha = 0.25)$. Realizando un análisis sistemático de la estructura de los perfiles de la densidad como función de la temperatura para todos los valores de α en el intervalo $0.20 \leq \alpha \leq 0.50$, hemos estimado la temperatura de la transición de mojado T_w^* (véase figura 5.16). Para grandes valores de α ($0.50 < \alpha < 1.0$) este fenómeno no se presenta. Como mencionamos anteriormente, para un valor de α pequeña se presentan los diagramas tipo III, donde el sistema presenta un punto tricrítico, es decir, cuando la línea λ interseca a la curva LV en el punto crítico. A temperaturas inferiores del punto crítico para este tipo de diagramas, en el sistema coexisten un fase rica en A, una fase rica en B en coexistencia con el vapor, como podemos observar en las figuras 5.14 y 5.15, pero ahora tenemos que incluir un nuevo fenómeno a este tipo de mezclas binarias simétricas, el mojado, el cual ocurre a una temperatura $T_w^* < T_{CEP}^*$.

En la figura 5.17, mostramos el diagrama de fases, T^* vs. ρ^* para la mezcla binaria simétrica tipo III, con el parámetro $\alpha = 0.25$ obtenida por simulaciones de Dinámica Molecular.

Recordemos que en nuestro modelo, cuando $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$, se reduce a un fluido de Lennard-Jones y por comparación también incluimos en la figura 5.17 el diagrama de fases de un fluido Lennard-Jones. Ambos diagramas los obtuvimos con sistemas de $N = 4096$ partículas, la temperatura crítica de Lennard-Jones es $T_{c,LJ}^* \cong 1.2$. Además también podemos observar la línea λ (línea crítica que divide la región de desmezclado).

Para estimar la línea λ en nuestras simulaciones de Dinámica Molecular, procedimos de la siguiente manera: es bien sabido que cerca de puntos críticos las fluctuaciones de la densidad en el sistema son muy grandes y esto complica la localización de los puntos críticos en los sistemas; para hacer una estimación de esos puntos, hacemos uso de la *distribución de densidad* del sistema, y también esta metodología la hemos aplicado para localizar (con más precisión) las densidades de coexistencia (ρ_L^*, ρ_V^*) en el sistema. La distribución (total o parcial) de densidad, nos indica la(s) densidad(es) más frecuentes en el sistema, en la figura 5.18 mostramos la distribución de densidad *total* para tres diferentes temperaturas $T^* = 1.10, 1.15$ y 1.20 . En el gráfico se observa que esta distribución presenta *dos* picos, *uno* a densidades altas (*eje de las abcisas*) y el otro pico, a densidades bajas, los cuales

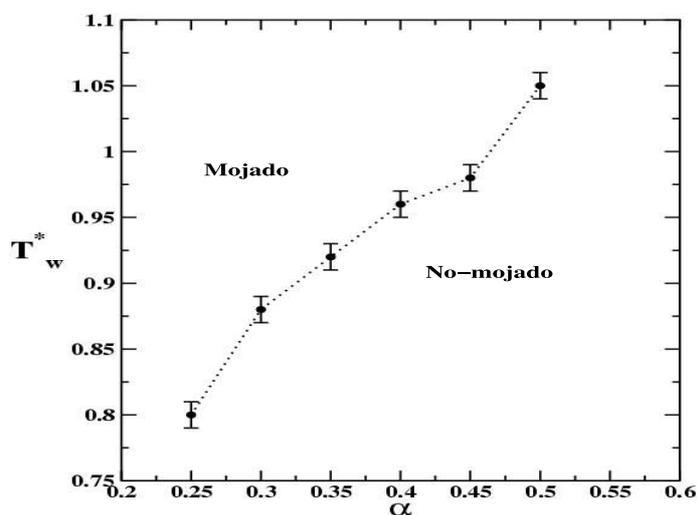


Figura 5.16: Temperaturas de transición de mojado como función del parámetro α para la mezcla binaria simétrica obtenidas con Dinámica Molecular y un sistema de $N = 4096$ partículas [245–247].

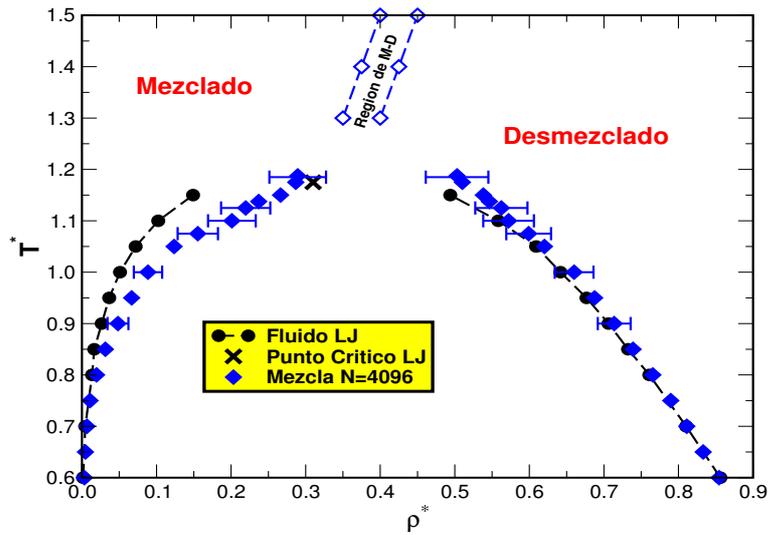


Figura 5.17: Diagrama de fase $T^* - \rho^*$ para la mezcla binaria simétrica tipo III, obtenida con simulaciones de Dinámica Molecular. Por comparación, hemos incluido el correspondiente diagrama para un fluido de Lennard-Jones [245–247].

corresponden a la fase líquida y vapor, respectivamente. También se puede observar de la figura 5.18 que la altura (frecuencia, *eje de las ordenadas*) del pico de menor densidad es más alta que la altura del pico de alta densidad, esto se debe a que en el sistema, el volumen del vapor es mayor que el volumen del líquido y por lo tanto, la fase de vapor ocurre con mayor frecuencia en el sistema.

Para localizar la línea λ en los sistemas estudiados, procedimos de una manera similar, sin embargo, solo consideramos la distribución *parcial* de densidad, esto es, para una de las especies, por ejemplo: ρ_A^* (ρ_B^* por simetría en nuestro modelo). Cuando el sistema se encuentra en la *región desmezclada*, la *distribución de densidad* de una de las especies, muestra dos picos; el pico de baja densidad corresponde a densidad de partículas de A (o B) dentro de la fase rica en B (o en A), mientras que el pico de alta densidad, corresponde a la fase rica en A (o B). Sin embargo, cuando el sistema se encuentra en la *región mezclada*, la densidad de los dos fluidos (A y B) es homogénea y por consiguiente, *la distribución*

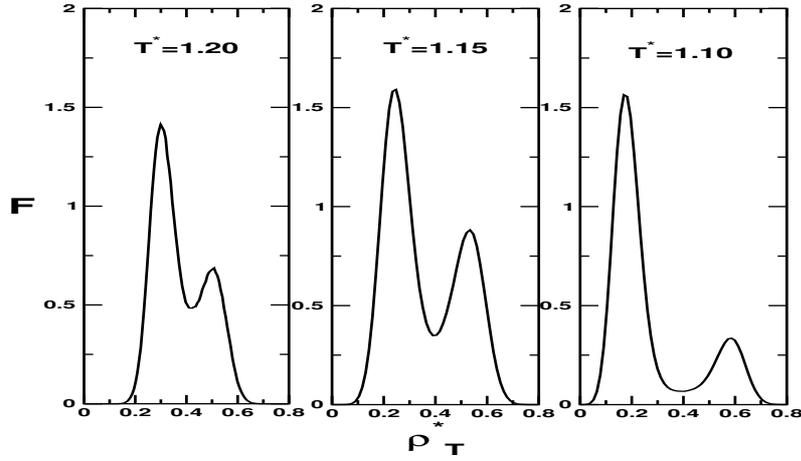


Figura 5.18: Distribución total de la densidad, Frecuencia (F) vs. densidad reducida (ρ^*) para la mezcla tipo III, con un parámetro de $\alpha = 0.25$ a tres diferentes temperaturas y $N = 4096$ partículas [245–247].

de densidad presenta solo un pico. Entonces, para localizar la transición de desmezclado, seguimos la transición de dos picos a un solo pico en la *distribución de densidad*. Este análisis lo realizamos como función de la densidad total ($\rho^* = \rho_A^* + \rho_B^*$) del sistema, a tres diferentes temperaturas, los resultados se muestran en la figura 5.19. Otra manera de localizar la línea λ es trazando el gráfico de presión vs. temperatura, como se muestra en la figura 5.20. También, por comparación mostramos los resultados de un fluido Lennard-Jones. Para nuestro modelo de mezcla binaria simétrica, observamos que a altas temperaturas, en el sistema se presentan dos líneas, las cuales se obtienen cuando nos aproximamos a la región de desmezclado en el sistema. Estos resultados, son más precisos para localizar la línea λ , también nos indican claramente la existencia de un *punto tricrítico*. Para evaluar la temperatura a la cual ocurre el fenómeno de mojado, hemos calculado la tensión interfacial como función de la temperatura. Para tal propósito, hemos usado la fórmula

$$\gamma = \int_{b_1}^{b_2} \delta z (P_N(z) - P_T(z)) \quad (5.12)$$

Los perfiles de presión normal $P_N(z)$ y tangencial $P_T(z)$ los calculamos usando la definición

del tensor de presiones de Irving-Kirkwood [250] para una interfase plana, estos perfiles están dados por [278]:

$$P_N(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{z_{ij}^2 u'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z-z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j-z}{z_{ij}}\right) \right\rangle,$$

$$P_T(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{4A} \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{[x_{ij}^2 + y_{ij}^2] u'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z-z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j-z}{z_{ij}}\right) \right\rangle. \quad (5.13)$$

Cuando ocurre la transición de mojado, la interfase líquido-líquido desaparece y se forman dos interfases líquido-vapor, eligiendo el parámetro $\Delta\gamma = 2\gamma_{LV} - \gamma_{LL}$, cuando se presente el mojado en el sistema, el parámetro $\Delta\gamma = 0$. Esta cantidad, como función de la tempe-

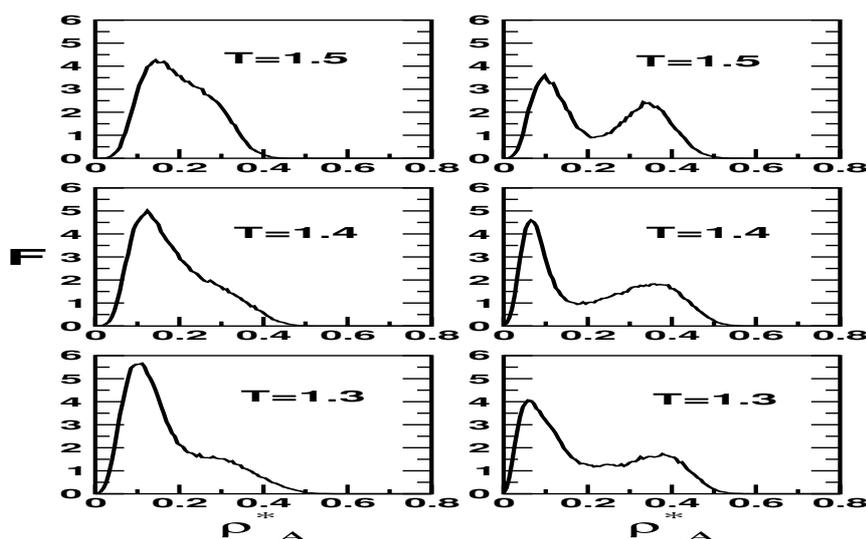


Figura 5.19: Distribución de densidad (Frecuencia vs. ρ_A^*) para uno de los fluidos en el sistema, con $N = 4096$ partículas y $\alpha = 0.25$. Las figuras de la columna izquierda, muestran la distribución de densidad cuando el sistema se aproxima a la línea λ por la parte del fluido mezclado a tres diferentes temperaturas $T^* = 1.3, 1.4$ y 1.5 y la distribución de densidad muestra solo un pico. Mientras que las figuras de la columna derecha, muestran la distribución de densidad cuando el sistema se aproxima a la línea λ por la parte del fluido desmezclado, para las mismas temperaturas, se observa que la distribución de densidad muestra dos picos [245–247].

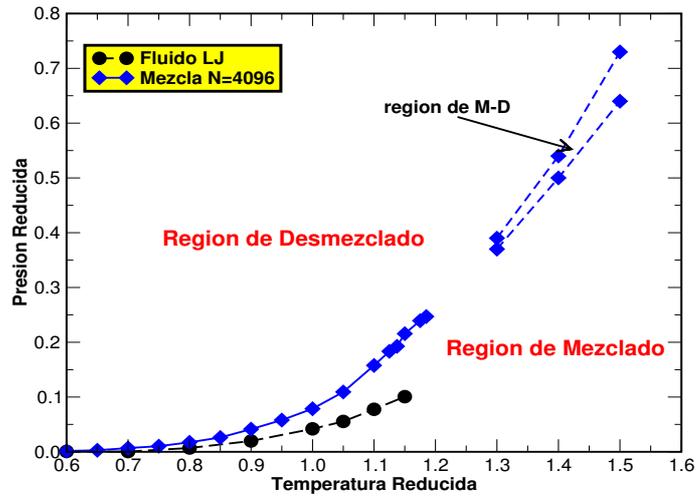


Figura 5.20: Presión reducida p^* vs. temperatura reducida T^* para el digrama tipo III, con $\alpha = 0.25$, indicando la existencia de un *punto tricrítico* [245–247].

ratura, se presenta en el recuadro de la figura 5.21, y realizando una extrapolación lineal, obtenemos para este sistema con $\alpha = 0.25$, una temperatura de mojado $T_w^* = 0.80$.

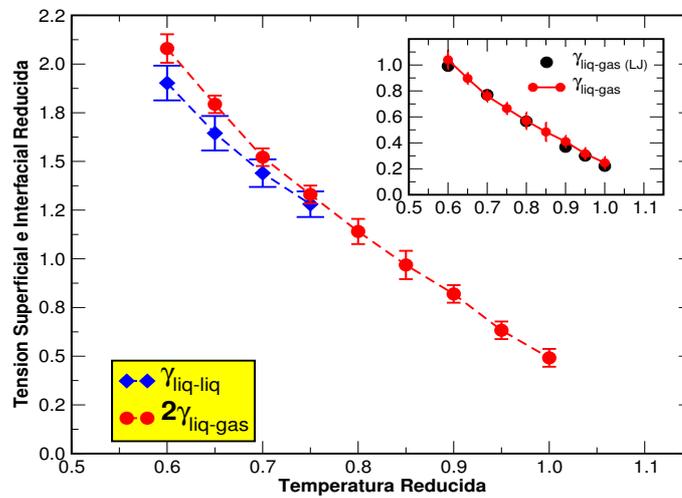


Figura 5.21: Tensión interfacial reducida como función de la temperatura reducida para la interfase LL y LV. En el recuadro mostramos $\Delta\gamma = 2\gamma_{LV} - \gamma_{LL}$ como función de la temperatura y realizando una extrapolación lineal, obtenemos una temperatura de mojado $T_w^* = 0.80$ [245–247].

Parte II

Mezclas con Potenciales No-Esféricos

Mesofases

6.1. Introducción

ACTUALMETE se oye bastante la expresión '*pantalla de cristal líquido*' o simplemente *LCD* [279] en referencia a equipos digitales modernos, como agendas o cámaras de video y fotografía, ya que suena moderna y atractiva [280–283]. Pero ¿de dónde procede el nombre de *cristal líquido*, y qué principio modifica con semejante precisión la luz en una pantalla plana?

El nacimiento de la ciencia de los cristales líquidos tradicionalmente se sitúa en el año de 1888, con el trabajo de Friedrich Reinitzer a quién se le da el apelativo de botánico, aunque en términos modernos podría ser mejor bioquímico. En esa época él tenía 30 años de edad y era asistente del Profesor Weiss en el *Institute of Plant Physiology* en la Universidad Alemana de Praga (Praga era entonces la capital de la provincia de Bohemia en el imperio Austro-Húngaro), por ese entonces la Universidad de Praga era una de las más prestigiosas en el

mundo de habla alemana. Los experimentos de Reinitzer involucraban la extracción del colesterol en zanahorias para determinar su fórmula química, la cual en ese tiempo se desconocía. Reinitzer creía que el colesterol estaba químicamente relacionado con el caroteno (el pigmento rojo) y por lo tanto con la clorofila. En ese mismo tiempo, el colesterol se había observado ya en las células de muchos animales, y ese fué el interés de determinar que se trataba exactamente del mismo colesterol o que existía un compuesto muy relacionado con él. Reinitzer presentó sus resultados a la Sociedad Química de Viena en su reunión mensual, el día 3 de Marzo de 1888. En su manuscrito examinaba las propiedades fisicoquímicas de varios derivados del colesterol en zanahorias. Muchos de sus resultados no estaban dirigidos específicamente en el contexto de los cristales líquidos. Naturalmente, había muchas especulaciones en la fórmula química del colesterol ($C_{27}H_{46}O$), Gerhardt [284] decía que era $C_{26}H_{44}O$. Reinitzer notó que en un número de trabajos previos, tales como los de Reymann, Löbisch y Planar [284] habían observado algunos cambios dramáticos en el color al enfriar el acetato de colesterilo ($C_{29}H_{48}O_2$) o compuestos relacionados justo arriba de la temperatura de solidificación. Reinitzer encontró el mismo fenómeno tanto en el acetato de colesterilo y el benzoato de colesterilo ($C_{34}H_{50}O_2$).

Pero esa coloración aparecía cerca de la solidificación del benzoato de colesterilo pero no era la característica más peculiar, Reinitzer encontró, para su asombro, que ese compuesto no se fundía como los otros compuestos. El benzoato de colesterilo parecía tener dos puntos de fusión, uno a $145.5^{\circ}C$ donde el sólido se fundía en un líquido turbio (nebuloso), este líquido nebuloso sufría una transformación en la temperatura de $178.5^{\circ}C$, en la cual el líquido nebuloso repentinamente se convertía en un líquido transparente. Sin embargo, el fenómeno parecía ser reversible. Cerca de ambos puntos de transición el sistema exhibía cambios dramáticos en su color. Tanto los cambios de coloración y el doble punto de fusión eran muy notorios. ¿Qué estaba pasando? Reinitzer sugería que los cambios de coloración se debían a diferentes isómeros. Reinitzer buscó ayuda con el Dr. Otto Lehmann, un cristalógrafo muy conocido y por ese entonces asistente del Profesor Wüllner en la *Poly-*

technical School of Aachen. Las esperanzas eran que Lehmann utilizara su microscopio polarizado para aclarar la situación. Lo que siguió fue un intercambio de correspondencia y presumiblemente también un intercambio de muestras durante los meses de Marzo y Abril de 1888. Lehmann examinó el fluido nebuloso intermedio y reportó que había visto cristales. Cuando el intercambio de cartas terminó en abril 24, todavía no se tenía una respuesta definitiva sobre la fase nebulosa del fluido. Reinitzer sintió que tenía mucha información, la cual debía ser publicada. El punto importante aquí es que las primeras observaciones de los cristales líquidos (aunque no se le reconocía todavía como tales) fue una casualidad favorable, producto de resultados de investigación sin relaciones evidentes o poco reflexionadas. De cualquier manera, la naturaleza había sorprendido a un investigador, que no estaba preparado para un nuevo descubrimiento.

Reinitzer envió a Otto Lehmann la primera carta el día 14 de marzo de 1888, ésta contenía un total de 16 largas páginas y escritas a mano con caracteres góticos. Cuando Reinitzer enfrió el benzoato de colestrilo por abajo de su segundo punto de fusión a 178.5°C (posteriormente llamado por Lehmann y otros *clearing point*), observó que:

... colores violeta y azul aparecen, los cuales rápidamente desaparecen cuando la muestra exhibe una turbidez lechoza, pero aún fluida. En el siguiente enfriamiento los colores violeta y azul vuelven a aparecer, pero muy pronto la mezcla se solidifica formando cristales blancos.

Reinitzer observó la aparición colorida dos veces, sin embargo, en el caso del acetato de colesterilo con un punto de fusión de 114.3°C y el *clearing point* de 98.8°C, observó la aparición de esos colores solo una vez, al enfriarlo. Para ese tiempo, la existencia colorida y los dos puntos de fusión fueron experiencias muy interesantes. De hecho, hasta la década de los 80's fue posible dar una explicación de porque un compuesto presentaba dos colores, mientras que el otro compuesto solo un color ¹.

¹H. Stegemeyer [285] mostró con gran detalle que el colorido de tales sustancias, a bajas temperaturas, se

Otto Lehmann, que en ese año contaba con 33 años de edad, continuó con las investigaciones, trabajando con su microscopio y además contaba con dispositivos para regular la temperatura, por lo tanto, podía hacer observaciones a altas temperaturas *in situ*. Lehmann se convirtió en un personaje importante en el año de 1889, ya que fué elegido Profesor de física en la *Technical University of Karlsruhe*, como sucesor de Heinrich Hertz (1857 – 94). Lehmann inmediatamente obtuvo resultados muy importantes en ese campo, y en agosto de 1889 publicó *Über fließende Krystalle* [286]. Lehmann estaba seguro que ese líquido nebuloso tenía todos los atributos de un cristal y también los de un líquido. Él creyó firmemente que habían descubierto un *cristal que fluye*. En el transcurso del período de 1890-1900, Lehmann encontró otros compuestos que presentaban *tres* puntos de fusión, a esas fases Lehmann les dio el nombre de *Fliessende Kristalle* (cristal que fluye) o *Schleimig flüssige Kristalle* (cristal líquido viscoso), *Kristalline Flüssigkeit* (fluido cristalino) y *Tropfbar flüssige Kristalle* (cristal líquido que forma gotas). Todo su trabajo lo culminó en el libro *Flüssige Kristalle* publicado en Leipzig en 1904 [287].

Sin embargo, a pesar de que inicialmente los cristales líquidos despertaron un gran interés y fueron muy estudiados durante el primer tercio del siglo pasado, pronto fueron relegados a un rincón de la física y cayeron rápidamente en el olvido subsistiendo sólo como curiosidad de laboratorio. Diversos factores contribuyeron a esta pérdida de interés, uno de ellos fue el prejuicio, fuertemente arraigado en el hombre desde la antigüedad, según el cual las tres nociones: *gas*, *líquido* y *sólido* describen *todas* las fases de la materia. Esta actitud, aún no superada en los años 30's del siglo pasado, conlleva naturalmente un rechazo a la dualidad sólido-líquido exhibida por los *cristales líquidos*. En consecuencia no es de extrañar que la aparente ambigüedad en el punto de fusión descubierta por Reinitzer se atribuyen únicamente a la presencia de '*impurezas*' en el sistema bajo estudio.

debía a la fase *colestérica* y los colores, a temperaturas altas, se deben a las llamadas *fases azules*. Además, demostró que el acetato de colesterilo no presenta fases azules, y he ahí el por que Reinitzer observó solo un color.

Otro factor preponderante fue el gran desarrollo logrado en el segundo tercio del siglo pasado en otros campos de la ciencia como: *la física de superconductores, la química de polímeros, la física atómica* o el espectacular desarrollo de la *electrónica*. Todos estos avances y entonces la falta de aplicaciones prácticas de los cristales líquidos, frenaron y eclipsaron su desarrollo. Pero, paradójicamente, los mismos avances y, de manera especial el proceso de miniaturización de los dispositivos electrónicos, produjeron el renacimiento y auge de los cristales líquidos en nuestros días. En efecto, en este afán de miniaturización la electrónica pasó de los bulbos a los transistores, después, a los microcircuitos y finalmente a los circuitos integrados actuales.

Este proceso tuvo como consecuencia importantísima la disminución de las potencias consumidas y, por tanto, la reducción de las fuentes de alimentación energética en aparatos e indicadores electrónicos. Sin embargo, ocurrió algo muy lógico pero que no se había anticipado: al reducir tanto las dimensiones de los dispositivos electrónicos casi se perdió la comunicación con ellos mismos. Cada vez era más difícil transmitir (a bajo costo) la información al hombre, pues los diodos semiconductores emisores de la luz consumen grandes corrientes eléctricas y los cinescopios de televisión son demasiado grandes. Falta-
ba, pues, un puente de comunicación entre lo muy pequeño y el mundo macroscópico. Es entonces, a principios de los años 60's, cuando los cristales líquidos son recordados y comienza su resurgimiento hasta convertirse en uno de los campos más activos en la investigación científica interdisciplinaria con enormes posibilidades de aplicaciones tecnológicas. Las primeras aplicaciones de los cristales líquidos las realizaron investigadores rusos al final de 1920 y principios de 1930. Posteriormente el trabajo lo retomó en 1958 el profesor de química Dr. Glenn Brown en *Kent State University*. La primera idea de que los cristales líquidos se podría usar como *display* fué sugerida por los investigadores de *RCA (Radio Corporation of America)* Richard Williams y George Heilmeier en 1963, el grupo de investigadores de RCA en *David Sarnoff Research Center*, dirigidos por Heilmeier y en 1962 produjeron el primer panel experimental de cristal líquido [288].

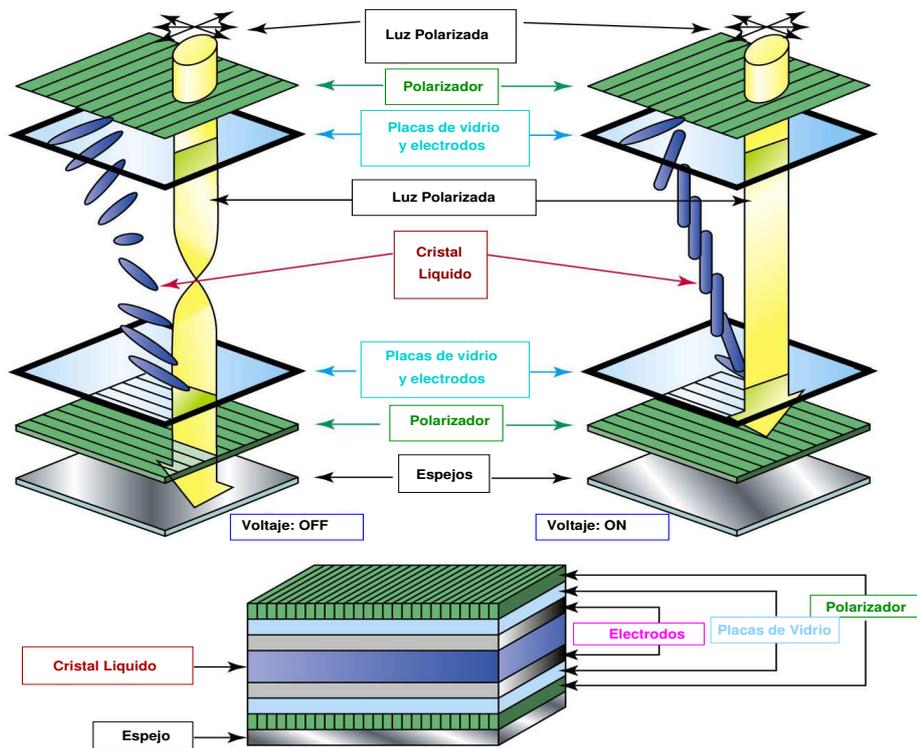


Figura 6.1: LCD (Liquid Crystal Display) son las siglas en inglés de Pantalla de Cristal Líquido y se trata de un sistema eléctrico de presentación de datos formado por 2 capas conductoras transparentes y en medio un material especial cristalino (cristal líquido) que tienen la capacidad de orientar la luz a su paso.

Se basaba en el fenómeno de dispersión dinámica, por el cual la aplicación de una corriente eléctrica a un cristal líquido nemático causaba la división del material en dominios de ejes aleatorios. Al ser estos dominios ópticamente asimétricos, dispersan la luz, volviéndose opacos. Esto presentaba un potencial para la creación de paneles electrónicos, aunque quedaba por solventar el problema que presentaba el alto voltaje de saturación en relación al voltaje para el cambio, punto que hacía impracticable el direccionamiento xy en matrices muy grandes.

En 1971, Schadt y Helfrich [289] describieron un nuevo tipo de panel de cristal líquido, los *Twisted Nematic* (TN, nemático torcido; véase figura 6.1). La descripción de dicha

tecnología es todavía dominante en las aplicaciones tecnológicas de hoy en día y permite la creación de paneles con direccionamiento de celdas xy . Sin embargo, esta primera implementación de los paneles TN adolecía de un problema de contraste para matrices de más de 10 filas, problema por el cual la relación entre voltaje de selección y el voltaje de no-selección causa que a mayor número de filas aparezcan celdas *parcialmente seleccionadas*, reduciendo la resolución. Este problema recibió un tratamiento general por Alt y Pleshko [290] en 1974, ya que describieron la relación del voltaje de selección de un punto de una matriz en relación al número de filas multiplexadas. De esta manera, se obtuvo una relación directa entre el número de filas multiplexadas y el contraste del panel.

Se realizaron grandes esfuerzos de investigación durante las décadas de los 70's y 80's para crear un panel de muchas filas que permitieran un contraste suficiente. En 1982, Y. Ishii, S. Kozaki, F. Funada, M. Matsumara y T. Wada [291] consiguieron contrastes con una relación mayor a 10 : 1 (relación entre el voltaje de selección y no-selección).

En 1984, cuando se creía que no se podía avanzar más con los paneles TN, la investigación recibió un fuerte impulso con la aparición de los paneles *Supertwisted Bi-refringent Effect* (Efecto superretorcido birrefringente o SBE). En estos paneles se consigue una relación entre transmisión y voltaje que lo convierte en un bistable, ofreciendo paneles de más de 100 filas con un gran contraste. Desgraciadamente, la fabricación de dichos paneles es cara y complicada.

El concepto de SBE se usó posteriormente en los paneles *Supertwisted Nematic* (Nemático Super-retorcido o STN). Estos paneles de fabricación más barata, ofrecen paneles con una buena relación transmisión-voltaje, pero el contraste decae rápidamente en función del ángulo de visión [292].

Pero, ¿qué propiedades físicas son las que hacen tan especiales a los *cristales líquidos*? y, sobre todo, ¿es posible entender estas propiedades en términos de las nociones más familiares o intuitivas que tenemos de los líquidos ordinarios o los cristales? Para contestar estas preguntas es necesario examinar las características de la **estructura** e **interacción** de

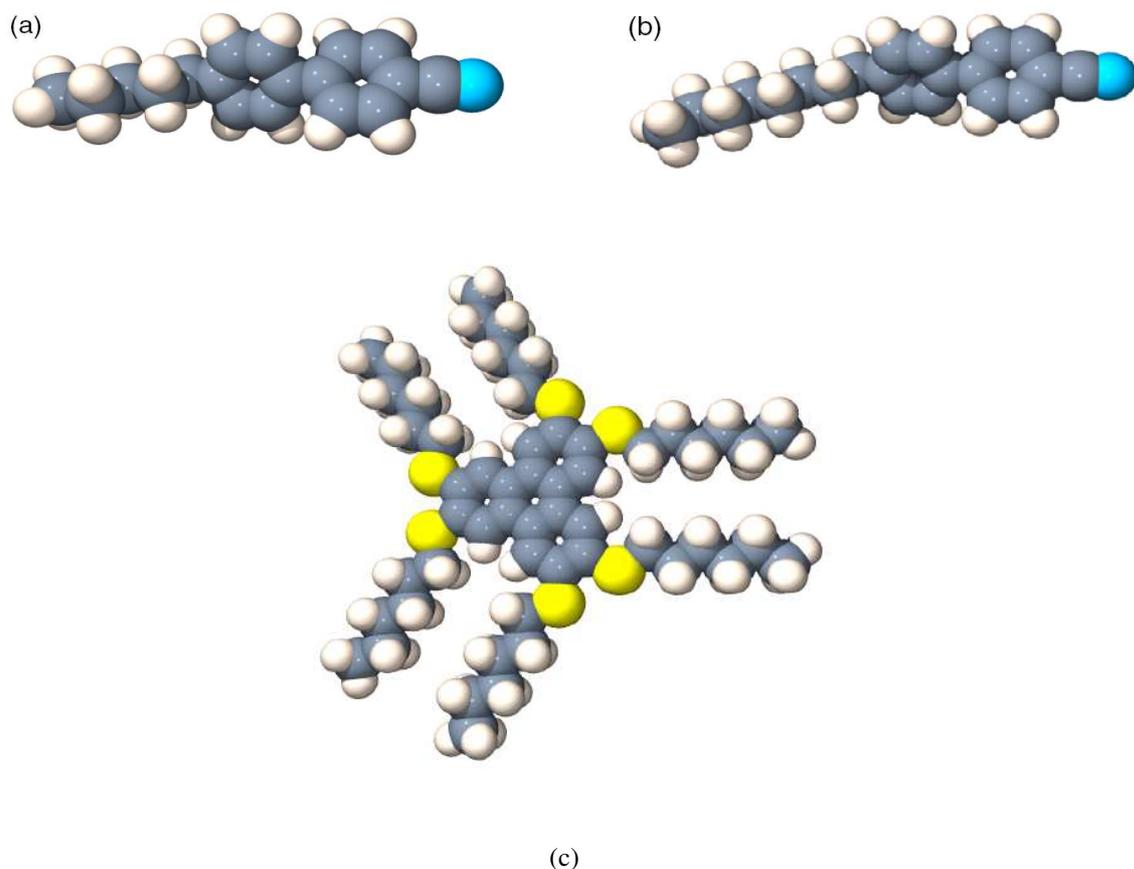


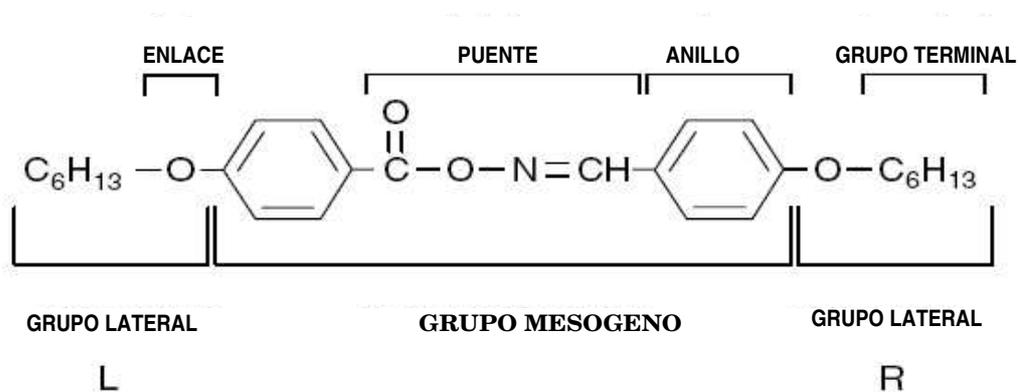
Figura 6.2: Representación molecular de: (a) 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB), (b) 4-octil-4'-cianobifenil (8CB) y (c) 2,3,6,7,11-hexahexiltiotrifebilo (HHTT)

las moléculas de un cristal líquido.

Un cristal líquido fluye, se escurre y toma la forma del recipiente que lo contiene, de la misma manera que lo hace un líquido ordinario como, por ejemplo, el agua. Pero a diferencia de ésta, cuyas moléculas son relativamente simples y prácticamente esféricas, las moléculas de un cristal líquido son, por lo general muy alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco (véase figura 6.2).

Los cristales líquidos se encuentran en muchos compuestos orgánicos [293], más de la mitad de los cristales líquidos conocidos son derivados del benceno. Una cantidad significativa

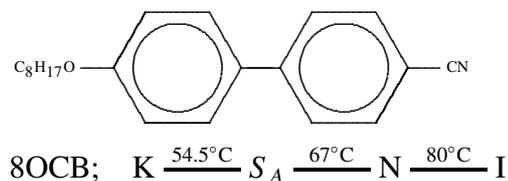
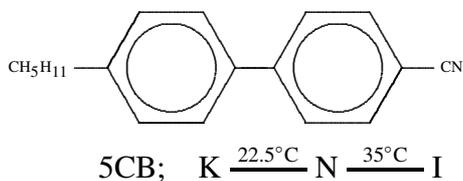
de estos se puede representar por la siguiente fórmula:



El papel de la geometría molecular en los cristales líquidos lo discutió G. W. Gray [294]. Ciertas características esenciales con frecuencia se encuentran en moléculas mesoformas y algunas de ellas son (véase figura 6.2):

- ☞ Las moléculas son elongadas, se logra en moléculas que tienen segmentos planos, e.g. anillos bencénicos.
- ☞ Contienen un esqueleto rígido, normalmente con dobles enlaces a lo largo del eje de la molécula.
- ☞ La presencia de dipolos y grupos fácilmente polarizables en la molécula, lo cual parece ser un factor muy importante.
- ☞ Los grupos enlazados en las extremidades de las moléculas generalmente tienen menor importancia.

Cuatro moléculas que se han estudiado extensamente son: *p*-azoxianisol (PAA), *p,p*-metoxibencildieno-*n*-butilnilina (MBBA), 4-pentil-4'-cianibifenil (5CB) y la 4'-octiloxo-4-cyano-bifenil (8OCB), cuyas estructuras de éstas dos últimas son:



Esta asimetría molecular tiene una consecuencia muy importante, los átomos dentro de la molécula se sitúan preferentemente a lo largo del eje de la molécula o bien en el plano definido por la molécula misma, dando lugar a una estructura molecular complicada. Ahora bien, cada átomo consta de un núcleo con carga eléctrica positiva rodeado por una nube de electrones con carga eléctrica negativa que compensa exactamente la del núcleo, de manera que los átomos, y por lo tanto las moléculas, son eléctricamente neutros. Esta disposición de los núcleos y nubes electrónicas produce una distribución de carga bastante compleja dentro de la molécula. Pero esta configuración no es estática, sino que cambia cuando las moléculas se acercan entre sí. En efecto, cuando esto ocurre, las nubes electrónicas son las primeras en entrar en contacto y se repelen por tener cargas del mismo signo, de modo que a distancias comparables con las dimensiones moleculares mismas, las fuerzas intermoleculares son repulsivas y tienden a alejar las nubes electrónicas y en consecuencia a las moléculas. Pero esta repulsión también produce el desplazamiento relativo de las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos. Como esto ocurre en cada átomo, en las moléculas alargadas el efecto neto se puede describir imaginando que la presencia de una molécula de cristal líquido produce una distorsión en la distribución de carga eléctrica de la otra molécula, de modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada una cierta distancia de una carga negativa de igual magnitud. Como es sabido, a esta configuración de carga se le llama un *dipolo eléctrico* y a la línea que une ambas cargas se le llama *eje del dipolo*, que coincide entonces con el eje a lo largo de la molécula. Por lo tanto, una molécula de cristal líquido, induce la formación de dipolos eléctricos en las moléculas vecinas. Es más fácil que la nube electrónica se desplace con respecto al núcleo positivo a

lo largo del eje molecular que transversalmente a él (a lo largo del eje corto), aunque esto último también es posible, dependiendo de la estructura molecular.

Se sabe que cada configuración de cargas eléctricas crea un campo eléctrico en el espacio que lo rodea. La estructura espacial es específica de cada campo, es decir, cómo varía su magnitud con la posición y cuál es su dirección en cada punto, es una propiedad de cada configuración de carga, pero es precisamente a través de este campo como cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas. En el caso del dipolo eléctrico la estructura de este campo se representa por *líneas de fuerza* y sus propiedades son tales que, si en la región ocupada por este campo se coloca otro dipolo, las fuerzas que el campo del primero produce una fuerza para que los dipolos se orienten. Es decir, la mayor parte de los átomos en una molécula trata de situarse al lado de los átomos de otra, de modo que las cargas del mismo signo se sitúen lo más cerca unas de las otras. El resultado neto es que así se genera una fuerza atractiva entre los dipolos. Entonces, cuando dos moléculas de un cristal líquido se encuentran separadas a distancias mayores que sus dimensiones, las moléculas se atraen. Es claro que de acuerdo con este modelo simplificado de la interacción entre moléculas se sigue que debe existir una distancia entre ellas para la cual las fuerzas atractivas y repulsivas se equilibren y, en consecuencia, la configuración relativa de las moléculas sea la más estable y la más favorable desde el punto de vista energético. Por lo tanto es de esperarse que las moléculas de cristal líquido tiendan a adoptar esta configuración manteniendo sus ejes dipolares o planos característicos paralelos entre sí. Se puede concluir entonces que, debido a la estructura de sus moléculas y en especial debido a la simetría de las mismas, un cristal líquido adopta configuraciones altamente ordenadas. Aunque el mecanismo de interacción molecular que hemos descrito, básicamente es el mismo que genera el orden en los sólidos. No debe olvidarse una diferencia esencial entre ambos sistemas: en todo momento los cristales líquidos permanecen en estado líquido, lo cual implica que los centros de masa de sus moléculas no forman una red periódica sino que fluyen manteniendo el orden en la orientación común de sus ejes moleculares.

Se dice que un cristal líquido es un material *anisótropo*, sus moléculas están orientadas a lo largo de un mismo eje molecular o *director*. El nivel de orden y posicionamiento de las mismas determina la fase del cristal líquido. Cuanto mayor sea el alineamiento con el director, más anisótropo será el material, y cuanto menos alineamiento exista, más isótropo será, siendo su extremo un líquido.

Los cristales líquidos se pueden clasificar según diferentes criterios (no excluyentes):

① Según la geometría de sus moléculas:

- ① Calamíticos,
- ② Discóticos.

② Según el modo de aparición:

- ① Termótropos,
- ② Liótropos.

③ Según el tipo de enlace:

- ① Moleculares,
- ② Iónicos.

Como función de la aparición, se clasifican en:

① Termótropos: aparecen como función de la temperatura, como una auténtica fase entre la fase sólida y la fase líquida isótropa. A su vez pueden ser:

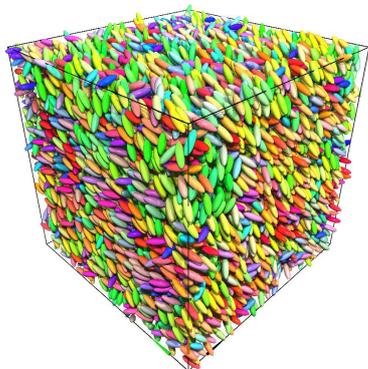
- ① Enantiótropos: aparecen tanto al calentar como al enfriar.
- ② Monótropos: aparecen tan solo al enfriar.

- ② Liótropos: aquí, el disolvente juega el papel de la temperatura en los cristales líquidos termotrópicos. Aparecen al aumentar la concentración de soluto, generalmente un surfactante.

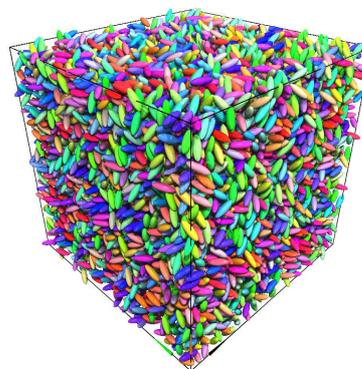
Al inicio del siglo pasado, G. Freidel [295] llevo a cabo muchos experimentos con cristales líquidos y fue el primero en explicar el efecto de orientación en presencia de campos eléctricos y también la presencia de defectos en los cristales líquidos. En 1922, Freidel propuso una clasificación de los cristales líquidos basada en los diferentes ordenamientos moleculares de cada sustancia. A los cristales líquidos termótropos los clasificó en tres grandes clases: *nemáticos*, *esméticos* y *colestéricos*.

6.1.1. La Fase Nemática

La *fase nemática* exhibe orden orientacional de sus moléculas y al mismo tiempo orden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él. Una representación de este arreglo molecular, se muestra en la figura 6.3(a). De este modo, respecto a la posición de sus centros de masa, un nemático se comporta como un líquido ordinario en el que sus moléculas se mueven caóticamente. En cambio, difiere totalmente de un líquido ordinario, en el cual sus moléculas se orientan y al moverse mantienen sus ejes paralelos a una dirección común. Es muy útil definir un vector unitario de campo, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ (sección 11.1), llamado *director*. La fase nemática es invariante con respecto a la reflexión en el plano perpendicular al director, $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$. Es preciso señalar que, por supuesto, este orden nunca es perfecto, sólo ocurre a temperaturas moderadas cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir totalmente este orden de orientación. Recordemos que ya desde las primeras observaciones de Reinitzer [296–298] sabemos que al calentar un cristal líquido éste se convierte en un líquido ordinario (isótropo, figura 6.3(b)). Además de la temperatura, otras propiedades, como la densidad, son de gran importancia para determinar el grado de orden



(a) Fase Nemática



(b) Fase Isótropa

Figura 6.3: (a) Visualización del arreglo molecular de la fase nemática y (b) la fase isótropa. En éstas figuras, se eligió un color diferente para una partícula dada su orientación en el espacio. Así que, un mayor colorido en una configuración se tiene una mayor variedad en las orientaciones de las partículas.

o el tipo de fase líquido cristalina que puede formarse. En efecto, cuando la densidad es grande, las moléculas están más cerca unas de otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo cual favorece la aparición de orden tanto de orientación como de posición en el cristal líquido. Sin embargo, estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación las cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo que flotan en el nemático o que se adhiere a la superficie del recipiente. Precisamente esta característica fue el origen del nombre: nemático (del griego $\nu\eta\mu\alpha$ =hilo).

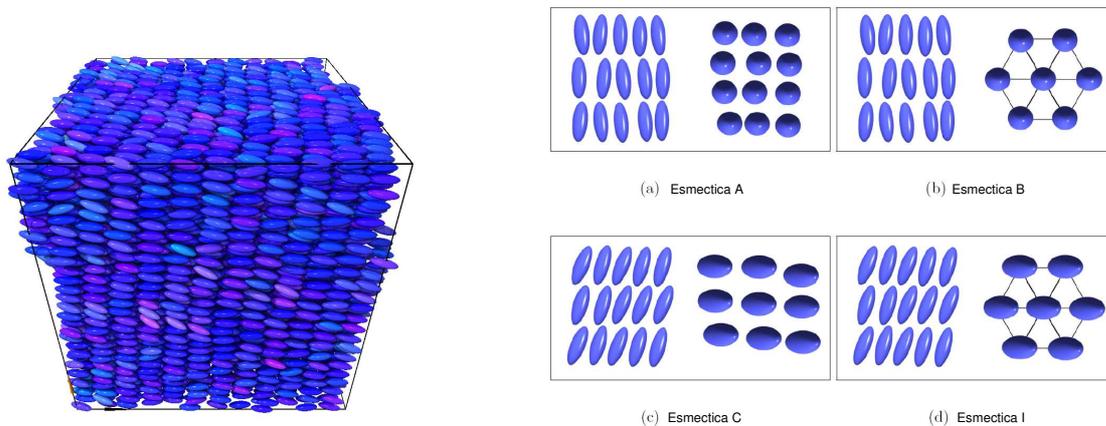


Figura 6.4: Visualización del arreglo molecular de la fase esméctica

6.1.2. Las Fases Esmécticas

Existen 16 arreglos en *la fase esméctica* y se les ha etiquetado con las letras: A,B,C, $S m_D$,E,F,G,H, $S m_I$,J,K,L,M,O,Q² lo cual no tiene nada que ver con sus propiedades microscópicas, pero si con el orden cronológico de su descubrimiento (véase tabla 6.1). En contraste con los nemáticos, que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esmécticos constituyen la fase más ordenada. Tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí (véase figura 6.4). De hecho, esméctico se deriva del vocablo griego que designa una sustancia de propiedades similares al jabón ($\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ =jabonosa). Como en los nemáticos, las moléculas esmécticas también pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en la que se encuentran. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden en la posición de sus centros de masa. En el caso más ordenado se produce un arreglo regular muy parecido al de la red de un sólido, en el que hay orden y repetición en cada dirección. En cambio, en el arreglo más desordenado los centros de masa moleculares se mueven

²La esméctica D e I se les etiqueta con $S m_D$, $S m_I$ para no confundirlas con las fases discóticas (D) y con la fase isótropa (I)

Año	Esméctica	Autores	Referencia
1922	A	G. Friedel	[295]
1969	C	I. G. Chistyakov, W. M. Chaikowsky	[299]
1971	B	A. M. Levelut, M. Lambert	[300]
1972	G	A. de Vries, D. L. Fishel	[301]
1972	E	S. Diele, P. Brand, H. Sackmann	[302]
1974	H	J. Doucet, A. M. Levelut, M. Lambert	[303]
1974	I	A. M. Levelut, J. Doucet, M. Lambert	[304]
1976	D	A. Tardieu, J. Billard	[305]
1978	F	J. Doucet, P. Keller, A. M. Levelut, P. Porquet	[306]
1983	J,K	P. A. Gane, A. J. Leadbetter, P.G. Wrighton, J. W. Goodby, G. W. Gray, A. R. Tajbakhsh	[307]
1983	O,Q	A. M. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liebert, J. Billard	[308]
1994	L,M	H. Stegemeyer	[309]

Tabla 6.1: Orden cronológico de aparición de las mesofases esmécticas.

caóticamente en cada plano, de modo que en este caso el esméctico es nemático en planos. En cualquier caso el esméctico es siempre fluido y las diferentes capas, como un todo, se deslizan, en mayor o menor grado, unas sobre otras.

6.1.3. La Fase Colestérica

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 superpuestas, pero con una diferencia crucial: los ejes moleculares se orientan en una di-

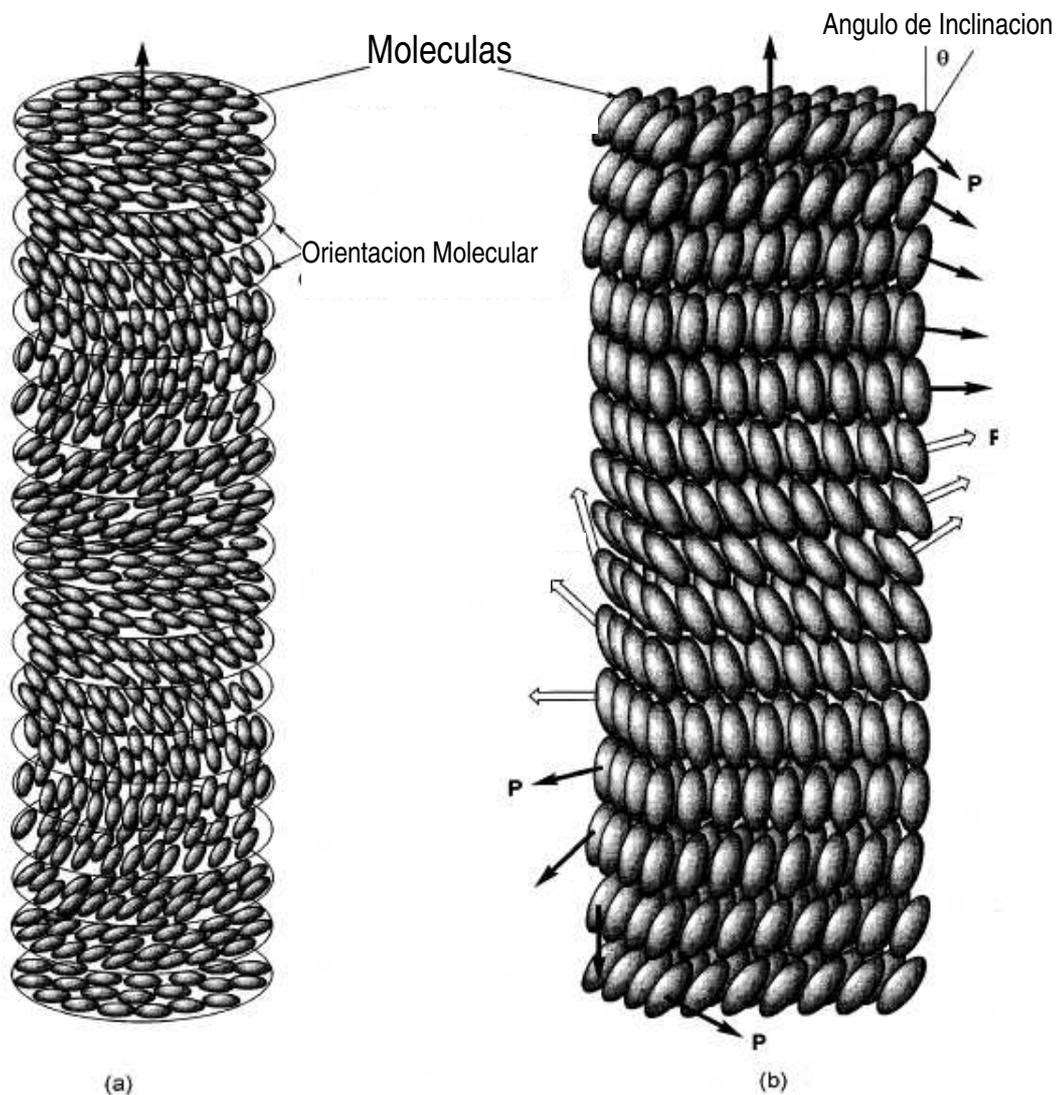


Figura 6.5: Estructuras helicoidales de las fases (a) nemática quiral (N^*) y (b) esméctica quiral (S_C^*) [310].

rección paralela al plano mismo de las capas (figura 6.5). 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. En el diagrama de fases para un cristal líquido colestérico cuando se incrementa la temperatura, pasa de la fase colestérica a una fase isotrópica, pero existe

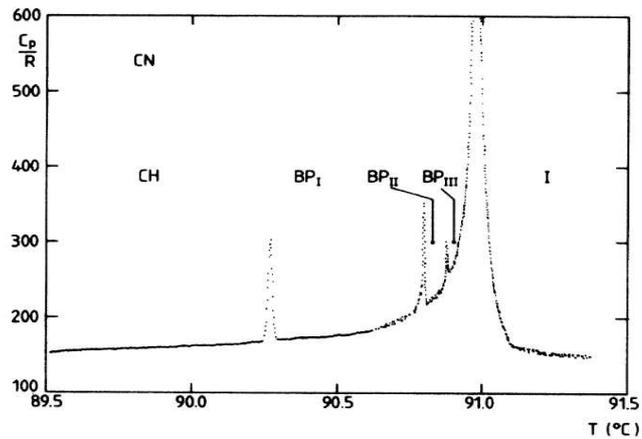


Figura 6.6: Capacidad calorífica como función de la temperatura de los cambios de fase del nonanoato de colesterilo. Se muestra la transición de la fase helicoidal a la fase azul (BPI, BPII y BPIII) y también a la fase isótropa [314, 315]

una peculiaridad en el diagrama, en una estrecha región ($\approx 1K$) donde se han observado y las llaman *fases azules* [311] (figura 6.5). Se han observado tres de tales fases: BPI, BPII y BPIII (por sus siglas en el idioma inglés: *Blue Phase*), las fases BPI y BPII presentan un orden orientacional mientras que la fase BPIII es isótropa y se presenta en compuestos altamente quirales (sección 7.6.9).

6.1.4. Las Fases Azules

Las fases azules se presentan en compuestos altamente quirales [312] y se observan a temperaturas mayores que la fase colestérica pero menores que la fase isótropa. Se presentan en una estrecha región de temperatura [313] ($\approx 1K$, véase figura 6.6).

Las fases azules, son fases líquido cristalinas que aparecen en derivados del colesterol a una temperatura arriba del *clearing point* y fueron las que observó primeramente Reinitzer en 1888 [296] y que describió en su histórica carta enviada a Lehmann [284].

Se dice que las fases azules son fases *frustradas* [316, 317] (*i.e.* una clase de materiales

que también poseen varias clases de esmécticas y fases nemáticas reentrantes en compuestos con grandes momentos dipolares longitudinales permanentes y/o quiralidad [318]), las cuales resultan de las fuerzas quirales. En la celda cúbica de las fases azules, la unidad básica es un *cilindro torcido doble* CTD [317] (véase figura 6.7), en el cual el director es paralelo a los ejes en el centro y rota espacialmente alrededor de cualquier radio. Los trabajos teóricos en los últimos 20 años [319], indican que el CTD es más estable que la estructura nemática N^* . Sin embargo, el CTD no puede llenar el espacio uniformemente, tal que los directores apuntan en cualquier dirección, por consecuencia, se forman *disclinación* (imitando el efecto de *dislocaciones* en cristales) y líneas singulares en el arreglo molecular (véase figura 6.7).

La estructura de las fases azules se estabiliza por su coexistencia con las líneas de disclinación. Los centros de las líneas de disclinación son isótropas en todo el líquido. Se han observado tres fases azules, separadas por las transiciones de primer orden: las coloridas BPI, BPII y la *niebla azul* BPIII. Las tres fases aparecen en ese orden cuando se incrementa la temperatura. Tanto la fase BPI, como la BPII, presentan un orden orientacional de

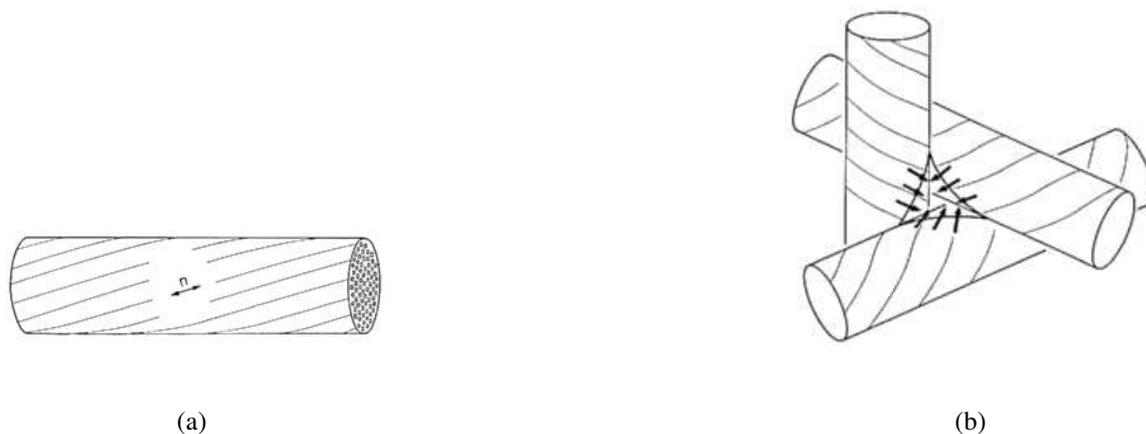


Figura 6.7: Modelo geométrico de las fases azules. (a) Un cilindro doblemente torcido. (b) Intersección con tres cilindros doblemente torcidos con una disclinación [311].

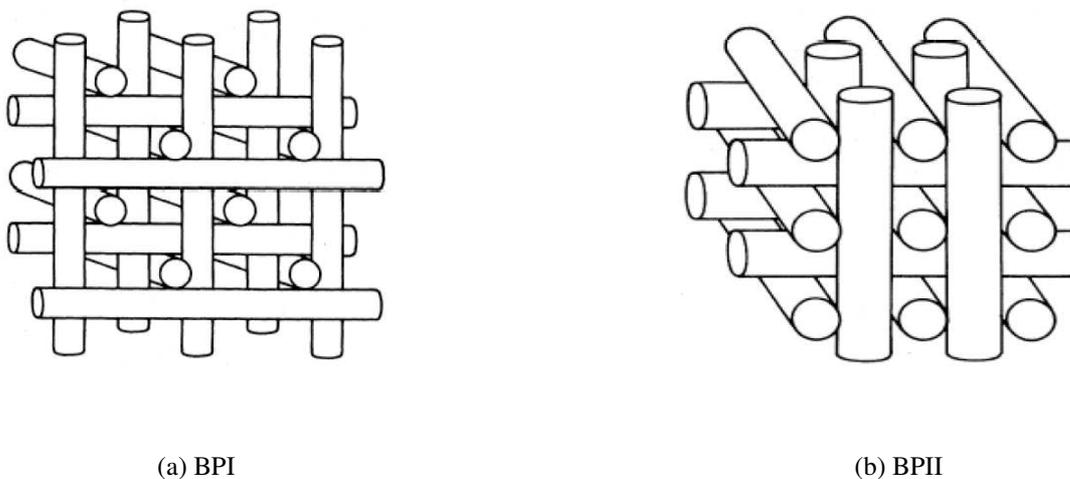


Figura 6.8: Arreglos de los cilindros dobles torcidos como se cree que existen en BPI y BPII.

largo alcance, y tienen simetría cúbica: cúbica centrada en el cuerpo (BPI) y cúbica simple (BPII) (véase figura 6.8). La BPIII es isótropa y solo se encuentra en compuestos altamente quirales. A bajas temperaturas, se han observado otras fases frustradas *twisted grain boundary* (TGB). Las capas esmécticas se rotan unas con respecto a otras, a lo largo de la línea que es paralela a todas las capas esmécticas vecinas. Recientemente se reportó la evidencia de una fase azul esméctica [320], análoga a las fase *normales* azules, pero con un orden esméctico traslacional. Las fases azules exhiben un orden tridimensional con períodos de más de 500nm. Debido al estrecho intervalo de temperaturas donde se presentan, sus aplicaciones tecnológicas son muy limitadas [321]. Recientemente se logró estabilizar a las fases azules sobre un amplio intervalo de temperaturas (60K) [322], dando una oportunidad para aplicar sus características únicas.

A pesar del enorme éxito conseguido en la caracterización de las estructuras quirales [323], se tiene muy poco conocimiento de la conexión entre la quiralidad molecular y la quiralidad supraestructural de esas fases, como fue señalado por T. Lubensky [324]. Para entender la conexión entre la estructura de las moléculas quirales y sus propiedades macroscópi-

cas, las simulaciones moleculares son de gran utilidad. Las simulaciones moleculares, nos permiten deducir la conexión entre las propiedades microscópicas y las macroscópicas utilizando un modelo de interacción entre las moléculas. Se han propuesto varios modelos moleculares para estudiar las fases colestéricas en cristales líquidos, *e.g.* modelos de red [325–328], fluidos quirales de Gay-Berne [329–331], etc.

En una investigación reciente [331, 332], utilizando un fluido quiral de Gay-Berne, en el cual un término aditivo toma en consideración la característica quiral de las moléculas y como función del parámetro de quiralidad, se encontró una gran variedad de fases, las cuales ya se habían observado en los experimentos. En la figura 6.9 se muestra una configuración instantánea de la fase colestérica obtenida con nuestros códigos de simulación y anteriormente reportada por R. Memmer [332]. En la figura 6.9, también se pueden observar las configuraciones instantáneas de las fases azules, (BPI, BPII y BPIII). De ellas, se puede observar que el modelo de interacción molecular reproduce muy bien las estructuras de cilindro doblemente torcido observado anteriormente [317].

6.1.5. Cristales Líquidos Discóticos

Los cristales líquidos formados por moléculas con forma de discos fueron por primera vez sintetizados y caracterizados en el año de 1977 [333–335]. Estas estructuras forman fases isotrópicas, nemáticas y columnar (véase figura 6.10). La fase simple columnar 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 también *fases inclinadas (oblicua)*. La fase nemática para estas estructuras se identifica como: N_D , donde el subíndice D es para evitar confusión con la fase nemática normal (N). Esta fase se caracteriza por que el eje corto de la molécula se alinea paralelo con el director. En la estructura de la fase columnar, no presenta orden traslacional a lo largo de las columnas.

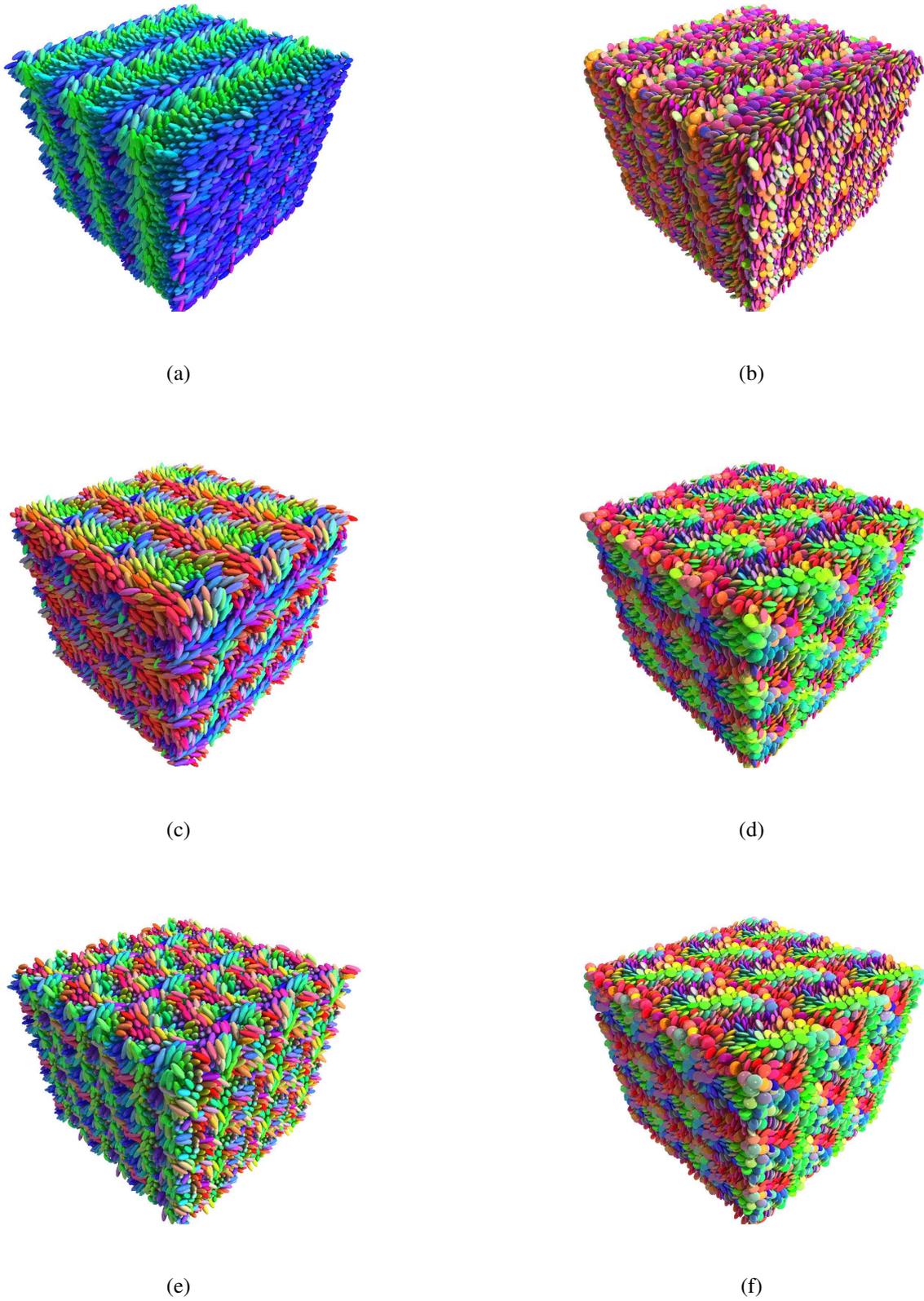
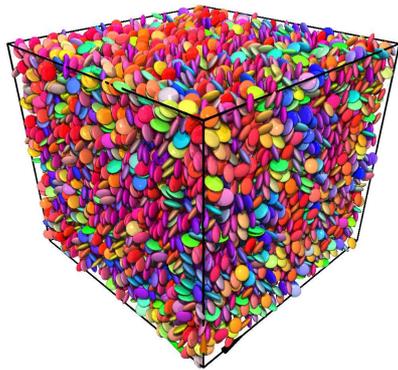
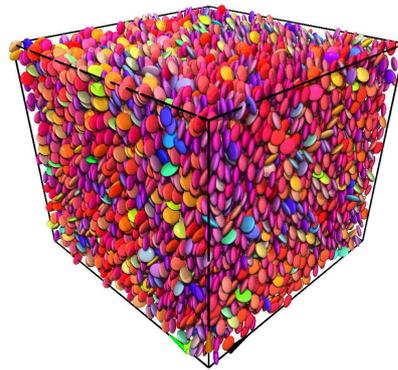


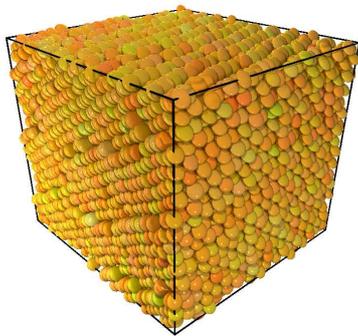
Figura 6.9: Configuraciones instantáneas de la organización molecular para diferentes fases quirales: Fase Colestérica (N^*) (a) Cálamos, (b) Discóticos; Fase Azul II (BPII) (d) Cálamos, (e) Discóticos; Fase Azul III (BPIII) (e) Cálamos y (f) Discóticos.



(a) Fase Isótropa



(b) Fase Nemática



(c) Fase Columnar



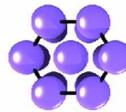
(a) Desordenada



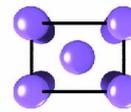
(b) Ordenada



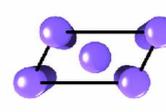
(c) Inclinada



(d) Hexagonal



(e) Rectangular



(f) Oblicua

(d) Diferentes fases discóticas columnares

Figura 6.10: Organización molecular de moléculas discóticas.

Modelos moleculares

7.1. Introducción

EL estudio teórico de los cristales líquidos se inició a mediados del siglo pasado. El punto de partida fue el trabajo de Onsager [336] sobre la mecánica estadística de un sistema de varillas rígidas duras, esto es, que no pueden interpenetrarse, cuando éstas son infinitamente largas y el sistema está infinitamente diluido. Onsager demostró que en este límite particular el sistema presenta una transición orientacional de primer orden, pasando de una fase isotrópica a baja densidad (una densidad convenientemente escalada) a una fase nemática a alta densidad. Posteriormente Maier y Saupe [337] propusieron una teoría alternativa que atribuía la transición orientacional a la presencia de un potencial de interacción atractivo y anisótropo. El tratamiento dado era del 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 trataba de 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 [17]. 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 las fase nemática, la esméctica A, la columnar, la biaxial y otras fases que no se habían encontrado en la naturaleza hasta ese entonces como la fase cubática [338–342]. También se ha demostrado que en sistemas bidimensionales pueden existir mesofases. Toda esta evidencia apoya la idea de que cualquier mesofase (real ó teórica) se puede obtener mediante algún modelo de molécula dura.

7.2. El Parámetro de orden

LA descripción del orden orientacional juega un papel importante en la investigación de sistemas anisótrpos [333, 343, 344]. El primer objetivo consiste en identificar un conjunto de variables que puedan caracterizar la mesofase de interés en ciertas condiciones termodinámicas. A estos parámetros generalmente se les llama *parámetros de orden* [87]. Estas cantidades deben cambiar como las variables termodinámicas cambian y están definidos de tal manera que serán cero cuando el sistema se mueve de una fase de simetría baja a una fase de simetría alta. 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 isotropa. Zwetkoff [345] mucho tiempo atrás, sugirió un parámetro de orden definido por:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (7.1)$$

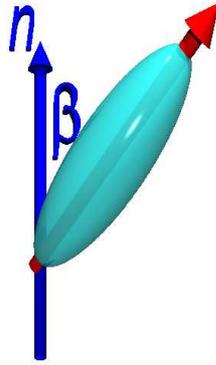


Figura 7.1: Definición del parámetro de orden. β es el ángulo entre el vector director $\hat{\mathbf{n}}$ y el eje mayor de cada molécula.

En la ecuación 7.1 se asume que la molécula líquido-cristalina es un objeto que tiene simetría cilíndrica, como normalmente se representa en varios libros de texto [346]. β es el ángulo entre el eje mayor de uno de éstos objetos y la dirección del director ($\hat{\mathbf{n}}$) (véase figura 7.1). Se puede apreciar que S varía entre uno y cero, conforme el sistema va de la fase completamente ordenada (esméctica) a una fase completamente desordenada (isótropa). El parámetro de orden es una cantidad clave en la descripción de las fases líquido-cristalinas. En la fase isótropa las orientaciones moleculares están desordenadas, entonces $\langle \cos^2 \beta \rangle = 1/3$ y $\langle S \rangle = 0$, en la fase nemática, $\langle \cos^2 \beta \rangle \neq 1/3$ y $\langle S \rangle \neq 0$.

Considerando que las moléculas de interés son rígidas [346], la orientación de cada partícula rígida se puede describir en términos de los ángulos de Euler $\omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ [347]. Para un sistema uniforme, como un fluido isótropo ordinario o un nemático, las propiedades físicas son invariantes ante una traslación. Por lo tanto, solo debemos preocuparnos acerca de la función de distribución orientacional $f(\alpha, \beta, \gamma)$ la cual expresa la probabilidad de encontrar a una molécula con los parámetros (α, β, γ) . La distribución es de hecho desconocida, pero al menos algunas restricciones se le pueden imponer, por simetría. Por ejemplo, sabemos de los experimentos que, al menos la fase nemática y esméctica A, son consistentes con

la simetría uniaxial de la mesofase y con el director. Si elegimos la dirección del eje z como nuestro eje, significa que rotando la muestra alrededor del eje z las propiedades de la mesofase no se afectarán. Por lo tanto la probabilidad para que una molécula que tenga orientación (α, β, γ) debe ser la misma sin considerar el ángulo α , entonces:

$$f(\alpha, \beta, \gamma) \propto f(\beta, \gamma) \quad (7.2)$$

con la condición de normalización:

$$\int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma f(\beta, \gamma) = 1 \quad (7.3)$$

Es claro que si las moléculas tienen estructuras más complejas, *e.g.* si tuvieran grados de libertad internos, el tratamiento tendría que incluir variables extras y sería más complicado [348]. En el tratamiento más simple, las moléculas de interés poseen simetría uniaxial. Si, en estas moléculas, no es posible distinguir la parte superior de la parte inferior, se debe de considerar:

$$f(\beta) = f(\pi - \beta) \quad (7.4)$$

Para los nemáticos, esto corresponde a resultados experimentales donde, cambiando la orientación (\hat{n} por $-\hat{n}$) de las moléculas, las propiedades que se observan no cambian. La situación puede ser diferente, *e.g.* en monocapas, donde existe una simetría. Debemos de identificar un conjunto de parámetros que podamos usar en lugar de $f(\beta)$ y desarrollar la distribución en un conjunto de bases ortogonales cuando integramos sobre $\sin\beta d\beta$. Tal conjunto de funciones, son los polinomios de Legendre [349] $P_L(\cos(\beta))$, para los cuales tenemos:

$$\int_0^\pi d\beta \sin\beta P_L(\cos\beta) P_N(\cos\beta) = \frac{2}{2L+1} \delta_{LN} \quad (7.5)$$

La forma explícita de los primeros polinomios de Legendre es:

$$P_0(\cos\beta) = 1, \quad (7.6a)$$

$$P_1(\cos\beta) = \cos\beta, \quad (7.6b)$$

$$P_2(\cos\beta) = \frac{3}{2}\cos^2\beta - \frac{1}{2}, \quad (7.6c)$$

$$P_3(\cos\beta) = \frac{5}{2}\cos^3\beta - \frac{3}{2}\cos\beta, \quad (7.6d)$$

$$P_4(\cos\beta) = \frac{35}{8}\cos^4\beta - \frac{30}{8}\cos^2\beta + \frac{3}{8}, \quad (7.6e)$$

$$P_6(\cos\beta) = \frac{1}{16}(231\cos^6\beta - 315\cos^4\beta + 105\cos^2\beta - 5), \quad (7.6f)$$

$$P_8(\cos\beta) = \frac{1}{128}(6435\cos^8\beta - 12012\cos^6\beta + 6930\cos^4\beta - 1260\cos^2\beta + 35) \quad (7.6g)$$

Como se puede ver, con estos términos, los polinomios de Legendre son funciones pares del $\cos(\beta)$, si su rango L es par y funciones impares si L es impar [349]. Por lo tanto:

$$P_L(\cos\beta) = (-1)^L P_L(-\cos\beta) \quad (7.7)$$

Y además:

$$\cos(\pi - \beta) = -\cos(\beta), \quad (7.8)$$

solamente necesitamos los términos pares en la expansión de la distribución $f(\beta)$, pares en $\cos\beta$ (ver la ecuación (7.4)), en términos de $P_L(\cos\beta)$. Se puede escribir:

$$f(\beta) = \sum_{L=0}^{\infty} f_L P_L(\cos\beta); \quad L \text{ par} \quad (7.9)$$

El J -ésimo coeficiente en la expansión se puede encontrar utilizando la ortogonalidad del conjunto de bases. Multiplicando en ambos lados de la ecuación (7.9) por $P_J(\cos\beta)$ e integrando sobre $\sin\beta d\beta$:

$$\int_0^{\pi} d\beta \sin\beta f(\beta) P_J(\cos\beta) = \sum_{L=0}^{\infty} f_L \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta P_L(\cos\beta) P_J(\cos\beta) \quad (7.10)$$

los coeficientes son:

$$f_J = \frac{2J+1}{2} \langle P_J \rangle, \quad (7.11)$$

donde:

$$\langle P_J \rangle = \int_0^\pi d\beta \sin\beta P_J(\cos\beta) f(\beta) \quad (7.12)$$

Si sabemos el conjunto (infinito) de $\langle P_J \rangle$ podríamos definir completamente la distribución. Los promedios $\langle P_J \rangle$ en los polinomios de Legendre representan un conjunto de parámetros de orden orientacionales:

$$f(\beta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \langle P_2 \rangle P_2(\cos\beta) + \frac{9}{2} \langle P_4 \rangle P_4(\cos\beta) + \dots \quad (7.13)$$

El primer término no trivial contiene el parámetro de orden de segundo rango:

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\beta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (7.14)$$

el cual corresponde exactamente al parámetro de orden S propuesto por Zwetkoff [345]. Cabe enfatizar que la ecuación 7.9 es una expansión infinita, pero en la práctica esto nos da una buena aproximación para $f(\beta)$ cuando se trunca en los primeros términos.

El parámetro de orden, es una cantidad clave para la descripción de las fases que presentan los cristales líquidos, ya que permite distinguir e identificar las diferentes fases de los cristales líquidos. Como se mencionó anteriormente (sección 6.1.1), las fases cristalinas se caracterizan por el vector director \hat{n} . Si la orientación del director se conoce, entonces el orden orientacional se puede describir por el parámetro escalar:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\beta - 1 \rangle \quad (7.15)$$

donde β es el ángulo entre el eje molecular y el director (véase figura 7.1). En la fase isotrópica, las orientaciones moleculares no presentan ningún orden, entonces $\langle \cos^2\beta \rangle = 1/3$ y $\langle P_2 \rangle = 0$. En la fase nemática $\langle \cos^2\beta \rangle \neq 1/3$ y $\langle P_2 \rangle \neq 0$. Al parámetro escalar $\langle P_2 \rangle$ se

le conoce como el *parámetro de orden orientacional de segundo rango*. Similarmente, el *parámetro de orden orientacional de cuarto rango* esta dado por:

$$\langle P_4 \rangle = \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3 \rangle \quad (7.16)$$

En la práctica, la orientación del director no se conoce *a priori*, por lo tanto, lo que podemos realmente calcular es [350]:

$$\langle P'_2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{3}{2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_i)^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \quad (7.17)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \mathbf{n} \left(\frac{3}{2} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right) \cdot \mathbf{n} \right\rangle \quad (7.18)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} \rangle \quad (7.19)$$

donde

$$\mathbf{Q}_i \equiv \frac{3}{2} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I} \quad (7.20)$$

para un vector director \mathbf{n} y \mathbf{u}_i es la orientación de la molécula i .

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

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}_i \rangle \quad (7.21)$$

es un tensor simétrico, sin traza y de rango 2, con tres *eigenvalores* λ_+ , λ_0 , λ_- . El parámetro de orden nemático P_2 se define como el *eigenvalor* positivo más grande (λ_+) 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 nemático P_2 es positivo.

7.3. Teoría de Onsager

ONSAGER se planteó el problema de estudiar estadísticamente un sistema de varillas duras (cilindros) de longitud L y diámetro D , en el límite de longitud infinita y baja

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

En un sistema tal, y en equilibrio, la orientación de las varillas está distribuida según una cierta función $h(\mathbf{u})$, de tal modo que $\rho h(\mathbf{u}) d\mathbf{u}$ es la fracción de moléculas cuya orientación está dentro del ángulo sólido reducido $d\mathbf{u}$ ($\int d\mathbf{u} = 1$), en torno al vector unitario \mathbf{u} . La normalización de esta distribución angular se elige de modo que $\int h(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 1$. La derivación de la energía libre puede hacerse en forma detallada partiendo de la expresión para la función de partición, sin embargo, se ha utilizado un método menos preciso, pero más corto e intuitivo, para llegar a dicha expresión [351]. La idea es considerar el sistema como una mezcla de moléculas de distinta especie, donde cada una de esas especies corresponde a una determinada orientación. La fracción de moléculas de cada especie es, $x_u = h(\mathbf{u}) d\mathbf{u}$, y la densidad de cada especie es $\rho_u = \rho x_u$. Como la interacción de las moléculas es dura, existirá alrededor de cada partícula una región inaccesible a las demás [173, 352]. Esta región dependerá de las orientaciones relativas de las moléculas y carece, en principio, de simetría radial porque la interacción entre las moléculas es de tipo *esfera dura* con un diámetro dependiente no sólo de las orientaciones relativas sino también de las posiciones relativas de las dos moléculas que interactúan. Sin embargo, puesto que en la fase nemática los centros de masa están distribuidos uniformemente, regiones de forma distinta pero con el mismo volumen darán la misma distribución a la energía libre. El volumen sólo depende de las orientaciones relativas de las moléculas, esto es, de las especies de la mezcla, así que la energía libre del sistema será formalmente igual a la de una mezcla de esferas duras con una distribución continua de especies caracterizadas por la función $h(\mathbf{u})$.

La energía libre de una mezcla *diluida de n especies de esferas duras* de densidad total ρ y

fracciones moleculares x_α ($\alpha = 1, \dots, n$) viene dada por:

$$\beta F = \beta F_0 + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \ln(x_{\alpha} \rho) + \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} x_{\alpha} x_{\alpha'} W_{\alpha, \alpha'} + O(\rho^2) \quad (7.22)$$

donde F_0 es una constante aditiva, $\beta = 1/k_B T$, con T la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann, y $W_{\alpha, \alpha'}$ el volumen excluido entre las especies α y α' . Aplicando a esta fórmula la equivalencias descritas anteriormente, se obtiene la energía de un sistema diluido de varillas duras:

$$\beta F = \beta F_0 + \int h(\mathbf{u}) \ln(\rho h(\mathbf{u})) d\mathbf{u} + \frac{c}{2} \int h(\mathbf{u}') W(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d\mathbf{u} d\mathbf{u}' + O(\rho^2) \quad (7.23)$$

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

$$W(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = 2L^2 D [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2]^{1/2} \quad (7.24)$$

donde $c = \frac{8}{\pi} \eta \kappa$. Onsager demostró que cuando $\eta \rightarrow 0$ y $\kappa \rightarrow \infty$ con c finita (el límite de Onsager), los términos $O(\rho^2)$ son nulos y la expresión (7.24) es exacta. Cuando dicha expresión se aplica a varillas finitas, su truncamiento en el primer orden del desarrollo conduce a una teoría de *campo medio*, en el sentido de que se desprecian las fluctuaciones del sistema.

La ecuación (7.24) da la expresión de la energía libre como función de la distribución angular, cualquiera que ésta sea. La distribución angular de equilibrio, $h^\circ(\mathbf{u})$, será aquella que minimice ese funcional, tal como prescribe la termodinámica.

Revisando los cálculos de Onsager, se encuentra que ocurre una transición de primer orden desde la fase isótropa a la nemática. Cuando las dos fases coexisten en equilibrio la densidad reducida de la fase isótropa es de 5.415, mientras que la de la fase nemática es de 7.278, con un parámetro de orden total de 0.848. Así pues, la teoría de Onsager predice una transición abrupta y ancha a una fase altamente ordenada. Además se trata de una teoría *atérmica* (la temperatura sólo entra como un factor de escala de la energía), como consecuencia del carácter duro de las interacciones entre las moléculas.

7.4. Teoría de Maier-Saupe

LA teoría de Maier-Saupe atribuye la estabilidad de la fase nemática a la existencia de una interacción atractiva entre las moléculas del fluido que favorece su alineamiento paralelo [337]. Siguiendo el espíritu de la teoría de campo medio [352] se puede intentar reproducir el efecto de esa interacción a través de un potencial efectivo que, actuando sobre cada molécula independientemente, reproduzca la interacción global de todas las demás moléculas. Este potencial puede construirse fenomenológicamente a través de una serie de requerimientos: debe poseer la dependencia correcta en orientaciones, esto es, ha de ser mínimo cuando la molécula sea paralela al campo creado por las demás moléculas y máximo cuando sea perpendicular (eso se puede conseguir, por ejemplo, si el potencial es proporcional a $-P_2(\mathbf{u})$); debe anularse cuando el sistema esté en la fase desordenada e intensificarse con el grado de orden y debe tener un factor ajustable, ϑ , que describa la intensidad global de la interacción para cada sustancia. Combinado todos esos ingredientes obtenemos el siguiente potencial efectivo:

$$U(\mathbf{u}) = -\vartheta (P_2(\mathbf{u}))^2 \quad (7.25)$$

donde $P_2(\mathbf{x})$ es el segundo polinomio de Legendre. En la línea de la teoría del campo medio sustituimos la interacción entre las partículas del fluido por ese potencial 'promedio', ignorando así las fluctuaciones del sistema. Dado que (7.25) es un potencial que actúa independientemente sobre cada partícula, la Mecánica Estadística nos permite escribir la distribución de orientaciones de una molécula como:

$$h(\mathbf{u}) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{u})}}{\mathcal{Z}} \quad (7.26)$$

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{u} e^{-\beta U(\mathbf{u})} \quad (7.27)$$

Donde \mathcal{Z} es la función de partición configuracional de una molécula. Con esta función podemos calcular promedios de magnitudes dependientes de la orientación, el parámetro

de orden es:

$$\begin{aligned}
 Q &= \int P_2(\mathbf{u})h(\mathbf{u})d\mathbf{u} \\
 &= \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \ln \mathcal{Z} \right)_{x=\beta\theta P_2}
 \end{aligned}
 \tag{7.28}$$

Se obtiene así una ecuación autoconsistente que permite determinar la función $Q(T)$. A cada temperatura, la fase estable será aquella cuya energía libre, F , sea mínima. Para calcular F se utiliza la relación termodinámica $F = E - TS$, donde E es la energía interna y S la entropía. E se obtiene tomando el valor medio del potencial, es decir;

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{N}{2} \int U(\mathbf{u})h(\mathbf{u})d\mathbf{u} \\
 &= \frac{1}{2}N\theta P_2^2(\mathbf{u})
 \end{aligned}
 \tag{7.29}$$

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

$$\begin{aligned}
 S &= -Nk_B \int h(\mathbf{u}) \ln(h(\mathbf{u}))d\mathbf{u} \\
 &= \frac{2E}{T} + Nk_B \ln \mathcal{Z}
 \end{aligned}
 \tag{7.30}$$

así que la energía libre será:

$$F = -Nk_B T \ln \mathcal{Z} - \frac{1}{2}N\theta P_2^2(\mathbf{u})
 \tag{7.31}$$

Aunque, la existencia de la fase nemática debe puramente a la geometría anisótropa de los constituyentes (como prueban los modelos de esfera dura), la teoría de Maier-Saupe tiene el mérito de ser más realista a la hora de comparar cuantitativamente con resultados experimentales reales [343]. En particular, predice una transición menos abrupta que la teoría de Onsager y, sobre todo, muestra una dependencia no trivial con la temperatura. Su forma final es una teoría de campo medio generalizada de los nemáticos basada en

el desarrollo del potencial de interacción en sus armónicos esféricos y en la inclusión de nuevos parámetros de orden. La teoría de Maier-Saupe resulta ser el primer orden de estos desarrollos.

7.5. Modelos de moléculas duras

LA disyuntiva que plantean las dos teorías anteriores, es la misma que la que previamente existía acerca de la fase sólida: ¿puede una interacción puramente repulsiva dar lugar a una fase ordenada o, por el contrario, se requiere una interacción atractiva? Intuitivamente, esta última opción parece la correcta. Es fácil visualizar cómo se forma un sólido si existe un potencial atractivo entre las moléculas que obliga a éstas a ocupar los mínimos del potencial en el estado de mínima energía. Análogamente, si se impone una interacción atractiva anisótropa (como en la teoría de Maier-Saupe) parece lógico que las moléculas tiendan a orientarse buscando el estado fundamental. Por esta razón sorprendió el descubrimiento de Alder y Wainwright [17], mediante simulación por Dinámica Molecular, de que un sistema de esferas duras posee una fase sólida. Más tarde también demostraron la existencia de fase sólida en un sistema de discos duros [353].

En lo que se refiere a la presencia de mesofase en sistemas con interacción puramente repulsiva, la primera evidencia se debe a Jacques Vieillard-Baron [354], quien encontró, mediante simulaciones con Monte Carlo, una fase nemática en un fluido de elipses duras. Mas tarde D. Frenkel y Eppenga [350, 355] probaron con Monte Carlo la existencia de la fase nemática en el sistema 3D de discos duros, y en un sistema 2D de agujas duras [356]. Frenkel y colaboradores elaboraron, en una serie de trabajos [357–361], el diagrama de fases de un fluido de elipsoides duros de revolución, mostrando la existencia de fase nemática. Sobre otras fases distintas a la nemática, Stroobants *et al.* [362, 363] encontraron evidencia de fases esmécticas A y columnar en un sistema de esferocilindros (cilindros rematados con cápsulas semiesféricas) duros perfectamente paralelos. Veerman y Frenkel [364, 365],

posteriormente completaron el diagrama de fases de este sistema. Por último, Frenkel *et al.* [366] simularon un sistema de *rodajas esféricas* (rodajas simétricas cortadas paralelamente al plano ecuatorial de la esfera) que poseen forma de 'pastilla', y que muestran, además de la fase nemática, una fase columnar con columnas dispuestas en forma hexagonal, y otra fase que se ha denominado fase *cubática*, que consiste en apilamientos de unas cuantas moléculas que se empaquetan entre sí para producir una distribución orientacional de doble pico [366].

Que un sistema de moléculas duras pueda experimentar una transición a una fase más ordenada es un resultado no trivial. Esto es fácil de entender a raíz de la siguiente paradoja: la energía libre de un fluido viene dada por la relación termodinámica $F = E - TS$, donde E es la energía interna, o dicho de otro modo, el promedio estadístico de las interacciones moleculares; T es la temperatura absoluta, y S es la entropía del sistema. La *interacción dura* se representa por un potencial que vale 0 fuera de la región definida por el cuerpo de la molécula, y vale ∞ en el interior. Este último hecho se traduce en que las moléculas no pueden traslaparse en absoluto, lo que da lugar a la aparición de un volumen excluido a cada molécula debido a la presencia de las demás. Al no poder traslaparse, la energía de interacción entre las moléculas siempre es 0 y, por lo tanto, $E = 0$. Así se obtiene que los modelos de moléculas duras satisfacen la relación $F = -TS$. Y aquí se encuentra la paradoja, por que el estado de mínima energía y el de máxima entropía coinciden, y a su vez, el estado de máxima entropía es el de mayor desorden, luego aparentemente, nunca podemos tener una transición a una fase ordenada en estos modelos. Sin embargo, un análisis más detallado de la entropía nos conduce a distinguir dos contribuciones de origen diferente: una *configuracional*, que proviene del grado de ordenación de las moléculas, y una de *interacción* debida a la porción del volumen de fase accesible a cada molécula, que varía según el volumen excluido. Lo interesante de esta diferenciación es que ambos términos contribuyen con signo diferente. En otras palabras, mientras la *entropía configuracional* disminuye al ordenarse el sistema, la interacción aumenta, debido a que el volumen excluido es menor cuando la

moléculas están ordenadas y, en consecuencia, es mayor el volumen de la fase accesible. El balance de estos dos términos en uno y en otro sentido es el causante de la aparición de las fases ordenadas en los sistemas duros [4, 18, 19, 367, 368].

7.6. Modelos de moléculas suaves

NÚMEROS modelos de potencial se han propuesto en la literatura para describir las interacciones anisótropas en fluidos moleculares [69, 369]. La motivación de tales propuestas es en parte por la inherente dificultad en el desarrollo de potenciales numéricos exactos de los principios teóricos. Considerando el éxito que el modelo de esfera dura ha representado en el desarrollo de fluidos atómicos simples [173]; parece ser natural que como primera aproximación se podría utilizar la generalización de éste modelo a fluidos duros no-esféricos. Pues esa aproximación ya ha sido investigada muy ampliamente en experimentos de simulaciones moleculares [141, 350, 355, 357–365, 368, 370–384], particularmente para aquellos sistemas para los cuales el criterio de traslape es computacionalmente factible (*i. e.* elipsoides de revolución, esferocilindros, varillas delgadas, discos, etc.). La combinación de los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular han arrojado una enorme cantidad de información acerca de los cambios de fases y propiedades dinámicas en estos fluidos. En particular, los resultados de D. Frenkel *et al.* [350, 355, 357–365, 368, 370–385] 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. Simultáneamente, se han desarrollado otros modelos de potencial en los cuales, tanto la parte atractiva, como la repulsiva se consideran explícitamente [67, 185, 386], podríamos mencionar los modelos átomo-átomo [69, 369], el potencial de Kihara [67], el modelo de traslape gaussiano [386], el potencial de Gay-Berne [185], el potencial de Gay-Berne-Luckhurst-Romano [387, 388], el potencial de Gay-Berne-Kihara [389], el modelo semiflexible [390] y el potencial de Hess [391], en

esta línea, se espera que esos modelos representen mejor el comportamiento que esos fluidos moleculares exhiben en la naturaleza.

Las técnicas de simulación computacional: Monte Carlo y Dinámica Molecular están bien establecidas para determinar la estructura de las fases condensadas y estas metodologías se describen en varios textos [141–148]. Aunque estas metodologías originalmente se usaron en la investigación de la organización molecular en líquidos isotrópicos y posteriormente se aplicaron al estudio de los cristales líquidos, los cuales se caracterizan por presentar un largo orden orientacional y para algunas fases por su largo orden posicional [297].

La presencia del largo orden orientacional y la debilidad de las transiciones de fase que presentan estos materiales, demandan en términos del tamaño del sistema y la duración en las simulaciones, un gran poder de cómputo. Sin embargo, las simulaciones computacionales de los modelos de cristales líquidos presentan un considerable entendimiento en su comportamiento. La característica más importante de tales estudios es el modelo de potencial elegido para representar las interacciones moleculares, los modelos de potencial varían en complejidad.

El primero de éstos modelos fue propuesto por Lebwohl y Lasher [392–397]. En su modelo, las partículas en forma de barra se confinaron a los sitios de una red cúbica (ver figura 7.2). El potencial anisótropo fue expresado en una forma muy simple, dependiendo únicamente de las orientaciones moleculares de sus vecinos más cercanos.

$$U_{ij} = -\epsilon_{ij} P_2(\cos \beta_{ij}) \quad (7.32)$$

$$= -\epsilon_{ij} \left[\frac{3}{2} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (7.33)$$

donde $\epsilon_{ij} = \epsilon$ es una constante positiva (del orden de $\approx 0.02eV$), si i y j son vecinos cercanos, 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 de potencial, se encontró que podía representar algunas facetas de la transición nemática-isótropa.

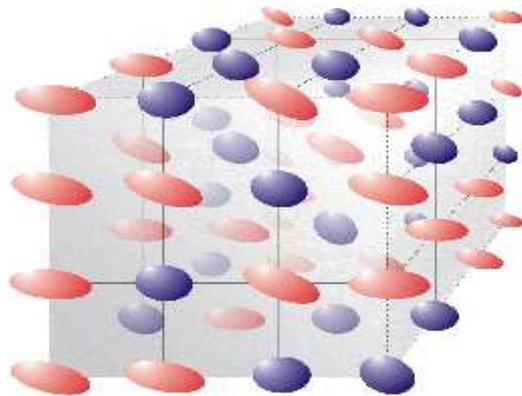


Figura 7.2: Modelo de Lebwohl-Lasher. Las moléculas están fijas en los sitios de la red e interactuando sólo con sus vecinos.

Posteriormente, la red fue removida y a las partículas en forma de barra, se les permitió interactuar a través de potenciales puramente repulsivos [354, 398]. Esto adicionó algo de realismo al modelo y las estructuras de las fases líquido cristalinas obtenidas mostraban alguna correspondencia con las fases reales.

En el otro extremo del modelo de partículas duras, se encuentran los *modelos atómicos* [399–403], los cuales incluyen interacciones tanto atractivas como repulsivas. En tales modelos la interacción se aproxima por la suma de las interacciones átomo-átomo junto con potenciales de torsión, los cuales gobiernan las conformaciones moleculares.

$$U = \sum_{enlaces} U_{enlaces} + \sum_{angulos} U_{angulos} \sum_{diedros} U_{torsion} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U_{No-enlace} + U_{elec} \quad (7.34)$$

Aunque estos modelos son mas *realistas*, demandan una gran cantidad de tiempo de cómputo dando lugar al estudio de sistemas con muy pocas moléculas (ver tabla 7.1), lo cual hace muy difícil discernir entre el comportamiento de las fases y la estructura molecular. Entonces, existe la necesidad de un potencial manejable computacionalmente, pero el cual incluya interacciones anisótropas tanto atractivas como repulsivas. Una solución a este problema es utilizar el potencial de Corner [63], el cual depende de la separación molecular

Acrónimo	Ref.	$N_{mol.}$	Estudio
EBBA	[404]	60	NPT MC
5CB	[405]	64	NPT MD
	[406]	80	NPT MD
	[407]	75	NVE MD
	[408]	8, 16	NVT MD
pHB	[408]	8, 16	NVT MD
CCH5	[409–411]	128	NPT MD
THE5	[412]	54	NVT MD
nOCB (n=5-8)	[413, 414]	64, 125	NPT MD
5OCB	[415]	144	NPT MD
PCH5	[416–418]	50, 100	NPT MD
HBA	[419]	125	NPT MD
2MBCB	[420]	32	NPT MD
5,5-BBCO	[421]	64, 125	NVT MD

Tabla 7.1: Simulaciones moleculares de cristales líquidos con modelos atómicos.

con parámetros en el potencial que son funciones de las orientaciones moleculares.

$$U_{Corner} = \epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) f(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \quad (7.35)$$

Uno de estos potenciales fue propuesto por Bruce Berne y Philip Pechukas [386] y posteriormente modificado por Gay y Berne[185].

7.6.1. El Potencial de Berne-Pechukas

La creación del potencial de Gay-Berne tiene mucho del trabajo original de Corner[63] en su desarrollo pionero del potencial de interacción por pares para moléculas. Corner notó que el potencial de Lennard-Jones (12 – 6) presenta una buena descripción de las

interacciones entre los átomos:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.36)$$

ϵ es el profundo del pozo del potencial y σ 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 ϵ y σ , donde se les permitiera variar con las orientaciones moleculares y además con su separación. Intentó desarrollar funciones analíticas para las dependencias con ϵ y σ , pero no le fue posible ya que la forma alargada, necesaria para observar el comportamiento líquido-cristalino, donde típicamente la razón largo-ancho es mayor o cercano a 3.

Muchos años después, Bruce Berne y Philip Pechukas [386] retomaron la idea. Su logro fue considerar que, el término repulsivo es proporcional al traslape de dos funciones gaussianas:

$$G(x, y, z) = \exp \left[\frac{-(x^2 + y^2)}{\sigma_{\perp}} - \frac{z^2}{\sigma_{\parallel}} \right] \quad (7.37)$$

donde x, y, z son las coordenadas cartesianas con z a lo largo del eje de revolución [422–425]. De la expresión para este traslape, ellos evaluaron un parámetro de alcance, el cual toma en consideración la distancia de contacto σ y un parámetro de intensidad, el cual es igual a la profundidad del pozo del potencial ϵ . 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:

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (7.38)$$

El parámetro que define la anisotropía molecular está dado por:

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (7.39)$$

donde κ es la razón largo(σ_e)/ancho($\sigma_s = \sigma_0$) de las distancias de contacto σ_e y σ_s para las partículas en la configuración cola-cola y la configuración lado-lado, respectivamente. Para el caso de esferas ($\sigma_e = \sigma_0$), χ desaparece, mientras que para una elongación *infinita*, χ toma el valor de 1, y para discos infinitamente delgados, toma el valor de -1 . El parámetro de escalamiento σ_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 mucho más simple:

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \frac{\epsilon_0}{\sqrt{1 - \chi^2 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)}} \quad (7.40)$$

Es interesante notar que, en este modelo la anisotropía en la energía atractiva se determina por el mismo parámetro, χ , que controla la anisotropía en la energía repulsiva. 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. Posteriormente, se observó que ese modelo de potencial presentaba dos características ir-reales, una de ellas es el ancho del pozo atractivo del potencial varía con la orientación [426] y la otra característica, es la profundidad de pozo del potencial solo depende de la orientación de las partículas y no de su orientación respecto al vector intermolecular.

$$U_{BPK}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \left[\left(\frac{\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r} \right)^6 \right] \quad (7.41)$$

Este modelo fué aplicado por Kushick y Berne [427] para estudiar sistemas líquido cristalinos y el sistema de prolatos estudiado presentó transición nemática-isótropa.

7.6.2. El Potencial de Gay-Berne

Esas dificultades fueron abordadas por varios grupos de investigación [422, 428] y culminaron con el trabajo de Gay y Berne [185], el cual es esencialmente de carácter *ad hoc*.

Para remover la variación angular en el ancho de la profundidad del pozo de potencial, ellos cambiaron la forma funcional de la dependencia en la distancia escalada (r/σ) a una separación R escalada y recorrido, donde:

$$R = \frac{r - \sigma (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_0}{\sigma_0} \quad (7.42)$$

resultando un potencial tipo Kihara. La dependencia de la profundidad del pozo de potencial en la orientación molecular con respecto al vector de orientación se removió por la construcción de una nueva contribución, la cual tiene mucho en común con la distancia de contacto $\sigma (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$. De hecho:

$$\epsilon (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \epsilon_0 [\epsilon (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)]^\nu [\epsilon' (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})]^\mu \quad (7.43)$$

donde

$$\epsilon' (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \left\{ 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi' (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi' (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right] \right\} \quad (7.44)$$

y con un nuevo parámetro:

$$\chi' = \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1} \quad (7.45)$$

Aquí, κ' mide la anisotropía en el pozo del potencial y para moléculas anisótropas es ϵ_s/ϵ_e , donde ϵ_s y ϵ_e son las profundidades de los pozos del potencial en las configuraciones lado-lado y cola-cola, respectivamente. El parámetro de escalamiento ϵ_0 es la profundidad del pozo del potencial cuando las moléculas se encuentran en la configuración cruzada, la cual se obtiene cuando $(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) = (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) = (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) = 0$. Debemos notar que en el límite cuando κ (κ') tiende a la unidad, entonces χ (χ') desaparece y por tanto el potencial de Gay-Berne se convierte en el potencial 12 – 6 de Lennard-Jones.

El potencial de Gay-Berne depende de cuatro parámetros en su forma escalada, esto es: $U (\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) / \epsilon_0$ como función de la distancia escalada r/σ_0 ; esos parámetros son κ , κ' , μ

Configuración	$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$	$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$	$\epsilon'(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$	$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$
lado-lado	σ_0	$\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}}$	1	$\epsilon_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}} \right)^\nu$
Te	$\frac{\sigma_0}{\sqrt{1-\chi}}$	1	$1 - \chi'$	$\epsilon_0 (1 - \chi')^\mu$
cruzada	σ_0	1	1	ϵ_0
cola-cola	$\sigma_0 \left[\frac{1-\chi}{1+\chi} \right]^{-1/2}$	$\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}}$	$\left[\frac{1-\chi'}{1+\chi'} \right]$	$\epsilon_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}} \right)^\nu \left[\frac{1-\chi'}{1+\chi'} \right]^\mu$

Tabla 7.2: Valores de $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ y $\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ en las configuraciones más significativas: lado-lado ($\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0; \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = 1$), Te ($\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 0; \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = 1; \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = 0$), cruzada ($\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = 0$) y cola-cola ($\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j = 1$) del potencial de Gay-Berne para un par de moléculas.

y ν . Existe entonces un número infinito de potenciales de Gay-Berne dependientes de esos valores. Por consecuencia, es mejor introducir una regla mnemotécnica para denotarlos: **GB**($\kappa, \kappa', \mu, \nu$) como fué propuesta por M. A. Bates y G. R. Luckhurst [429]. La elección de κ es relativamente fácil de evaluar, ya que es esencialmente el largo dividido por el ancho de la molécula (σ_e/σ_0). La determinación de los otros tres valores: κ' , μ y ν es más problemática. En el trabajo original de Gay y Berne, tomaron κ igual a 3 ya que era el mínimo necesario para observar las fases líquido-cristalinas en sistemas reales. Entonces ellos construyeron un potencial atómico colocando *cuatro sitios* de interacción tipo Lennard-Jones en una línea (véase figura 7.3) y *mapearon* el potencial de Gay-Berne con la interacción energética en dos de tales arreglos. Este procedimiento arrojó los siguientes valores: $\kappa' = 5$, $\mu = 2$ y $\nu = 1$, además del valor de 3 para κ . Aunque el *cálamo* de Gay-Berne $GB(3, 5, 2, 1)$ ha sido extensamente estudiado, no queda claro si el conjunto de parámetros es típico para sistemas reales. Mientras que el arreglo de cuatro sitios de Lennard-Jones es en su forma cilíndrico, el potencial de Gay-Berne es elipsoidal. Para explorar esas características del potencial de Gay-Berne en sistemas reales, Luckhurst y Simmonds han 'mapeado' éste con un modelo atómico de dos una molécula de *p-terfenilo* [430]. Ellos encontraron que

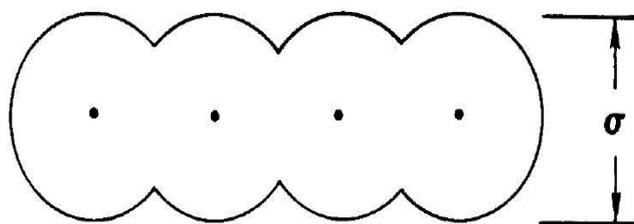


Figura 7.3: Configuración molecular de cuatro sitios Lennard-Jones

$\kappa = 4.4, \kappa' = 39.6, \mu = 0.8$ y $\nu = 0.74$. Parece ser que casi todos los parámetros difieren de los propuestos por Gay-Berne, pero la característica más dramática es el parámetro de anisotropía del pozo de potencial, el cual es significativamente más grande que el valor de 5 que ya se había propuesto.

La tabla A.1 presenta un resumen de las fases observadas y de algunas características estudiadas en los sistemas de partículas alargadas que corresponden a varias parametrizaciones del potencial de Gay-Berne.

Aunque la forma matemática del potencial es, obviamente esencial para el estudio de las simulaciones moleculares, la representación gráfica del potencial también ayuda a entender los resultados de las simulaciones. Esta representación se puede obtener de varias maneras y la más fácil de ellas es trazar el gráfico del potencial de interacción para diferentes configuraciones como función de su separación. Tal representación se muestra en la figura 7.4 para $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y $GB(3, 5, 2, 1)$.

Una representación alternativa del potencial es graficar los contornos de energía para un par de moléculas confinadas en un plano y con orientaciones relativas fijas. Claramente existen diferentes elecciones pero para moléculas anisótropas la configuración más probable es cuando sus ejes de simetría son paralelos. Los contornos de energía para esa configuración se muestran en la figura 7.5, con el contorno de energía igual a cero como el más externo.

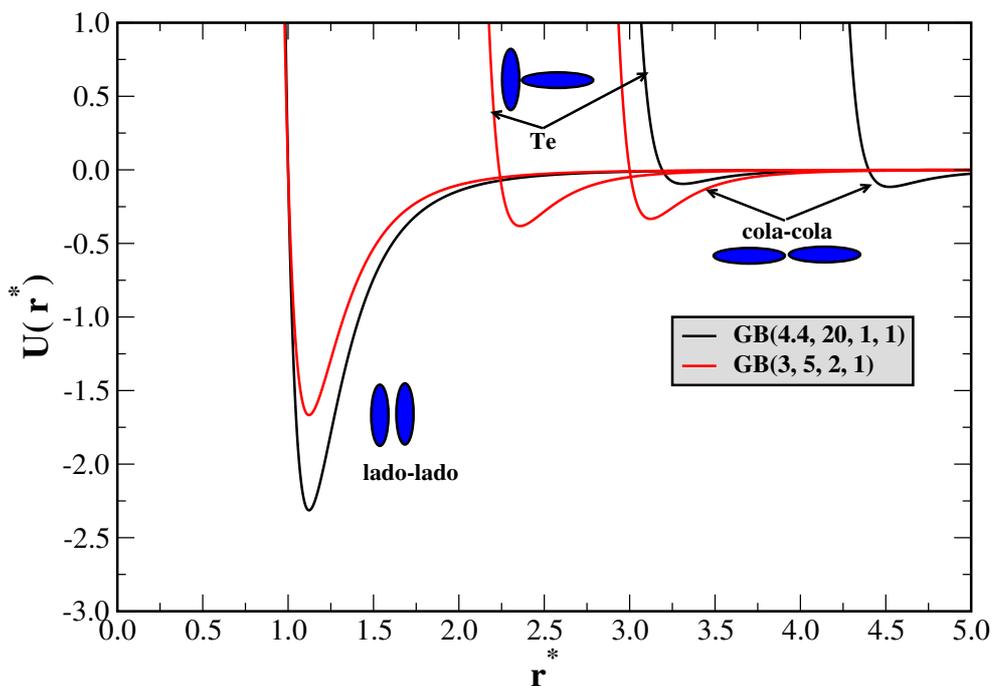


Figura 7.4: Energía potencial de Gay-Berne para $GB(4.4, 20, 1, 1)$ y $GB(3, 5, 2, 1)$, cuando dos moléculas están en las configuraciones lado-lado, Te y cola-cola.

De su apariencia se puede apreciar que las moléculas Gay-Berne tienen forma elipsoidal. 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. Para cálamos, los parámetros κ y κ' se definieron en términos de las distancias de contacto y el pozo de potencial cuando las moléculas están en la configuración lado-lado y cola-cola (véase figura 7.4).

Para discos, las configuraciones equivalentes son lado-lado y *cara-cara* (véase figura 7.6), tal que, ahora $\kappa = \sigma_f/\sigma_e$ y es menor que la unidad; $\kappa' = \epsilon_e/\epsilon_f$ y también se espera que sea menor que la unidad. Los valores numéricos de esas razones se pueden obtener *mapeando* el potencial de Gay-Berne con potenciales atomísticos para moléculas *discóticas* (moléculas con forma de disco) típicas, como en el caso de las moléculas con forma de barra [430]. Esta metodología se ha utilizado para el *trifenilo*, el cual es el núcleo de muchas moléculas

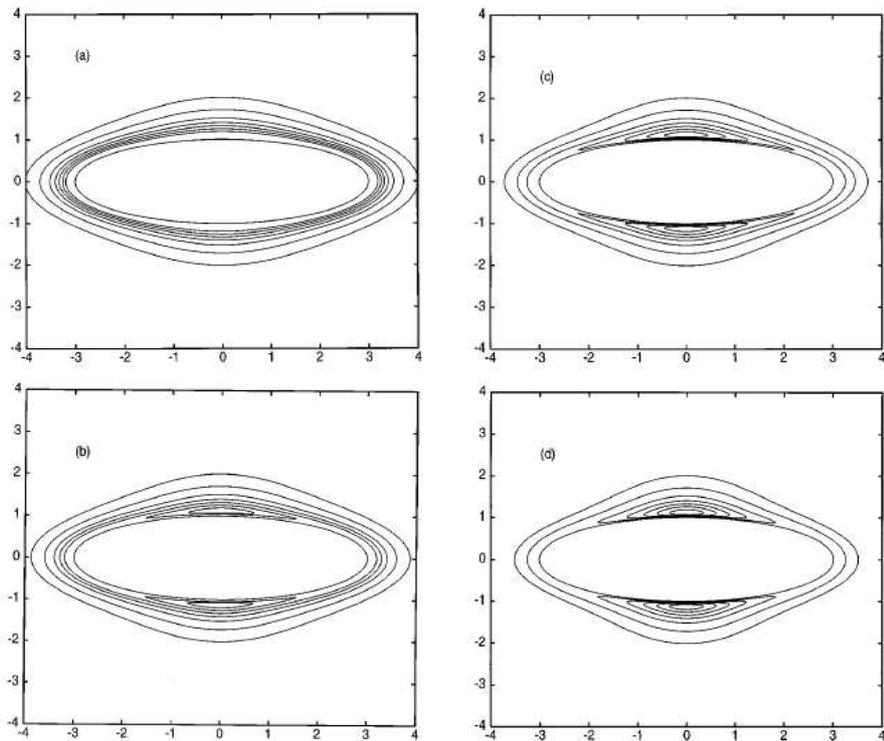


Figura 7.5: Superficies equipotenciales de moléculas Gay-Berne con elongación $\kappa = 3$ y diferentes valores del parámetro energético κ' : (a) $\kappa' = 1.0$, (b) $\kappa' = 1.25$, (c) $\kappa' = 2.5$ y (d) $\kappa' = 5$. Las coordenadas x, y se expresan en unidades de σ_0 [431].

discóticas que forman fases líquido cristalinas, dando los valores para $\kappa = 0.345$ y para $\kappa' = 1/5$ [432].

7.6.3. Elipsoides duros

La investigación de sistemas de esferas duros se puede utilizar como un modelo simple para fluidos atómicos, también sirven como la base del análisis termodinámico de perturbaciones para introducir la fuerza atractiva en una aproximación tipo *van der Waals* [433]. Como consecuencia, se puede esperar que las fuerzas repulsivas anisótropas podrían ser las responsables de la estructura de las fases líquido-cristalinas y numerosos estudios de

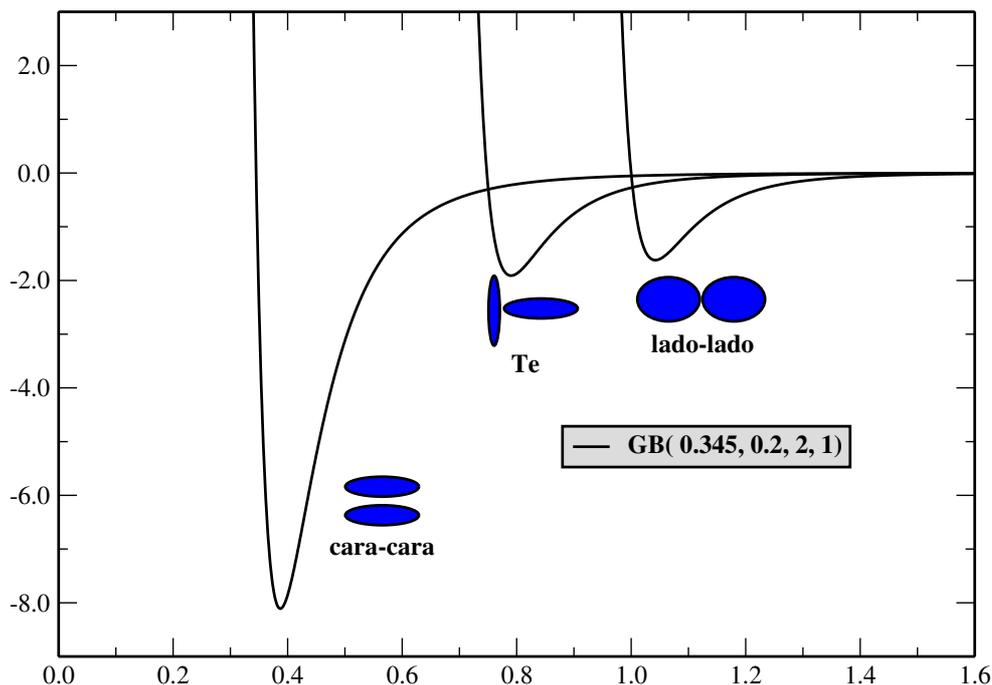


Figura 7.6: Potencial de Gay-Berne $U(r_{ij})$ para moléculas discóticas con $\kappa = \sigma_f/\sigma_e = 0.345$, $\kappa' = \epsilon_e/\epsilon_f = 0.2$ como función de la separación intermolecular r_{ij} .

simulación de objetos duros se han realizado para explorar esa posibilidad. La primera de ellas fue realizada por Vieillard-Baron [354], quien investigó un sistema de esferocilindros pero falló al detectar las fases líquido-cristalinas debido a la relación $L/D = 2$, que fue muy pequeña[434]. Vieillard-Baron intentó estudiar un sistema de 2392 partículas con $L/D = 5$ pero esa simulación tuvo que ser abandonada por la gran demanda computacional. El comportamiento de fases de sistemas con elipsoides duros, Frenkel lo ha investigado profundamente [357, 358], tanto para discos como varillas. En los diagramas de fases que Frenkel construyó, en los sistemas de prolatos duros no presentan la fase esméctica y para oblatos duros, no encontró la fase columnar. Eso contrasta con la formación de la fase esméctica en sistemas de esferocilindros duros [434] y las fases columnares en *rodajas esféricas* [366]. Es claro que los sistemas de elipsoides duros exhiben una forma muy semejante a las partículas reales que forman mesofases, sin embargo, tales sistemas no pueden formar

fases esmécticas o columnares y además las transiciones no son dependientes de la temperatura como es el caso en sistemas reales. Estos modelos presentan serias limitaciones para poder reproducir comportamientos de moléculas reales.

7.6.4. Cálamos de Gay-Berne

Una de las principales características del potencial de Gay-Berne es la presencia de fuerzas atractivas anisótropas, las cuales, nos permiten observar las transiciones que se realizan con cambios de temperatura. Usando la parametrización propuesta por Gay-Berne, $GB(3, 5, 2, 1)$, Adams *et al.* [435] mostró que ese sistema presenta fase isotrópica y nemática al variar la temperatura a densidad constante. Esas condiciones termodinámicas que eligieron Adams *et al.* son muy cercanas a las utilizadas en elipsoides duros con la misma anisometría. Aunque no se reporta la fase esméctica, otra característica importante del potencial de Gay-Berne es la anisotropía de las fuerzas atractivas las cuales deberían ser las responsables de la formación de fases esmécticas. Esas fases fueron descubiertas pocos años después [436] de la primera simulación, en un estudio análogo del cálamo $GB(3, 5, 1, 2)$ en el cual el exponente μ y ν se cambiaron. Esa parametrización no cambia la razón de la profundidad de los pozos del potencial para la configuración lado-lado y cola-cola, aunque ahora con esa última parametrización la configuración lado-lado es significativamente más grande que la configuración cruzada y la configuración Te [436]. Tales cambios favorecen las fases líquido-cristalinas. Las simulaciones de Dinámica Molecular a densidad constante revelan la formación de fase isotrópica, nemática, esméctica A y esméctica B cuando la temperatura decrece [437].

Un estudio más detallado del comportamiento de las fases del sistema $GB(3, 5, 2, 1)$ lo realizó E. de Miguel *et al.* [438], como función de la densidad y la temperatura. Además de las fases ya observadas para ese sistema, la fase isotrópica, nemática y la esméctica B, también ellos estudiaron la fase de vapor y reportaron una fase esméctica B *inclinada*. El

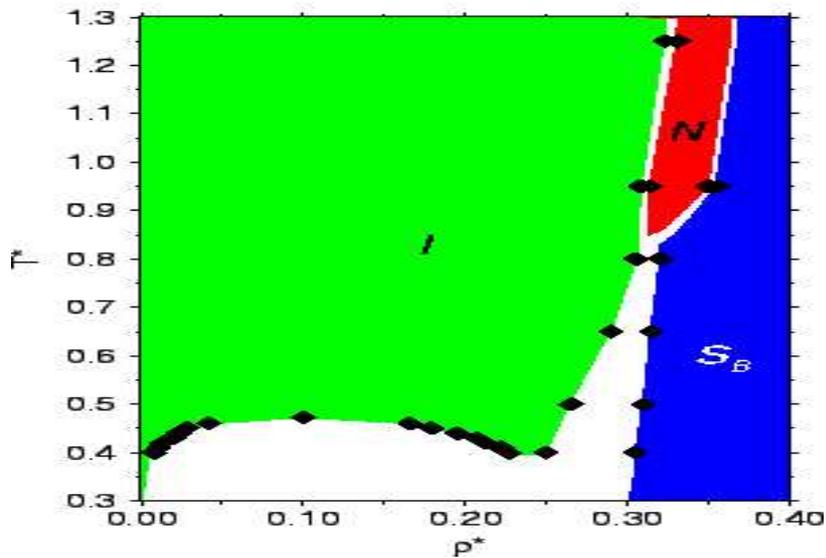
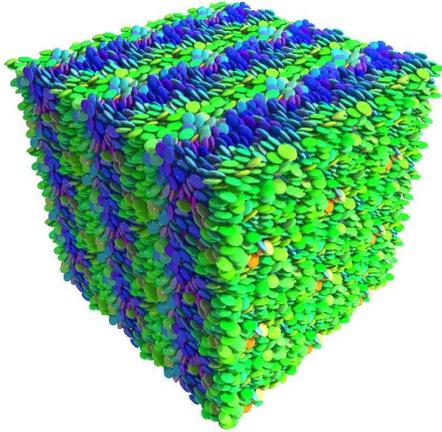
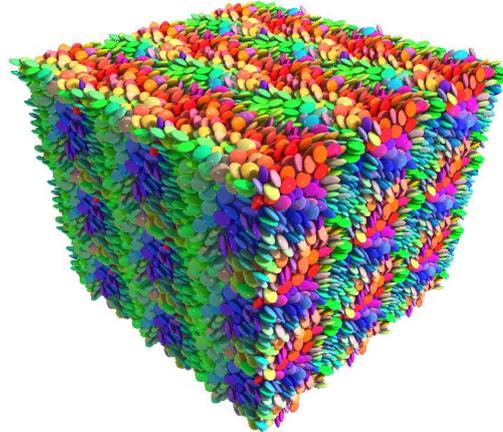


Figura 7.7: Diagrama de fases de un fluido de Gay-Berne con parámetros anisótropos $GB(3, 5, 2, 1)$ [438].

diagrama de fases que E. de Miguel encontró, se muestra en la figura (7.7). En el diagrama de fases se puede apreciar que existe coexistencia del fluido isotrópico-vapor, así como también esméctica-vapor, pero no existe una región donde coexista la fase nemática con el vapor. Entonces, la ausencia de la fase nemática-vapor limita el uso del potencial de Gay-Berne, para resolver ese problema, E. de Miguel *et al.* exploraron la influencia del parámetro κ' , manteniendo todos los otros parámetros constantes. Ellos estudiaron los sistemas: $GB(3, \kappa', 2, 1)$, donde a κ' se le asignaron los valores 1, 1.25, 2.5, 5, 10 y 20, manteniendo la temperatura constante ($T^* = 0.7$) y variando la densidad. Para los valores de κ' mayores e iguales a 5, en el sistema aparece la fase esméctica B y sufre la transición directamente a la fase isotrópica, ya que para grandes valores de κ' se favorece la configuración lado-lado. Para valores menores a 5, aparece en el sistema la fase nemática, en especial para $\kappa' = 2.5$; el intervalo donde aparece la fase nemática es muy corto y luego el sistema pasa a la fase esméctica B. Además, para valores de κ' con 1.0 y 1.25 apareció la coexistencia nemática-vapor en el diagrama de fases.



(a) Fase nemática discótica quiral N_D^*



(b) Fase azul (BP_{DII}) discótica

Figura 7.8: Visualización de algunas configuraciones discóticas quirales. [330].

7.6.5. Discos de Gay-Berne

El principal requisito para la formación de cristales líquidos termotrópicos es la anisotropía en la forma molecular. Podríamos esperar que moléculas discóticas también exhiban el comportamiento líquido-cristalino. Esto fue predicho por Vörländer [439] en 1923, pero no fue sino hasta, recientemente, que Chandrasekhar [440, 441] diera a conocer que ciertas moléculas con forma de disco forman mesofases. Hoy en día es bien sabido que las moléculas discóticas forman una gran variedad de mesofases: *columnar*, *nemática* y *nemáticas quirales* [442] (ver figura 7.8).

Existen varias simulaciones de cristales líquidos discóticos basados en *elipsoides duros* [376], *pastillas* infinitamente delgadas [350, 383] y *rodajas esféricas* [366].

El potencial de Gay-Berne lo utilizó A. Emerson *et al.* [432] para simular el comportamiento de sistemas discóticos para ver el efecto de las fuerzas anisótropas efectivas. En éste modelo

la separación entre las partículas está dada por:

$$R = \frac{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_0}{\sigma_0} \quad (7.46)$$

donde el parámetro σ_0 es la distancia de contacto para la configuración lado-lado. El uso de este parámetro para el escalamiento del potencial modifica su forma y le da características irreales, cuando la energía es altamente repulsiva, aunque necesariamente tales configuraciones no son muy probables [443]. Los parámetros utilizados en el potencial se obtuvieron *mapeando* el potencial de Gay-Berne con el potencial de sitio-sito de dos moléculas de trifenilo, obteniéndose los siguientes valores $\kappa = 0.345$, $\kappa' = 0.2$, $\mu = 1$ y $\nu = 2$, esto es, $GB(0.345, 0.20, 1, 2)$, el hecho de que el primer número sea menor que la unidad indica el carácter discótico de las moléculas. La dependencia del potencial con la distancia para un par de moléculas y con ciertas orientaciones, se muestra en la figura (7.6).

El sistema de partículas interactuantes con esa parametrización se estudió en el *ensemble* microcanónico NVE a una densidad escalada de 3.0 la cual se encuentra muy cercana a la del modelo de elipsoides oblatos duros con la misma anisometría. A la densidad escalada de 3.0 el sistema presenta las fases *isótropa*, *nemática* y *columnar*.

7.6.6. Moléculas de Gay-Berne e interacciones electrostáticas

Una característica en común de muchas de las moléculas que forman fases líquido-cristalinas es la presencia de substituyentes polares y núcleos aromáticos [444]. De acuerdo con Khokhlov y Semenov [445], las interacciones electrostáticas más importantes en estas moléculas son la dipolar y cuadrupolar. En sistemas aromáticos, se ha demostrado, tanto teórica como experimentalmente [446, 447], que la interacción entre anillos aromáticos es a través de cuadrupolo-cuadrupolo.

Las interacciones electrostáticas entre tales grupos se pueden incorporar en un potencial molecular con la adición de términos polares y cuadrupolares, respectivamente. Mas

que representar estas interacciones electrostáticas permanentes puntualmente, se utiliza un modelo en el cual una distribución de carga se distribuye sobre la superficie de la molécula; es muy común usar una o más distribuciones multipolares [69, 141]. Por lo tanto, para un modelo de Gay-Berne con interacciones electrostáticas, el potencial por pares está dado por la suma:

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = U_{GB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + U_{ELEC}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \quad (7.47)$$

donde $U_{ELEC}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ es una representación para la expansión multipolar de la interacción electrostática. La energía de interacción para un par de dipolos puntuales es [69, 141]

$$U_{DIP}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \left[(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) - 3(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \right] \quad (7.48)$$

en la cual μ_i es el momento dipolar de la molécula i y ϵ_0 es la permitividad del vacío, la cual dada en este contexto no se deba confundir con el parámetro de escalamiento en el potencial de Gay-Berne (ϵ_0). La correspondiente expresión para un par de cuadrupolos puntuales, es:

$$U_{CUAD}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \frac{3 Q_i^* Q_j^*}{4 r_{ij}^5} \left[1 + 2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)^2 - 5(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 - 5(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 - 20(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + 35(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 \right] \quad (7.49)$$

en la cual, Q_i^* es el momento cuadrupolar reducido axial de la molécula i [448]. Se ha utilizado la notación $\hat{\mathbf{u}}_i$ para representar la orientación del multipolo de molécula i , el cual no necesariamente coincide con la orientación del eje de simetría de la molécula. Similarmente, si \mathbf{r}_{ij} es el vector de longitud r que une los dos multipolos puntuales, el cual puede o no localizarse en los centros de las moléculas y $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ es un vector unitario en esa dirección.

7.6.7. Sistemas dipolares

Cálamos

La influencia tanto del dipolo longitudinal, como transversal, se ha investigado en fluidos anisotropos de Gay-Berne [449–452]. Satoh *et al.* [449, 450] estudió el efecto de dipolos puntuales longitudinales (*i.e.* $\boldsymbol{\mu}_i \parallel \boldsymbol{u}_i$) los cuales se pueden localizar en el centro de la molécula o a una distancia σ_r hacia los extremos de ella; el modelo estudiado fué $GB(3, 5, 1, 2)$ para varios momentos dipolares. Las simulaciones las realizaron con Monte Carlo en el ensamble canónico NVT con $N = 256$ moléculas en una caja cúbica y sobre un amplio intervalo de temperaturas. Para ambos tipos de modelos, ellos reportaron la fase isotrópica, nemática, esméctica y fase cristalina, aunque la fase esméctica y la fase cristalina no fueron caracterizadas en detalle. También reportaron diferentes comportamientos de la transición nemática-isótropa como función del momento dipolar para ambos modelos. Cuando se tiene un dipolo terminal, la transición nemática-isótropa se presenta a temperaturas más altas que cuando se tiene el caso de dipolo central, sin embargo, la transición esméctica-nemática se presenta a temperaturas mayores cuando el dipolo es central. La conclusión de su trabajo fue que el dipolo central no afecta el proceso del orden orientacional pero sí influye en la estabilidad de la fase esméctica. Esta conclusión parece ser razonable, ya que, la estabilidad de la fase esméctica se ve favorecida por la tendencia de pares de moléculas vecinas antiparalelas, las cuales son favorecidas por las interacciones dipolares. Sin embargo, a temperaturas altas ese arreglo no es dominante para moléculas con dipolo central y la fase nemática no se estabiliza con respecto a la fase isotrópica. Se observa que la transición nemática-isótropa se presenta a temperaturas altas para el modelo con dipolo terminal, en comparación con el modelo de dipolo central, y este comportamiento se puede explicar dada la forma elipsoidal de las moléculas. Si dos moléculas son paralelas o casi paralelas (como ocurre en la fase nemática), entonces los dipolos terminales se pueden aproximar más, lo cual no ocurre cuando son dipolos centrales. En consecuencia

la profundidad del pozo de potencial para un momento dipolar particular es mayor para el modelo de dipolo terminal.

Gwózdź *et al.* [451] utilizando simulaciones con Dinámica Molecular, estudió el efecto del momento dipolar transversal para un sistema de moléculas Gay-Berne, las simulaciones las realizó a lo largo de una isoterma comprimiendo gradualmente al sistema, ellos encontraron que el sistema exhibe una fase esméctica *inclinada*, en la cual el grado de inclinación varía entre aproximadamente 2° y 10° ; el ángulo de inclinación es dependiente de la densidad. Sin embargo, ellos también observaron el mismo comportamiento en la fase esméctica de un sistema no-polar, aunque los valores exactos y la dependencia de la temperatura de los ángulos de inclinación son ligeramente diferentes. Este mismo comportamiento lo había ya observado E. de Miguel [438] en una de las primeras simulaciones del modelo de Gay-Berne, pero ese comportamiento del sistema se atribuye a corridas muy cortas en el tiempo de simulación, el utilizar cajas cúbicas para la fase esméctica y un sistema con muy pocas partículas [453]. Gwózdź *et al.* [451] atribuyeron tal fenómeno al efecto del dipolo transversal, el cual es una estructura intermedia entre la esméctica I y la esméctica F.

R. Berardi *et al.* [452] investigaron la estructura de las fases esmécticas que exhiben las moléculas de Gay-Berne con dipolos longitudinales y la parametrización $GB(3, 5, 1, 3)$. Ellos estudiaron tres estados termodinámicos, tanto para los dipolos centrales como los dipolos terminales, utilizando simulaciones de Monte Carlo en el ensamble canónico y un sistema de $N = 1000$ partículas en una caja cúbica. El usar sistemas grandes y largos períodos de equilibrio, más de 200000 ciclos, implican mayor tiempo de cómputo y por tanto se estudian menos estados termodinámicos. La simulación del modelo con dipolo central da una estructura de la fase esméctica muy similar a la encontrada por Satoh *et al* [449]; esto es, dentro de la capa esméctica, las moléculas tienden a alinearse en promedio con vecinos antiparalelos. El segundo pico en la función de distribución radial para la fase esméctica se desdobra, la cual es característica de un orden hexagonal en el plano y la fase esméctica se caracterizó como una fase esméctica B.

Discóticos

Roberto Berardi *et al.* [454] han investigado también la influencia de dipolos centrales en moléculas discóticas. Este sistema fue estudiado usando Monte Carlo en el ensamble canónico, las simulaciones las realizaron a densidad constante sobre un amplio intervalo de temperaturas para un sistema de $N = 1000$ partículas, las fases observadas fueron la isotrópica, nemática y la columnar, aunque a bajas densidades en la fase columnar se observaron cavidades dentro de la estructura. Este efecto fue descubierto anteriormente en un estudio a densidad constante en moléculas discóticas de Gay-Berne y se debe a las significativas diferencias entre las densidades naturales de la fase columnar y la nemática [443]. Por lo tanto, el cambio de densidad en las transiciones entre esas fases para moléculas no-polares a presión constante es típicamente mayor que 10 % [443]. Si a bajas densidades se selecciona el colectivo canónico para realizar las simulaciones, entonces la fase columnar presentará cavidades, en contraste si la densidad es lo suficientemente alta las cavidades no se presentan pero la fase columnar se fundirá a altas temperaturas. Por lo tanto, el ensamble *isotérmico-isobárico* (N, P, T) es más apropiado para simular sistemas donde la densidad natural de varias fases puede diferir significativamente. Sin embargo, la formación de cavidades observadas en sistemas discóticos polares de Gay-Berne [454] simplemente fueron ignoradas y no se realizaron otras simulaciones a diferentes densidades donde las cavidades no estuvieran presentes. Las estructuras de las fases isotrópica y nemática para el modelo polar no presentan un cambio significativo en comparación con su contraparte, el modelo no-polar y por lo tanto, parece no afectar las fases traslacionalmente desordenadas. A bajas temperaturas, la fase columnar se encontró que consiste en columnas de moléculas en las cuales los dipolos tienden a alinearse, en promedio, paralelos. Sin embargo, esos dominios polares no se extienden sobre toda la longitud de la columna, también en columnas vecinas se observaron arreglos al azar y el sistema no presenta una fase ferrofluida.

7.6.8. Sistemas cuadrupolares

Cálamos

Un gran número de modelos se han propuesto para explicar la formación de capas en las fases donde el vector director se encuentra inclinado con respecto al eje normal de los centros de masa de las capas, como es el caso de la fase esméctica C. La mayoría de las explicaciones toman el hecho de que el modelo debe poseer simetría biaxial. Uno de tales modelos consiste de un par de dipolos que apuntan en direcciones opuestas e inclinados con respecto al eje mayor de la molécula [455]. Este modelo parece razonable, sin embargo muchos cálamos presentan dipolos a lo largo del eje principal de la molécula y presentan fase esméctica C. Otros compuestos no poseen momento dipolar y también exhiben fase esméctica C. Entonces no queda claro el mecanismo que es responsable para formación de fases inclinadas. Se ha propuesto una explicación adicional para la formación de fases inclinadas, la cual se basa en la simetría axial de la molécula [456]. La fase esméctica C se puede predecir en una molécula axial, la cual interactúa a través de un potencial electrostático cuadrupolar.

El efecto del cuadrupolo puntual en el comportamiento de fluidos de Gay-Berne ha sido estudiado por C. Bacchiochi y M. A. Bates [453], para una parametrización $GB(4.4, 20, 1, 1)$. El momento cuadrupolar se considera que tiene geometría axial y está alineado a lo largo del eje de simetría de la molécula y colocado en el centro de masa de la molécula. El modelo se estudió a una presión, en la cual el modelo $GB(4.4, 20, 1, 1)$ presenta la fase esméctica B, esméctica A y la isotrópica, presumiblemente la fase cristalina se encuentra a temperaturas por abajo de la fase esméctica B. El sistema cuadrupolar se encontró que exhibe fase nemática al enfriarlo de la fase isotrópica. La temperatura reducida a la cual se encontró esa transición fue similar a la observada para la transición esméctica A-isotrópica para el modelo de Gay-Berne sin interacción cuadrupolar. Parece ser que el orden traslacional se destruyó por la interacción cuadrupolar, pero el orden orientacional no se ve afectado y la fase nemática se

observó en vez de la fase esméctica A. Si el sistema se enfría aún más, el sistema presenta fases esmécticas inclinadas, una de esas fases se caracterizó como la esméctica C. No hubo evidencia de la esméctica A. Esto indica que a temperaturas no suficientemente altas, la interacción cuadrupolar, la cual tiende a desestabilizar la configuración lado-lado, destruye el orden posicional presente en la fase esméctica A del cálamio *GB*(4.4, 20, 1, 1) pero ayuda a la formación de la fase nemática.

Discóticos

Un modelo similar se ha utilizado para estudiar el efecto de la interacción cuadrupolar en un sistema de discos de Gay-Berne [457, 458]. En éste caso, el modelo de Gay-Berne sin interacción cuadrupolar, exhibe la fase nemática y mesofases columnares hexagonales. La adición de un momento cuadrupolar *débil*, no modifica el comportamiento de esas fases; la fuerza de la interacción cuadrupolar fué 5 % de la interacción total de la configuración lado-lado del fluido Gay-Berne. Sin embargo, si se aumenta la interacción cuadrupolar alrededor de un 40 % de la interacción lado-lado, se encuentra que la fase esméctica se desestabiliza con respecto a la fase nemática. Como pasaba en los cálamos, la interacción cuadrupolar tiende a desestabilizar la configuración lado-lado, el término equivalente en discóticos reduce la interacción cara-cara entre los discos. Por lo tanto, podríamos esperar que la interacción cuadrupolar forme una fase columnar inclinada, la cual podría ser como la equivalente a la esméctica C observada en prolatos, pero tal fase no ha sido observada. La principal razón para estudiar moléculas discóticas con cuadrupolo, es examinar la posibilidad de *fases inducidas* en mezclas de tales moléculas. Nuevas fases líquido-cristalinas frecuentemente ocurren en mezclas binarias, esto usualmente abate el punto de fusión en tales compuestos y la observación de tales fases no estaría presente en un sistema puro. Sin embargo, una observación más intrigante es la formación de fases *químicamente inducidas* las cuales pueden ocurrir arriba del punto de fusión de cualquiera de los dos compuestos.

Una de las observaciones de fases *químicamente inducidos* fué en mezclas de algunos colorantes y en el 2,4,7-trinitrofluoreno [459–471], ninguno de éstos compuestos forma fases líquido-cristalinas, pero sus mezclas binarias exhiben nemática y fases columnares, dependiendo de la composición. De manera similar, una mezcla equimolar de benceno y hexafluorobenceno, los cuales ambos son líquidos a una cierta temperatura, presentan fase líquido-cristalinas químicas inducidas [472], en las cuales, la estructura es esencialmente columnar con moléculas de benceno y hexafluorobenceno alternadas. Esta observación es consistente con el hecho de que la interacción cuadrupolar juega un papel dominante en la organización molecular. Para explorar la idea de que la interacción cuadrupolar puede ser la responsable para inducir fases cristalinas observadas por Praefcke *et al.* [471], M. Bates y Luckhurst [457, 458] simularon mezclas discóticas con interacción cuadrupolar, en la cual los dos componentes difieren únicamente en el signo del momento cuadrupolar. Para la mezcla equimolar, el sistema formó una fase isotrópica e inmediatamente la fase columnar a una temperatura más alta que la de la transición nemática-isotrópica del sistema puro. La fase columnar se formó alternando partículas de diferente especie. Sin embargo, el comportamiento de las fases fue más interesante para una mezcla asimétrica, a una concentración de 75 : 25, apareció una fase nemática entre las fases columnar e isotrópica. Esa fase nemática presenta una estructura diferente a la fase nemática observada en los sistemas puros. En la mezcla, la fase nemática parece formarse de pequeñas columnas de aproximadamente tres o cuatro moléculas de diferentes componentes alternados a lo largo del eje molecular. Por lo tanto, esta simulación indica que la interacción cuadrupolar entre los diferentes fragmentos aromáticos da un posible mecanismo para la inducción de sistemas líquido-cristalinos en mezclas binarias discóticas y que no es necesario involucrar efectos de transferencia de carga [469].

7.6.9. Sistemas quirales

En las estructuras de fases tales como nemáticas quirales, las fases azules son el resultado de la presencia de interacciones quirales entre sus moléculas constituyentes [324, 444, 473–475]. Por lo tanto, debe ser posible estudiar las propiedades de tales fases por simulaciones computacionales introduciendo la quiralidad en el potencial de interacción. La interacción quiral, se puede adicionar al potencial de Gay-Berne esencialmente de la misma manera que la interacción electrostática, es decir, adicionar al potencial un término que tenga en consideración la interacción quiral. La forma más simple de interacción quiral entre dos moléculas es [476–478]:

$$U_c(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = K(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) [(\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}] (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \quad (7.50)$$

donde la fuerza de la interacción depende de la separación entre los centros de masa y de la quiralidad molecular. Una gran variedad de modelos se han desarrollado para relacionar $K(\hat{\mathbf{r}}_{ij})$ con esos factores [479]; uno de ellos muestra que $K(\hat{\mathbf{r}}_{ij})$ varía como r_{ij}^{-7} . Ese modelo ha sido promovido por R. Memmer *et al.* [326–331, 480–485], donde la interacción quiral entre dos partículas Gay-Berne es:

$$U_c(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) R^{-7} [(\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}] (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \quad (7.51)$$

Para ver el significado de la interacción quiral es útil considerar la forma de la interacción para dos moléculas cuando ellas se encuentran ortogonales al vector intermolecular. El potencial es un mínimo cuando el ángulo entre los ejes de simetría molecular es 45° . Para moléculas de Gay-Berne con interacción quiral, el potencial se escribe como:

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = U_a(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + cU_c(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \quad (7.52)$$

donde el parámetro c controla la fuerza relativa de la interacción quiral.

Mezclas Binarias

MUCHAS aplicaciones tecnológicas de los cristales líquidos, son mezclas multicomponentes[486, 487]; el proceso de formar mezclas de cristal líquido con características específicas es un *arte negro* más que una ciencia. Todos los materiales que utilizan cristal líquido hoy en día son mezclas y en muchos casos usando más de 20 componentes. A pesar de esto, las características finales deseadas no se logran. Si las mismas características se pudieran obtener usando una mezcla de solamente algunos componentes específicos, el impacto en la síntesis química y en la industria sería enorme. Para lograr esto, necesitamos una buena comprensión de la relación entre las características moleculares y las propiedades macoscópicas (*e.g. las temperaturas donde la fase es estable, las constantes elásticas, la constante dieléctrica, la viscosidad, etc.*).

Muchos cristales líquidos puros tienen una estrecha región de temperatura, en la cual, la fase nemática es estable. En aplicaciones prácticas se busca una región lo más amplia posible de esa fase, de tal manera que los dispositivos óptico-electrónicos no sean inestables o

cesen su funcionamiento cuando el clima sea muy caliente o muy frío.

En muchos casos, desearíamos construir materiales de tal modo que, al combinarse, preserven también sus virtudes de materiales puros. Las mezclas ofrecen un comportamiento mucho más variado en el diagrama de fase que los sistemas puros.

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 interacciones cruzadas de distintas especies, Renato Lukac y F. Vesely usaron las reglas de Lorentz-Bethelot[488] en un estudio preliminar para una mezcla binaria, utilizando el potencial de Gay-Berne.

Por lo tanto, la dependencia orientacional en la separación y la dependencia energética en el potencial de Gay-Berne, se reemplazaron por:

$$\sigma_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii}) = \frac{1}{2} (\sigma_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii}) + \sigma_{BB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii})) \quad (8.1)$$

$$\epsilon_{AB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii}) = \sqrt{(\epsilon_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii})\epsilon_{BB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii}))} \quad (8.2)$$

para un par de moléculas i y j del tipo A y B , respectivamente.

Aquí $\sigma_{AA}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ii})$ es el parámetro de separación para un par de moléculas calculada como si fueran ambas del mismo tipo: A . De hecho, si i y j son del mismo tipo, entonces se utiliza el potencial de Gay-Berne. Sin embargo, para moléculas de diferente tipo, ya sea con diferente forma o energía, o ambas, entonces las reglas de mezclado dan un promedio de interacción.

Como fue notado por Bemrose *et al.*[489, 490], esta aproximación no es del todo apropiada para moléculas anisótropas, las reglas de mezclado no distinguen entre las diferentes configuraciones **Te**, 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 conformación **Te**.

Por consiguiente, es apropiado reformar el potencial de Gay-Berne para considerar las

interacciones entre moléculas de diferente forma geométrica (*e.g.* oblatos y prolatos) en sistemas multicomponentes. Tal formulación fue realizada por D. Cleaver *et al.*[491] para considerar las interacciones entre partículas de geometría diferente.

8.1. El Potencial de Gay-Berne Generalizado

DOUGLAS Cleaver *et al.*[491] 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:

$$U(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{AB} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{AB} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \sigma_0} \right)^6 \right] \quad (8.3)$$

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

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\alpha(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 + \chi(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} + \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) - \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 - \chi(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (8.4)$$

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

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \epsilon_0^{A-B} \epsilon^\nu(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B) \epsilon'^\mu(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) \quad (8.5)$$

donde la nueva cantidad escalar: α , se define en términos de las longitudes $l(\sigma_e)$ y diámetros $d(\sigma_s = \sigma_0)$ de las dos especies 'A' y 'B' que interactúan. Se define como:

$$\alpha^2 = \left[\frac{(\sigma_{eA}^2 - \sigma_{sA}^2)(\sigma_{eB}^2 + \sigma_{sA}^2)}{(\sigma_{eB}^2 - \sigma_{sB}^2)(\sigma_{eA}^2 + \sigma_{sB}^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.6)$$

y la cantidad χ se define ahora como:

$$\chi = \sqrt{\frac{(\sigma_{eA}^2 - \sigma_{sA}^2)(\sigma_{eB}^2 - \sigma_{sB}^2)}{(\sigma_{eB}^2 + \sigma_{sA}^2)(\sigma_{eA}^2 + \sigma_{sB}^2)}} \quad (8.7)$$

El parámetro α distingue entre las dos configuraciones independientes **Te** posibles para el sistema.

La función energética se modifica por la introducción el nuevo parámetro α' :

$$\epsilon'(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B, \hat{\mathbf{r}}_{AB}) = \left\{ 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\alpha'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) + \alpha'^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 + \chi'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} + \frac{(\alpha'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}) - \alpha'^{-1}(\hat{\mathbf{u}}_B \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB}))^2}{1 - \chi'(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)} \right] \right\} \quad (8.8)$$

y

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_A, \hat{\mathbf{u}}_B) = [1 - \chi^2(\hat{\mathbf{u}}_A \cdot \hat{\mathbf{u}}_B)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (8.9)$$

En el límite, cuando $l_A, (d_A) \rightarrow l_B, (d_B)$, ambas α y α' se convierten en la unidad y nuevamente se obtiene el potencial de Gay-Berne.

Metodología

9.1. Dinámica orientacional

LA Dinámica Molecular resuelve las ecuaciones de movimiento, paso a paso de todas las partículas del sistema. 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. Los cristales líquidos son moléculas que tienen forma alargada (ver figura (6.2)), por lo tanto, las técnicas de simulación deben tomar en cuenta los grados de libertad orientacionales, además de los grados de libertad traslacional. Existen varias maneras para discretizar las ecuaciones de movimiento, la aproximación que usaremos usa el algoritmo *velocity-Verlet*[141, 144, 201].

Para una molécula lineal, la *velocidad angular* y la *torca*, ambas son perpendiculares al eje molecular en todo instante. Si \hat{e}_i es el vector unitario a lo largo del eje molecular (ver figura

7.1), entonces definiremos una cantidad que llamaremos *gorca* como¹:

$$\boldsymbol{\tau}_i = \hat{\boldsymbol{e}}_i \times \boldsymbol{g}_i \quad (9.1)$$

donde a la cantidad $\boldsymbol{g}_i = \nabla_{\boldsymbol{e}_i} U_{ij}$ le llamaremos *guerza*², que se obtiene del potencial de interacción. El vector \boldsymbol{g}_i se puede reemplazar por su componente perpendicular al eje molecular, sin afectar la ecuación (9.1):

$$\boldsymbol{g}_i^\perp = \boldsymbol{g}_i - (\boldsymbol{g}_i \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_i) \hat{\boldsymbol{e}}_i \quad (9.2)$$

Entonces:

$$\boldsymbol{\tau}_i = \hat{\boldsymbol{e}}_i \times \boldsymbol{g}_i^\perp \quad (9.3)$$

Para derivar el algoritmo rotacional con *velocity-Verlet*, es necesario escribir las ecuaciones de movimiento como dos ecuaciones de primer orden. Para el movimiento general de un cuerpo rígido:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\boldsymbol{J}}{dt} \quad (9.4a)$$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (9.4b)$$

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{e}}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\boldsymbol{e}} \quad (9.4c)$$

donde \boldsymbol{J} es el momento angular, $\boldsymbol{\omega}$ es la velocidad angular, \boldsymbol{I} es el tensor de momento de inercia, y $\hat{\boldsymbol{e}}$ es el vector unitario fijo en el cuerpo. En el caso de una molécula lineal, existe solo un momento escalar I , y $\boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\boldsymbol{e}} = 0$. La ecuación (9.4) se reduce a:

$$\frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{I} \quad (9.5a)$$

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{e}}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\boldsymbol{e}} \quad (9.5b)$$

¹Estrictamente lo que llamamos torca es $\boldsymbol{\tau}_i = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{f}$

²Fincham[492, 493] le llama 'turning force'

Existe una alternativa al usar la velocidad angular ω , y esto es, trabajar directamente con la velocidad \mathbf{u} del vector:

$$\mathbf{u} = \frac{d\hat{\mathbf{e}}}{dt} \quad (9.6)$$

Diferenciando, se obtiene:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{d\omega}{dt} \times \hat{\mathbf{e}} + \omega \times \frac{d\hat{\mathbf{e}}}{dt} \quad (9.7)$$

$$= \frac{1}{I} (\hat{\mathbf{e}} \times \mathbf{g}^\perp) \times \hat{\mathbf{e}} + \omega \times (\omega \times \hat{\mathbf{e}}) \quad (9.8)$$

Usando las reglas para el triple producto escalar, y además con las restricciones: $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 1$, $\mathbf{g}^\perp \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$, $\omega \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$ y $u^2 = \omega^2$, se obtiene:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\mathbf{g}^\perp}{I} - u^2 \hat{\mathbf{e}} \quad (9.9)$$

El segundo término del lado derecho, es justamente la aceleración centrípeta necesaria para preservar la normalización de $\hat{\mathbf{e}}$. El algoritmo rotacional para moléculas lineales se puede expresar por la ecuación (9.5) o las ecuaciones (9.6) y (9.9).

Los algoritmos se pueden también expresar en una forma alternativa de las ecuaciones (9.6) y (9.9), reemplazando la magnitud del término de la aceleración centrípeta por un multiplicador indeterminado λ [492, 493]:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\mathbf{g}^\perp}{I} + \lambda \hat{\mathbf{e}} \quad (9.10)$$

$$\mathbf{u} = \frac{d\hat{\mathbf{e}}}{dt} \quad (9.11)$$

Entonces, las ecuaciones para el movimiento rotacional (9.10) y las ecuaciones de Newton para el movimiento traslacional:

$$\mathbf{f}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \quad (9.12)$$

describen completamente la dinámica de las moléculas lineales.

Para resolver numéricamente estas ecuaciones necesitamos utilizar una discretización apropiada. Existen varios criterios de discretización. Las ecuaciones originales de movimiento son reversibles en el tiempo. Por lo tanto, el sistema discretizado tiene que ser reversible en el tiempo y conservar la energía. Los algoritmos ampliamente utilizados son *leap-frog* y *velocity-Verlet*[141, 201].

Para resolver la ecuación (9.12) del movimiento del centro de masa de la molécula usando el algoritmo de *velocity-Verlet*[201]:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (9.13)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]\Delta t \quad (9.14)$$

Este algoritmo requiere solo almacenar \mathbf{r} , \mathbf{v} y \mathbf{a} . Para implementar este algoritmo, requiere de dos pasos. Las nuevas posiciones $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ se calculan utilizando (9.13) y las velocidades a $\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ se calculan utilizando:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t\mathbf{a}(t) \quad (9.15)$$

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

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t\mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (9.16)$$

en este instante se puede evaluar la energía cinética. Entonces:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (9.17)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (9.18)$$

$$\text{Se calcula } \rightarrow \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (9.19)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (9.20)$$

Para resolver las ecuaciones del movimiento rotacional (9.10), se procede de manera semejante a las ecuaciones traslacionales:

$$\mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{u}(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left[\frac{\mathbf{g}^\perp(t)}{I} + \lambda(t) \mathbf{e}(t) \right] \quad (9.21)$$

El multiplicador de Lagrange λ cumple con la restricción $(\mathbf{e}(t + \Delta t))^2 = 1$.

Para las orientaciones:

$$\mathbf{e}(t + \Delta t) = \mathbf{e}(t) + \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (9.22)$$

En este punto se evalúan las *gorcas* y se completa el paso para la velocidad angular:

$$\mathbf{u}(t + \Delta t) = \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \left[\frac{\mathbf{g}^\perp(t + \Delta t)}{I} + \lambda(t + \Delta t) \mathbf{e}(t + \Delta t) \right] \quad (9.23)$$

Donde λ cumple con la restricción $\mathbf{u}(t + \Delta t) \cdot \mathbf{e}(t + \Delta t) = 0$

Para completar el problema, tenemos que derivar las fuerzas y *guerzas* [494, 495] del potencial de interacción intermolecular: $U_{ij} = U_{ij}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$. Los centros de las moléculas están separados por un vector \mathbf{r}_{ij} , y los ejes moleculares están a lo largo de los vectores unitarios $\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j$. La fuerza que ejerce la molécula j sobre la molécula i es:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} U_{ij} \quad (9.24)$$

Usando la regla de la cadena, obtenemos:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} r_{ij} - \sum_{\alpha=i,j} \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha)} \right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha) \quad (9.25)$$

Tomando en consideración que:

$$\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha) = -(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\hat{\mathbf{e}}_\alpha}{r_{ij}} \quad (9.26)$$

donde $\alpha = i, j$, se obtiene:

$$\mathbf{f}_{ij} = -\left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \sum_{\alpha=i,j} \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha)} \right) \left(\frac{\hat{\mathbf{e}}_\alpha}{r_{ij}} - \mathbf{r}_{ij} \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{r_{ij}^2} \right) \quad (9.27)$$

La gorca que ejerce la molécula j sobre la molécula i es:

$$\boldsymbol{\tau}_{ij} = -\hat{\boldsymbol{e}}_i \times \left[\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_i)} \right) + \hat{\boldsymbol{e}}_j \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial(\hat{\boldsymbol{e}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_j)} \right) \right] \quad (9.28)$$

Podemos ver que $\boldsymbol{f}_{ij} = -\boldsymbol{f}_{ji}$, pero $\boldsymbol{\tau}_{ij} \neq \boldsymbol{\tau}_{ji}$.

9.2. Interacciones de largo alcance

EL ordenamiento molecular espontáneo es una característica de las fases líquido-cristalinas, este fenómeno se ha explotado en muchas aplicaciones tecnológicas (dispositivos electro-ópticos) [496–498]. La eficiencia de éstos dispositivos depende del realineamiento del director debido a un campo eléctrico. Muchos cristales líquidos presentan un dipolo permanente [497] y por lo tanto, presentan un diagrama de fase más interesante que los cristales líquidos convencionales [499]. Simulaciones con Dinámica Molecular han mostrado que la adición de modelos simples de interacciones dipolares presentan efectos significativos en las cantidades termodinámicas. Aunque la adición de interacciones dipolares es computacionalmente cara, se han desarrollado varias técnicas que pueden disminuir su costo.

Los cálculos de la energía Coulómbica de un sistema periódico finito es una parte importante del trabajo numérico en muchas aplicaciones. En estos sistemas se consideran \mathcal{N} cargas en una celda central y todas sus imágenes periódicas. Uno de los problemas principales es la lenta convergencia del sistema. Las primeras consideraciones en este problema fueron tratadas por Madelung en 1918 [500]. Un método general y de gran valor para calcular las sumas extendidas en toda la red fue realizado por Ewald [501]; Evjen [502, 503] obtuvo un método más simple que permite realizar el cálculo de un modo rápidamente convergente. Aunque Dahl [504] demostró que el método de Evjen incurre en un error al no tomar en consideración una cierta integral de superficie, que aparece al resolver la ecuación de Poisson [505] con las condiciones de contorno apropiadas. Sin embargo, el método general

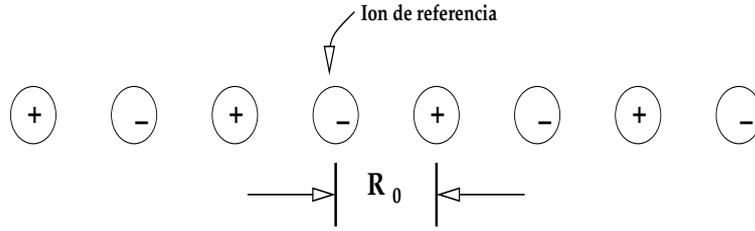


Figura 9.1: Alineación de iones alternativamente positivos y negativos separados entre sí por una distancia R_0 .

ideado por Ewald consigue una rápida convergencia y hoy en día se usa ampliamente.

Una alternativa interesante en el uso de las sumas de Ewald, es un método desarrollado por Lekner [506, 507], el cual evita el uso del *parámetro de convergencia* α (véase ecuación 9.35). Esta técnica es ampliamente utilizada en simulaciones de especies cargadas en poros [508–510], aunque también se utiliza en sistemas periódicos [511, 512]. Hautman y Klein adaptaron el modelo de Ewald para utilizarlo en sistemas bidimensionales [513, 514]. Este método es apropiado para iones y dipolos adsorbidos en una superficie y sistemas lamelares, como los que se encuentran en bicapas de lípidos [515].

Las *sumas de Ewald* es la técnica más popular de tratar las interacciones de largo alcance [516], ésta técnica se describe muy bien en varias fuentes [4, 141, 143, 147, 148].

Consideremos un sistema de dos iones de diferente carga (véase figura 9.1), con periodicidad infinita en una dimensión, cada uno separado por una distancia R_0 . La energía potencial del ion de referencia con carga $-q$ es:

$$\begin{aligned}
 U &= -2q^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{2R_0} + \frac{1}{3R_0} - \frac{1}{4R_0} + \dots \right) \\
 &= \frac{-2q^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)
 \end{aligned}
 \tag{9.29}$$

El factor 2 tiene su origen en la existencia de dos iones, uno a la derecha y el otro a la izquierda para cada distancia R_j . Esta expresión puede sumarse convenientemente recor-

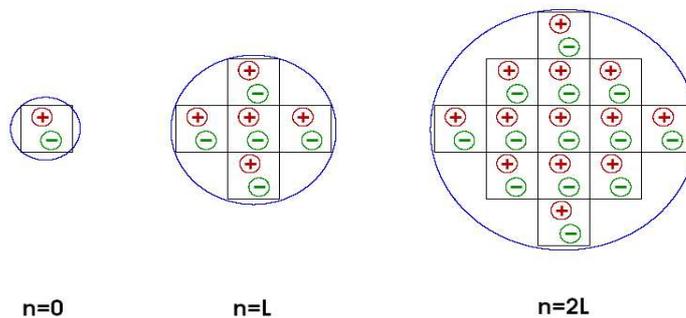


Figura 9.2: Construcción de una suma convergente sobre imágenes periódicas.

dando el desarrollo en serie:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (9.30)$$

de tal manera que para el arreglo unidimensional:

$$U = \frac{-q^2}{R_0} 2 \ln 2 \quad (9.31)$$

El factor $2 \ln 2$ es la constante de Madelung, la cual es de central importancia en teoría de cristales iónicos [500, 517]. La serie en la ecuación 9.29 es *condicionalmente convergente*, esto es, el resultado depende del orden en que se realice la suma. Sin embargo, en una red tridimensional la serie presenta serias dificultades. No resulta posible escribir los términos sucesivos de una forma cualquiera ni es posible escribir la suma de la serie convenientemente. Es importante disponer los términos de la serie de tal modo que las contribuciones de los términos positivos y negativos se anulen aproximadamente o de otro modo la serie no convergería. Entonces, ¿en que orden debemos sumar todas las imágenes periódicas de nuestro sistema? Una manera elegante e intuitiva es construir imágenes periódicas que están dentro de largas esferas sucesivas rodeando a la celda de simulación [141] (véase figura 9.2). Primero consideremos una caja de simulación de longitud L . La energía de interacción electrostática entre N moléculas confinadas en la celda central se puede obtener

de:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (9.32)$$

Seis imágenes periódicas de la celda central se pueden construir a una distancia L con coordenadas $(0, 0, L)$, $(0, 0, -L)$, $(0, L, 0)$, $(0, -L, 0)$, $(L, 0, 0)$ y $(-L, 0, 0)$. La ecuación 9.32 se debe modificar para incluir la contribución Coulómbica entre las cargas en la celda central y todas las imágenes de todas las partículas en las seis cajas que la rodean.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{celda=1}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{celda}|} \quad (9.33)$$

Además, podemos construir cinco imágenes periódicas para cada una de estas nuevas celdas y nuevamente tienen imágenes periódicas, etc. En general, la energía de interacción de un ion y todas sus imágenes periódicas se puede obtener de:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}|} \quad (9.34)$$

donde la suma sobre \mathbf{n} se realiza en todos los puntos de la malla, $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, con n_x, n_y, n_z enteros. La 'prima' indica la omisión de $i = j$ para $\mathbf{n} = 0$. La ecuación 9.34 es la suma de Ewald.

En la práctica la ecuación 9.34 no se evalúa directamente por su lenta convergencia. Sin embargo, la ecuación 9.34 se convierte en dos series (una en el *espacio real* y la otra en el *espacio de Fourier*) donde cada una converge rápidamente [518, 519] (véase figura 9.3). La suposición que se realiza es que cada carga está rodeada por una distribución de carga que neutraliza, de igual magnitud pero de signo contrario. Normalmente, se utiliza una distribución gaussiana (aunque puede ser otra [519]):

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2} \quad (9.35)$$

La suma sobre las cargas puntuales se convierte en una suma de las interacciones entre las cargas más una distribución que las neutraliza (véase figura 9.3). La nueva suma se le

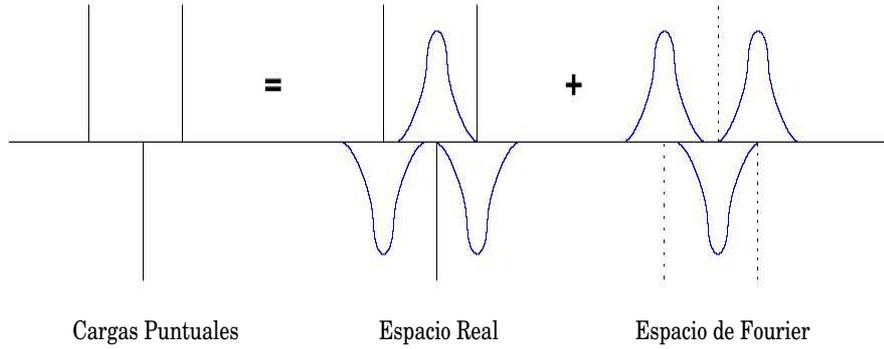


Figura 9.3: División de la suma para cargas puntuales en dos series que convergen rápidamente.

nombramos la suma en el *espacio real*. La energía en el espacio real es:

$$E_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{n=0}^{\infty}, \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}|} \quad (9.36)$$

donde erfc es la función error complementaria:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (9.37)$$

El valor de α se elige de tal manera que únicamente los términos correspondientes a $\mathbf{n} = 0$ (interacciones que involucran cargas en la celda central solamente) tengan una contribución. Típicamente se utiliza un valor de $\alpha = 5/L$ [520].

Una segunda distribución de carga se requiere, de tal manera que, contrarreste exactamente a la distribución que neutraliza las cargas en la suma en espacio real. La suma se realiza en el *espacio recíproco*:

$$E_{recip.} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{\alpha^2 L^3} e^{\left(\frac{k^2}{4\alpha^2}\right)} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (9.38)$$

donde $\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{L^2}$ son los vectores recíprocos. Típicamente, se utilizan de 100 a 200 vectores \mathbf{k} [520]. Evaluar una triple suma es computacionalmente caro, la ecuación 9.38 se

transforma en [519, 521]:

$$E_{recip.} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{\alpha^2 L^3} \exp\left(\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \left| \sum_{i=1}^N q_i e^{(ik \cdot r_i)} \right|^2 \quad (9.39)$$

La suma de las funciones gaussianas en el espacio real también incluyen la interacción de las gaussianas con si mismas. El efecto de esta interacción en la energía es:

$$E_{gauss} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^N q_i^2 \quad (9.40)$$

El medio que rodea a la esfera de la celda de simulación se debe de considerar en el cálculo porque la esfera puede interactuar con los alrededores. No se requiere corrección si el medio que rodea es un buen conductor caracterizado por una permitividad relativa infinita ($\epsilon_0 = \infty$). Sin embargo, si los alrededores es vacío ($\epsilon_0 = 1$), se debe hacer la siguiente corrección:

$$E_{corr.} = -\frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (9.41)$$

Entonces, la expresión final para la interacción Coulómbica, es:

$$E = E_{real} + E_{recip.} + E_{gauss} + E_{corr.} \quad (9.42)$$

Kornfeld [522] ha extendido el método de Ewald a redes dipolares y cuadrupolares [518, 523, 524]. La energía de interacción dipolo-dipolo [78], es:

$$E_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mathbf{n}}' \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^3} - 3 \frac{[\boldsymbol{\mu}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n})][\boldsymbol{\mu}_j \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n})]}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^5} \right\} \quad (9.43)$$

Las contribuciones a la ecuación 9.42, son:

$$E_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) B(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}) - (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}) \quad (9.44)$$

$$E_{recip.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{4\pi (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{k})}{\alpha^2 L^3} \exp\left(\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (9.45)$$

$$E_{gauss} = -\frac{2\alpha}{3\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \mu_i^2 \quad (9.46)$$

$$E_{corr.} = -\frac{2\pi}{3L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mu_i \cdot \mu_j) \quad (9.47)$$

donde las sumas sobre i y j son los dipolos de celda central y

$$B(r) = \frac{erfc(\alpha r)}{r^3} + \frac{2\alpha}{r^2\sqrt{\pi}} e^{(-\alpha^2 r^2)} \quad (9.48)$$

$$C(r) = \frac{3\ erfc(\alpha r)}{r^5} + \frac{2\alpha}{r^2\sqrt{\pi}} \left(2\alpha^2 + \frac{3}{r^2}\right) e^{(-\alpha^2 r^2)} \quad (9.49)$$

La triple suma en (9.45) se puede transformar en:

$$E_{esp-recip} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{\alpha^2 L^3} \exp\left(\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \left| \sum_{i=1}^N (\mu_j \cdot \mathbf{k}) e^{ik \cdot r_i} \right|^2 \quad (9.50)$$

Se han propuesto otras técnicas para tratar las interacciones de largo alcance, casi todas son 'tomadas' de la literatura del estado-sólido [517]. Otra técnica muy utilizada es el método de campo de reacción (*Reaction Field*), en esta técnica, cada molécula está en el centro de una esfera imaginaria, el tamaño de ésta se determina por radio de corte r_c^* . La esfera está dentro de un medio homogéneo con una constante dieléctrica característica ϵ_s . La energía de interacción de la molécula central con todas las otras dentro de la esfera, es:

$$E_1 = \sum_{j: r_{ij} \leq r_c} u(r_{ij}) \quad (9.51)$$

Esta corresponde a la interacción de corto alcance. La contribución de largo alcance proviene de la interacción ('reacción') con el medio mas allá de la esfera. La contribución a la energía del medio que rodea a la esfera es:

$$E_2 = -\frac{\mu_i(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \left(\frac{1}{r_c^3}\right) \sum_{j: r_{ij} \leq r_c} \mu_j \quad (9.52)$$

donde μ_i es el momento dipolar de la molécula central y μ_j es el momento dipolar de las moléculas vecinas dentro de la esfera. La energía total que experimenta cada molécula se evalúa como:

$$E_i = E_{1i} + E_{2i} \quad (9.53)$$

El problema con esta técnica es que las interacciones no se van a cero con el radio de corte y las consecuencias de esto para dinámica no se han comprendido en su totalidad [148].

El método de *campo de reacción*, se ha utilizado ampliamente en fluidos dipolares [525, 526]. Barker [527] propuso un método en el cual se pueden utilizar fluidos que contengan iones y dipolos. Gil-Villegas *et al.* [528] y posteriormente Houssa *et al.* [529] reportaron resultados utilizando ambos métodos, sumas de Ewald y campo de reacción para simulaciones que involucraban el potencial de Gay-Berne. Zarragoicochea *et al.* [530, 531] han examinado el efecto dipolar en el equilibrio de fases de varios cuerpos, por ejemplo, elipsoides de revolución[531] y esferocilindros[532, 533]. Encontraron que la influencia de la fuerzas dipolares no es relevante para la formación de las mesofases. McGroter *et al.* [528, 534–537] reexaminaron el diagrama de fase para esferocilindros duros con interacciones dipolares. Ellos reportaron únicamente un pequeño efecto en la transición isotropa-nemática, con dipolos centrales, la fase esméctica $S m_A$ presenta una estabilización distinta. Satoh *et al.* [538] estudiaron la influencia de un dipolo central en la formación de mesofases utilizando Monte Carlo en el ensemble NVT con el potencial de Gay-Berne. Se formaron las fases nemática, esméctica y fases cristalinas, y mostraron que la transición isotropa-nemática no es sensible a la fuerza del dipolo; sin embargo, ellos notaron que el intervalo de temperatura donde se presenta la fase nemática es más ancho que en sistemas no-polares. Diferentes comportamientos encontraron los mismos autores [538, 539], cuando el momento dipolar se localiza al final de la molécula. Encontraron que la transición isotropa-nemática ocurre a temperaturas más altas, y la adición del dipolo terminal y el incremento en la fuerza (del dipolo), causa una estabilización de la fase nemática.

Resultados: Sistemas puros

10.1. Dinámica molecular

EL ensamble termodinámico natural para las simulaciones de Dinámica Molecular es el ensamble NVE, en el cual el volumen V , la temperatura T y la energía total E del sistema se conservan [141–148]. Sin embargo, con frecuencia es más práctico realizar simulaciones a temperatura T y presión P constantes para tener una mejor comparación con el experimento [540–552]. Existen varias maneras para hacer esto [141, 143–148] pero no todos los métodos dan una distribución propia NVT y NPT. Una de las aproximaciones termodinámicas consistentes son los métodos con un Hamiltoniano extendido, esto es, cuando al hamiltoniano del sistema se le adicionan grados extras de libertad [202–204, 550, 552, 553], los cuales están relacionados con *termostatos* y *barostatos* externos [548].

Existen una gran variedad de algoritmos de integración desarrollados para los sistemas

extendidos [157, 546, 548, 551, 554–557]. Nosotros hemos desarrollado códigos para simulaciones moleculares tanto con el método de Monte Carlo y también con Dinámica Molecular; esos códigos incorporan tanto el ensamble NVT así como también el ensamble NPT, incluyen la presencia del termostato de Nose-Hoover [143–147, 399] para el movimiento rotacional de moléculas lineales [492, 493].

Considerando el caso más general, el ensamble NPT, el cual incorpora tanto las variables para el termostato y barostato, el ensamble NVT puede obtenerse fácilmente eliminando las variables correspondientes al barostato.

10.1.1. NVT

Hemos realizado varias simulaciones de prueba para corroborar la estabilidad y exactitud de nuestros códigos de Dinámica Molecular (NVT, NPT) y Monte Carlo (NVT y NPT).

En los diferentes sistemas simulados hemos utilizado unidades reducidas, dadas en la tabla 10.1. El primer sistema simulado de prueba, utilizando el potencial de Gay-Berne, con la parametrización **GB**(3,5,2,1) fue reportado anteriormente por E. de Miguel *et al.* [438]. Las partículas inicialmente las colocamos en un arreglo α -fcc (véase figura 10.1). Hemos utilizado el código de Dinámica Molecular en el ensamble NVT y con un número total de partículas $N = 256$, el mismo número de partículas que E. de Miguel *et al.* [438], el momento de inercia correspondiente está dado por $I^* = (\sigma_0^2/20)(1 + \kappa^2)$ [558]. La celda de simulación fue cúbica ($V = L^3, L_x = L_y = L_z = L$), utilizamos las condiciones periódicas en las tres direcciones. El radio de corte que utilizamos está dado por $r_c^* = \kappa + 1$, y para ahorrar tiempo hemos utilizado la *lista de Verlet* ($r_l^* = r_c^* + 1$), el paso de integración en la ecuaciones de movimiento fue $\Delta t^* = 0.00150$ y un número total de aproximadamente 2.0×10^6 pasos de integración. La temperatura a la cual realizamos la simulación fue $T^* = 0.95$, para diferentes densidades, dadas por $\rho^* = 0.270$ (*fase isotrópica*), $\rho^* = 0.330$ (*fase nemática*) y $\rho^* = 0.365$ (*fase esméctica B*). Los resultados obtenidos se presentan en la

Distancia	$r^* = r/\sigma$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$
Temperatura	$T^* = Tk_B/\epsilon$
Energía	$U^* = E/\epsilon$
Presión	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Tiempo	$t^* = t\sqrt{(\epsilon/m\sigma^2)}$
Fuerza	$f^* = f\sigma/\epsilon$
Torca	$\tau^* = \tau/\epsilon$
Tensión Interfacial	$\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$
Momento de Inercia	$I^* = I/m\sigma^2$
Momento dipolar	$\mu^* = \mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$
Momento quadrupolar	$Q^* = Q/\sqrt{4\pi\epsilon\epsilon\sigma^5}$

Tabla 10.1: Unidades reducidas.

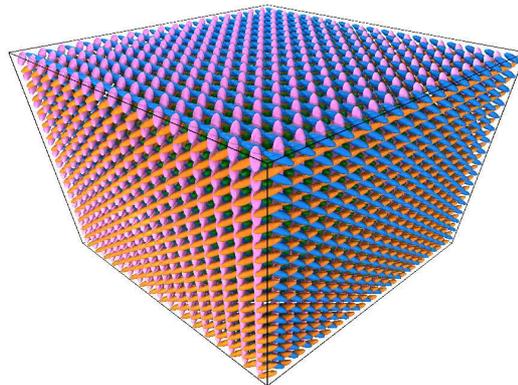


Figura 10.1: En el caso de un fluido lineal es necesario asignar las orientaciones de las moléculas. Un modelo comunmente usado para moléculas lineales es el arreglo α -fcc, el cual es la estructura del CO_2 sólido y una de las fases del N_2

Dinámica Molecular: NVT			
T^*	ρ^*	P^*	$\langle P_2 \rangle$
0.95	0.270	1.890	0.1035
0.95	0.330	4.125	0.7329
0.95	0.365	6.704	0.8617

Tabla 10.2: Resultados obtenidos por un sistema de partículas de **GB(3,5,2,1)**, los cuales fueron obtenidos con el código de Dinámica Molecular en el ensamble NVT para un sistema de $N = 256$.

tabla 10.2 y las configuraciones finales se muestran en la figura 10.10. Estos resultados concuerdan con los resultados del estudio realizado anteriormente de E. de Miguel *et al.* (véase Figura 13 y 15 de [438]).

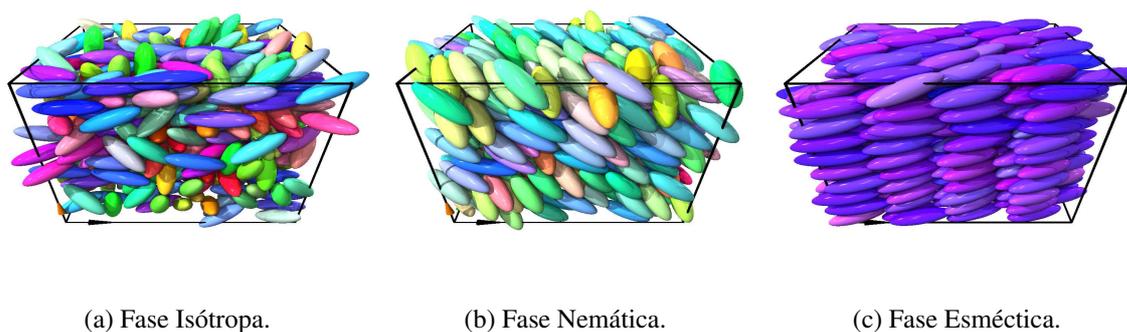


Figura 10.2: Configuraciones finales de los sistemas simulados (a-c) para la isoterma $T^* = 0.95$ a diferentes densidades: (a) $\rho^* = 0.270$, (b) $\rho^* = 0.330$ y (c) $\rho^* = 0.365$.

10.1.2. NPT

Para el segundo sistema de prueba, el cual fue anteriormente reportado por E. de Miguel *et al.* [559, 560], con la parametrización del potencial de Gay-Berne **GB**(3,5,2,1). Hemos utilizado el mismo código de Dinámica Molecular en el ensamble NPT, con un número total de partículas $N = 500$ (lo mismo que el trabajo original) a una temperatura de $T^* = 1.25$ para diferentes presiones P^* (ver tabla 10.3). El radio de corte, así como la *lista de Verlet*, el momento de inercia y el paso de integración fueron los mismos que en el sistema anterior (ver sección 10.1.1).

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 10.3 mostrando una buena concordancia con los resultados ya publicados por E. de Miguel en la literatura [559, 560].

Dinámica Molecular: <i>NPT</i>				
E. de Miguel <i>et al.</i> [559]			Nuestros resultados	
P^*	ρ^*	$\langle P_2^* \rangle$	ρ^*	$\langle P_2^* \rangle$
4.174	0.300	0.112	0.299	0.110
4.488	0.305	0.104	0.305	0.111
4.859	0.310	0.119	0.310	0.191
5.151	0.315	0.151	0.316	0.201
5.419	0.320	0.289	0.321	0.299
5.731	0.325	0.372	0.326	0.386
5.760	0.330	0.643	0.332	0.681
5.989	0.335	0.690	0.335	0.720
6.247	0.340	0.744	0.339	0.793

Tabla 10.3: Resultados para un sistema de **GB**(3,5,2,1) a temperatura constante $T^* = 1.25$, obtenidos con el código de Dinámica Molecular en el ensamble NPT para un sistema de $N = 500$ partículas.

10.1.3. Líquido-Vapor

También hemos realizado simulaciones de la interfase líquido-vapor para un fluido Gay-Berne en un intervalo de temperaturas $0.59 \leq T^* \leq 0.84$. Esto fue anteriormente reportado por E. Martín del Río *et al.* [561] con un modelo de potencial **GB**(3,1,2,1) y para $N = 1728$ partículas. El radio de corte utilizado en nuestra simulación fue de $r_c^* = 4.0$, para la *lista Verlet* de $r_l = 5.0$ y aplicando condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones. Las simulaciones las realizamos con el código de Dinámica Molecular en el ensamble NVT, en un paralelepípedo de área $A = L_x \times L_y = (15.0\sigma_0)^2$ y una longitud de $L_z = 50.0\sigma_0$.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.4, los cuales concuerdan con los resultados reportados en el trabajo original [561]. En la figura 10.3 mostramos la curva de coexistencia líquido-vapor obtenida con nuestro código de Dinámica Molecular. En la figura 10.4 mostramos los perfiles de densidad para dos temperaturas ($T^* = 0.78$ y $T^* = 0.60$) y las configuraciones finales de los sistemas correspondientes. En los cuales, el sistema

Dinámica Molecular: NVT						
Nuestros resultados				E. Martín del Río [561]		
T^*	ρ_l	ρ_v	$\langle P_2^* \rangle$	ρ_l	ρ_v	$\langle P_2^* \rangle$
0.68	0.237	0.0094	0.043	0.238	0.0056	0.041
0.67	0.240	0.0074	0.037	0.242	0.0043	0.063
0.66	0.243	0.0064	0.037	0.245	0.0029	0.076
0.65	0.273	0.0061	0.059	0.248	0.0027	0.086
0.63	0.290	0.0069	0.594	0.258	0.0021	0.538
0.62	0.294	0.0019	0.623	0.287	0.0014	0.604
0.60	0.300	0.0012	0.745	0.298	0.0008	0.704

Tabla 10.4: Resultados obtenidos para las densidades del líquido ρ_l , vapor ρ_v y el parámetro de orden obtenidos con Dinámica Molecular en el ensamble NVT para $N = 1728$.

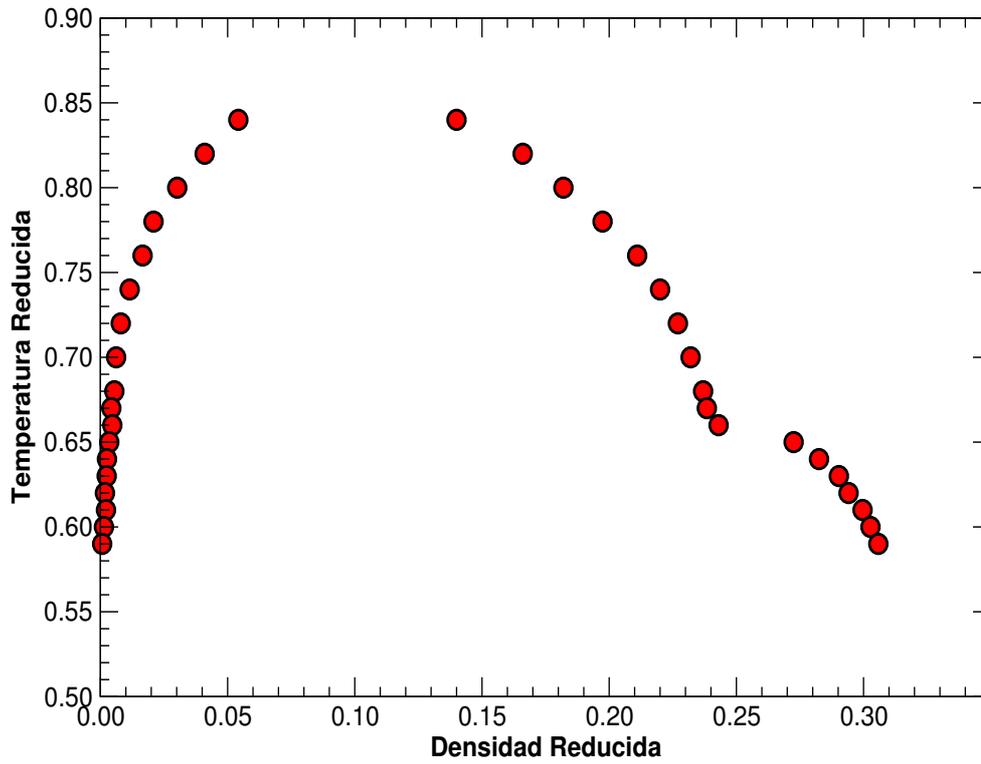
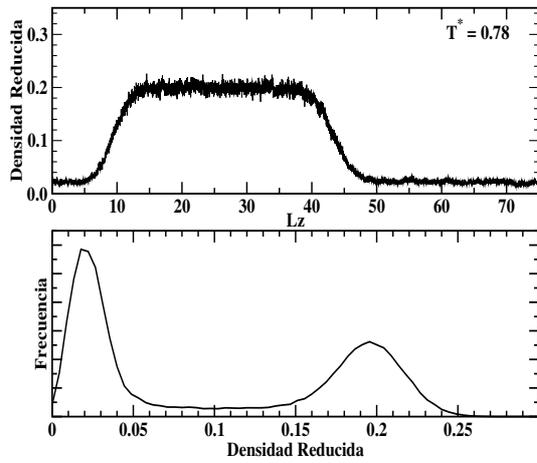
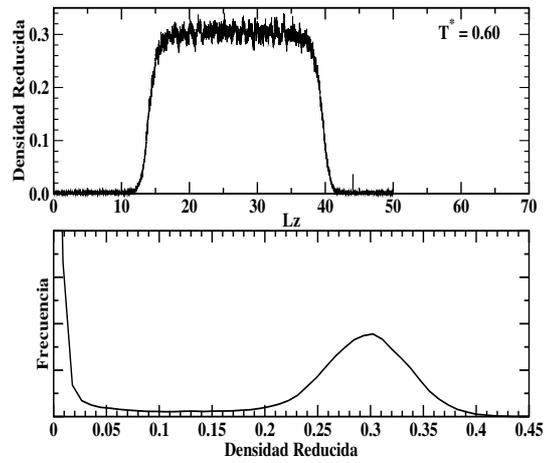


Figura 10.3: Curva de coexistencia líquido-vapor de un fluido de Gay-Berne con la parametrización $GB(3, 1, 2, 1)$.

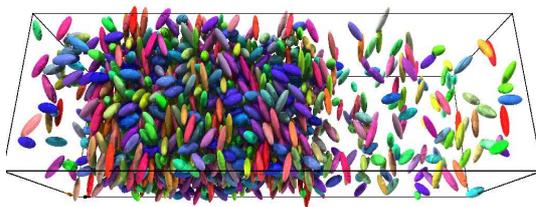
presenta una interace isotropo-vapor ($T^* = 0.78$) y nemático-vapor ($T^* = 0.60$), que se puede obtener de observar el valor de $\langle P_2^* \rangle$ dado en la tabla 10.4.



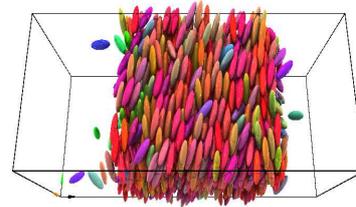
(a) Perfiles de la densidad y distribución de densidad para $T^* = 0.78$



(b) Perfiles de la densidad y distribución de densidad para $T^* = 0.60$



(c) Configuración final del sistema a $T^* = 0.78$



(d) Configuración final del sistema a $T^* = 0.60$

Figura 10.4: Perfiles de densidad y distribución de densidades de la coexistencia líquido-vapor de un fluido de Gay-Berne y configuraciones finales para la coexistencia fluido isotrópico con su vapor ($T^* = 0.78$) y un fluido nemático con su vapor ($T^* = 0.60$).

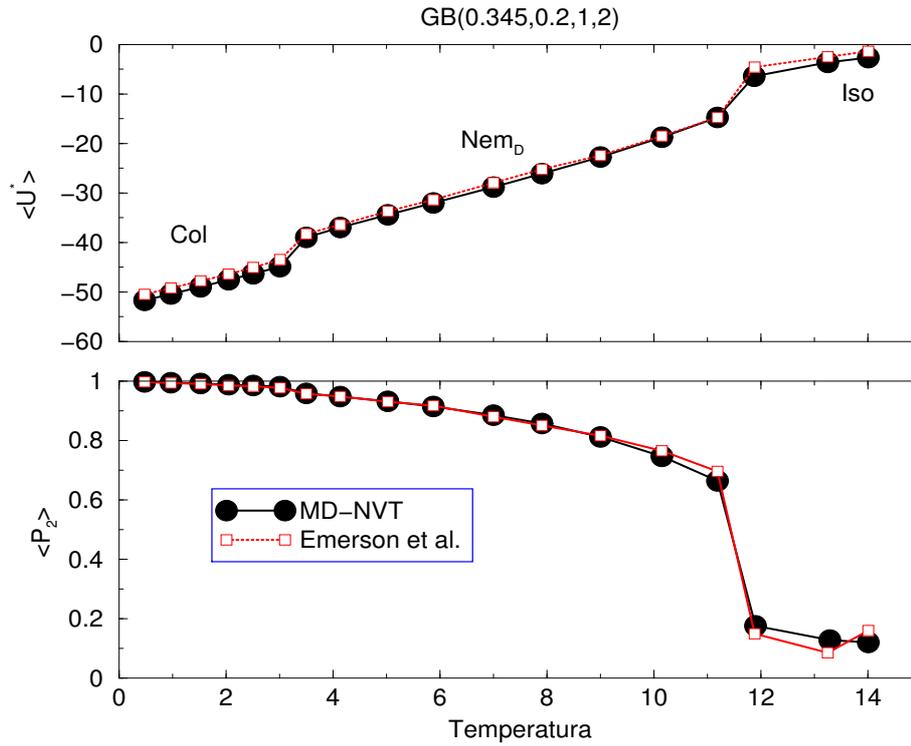


Figura 10.5: Energía escalada promedio $\langle U^* \rangle$ y el parámetro de orden nemático P_2^* como función de la temperatura T^* para el sistema de oblatos obtenidos por Dinámica Molecular.

10.1.4. Oblatos

Por otro lado, el potencial de Gay-Berne fue usado para simular el comportamiento de sistemas con forma de disco. Emerson *et al.* [562] utilizó una reparametrización del potencial de Gay-Berne: **GB**(0.345, 0.2, 1, 2) para simular $N = 256$ partículas tipo oblato (discos), los resultados obtenidos con nuestro código de Dinámica Molecular y los obtenidos por Emerson *et al.* [562], se muestran en la figura 10.5. Se puede observar que el sistema presenta varias transiciones, a bajas temperaturas el sistema presenta la fase columnar (Col), a temperaturas intermedias, al sistema lo encontramos en la fase nemática (N_D) y a temperaturas altas el sistema pasa a la fase isotrópica (Iso), la figura 10.6 muestra las configuraciones finales para las diferentes fases presentes en el sistema. De la figura 10.5, podemos ob-

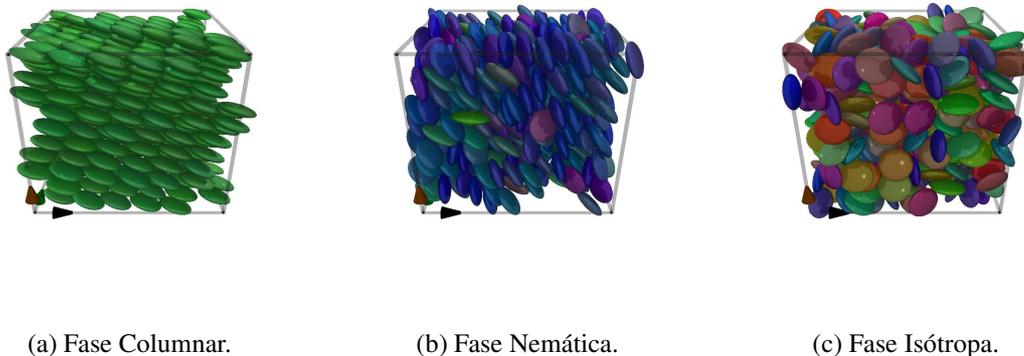


Figura 10.6: Configuraciones finales para el sistema de oblatos, las cuales muestran las diferentes fases que presenta el sistema.

servar una excelente concordancia con los datos reportados anteriormente por Emerson *et al.* [562].

10.1.5. Dinámica molecular en paralelo

Las diferentes técnicas para simular materiales y fluidos consumen enorme tiempo de CPU, históricamente, potenciales simples de interacción tales como esfera dura y Lennard-Jones se han empleado como modelo de pequeños sistemas atómicos. Al incrementarse el poder de cálculo en las computadoras, es posible utilizar potenciales de interacción más realistas y también incrementar los tamaños de los sistemas que se simulan. Mientras que el hardware en el cómputo en paralelo apareció 13 años atrás, su amplia aceptación se retardó debido al debate sobre las arquitecturas que podrían producir velocidades cercanas al número de procesadores utilizados. Sin embargo, el uso del hardware que se utiliza en el cómputo paralelo requiere del desarrollo de algoritmos los cuales se caracterizan por su rapidez y eficiencia.

El rendimiento de un algoritmo en paralelo en p procesadores generalmente se expresa en

términos de la rapidez S o de la eficiencia E , relativa al número más pequeño de procesadores m , y se expresan como:

$$S = \frac{T_1}{T_p} \quad (10.1)$$

$$E = \frac{T_1}{pT_p} \quad (10.2)$$

donde T_1 es el tiempo en completar el cálculo en un procesador. La medición de la eficiencia en paralelo no depende únicamente del algoritmo sino también de la arquitectura del hardware. En particular, el costo de comunicación es un factor importante en la eficiencia. En general, los algoritmos paralelos eficientes deben minimizar la cantidad de datos que se transmiten, ya sea empacándolos, por réplica o recálculo de los mismos y evitando el acceso simultáneo a la misma fuente.

Algoritmos utilizados en Dinámica Molecular

Los algoritmos en paralelo[563–604] que se han desarrollado para las simulaciones computacionales caen en dos categorías principales: aquellos en los que simplemente se distribuye el trabajo del algoritmo serial sobre más de un procesador, aquí es donde se encuentra Dinámica Molecular; y aquellos en los que el método de simulación mismo se modifica para hacerlo paralelizable, y en éste último se encuentra Monte Carlo.

Dinámica Molecular es un método para resolver las ecuaciones de movimiento de un sistema de muchas partículas para un sistema molecular [141]. Se utiliza para determinar las propiedades de equilibrio y de transporte para un sistema clásico de muchas partículas. La parte computacional que consume más tiempo en una simulación con Dinámica Molecular es el cálculo de las fuerzas, *i. e.* el cálculo de las interacciones entre las partículas. La integración de las ecuaciones de movimiento también es computacionalmente cara, sin embargo, el cálculo de la fuerza es del orden $O(N^2)$ (donde N es el número de partículas en el sistema) y la integración de las ecuaciones de movimiento es de orden $O(N)$. El cálculo de

la interacción por pares puede realizarse independientemente. Por lo tanto, hace que ésta parte del cálculo se pueda realizar en paralelo y se ha explotado en los códigos de Dinámica Molecular.

Existen dos consideraciones importantes cuando realizamos la paralelización de la Dinámica Molecular. Primero, el algoritmo debe ser efectivo para un número relativamente pequeño de átomos (e.g. menor que 1000) como es el caso de cualquier simulación, debe modelar al sistema perfectamente con el número más pequeño de átomos (y por lo tanto optimizar cada paso en el tiempo como más sea posible). Muchas simulaciones con Dinámica Molecular se realizan con sistemas que van desde algunos cientos de átomos hasta algunos millones de átomos. Segundo, los algoritmos son totalmente escalables para poder explotar las máquinas paralelas y rápidas en un futuro cercano.

Los tres métodos más comunes para paralelizar la Dinámica Molecular fueron sugeridos por Plimton[604]:

- ❑ Descomposición atómica. Se basa en el método de replica de datos[570, 571, 575, 576, 586, 590, 595, 596, 602, 603]
- ❑ Descomposición de la fuerza. Este involucra un método para la matriz de fuerzas.[566, 571, 575, 587]
- ❑ Descomposición espacial. Se basa en la descomposición del sistema en ciertas regiones espaciales. También se le conoce como método geométrico.[564, 567, 572, 573]

Réplica de datos

En este método[570, 575], todos los procesadores tienen una copia de todos los átomos. La descomposición atómica involucra un subgrupo de átomos para cada procesador, el procesador calcula las fuerzas en sus átomos y no importa donde ellos se encuentren en la

celda de simulación, de aquí proviene el nombre de descomposición atómica.

Primero, cada procesador tiene una copia de las coordenadas y velocidades de los átomos en el sistema. A cada procesador se le asigna una parte de la matriz de fuerzas $N * N$ (donde N es el número de átomos) que debe calcular. Por ejemplo, si tenemos P procesadores y $N \frac{(N-1)}{2}$ interacciones (el factor de $1/2$ proviene de aplicar la tercera ley de Newton: $f_{ij} = f_{ji}$), entonces cada procesador calcula $\frac{N(N-1)}{2P}$ de esas interacciones. En este punto los procesadores no tienen una representación completa de la matriz de fuerzas y por lo tanto no pueden construir la fuerza total. El arreglo incompleto de la fuerza debe circular por todos los otros procesadores para completar la suma de fuerzas en cada procesador. Finalmente las ecuaciones de movimiento se integran independientemente en cada procesador. La réplica de información en cada procesador permite el cálculo de términos mayores en la fuerza, no solamente la interacción por pares. En resumen, esta estrategia es muy cara en términos de memoria en cada procesador, y la eficiencia del algoritmo la limita la suma global de las fuerzas; este algoritmo escala como $O(N^2/P)$ en tiempo y en la comunicación escala como $O(N)$, independiente de P .

Descomposición de la fuerza

La idea que está atrás de esta técnica es muy simple[563, 571]. A cada procesador se le asigna un conjunto de interacciones a calcular, no es necesario la intercomunicación durante el cálculo de la fuerza. Sea P_k el k -ésimo procesador, aquí k es el rango del procesador P_k y corresponde a la dirección del procesador. Asignado los renglones de la matriz de fuerza a los rangos de los procesadores, como se muestra en la figura 10.7, para el caso de N partículas en $P = 4$ procesadores. En la primera asignación, el proceso de rango k -ésimo se le asigna las interacciones del renglón k -ésimo, en la segunda fase de asignación, al procesador P_k se le asignará también el renglón (P) , al procesador P_{P-2} se le asignarán la interacciones en el renglón $(P+1)$ y así sucesivamente hasta terminar con los renglones de la

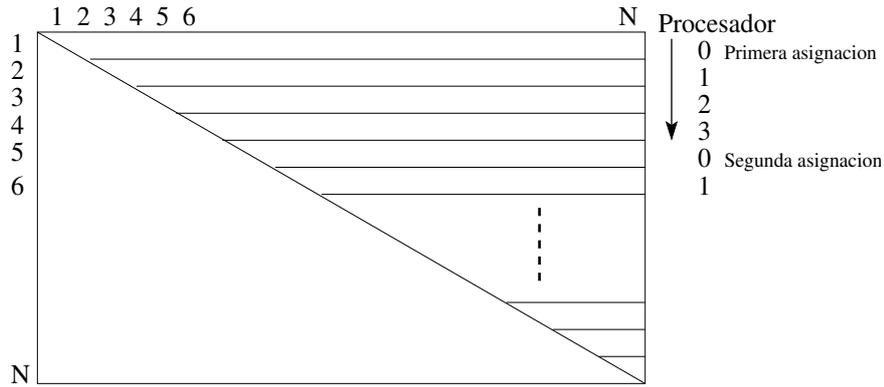


Figura 10.7: Descomposición de la matriz de fuerza en P procesadores

matriz de fuerzas. Como puede observarse, el último procesador (P_{P-1}) terminará primero su tarea, esto es porque el procesador P_{P-1} calcula una interacción menor que el procesador P_{P-2} , dos interacciones menos que el procesador P_{P-3} y así sucesivamente. Si todos los procesadores inician el cálculo de la fuerza al mismo tiempo, el procesador P_{P-1} terminará primero. Al final de todos los cálculos de la fuerza, una operación de reducción global se realiza para obtener la fuerza neta en cada átomo. El total de operaciones que realiza el procesador k es $\approx O(N^2/P)$.

Descomposición espacial

En este método[567, 572, 575], la celda computacional se divide en pequeñas cajas en 3D (véase figura (10.8, también se puede dividir tomando paralelepípedos rectangulares en 3D). Cada procesador es responsable de una celda, *i.e.*, calcula las fuerzas y actualiza las posiciones y velocidades a cada paso de integración. Los átomos son reasignados a los nuevos procesadores conforme ellos se muevan en la celda computacional. Un procesador, para calcular las fuerzas en sus átomos solo necesita intercambiar información con las celdas vecinas. El tamaño y forma de la caja depende de N y P , y del aspecto del dominio físico. Las longitudes de las celdas pueden ser más pequeñas o más grandes que el radio de corte r_c . En este algoritmo cada procesador mantiene dos arreglos de datos, uno para sus

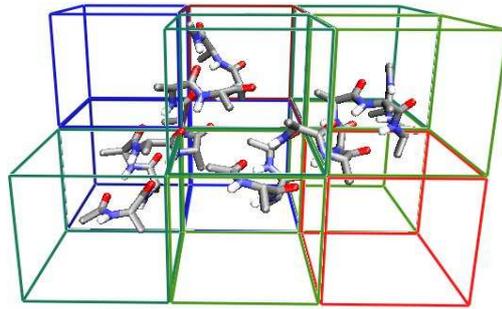


Figura 10.8: Descomposición espacial de la celda de simulación

átomos y el otro para los átomos vecinos. En el primer arreglo, cada procesador almacena su información completa -posiciones, velocidades lista de vecinos, etc. En el segundo arreglo, únicamente se necesitan las posiciones de los átomos vecinos.

Con el advenimiento de la nueva generación de máquinas cada vez más poderosas, es posible hoy en día realizar simulaciones con Dinámica Molecular de sistemas más complejos (e.g. polímeros, proteínas, etc.) y también obtener resultados en tiempos más cortos. Debido a que las simulaciones de cristales líquidos con el potencial de Gay-Berne demandan un alto poder de cómputo, se vuelve imposible realizar simulaciones con un código serial para sistemas mayores de 3000 partículas, lo cual para mezclas multicomponentes es un factor muy importante. Para ello, hemos desarrollado un código de Dinámica Molecular en paralelo con *librerías de paso de mensaje* (Message Passing Interface) MPI [605–607]. El sistema elegido para comprobar el funcionamiento de nuestro código, fue anteriormente reportado por G. van der Zouw [608]. Todas las simulaciones las realizamos en el ensamble NVT, a una densidad $\rho^* = 0.30$ a diferentes temperaturas. El sistema con $N = 4000$ (en trabajo de van der Zouw [608] utilizó $N = 2048$ partículas) inicialmente lo colocamos en una celda α -fcc, los parámetros elegidos para el sistema fueron **GB**(3,5,2,1) con $\Delta t = 0.0030$. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.5.

Dinámica Molecular en Paralelo: <i>NPT</i>				
G. van der Zouw [608]			Nuestros resultados	
T^*	P^*	$\langle P_2 \rangle$	P^*	$\langle P_2 \rangle$
3.024	9.66	0.047	9.619	0.03
2.012	6.10	0.343	5.697	0.364
1.466	3.502	0.794	3.440	0.801
0.809	0.015	0.952	0.021	0.973

Tabla 10.5: Resultados obtenidos con nuestro código de Dinámica Molecular en paralelo para un sistema de $N = 4000$ y los resultados reportados por G. van der Zouw [608]. Los resultados que obtuvimos muestran una buena concordancia con los ya reportados.

10.2. Monte Carlo

10.2.1. NVT

COMO mencionamos anteriormente, también hemos desarrollado un código para realizar simulaciones mediante el método de Monte Carlo. El sistema que elegimos para comparar nuestros resultados fué publicado anteriormente por R. Berardi *et al.* [609], con la parametrización **GB**(3,5,1,3) y con un número de partículas $N = 500$ en el ensamble NVT. El radio de corte $r_c = \kappa + 1$, a una densidad $\rho^* = 0.30$. Los resultados de la energía $\langle U^* \rangle$ obtenidos se muestran en la figura 10.9, en ella se puede observar una buena concordancia con los resultados reportados por Berardi *et al.*[609] y los obtenidos con nuestro código.

10.3. Interacciones de largo alcance

ANUESTROS códigos de Monte Carlo (Metrópolis) y Dinámica Molecular les hemos integrado la metodología para tratar con interacciones de largo alcance, en este caso,

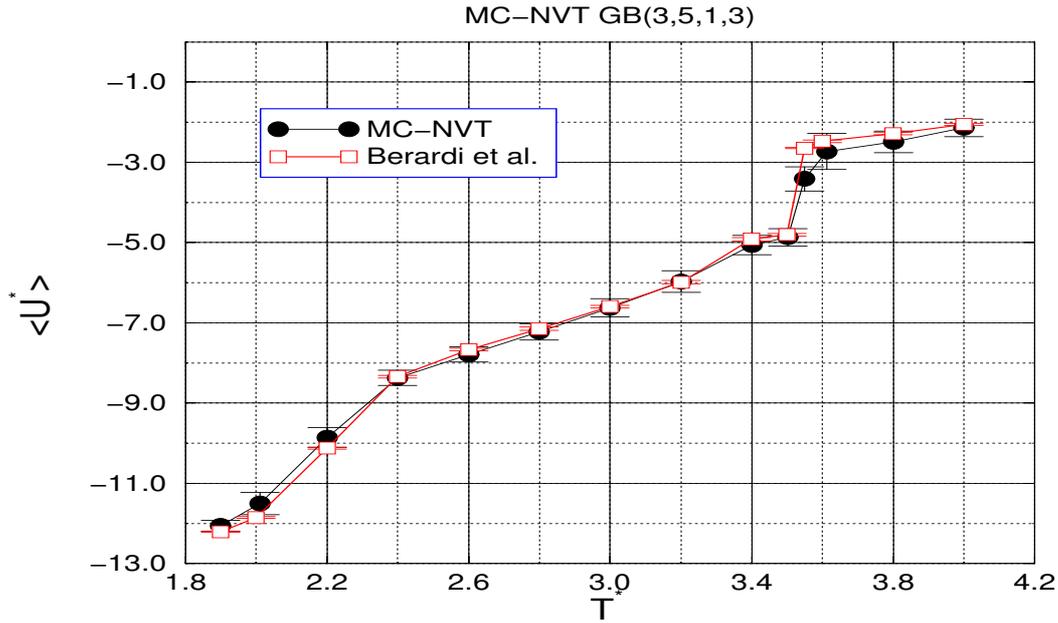


Figura 10.9: Energía escalada promedio $\langle U^* \rangle$, como una función de la temperatura escalada T^* , para el sistema $N = 500$. Los puntos negros son los resultados obtenidos con nuestro código de Monte Carlo y los cuadros blancos son los datos reportados por R. Berardi *et al.* [609].

interacciones tipo dipolo-dipolo [78]; hemos implementado dos diferentes técnicas para tratar con esas interacciones que son de largo alcance: sumas de Ewald[143] y *reaction-field*[141].

Para probar la exactitud y estabilidad de nuestros códigos con las interacciones de largo alcance, el sistema simulado, donde el potencial por pares es la suma de Gay-Berne (GB) y el término dipolo-dipolo: $U^*(r_{ij}) = U_{GB}^* + U_{dd}^*$ y la parametrización utilizada para el potencial de Gay-Berne: **GB**(3, 5, 1, 3)[452]. Para la interacción dipolar, consideramos un momento dipolar axial $\mu_i^* \equiv \mu^* \hat{\mathbf{u}}_i$, $\mu_j^* \equiv \mu^* \hat{\mathbf{u}}_j$ ($\mu^* \equiv \mu / (\epsilon_s \sigma_0^3)^{1/2}$) colocado en el centro de la molécula. Las simulaciones las realizamos utilizando Monte Carlo NPT y Dinámica Molecular NVT, para un sistema de $N = 1000$ partículas, en un caja cúbica con condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones, a una densidad reducida $\rho^* = 0.30$ (para

	T^*	$\langle U_{tot}^* \rangle$	$\langle U_{gb}^* \rangle$	$\langle U_{dd}^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	Fase
MD	2.0	-13.8	-12.0	-1.8	0.95	S_A
MC	2.0	-14.0	-12.2	-1.8	0.95	S_A
Berardi <i>et al.</i> [452]	2.0	-13.9	-12.1	-1.8	0.95	S_A
MD	3.4	-6.1	-5.1	-1.0	0.66	N
MC	3.4	-6.2	-5.2	-1.0	0.68	N
Berardi <i>et al.</i> [452]	3.4	-6.1	-5.1	-1.0	0.67	N
MD	4.0	-2.8	-2.0	-0.8	0.07	I
MC	4.0	-2.8	-2.0	-0.8	0.06	I
Berardi <i>et al.</i> [452]	4.0	-2.9	-2.1	-0.8	0.09	I

Tabla 10.6: Resultados obtenidos con los códigos de Dinámica Molecular (NVT y las sumas de Ewald) y Monte Carlo (NPT, *Reaction Field*) y los reportados por Berardi *et al.* [452] para $N = 1000$ y $\mu^* = 2.0$.

NVT) y a tres diferentes temperaturas reducidas $T^* = 4.0, 3.4$ y 2.0 , las cuales corresponden a la fase isotrópica (I), nemática (N) y esméctica (S_A) en ausencia de dipolo. Utilizamos un momento dipolar reducido de $\mu^* = 2.0$, si consideramos $\sigma_0 = 5\text{\AA}$, $\epsilon_s/k_B = 100K$, obtenemos un valor dipolar cercano a $2.4D$, muy similar a un *grupo nitro*. En la simulación con Dinámica Molecular, hemos utilizado las sumas de Ewald[78, 141, 143, 144, 146] y los parámetros utilizados están dados por Berardi *et al.* [452]; para la simulación con Monte Carlo, utilizamos el método de *reaction field* [141]. Los resultados obtenidos con nuestros códigos y los reportados por Berardi *et al.* [452], se muestran en la tabla 10.6.

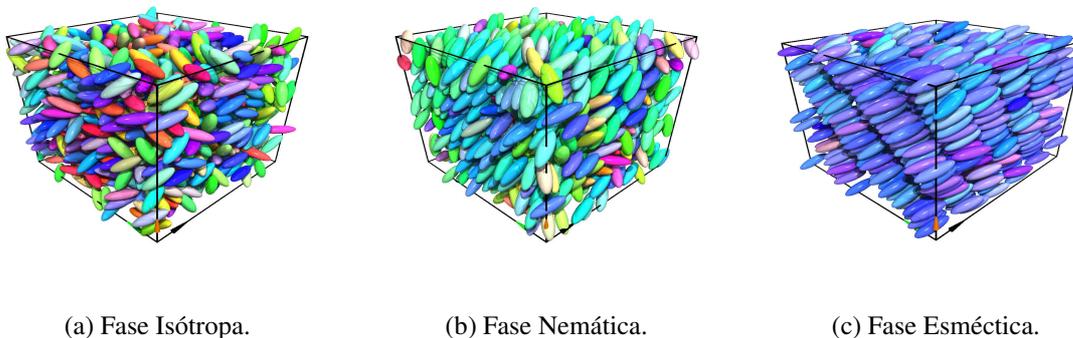


Figura 10.10: Configuraciones finales de las diferentes fases obtenidas con la parametrización dada por R. Berardi *et al.* [452].

10.4. Mezclas Binarias

EN esta sección, reportamos los resultados obtenidos para un mezcla binaria ¹ equimolar utilizando el potencial generalizado de Gay-Berne. La razón axial (σ_e/σ_s) entre las partículas involucradas en el sistema son de 2.5:1 y 2.0:1, para la especie A y B respectivamente. La simulaciones las realizamos en el ensamble NPT con la técnica de Dinámica Molecular. Hemos utilizado los exponentes modificados $\mu = 1$ y $\nu = 2$ en el potencial de Gay-Berne generalizado.

Los detalles completos de los parámetros involucrados se presentan en la tabla 10.7, los cuales corresponden a un estudio anterior realizado por S. J. Mills *et al.* [610]. También, esta parametrización del potencial generalizado de Gay-Berne se ilustra en la figura 10.11 para varias configuraciones.

En la tabla 10.8 se muestran los valores numéricos de las profundidades de los pozos del potencial de las diferentes configuraciones obtenidos con la parametrización dada en la tabla 10.7. Se puede observar que para las configuraciones T_1 y T_2 estos mínimos deben ser diferentes como se expuso en el capítulo 8 y se observa también en la figura 10.11. El

¹Denotamos por la letra A a una de las especies y B a la otra especie

	AA	BB	AB	BA
	2.5 : 1	2.0 : 1		
χ	0.724	0.600	0.659	0.659
χ'	0.6667	0.6667	0.6600	0.6600
ϵ_{ij}	1.316	1.000	1.147	1.147
α	1.000	1.000	1.048	0.954
α'	1.000	1.000	1.030	0.971

Tabla 10.7: Parámetros del potencial generalizado de Gay-Berne para la mezcla $GBM(2.5 - 2.0; 2, 5, 2, 1)$.

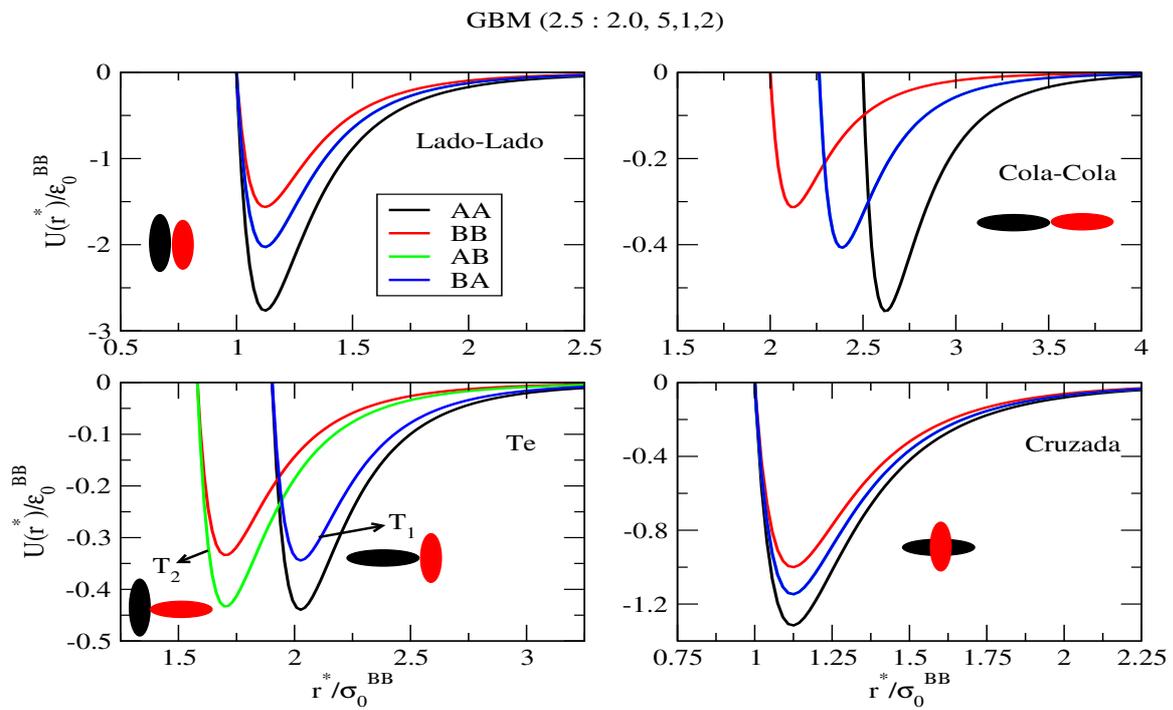


Figura 10.11: Potencial de interacción entre dos partículas anisótropas diferentes: 2.5 : 1 (molécula A) y 2.0 : 1 (molécula B) para diferentes configuraciones.

Configuración	AA	BB	AB	BA
Lado-Lado	2.767	1.562	2.027	2.027
T_1	0.439	0.333	0.344	0.433
T_2	0.439	0.333	0.433	0.344
Cola-Cola	0.553	0.313	0.407	0.407
Cruzada	1.316	1.000	1.147	1.147

Tabla 10.8: Valores numéricos para los profundos del pozo de potencial para las diferentes configuraciones del potencial generalizado de Gay-Berne.

sistema binario equimolar, se estudio a tres diferentes isóbaras $P^* = 0.5, 1.0$ y 2.0 . Hemos simulado un número total de $N = 1372$ partículas, esto implica que para cada especie: $N_A = N_B = 682$. Usamos condiciones periódicas de frontera en la tres direcciones, el radio de corte utilizado esta dado por $r_c = 3.5\sigma_0$.

La energía potencial U^* , la densidad ρ^* y el parámetro de orden orientacional $\langle P_2 \rangle$ fueron monitoreados durante el transcurso de las simulaciones. Los resultados obtenidos para la densidad y la temperatura se muestran en la figura 10.12. Los cuales muestran una buena concardancia con los reportados por S. J. Mills *et al.* (véase figura 1 de [610]).

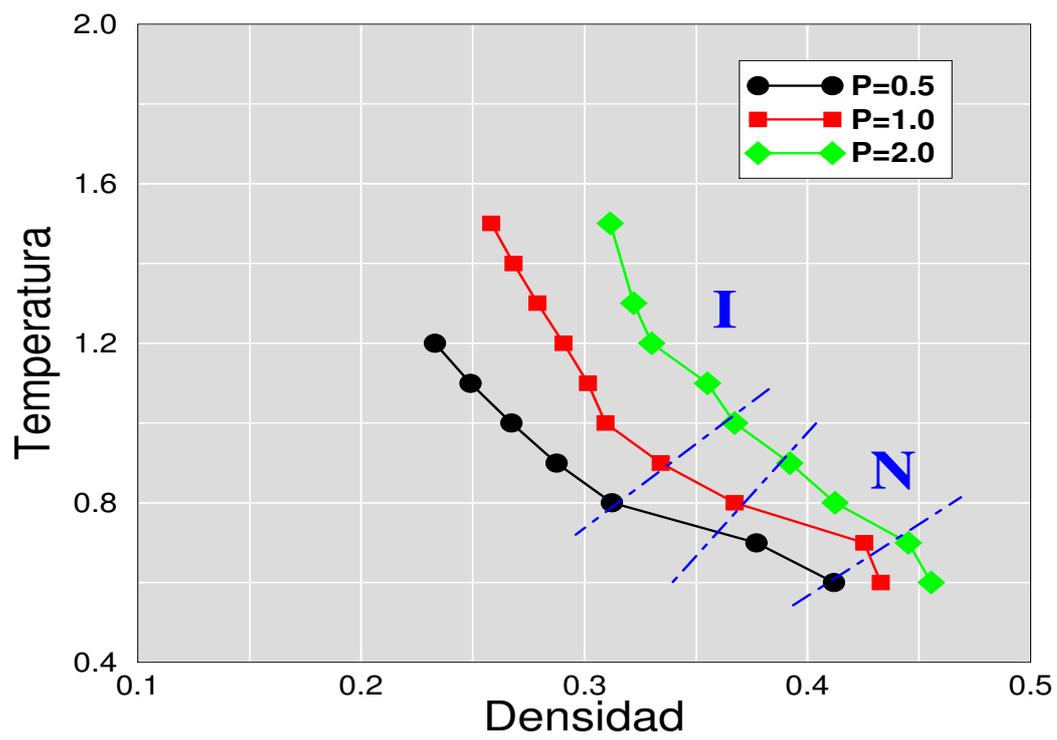


Figura 10.12: Diagrama de fase T^* vs. ρ^* para la mezcla binaria $GBM(2.5 - 2.0; 2, 5, 2, 1)$ a diferentes presiones.

Resultados: Mezclas binarias

LAS pantallas de cristales líquidos han revolucionado los medios de comunicación; algunas aplicaciones, como las computadoras portátiles o los teléfonos móviles, han sido posibles sólo gracias a ellas. Para obtener un resultado óptimo, se necesita una mezcla de cristales líquidos especial para cada tipo de pantalla. A la fecha, muchos esfuerzos teóricos se han centrado en entender el comportamiento de cristales líquidos puros, sin embargo, los cristales líquidos en aplicaciones tecnológicas generalmente son mezclas y muchas veces más de 20 componentes. En los dispositivos electrónicos, generalmente incluyen un solvente, el cual puede ser pequeñas cantidades de moléculas quirales u otros cristales líquidos.

Cuando se mezclan dos cristales líquidos nemáticos, el intervalo de estabilidad de la fase nemática en el sistema usualmente crece y la temperatura de la transición isotropa-nemática cambia drásticamente (véase figura 11.1) En una mezcla binaria, ocasionalmente se presentan nuevas fases, las cuales no se encuentran en ninguno de los dos fluidos puros, a estas

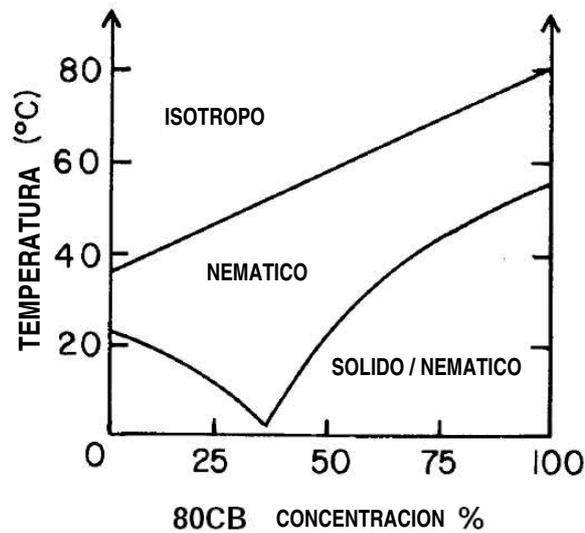


Figura 11.1: Temperaturas de transición para una mezcla de 5CB (pentil-cianobifenil) y 80CB (octiloxyciano-bifenil) [297]

nuevas fases se les llama *fases inducidas* [611, 612]. En general, la composición x_i , en una mezcla binaria, actúa como una variable continua y nos ayuda a diseñar nuevos materiales con propiedades específicas.

11.1. Orden posicional y orientacional

Las moléculas en un sólido poseen tanto orden posicional y orientacional, esto es, los centros de masa de las moléculas ocupan lugares específicos y los ejes moleculares apuntan en una cierta dirección. Cuando el sólido se funde, tanto el orden posicional como orientacional se pierde. En este estado no hay sitios preferidos por los centros de masa o direcciones preferidas por los ejes moleculares. Las moléculas en un sólido pueden cambiar ligeramente sus posiciones y orientaciones, debido al movimiento térmico, pero sus posiciones generalmente están fijas en los sitios de una latiz. En el estado líquido, las moléculas

difunden a través de la muestra y los centros de masa se mueven al azar. Además de los sólidos y líquidos, existen fases condensadas que exhiben un orden intermedio. El caso más simple es cuando las moléculas están fijas en sitios de una latiz pero debido a las vibraciones pueden ligeramente rotar, a este tipo de material generalmente se le llama *crystal plástico* o *fase rotor*.

Si uno de los ejes moleculares es mucho más grande o corto que los otros dos ejes moleculares, entonces es posible formar nuevas fases adicionales, en las cuales existe orden posicional y orientacional, pero es mucho menor que el que se observa en los sólidos o en los cristales plásticos. Estas son las fases líquido cristalinas, en las cuales las moléculas difunden a través de la muestra mientras conservan ya sea el orden posicional u orientacional. La fase más simple es la nemática, en la cual existe una alta probabilidad de que los ejes moleculares de las moléculas vecinas apunten en una cierta dirección. En los otros tipos de fases (esmécticas), existe una alta probabilidad de que los centros de masa de las moléculas se encuentren en una capa, las moléculas pueden moverse libremente de un sitio de la latiz a otro sitio, pero no de una capa a otra capa. La habilidad de que las moléculas se muevan una cantidad de sitios en la latiz imparte la fluidez a estos sistemas, pero todas las direcciones dentro de la fase no son idénticas, los cristales líquidos son fluidos anisótropos más que fluidos isótropos.

La cantidad del orden posicional y orientacional se puede describir apropiadamente con los parámetros de orden. Por ejemplo, la tendencia de las moléculas a formar capas en las fases esmécticas, se puede describir por la *densidad promedio* de los centros de masa $\rho(z)$, la cual sinusoidalmente varía a lo largo del eje normal al de las capas, la amplitud de la parte sinusoidal ϕ describe la cantidad de orden posicional y actúa como parámetro de orden:

$$\rho(z) = \rho_0 + \phi \cos\left(\frac{2\phi z}{d}\right) \quad (11.1)$$

donde, ρ_0 es la densidad promedio y d es la distancia entre las capas.

A nivel molecular la descripción del orden orientacional se puede describir por la *función de distribución orientacional* $f(\beta)$, la cual mide la probabilidad de encontrar una molécula con su eje de simetría a un ángulo β del vector director [613]. Es muy fácil extraer información de $f(\beta)$ en una simulación molecular, donde las coordenadas moleculares se toman de la configuración de equilibrio del sistema. Pero es muy difícil de determinar la función de distribución orientacional para moléculas reales [614–616].

Sin embargo, es relativamente fácil medir un parámetro de orden que pueda caracterizar el orden orientacional que presentan los cristales líquidos, el parámetro de orden más fácil de medir es el promedio del segundo polinomio de Legendre:

$$\overline{P_2} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (11.2)$$

el cual es 0 en la fase isótropa y es 1 para un sistema perfectamente alineado. Este parámetro de orden no es único, dada la simetría apolar de muchas fases líquido cristalinas, cualquier polinomio de Legendre de orden par, se puede utilizar para caracterizar el orden orientacional, cuando el orden del polinomio de Legendre incrementa, también incrementa la dificultad en medir el parámetro de orden. El polinomio de Legendre de cuarto orden

$$\overline{P_4} = \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3 \rangle \quad (11.3)$$

también se ha utilizado para caracterizar el orden orientacional, pero parámetros de orden mayores raramente se utilizan.

Para obtener información acerca de la estructura de un cierta fase, se utiliza generalmente las *funciones de distribución por pares*, las cuales dan la probabilidad de encontrar 2 moléculas con ciertas posiciones y orientaciones. La más simple de ellas es la *función de distribución radial* $g(r)$ (véase figura 11.2), la cual da la probabilidad de encontrar a una molécula a una distancia r y $r + \delta r$ de otra, sin importar sus orientaciones.

Cuando un sistema contiene más de una componente, es importante explorar las distribuciones de los diferentes componentes, tanto localmente como a largas distancias (véase

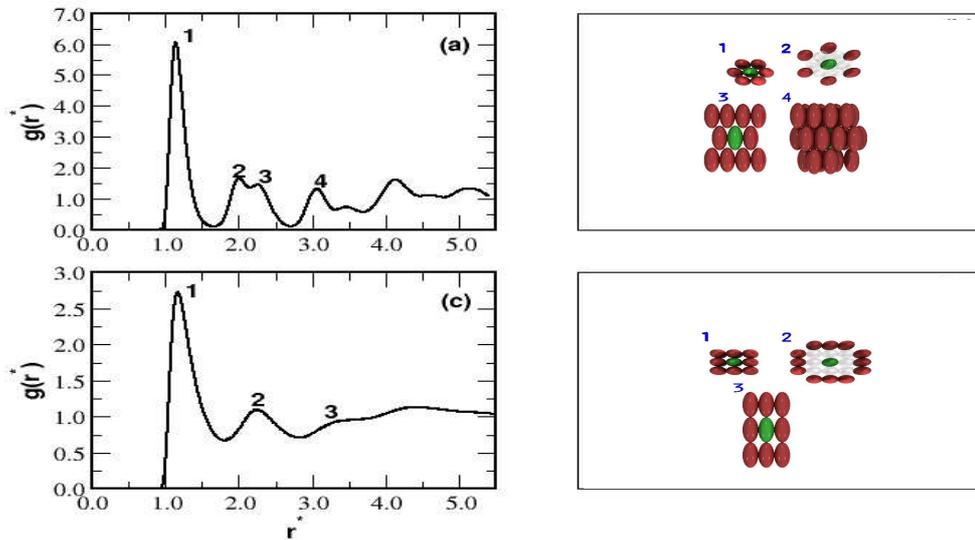


Figura 11.2: Función de distribución radial para la fase Sm_B [617] y para la fase Sm_A

figura 11.3). Una manera para lograr esto es evaluando las funciones de distribución para las diferentes especies. En una mezcla binaria, de componentes A y B, existen cuatro funciones de distribución radial $g^{AA}(r)$, $g^{AB}(r)$, $g^{BA}(r)$ y $g^{BB}(r)$, las cuales son independientes bajo ciertas circunstancias (véase figura 11.3). Es conveniente remover la dependencia de la concentración en las funciones de distribución, esto se logra normalizando la función de distribución por la concentración de los componentes [618]. Por lo tanto, la función de distribución radial $g^{AB}(r)$, la cual da la probabilidad de encontrar a una molécula tipo B de un tipo A en el origen, se obtiene por:

$$g^{AB}(r) = \frac{N_{hist}^{AB}(r)V}{4\pi N_A N_B r^2 \delta r} \quad (11.4)$$

donde $N_{hist}^{AB}(r)$ es el número promedio de moléculas separadas por una distancia entre $r - \frac{1}{2}\delta r$ y $r + \frac{1}{2}\delta r$, V es el volumen del sistema y N_A , N_B son el número de moléculas del tipo A y B

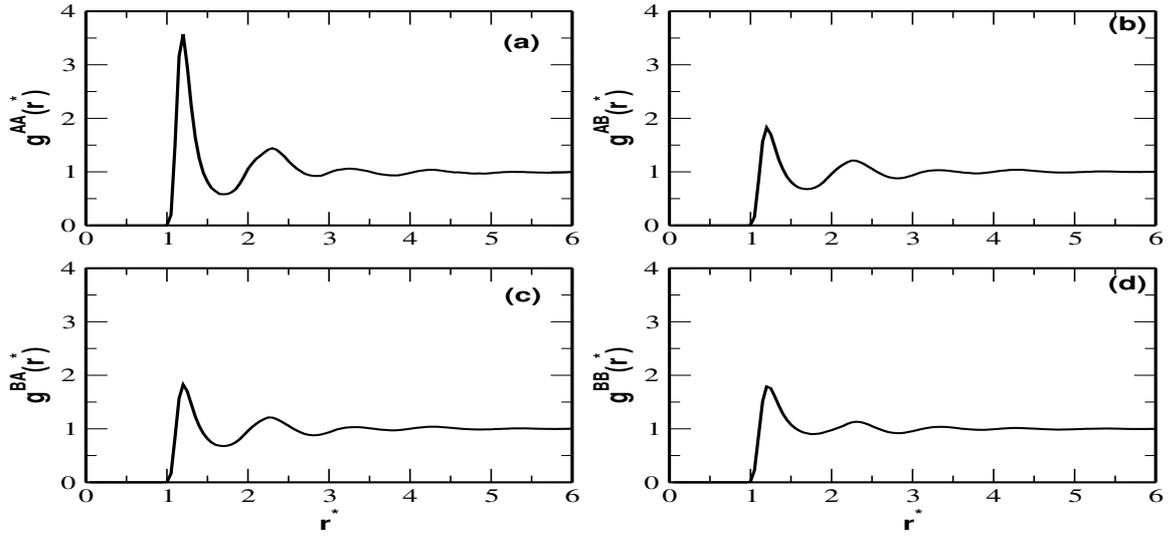


Figura 11.3: Función de distribución radial de la mezcla binaria GBM(2.5-2.0;5,1,2) a un aconcentración de $[x_A]=0.25$, a la presión 0.50 y $T^* = 0.59$.

respectivamente [619](véase figura 11.3).

Debido a la anisotropía de las fases líquido cristalinas es necesario introducir *funciones de distribución posicional* (véase figura 11.4), las cuales reflejen su característica estructural.

Por ejemplo, para las fases uniaxiales, se define una *función de distribución longitudinal* $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ (véase figura 11.4):

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{1}{2N\pi\rho\left(\frac{\sigma_0}{2}\right)^2 \Delta r_{\parallel}} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r_{ij} - r_{\parallel}) H\left(\frac{\sigma_0}{2} - r_{ij,\perp}\right) \right\rangle \quad (11.5)$$

donde H es la función de Heaviside,

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases} \quad (11.6)$$

r_{\parallel} es la componente longitudinal al vector director ($r_{\parallel} = r_{ij} \cdot \mathbf{n}$), r_{\perp} es la componente transversal al vector director ($r_{\perp} = \sqrt{r_{ij}^2 - r_{\parallel}^2}$) y σ_0 es el diámetro de la partícula.

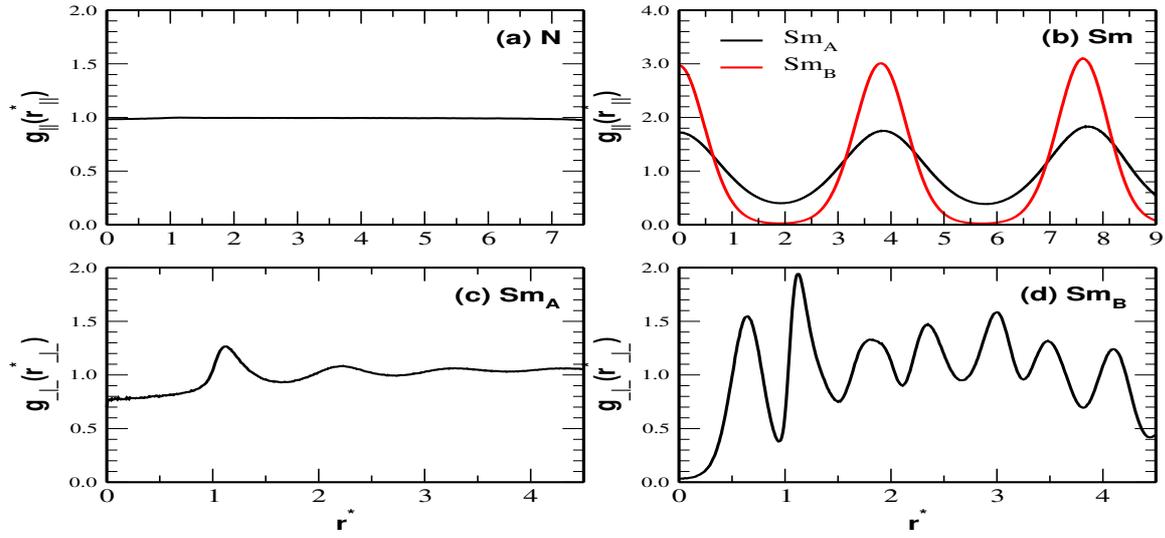


Figura 11.4: Funciones de distribución longitudinal y transversal para la fase nemática, esméctica A y esméctica B.

Similarmente, existe una *función de distribución transversal* $g_{\perp}(r_{\perp})$ (véase figura 11.4):

$$g_{\perp}(r_{\perp}) = \frac{1}{2N\pi\rho r_{\parallel}\kappa\Delta r_{\parallel}} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r_{ij} - r_{\perp}) H\left(\frac{\kappa}{2} - r_{ij,\parallel}\right) \right\rangle \quad (11.7)$$

donde κ es la razón σ_e/σ_0 de la partícula.

De estas definiciones, se observa que $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ se puede utilizar para distinguir entre una fase nemática y una fase esméctica A, mientras que $g_{\perp}(r_{\perp})$ nos ayuda a distinguir entre la esméctica A y la esméctica B (véase figura 11.4).

Las correlaciones orientacionales son de particular relevancia en cristales líquidos, en ellas se involucran las orientaciones de las moléculas unas con otras, el vector de posición y el vector director [344, 443]. A nivel más simple, tenemos la *correlación orientacional por pares* (véase figura 11.5), la cual se caracteriza por promedios en los polinomios de Legendre $P_L(\cos(\beta_{ij}))$ de orden par, β_{ij} es el ángulo entre los ejes de simetría de las moléculas i y j , separadas por una distancia r y $r + \delta r$. Este coeficiente de correlación se denota por:

$$G_L(r) = \langle P_L(\cos(\beta_{ij})) \rangle \quad (11.8)$$

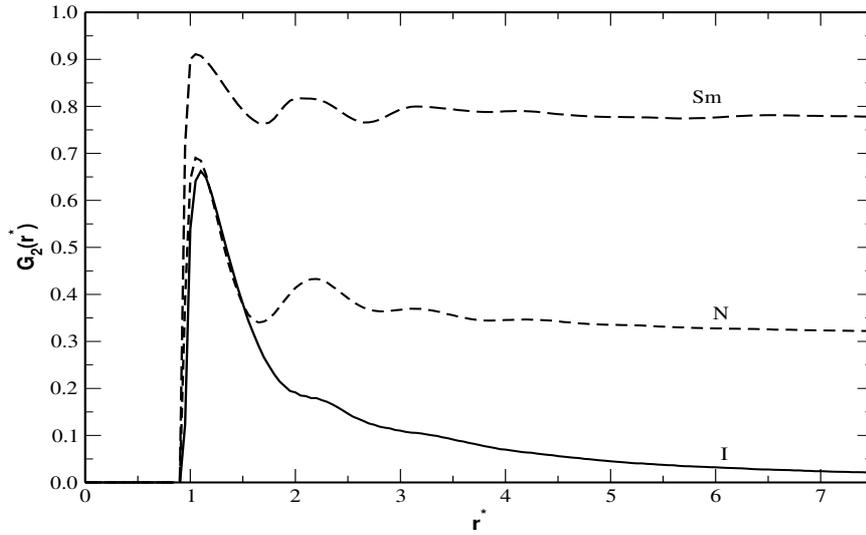


Figura 11.5: Funciones de correlación orientacional para la fase isotrópica, nemática t esméctica

el cual es 1 para correlaciones orientacionales perfectas. En el otro límite, cuando las correlaciones directas se pierden, la cual se espera que ocurra para separaciones grandes (véase figura 11.5), se tiene:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_L(r) = \langle P_L \rangle^2 \quad (11.9)$$

es posible, por lo tanto, usar $G_L(r)$, normalmente para $L = 2$ y posiblemente $L = 4$, para explorar la estructura local de las correlaciones orientacionales directas.

Una forma alternativa y más detallada de investigar las correlaciones orientacionales involucrando pares de moléculas es utilizar los coeficientes de correlación definidos por [69]:

$$g_{L_i L_j m}(r) = 4\pi g(r) \langle Y_{L_i m}^*(\omega_i) Y_{L_j m}^*(\omega_j) \rangle \quad (11.10)$$

donde $Y_{L_i m}(\omega_i)$ denota un armónico esférico y ω_i representa a los ángulos polares. A nivel

de segundo orden, estas funciones están dadas por:

$$g_{020}(r) = \frac{\sqrt{5}}{2}g(r)\langle(3 \cos^2 \beta_j - 1)\rangle \quad (11.11)$$

$$g_{220}(r) = 5g(r)\langle((3 \cos^2 \beta_i - 1)/2)((3 \cos^2 \beta_j - 1)/2)\rangle \quad (11.12)$$

$$g_{221}(r) = \frac{15}{2}g(r)\langle \sin \beta_i \cos \beta_i \sin \beta_j \sin \beta_j \exp i(\alpha_i - \alpha_j) \rangle \quad (11.13)$$

$$g_{222}(r) = \frac{\sqrt{5}}{8}g(r)\langle \sin^2 \beta_i \sin^2 \beta_j \exp 2i(\alpha_i - \alpha_j) \rangle \quad (11.14)$$

y los valores de estas expresiones se pueden utilizar para determinar la estructura molecular local [429]. A largas distancias, cuando las correlaciones orientacionales se pierden, los coeficientes adoptan particularmente formas simples:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g_{L_i L_j m}(r) = (-)^m g(r) \delta_{L_i L_j} \langle P_{L_i} \rangle \langle P_{L_j} \rangle \quad (11.15)$$

y en este límite también se espera que la función de distribución radial $g(r)$ alcance su valor límite de la unidad.

El conocimiento de los parámetros de orden, las funciones de distribución, los coeficientes de correlación y las funciones de distribución por pares claramente nos dan una ruta *cuantitativa* para identificar y caracterizar la estructura de las fases líquido cristalinas en el sistema. Sin embargo, existe un método complementario y esencialmente *cualitativo* para identificar la estructura de una fase, y este método es simplemente observar la configuración molecular instantánea del sistema (véase figura 11.6), la cual se puede construir dadas las posiciones y orientaciones que arroja la simulación; a la imagen la podemos observar desde diferentes ángulos permitiendonos identificar la estructura molecular. Es cierto que solo es una configuración instantánea del sistema y cambia durante el transcurso de la simulación, sin embargo, no deja de ser una invaluable ruta para observar la evolución del sistema a nivel molecular.

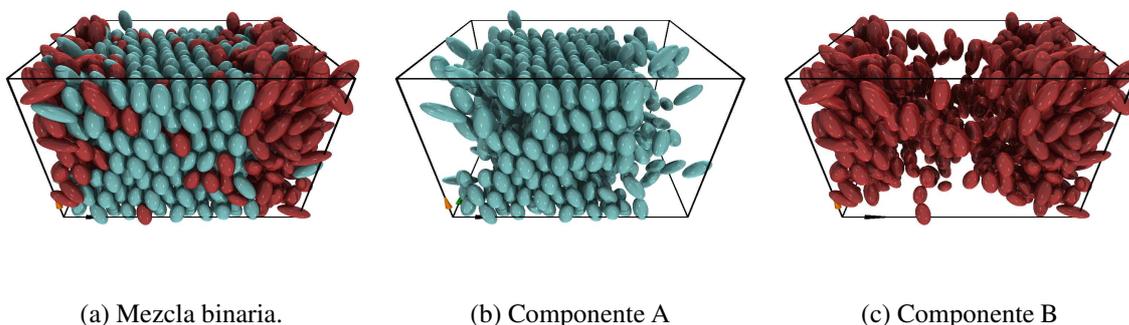


Figura 11.6: Configuración final de una mezcla binaria.

11.2. Sistemas no polares

EN esta sección, presentamos los resultados obtenidos para las especies puras y las mezclas binarias equimolares *no polares* utilizando el potencial generalizado de Gay-Berne. Hemos realizado simulaciones computacionales para tres mezclas binarias (véase tabla C.1) y también sus componentes puros. Los parámetros involucrados en las simula-

Componente A	Componente B
$\kappa = \sigma_e/\sigma_0$	
2.5/1.0	2.0/1.0
3.5/1.0	3.0/1.0
4.2/1.0	3.0/1.0

Tabla 11.1: Razones largo/ancho (σ_e/σ_0) de los componentes en las diferentes mezclas simuladas.

ciones para las especies puras, fueron: $GB(\kappa, 5, 1, 2)$, donde $\kappa = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ y 4.2 . En todos los sistemas que simulamos hemos utilizado $N = 1372$ partículas; la concentración molar para las tres diferentes mezclas fué de $[x_i] = 0.50$, esto es, el número de partículas para cada componente es $N_A = N_B = 686$; además hemos utilizado un radio de corte $r_c^* = \kappa + \sigma_0$ en los sistemas puros, pero en el caso de las mezclas usamos $r_c^* = \kappa_{max} + \sigma_0$,

donde κ_{max} es la razón axial de la partícula mayor en el sistema. Para iniciar el estudio como función de la temperatura comenzamos con un sistema a una temperatura lo suficientemente alta donde el sistema en equilibrio se encuentra en una fase isótropa. La configuración inicial para el sistema fué una α -fcc y llevamos al sistema hasta la fase isótropa, donde los componentes del sistema se encuentran mezclados. Utilizamos siempre la configuración final como configuración inicial para ir enfriando lentamente el sistema y de esta manera llevamos al sistema desde la fase desordenada a las distintas fases ordenadas.

Los detalles completos de los parámetros involucrados en el potencial se presentan en la tabla 11.2, los cuales corresponden a estudios anteriores realizados por Mills *et al.*[610, 620], y Bemrose *et al.*[490]. Todas las simulaciones las realizamos en el ensemble NPT con Dinámica Molecular y Monte Carlo. En las simulaciones con Dinámica Molecular controlamos la temperatura y la presión del sistema utilizando el termostato y barostao de Nosé-Hoover. Para integrar las ecuaciones de movimiento usamos el algoritmo de velocity-Verlet. Los sistemas estudiados los realizamos a una presión reducida de 0.50 que fué parcialmente estudiada por Mills *et al.*[610, 620] y Bemrose *et al.*[490]. Diferentes propiedades termodinámicas tales como la energía $\langle U^* \rangle$ por partícula, la densidad reducida $\langle \rho^* \rangle$, la entalpía por partícula $\langle H^* \rangle$, el parámetro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ y las funciones de correlación ($g(r_{ij}), G^2(r_{ij}), g_{\parallel}(r_{\parallel}), g_{\perp}(r_{\perp})$) fueron monitoreados durante el transcurso de las simulaciones.

11.2.1. Componentes puros

Estudiando las funciones de correlación que se presentan en las figuras 11.7, 11.8 y 11.9 podemos observar que las distintas fases ordenadas de estos sistemas puros son las que se resumen en la tabla 11.3

En la tabla B.1 mostramos los resultados de algunas propiedades termodinámicas de los componentes puros, los cuales utilizaremos en las simulaciones de las mezclas binarias en

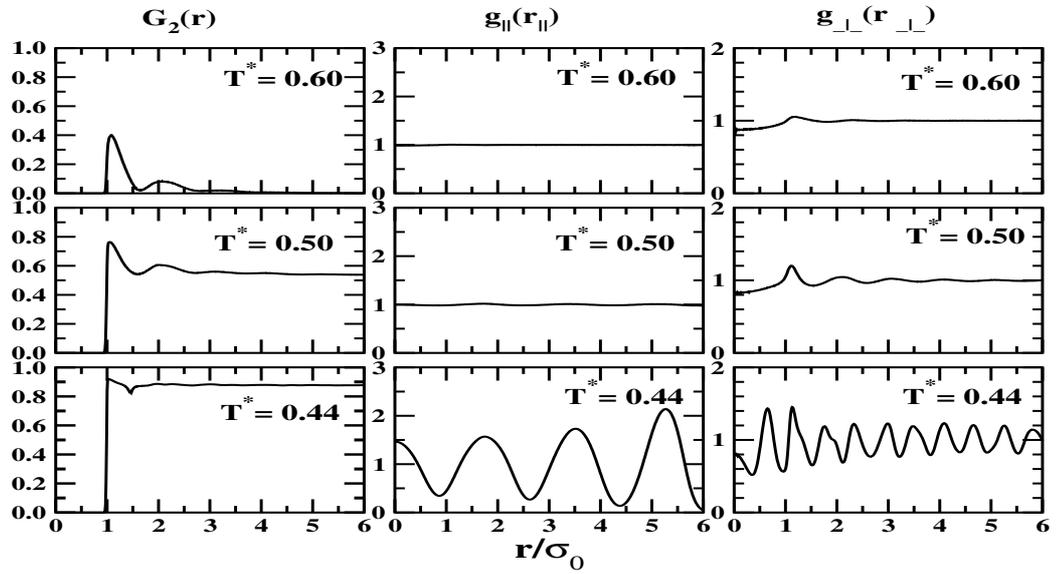
	Mezcla I				Mezcla II				Mezcla III			
	AA	BB	AB	BA	AA	BB	AB	BA	AA	BB	AB	BA
	2.5:1	2.0:1			3.5:1	3.0:1			4.2:1	3.0:1		
χ	0.724	0.600	0.659	0.659	0.849	0.800	0.824	0.824	0.893	0.800	0.845	0.845
χ'	0.666	0.666	0.660	0.660	0.666	0.666	0.6662	0.6662	0.666	0.666	0.6665	0.6665
ϵ_0	1.316	1.0	1.147	1.147	1.103	1.0	1.050	1.050	1.175	1.0	1.085	1.085
α	1.0	1.0	1.048	0.954	1.0	1.0	1.015	0.985	1.0	1.0	1.028	0.973
α'	1.0	1.0	1.030	0.971	1.0	1.0	1.011	0.989	1.0	1.0	1.019	0.982

Tabla 11.2: Parámetros del potencial generalizado de Gay-Berne para las diferentes mezclas simuladas.

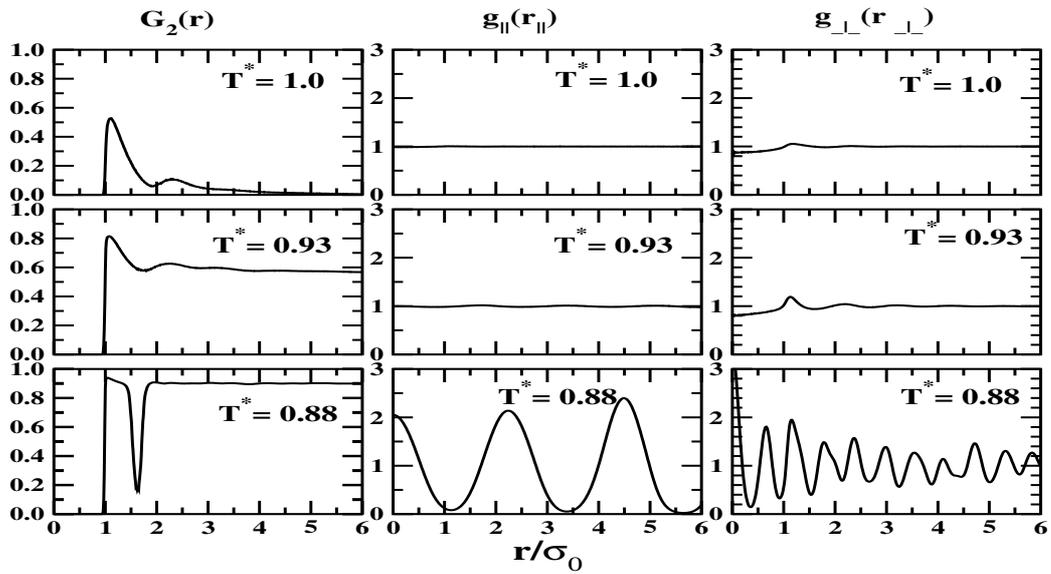
el intervalo de temperaturas donde los sistemas pasan de una fase desordenada a un fase ordenada.

κ	N	Sm_A	Sm_B
2.0	X		X
2.5	X		X
3.0	X	X	X
3.5			X
4.2			X

Tabla 11.3: Fases ordenadas presentes en los sistemas puros estudiados.

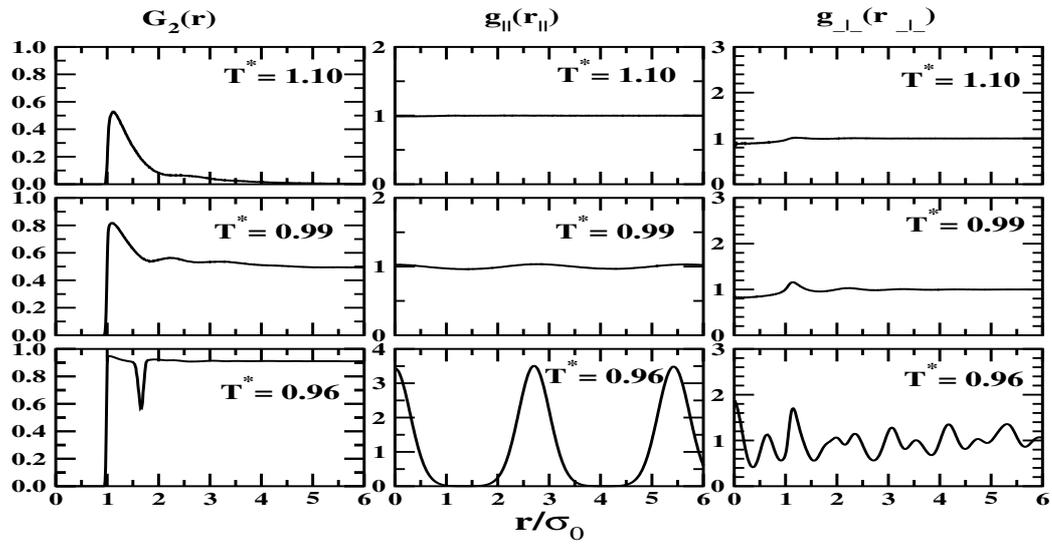


(a) $\kappa = 2.0$

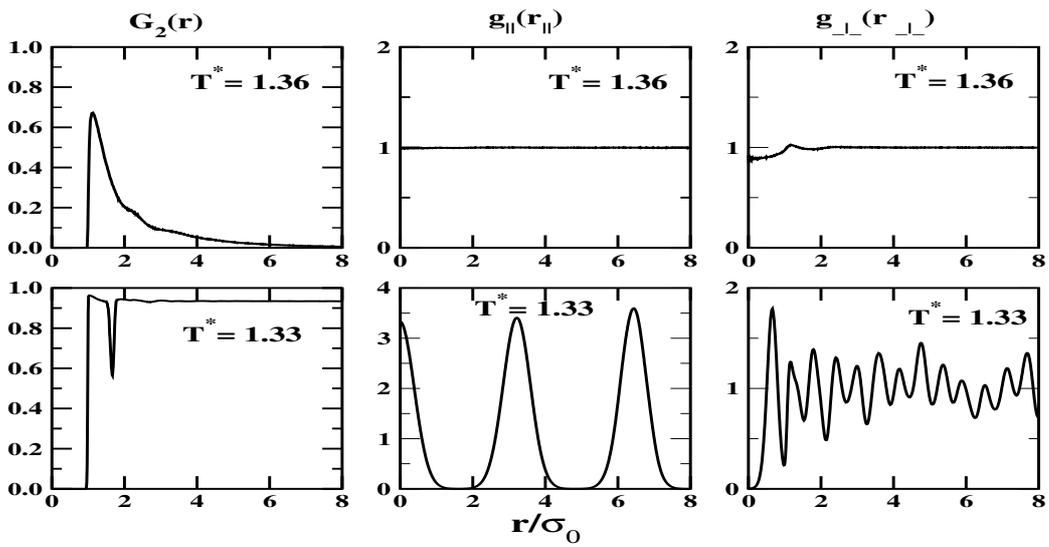


(b) $\kappa = 2.5$

Figura 11.7: Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los sistemas $GB(2, 5, 1, 2)$ y $GB(2.5, 5, 1, 2)$.

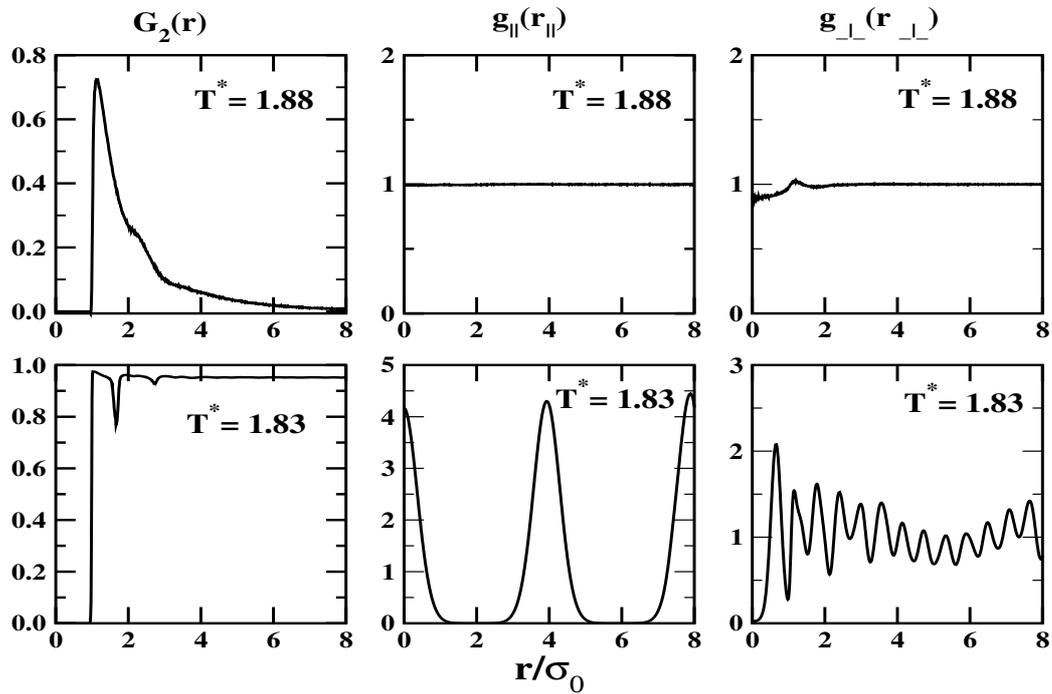


(a) $\kappa = 3.0$



(b) $\kappa = 3.5$

Figura 11.8: Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los sistemas $GB(3, 5, 1, 2)$ y $GB(3.5, 5, 1, 2)$.



(a) $\kappa = 4.2$

Figura 11.9: Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para el sistema $GB(4.2, 5, 1, 2)$.

11.2.2. Resultados termodinámicos

En la tabla C.1 mostramos los resultados de algunas propiedades termodinámicas de las mezclas binarias estudiadas.

En la figura 11.10 presentamos el comportamiento del parametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los tres sistemas estudiados, así como también $\langle P_2^* \rangle$ para las componentes puras. Este parámetro de orden nos ayuda a extraer la información de la temperatura a la cual se presentan las fases estables en las diferentes mezclas.

Ordenamos los resultados en orden creciente de κ de la componente pura (A) mayor, esto es, $\kappa=2.5 \implies 3.5 \implies 4.2$.

El primer comportamiento que se observa de las figuras es que, a medida que κ de la especie pura mayor *aumenta*, la temperatura de transición a las fases ordenadas también *aumenta*. Este es un hecho bien conocido en la literatura [621], a medida que κ aumenta, la parte atractiva del potencial de Gay-Berne es mayor y energéticamente más favorable. Este mismo comportamiento se ve reflejado en cada una de las mezclas estudiadas. Debido a que estudiamos mezclas equimolares, la región de temperaturas donde aparecen las fases ordenadas se encuentra *prácticamente* a la mitad de las correspondientes regiones de las especies que la componen. El comportamiento más interesante en las mezclas es que las regiones de las fases ordenadas es mucho mayor que la correspondiente región de sus componentes puros, lo cual concuerda con el hecho experimental [297] que motivó a éste trabajo (véase figura 11.1). Sin embargo, este comportamiento no es tan pronunciado en la mezcla *GBM*(3.5 – 3.0; 5, 1, 2), donde podemos observar que esta mezcla no presenta un amplia región en temperaturas de las fases ordenadas en comparación con sus especies puras correspondientes y también con las otras dos mezclas estudiadas. Esto es un comportamiento extraño que no es posible comprender si se observa en términos del tamaño molecular (κ) de la componente mayor (A) de la mezcla.

La mejor manera de entender ese comportamiento es presentando los resultados como función de la **diferencia relativa a la especie menor (B)** para cada mezcla, esto es:

$$\Delta_{AB} = \frac{\kappa_A - \kappa_B}{\kappa_B} \quad (11.16)$$

Si nosotros calculamos este factor Δ_{AB} para todas nuestras mezclas simuladas se obtienen los siguientes valores mostrados en la tabla 11.4.

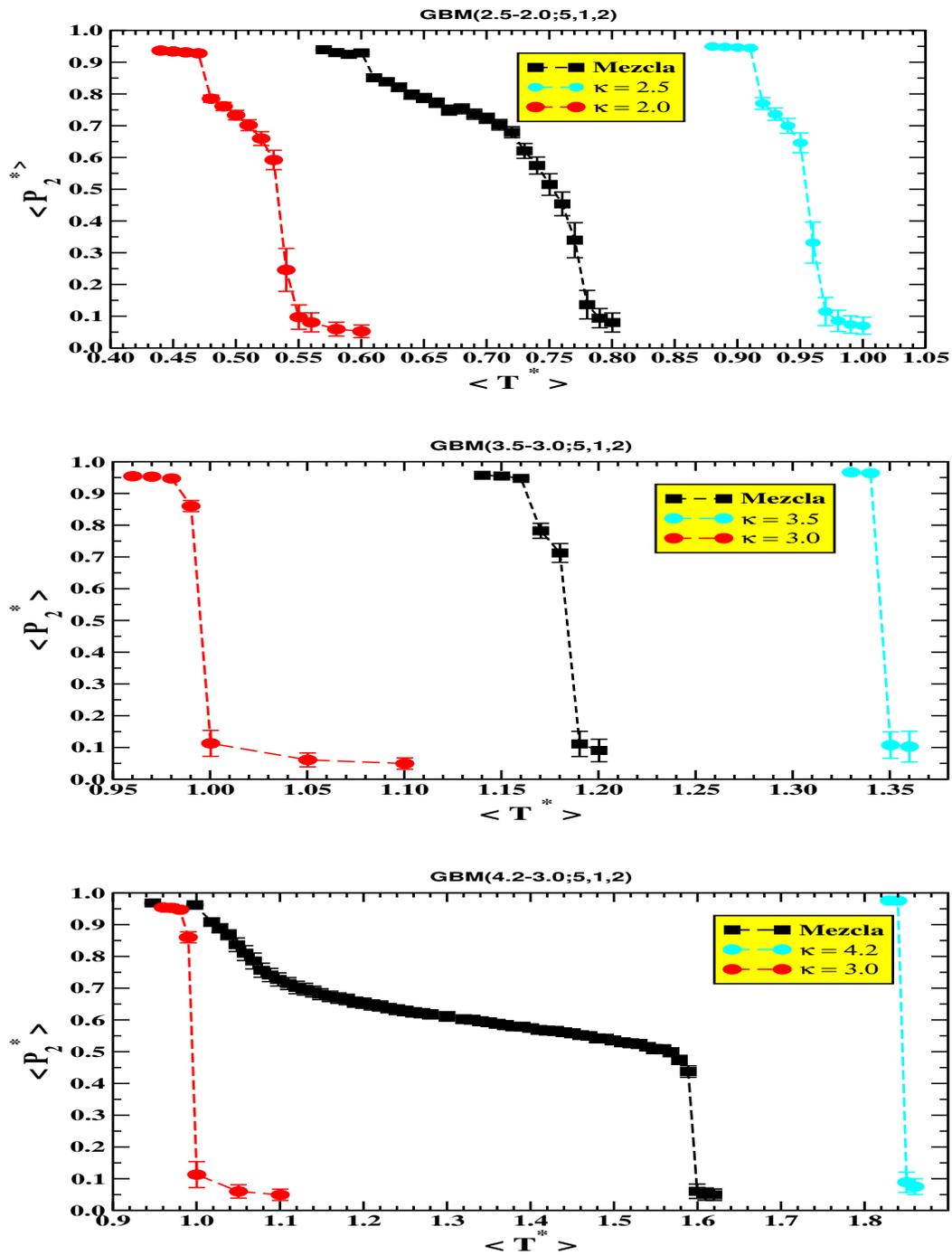


Figura 11.10: Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para los tres sistemas estudiados.

	Componente A	Componente B	Diferencia Relativa
Mezcla	$\kappa = \sigma_e/\sigma_0$		Δ_{AB}
I	3.5/1.0	3.0/1.0	.167
II	2.5/1.0	2.0/1.0	.250
III	4.2/1.0	3.0/1.0	.400

Tabla 11.4: Clasificación de las mezclas binarias de acuerdo a la *diferencia relativa a la especie menor*.

El orden correcto para entender el comportamiento de las mezclas estudiadas como función de sus componentes puras es a través del parámetro Δ_{AB} .

Así que presentamos como se comporta el parámetro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para las tres mezclas estudiadas en la figura 11.11 en el orden correcto que dicta el parámetro Δ_{AB} . En esta figura 11.11 agregamos el comportamiento del parámetro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para cada uno de los componentes en las mezclas por separado (Componente A y Componente B).

Observamos en la figura 11.11 que la región de temperaturas de las fases ordenadas de la mezcla aumenta a medida que Δ_{AB} aumenta de una manera proporcional. Δ_{AB} es entonces el factor relevante para comprender el comportamiento en las mezclas.

11.2.3. Resultados estructurales

En esta sección discutiremos el comportamiento estructural de las diferentes mezclas binarias utilizando las funciones de correlación $G_2(r_{ij})$, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, $g_{\perp}(r_{\perp})$, las cuales fueron presentadas en la sección 11.1 (véase figura 11.4, página 222).

Mezcla I: $GBM(3.5 - 3.0; 5, 1, 2)$

De la figura 11.11 elegimos las temperaturas 1.18, 1.17 y 1.16 para entender cual es el comportamiento estructural de cada una de las especies que componen la mezcla. Ya que

se observa a $T^* = 1.18$ y 1.17 , que los valores del parámetro de orden nemático ($\langle P_2^{A*} \rangle$, $\langle P_2^{B*} \rangle$) de cada componente son muy diferentes, esto sugiere que las especies se encuentran en diferentes estados ordenados. Para mostrar que clase de estados ordenados son los que están presentes, observamos el comportamiento de la función de distribución longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, la cual se muestra en la figura 11.12.

Para las temperaturas 1.18 y 1.17 el comportamiento de la función de distribución longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para la especie B no presenta las típicas oscilaciones de una fase esméctica (véase figura 11.4), lo cual si ocurre a la temperatura de 1.16 . Esto sugiere que la fase ordenada a esas dos temperaturas es la fase nemática N y sin embargo para la especie A en temperaturas se observan oscilaciones las cuales sugieren que la especie A se encuentra en una fase esméctica, esta diferencia sugiere una coexistencia entre la fase nemática (especie B) y la fase esméctica (especie A), para aclarar que tipo de fase esméctica se tiene, calculamos la función de distribución transversal $g_{\perp}(r_{\perp})$, la cual se muestra en la figura 11.13.

Se puede observar que a las temperaturas 1.17 y 1.18 el comportamiento de esta función muestra un comportamiento típico de una esméctica A ($S m_A$) (véase figura 11.4, página 222). Sin embargo a la temperatura 1.16 , ambas especies se encuentran claramente en fase esméctica B ($S m_B$) (véase figura 11.4, página 222).

Al presentarse una coexistencia entre fases, existen dos posibilidades: coexistencia entre *fases mezcladas* o *desmezcladas*, para investigar que caso tenemos en nuestro sistema, observamos la figura 11.14, en donde se observa claramente que existe una coexistencia entre fases desmezcladas.

Este resultado es muy interesante y solo se ha discutido muy poco en la literatura para sistemas binarios con partículas duras [622, 623].

Consideramos que este fenómeno de desmezclado es promovido principalmente por la parte entrópica (diferentes tamaños moleculares) de la energía libre [18, 19, 367, 368, 380, 624–628], ya que nuestras reglas de combinación que utilizamos (Lorentz-Berthelot) no promueven ningún fenómeno de desmezclado. Sin embargo, a $T^* = 1.16$, este fenómeno

de desmezclado parece que no ocurre, a esa temperatura el sistema está mezclado como sugieren los perfiles de densidad en la figura 11.14

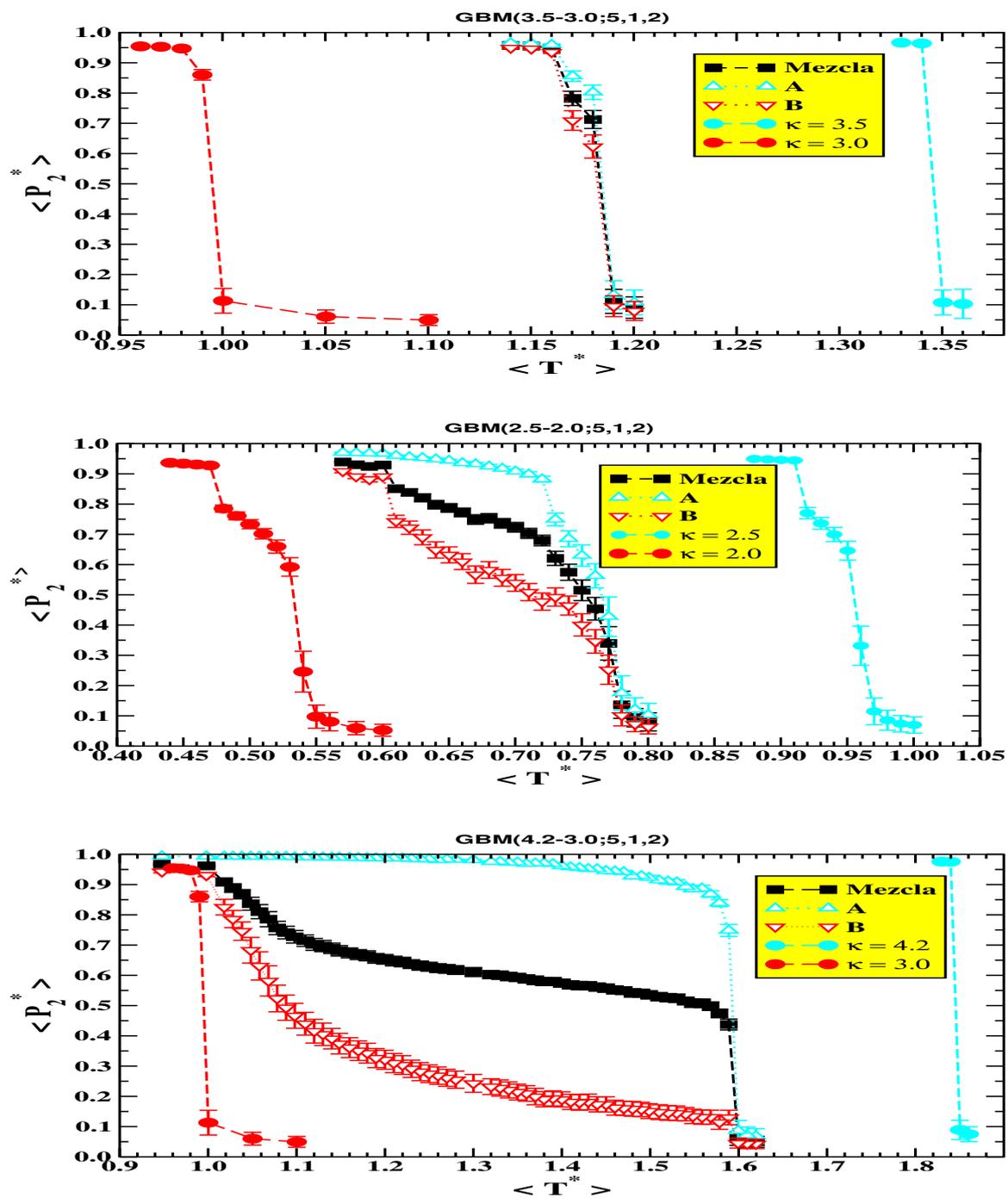


Figura 11.11: Párametro de orden nemático $\langle P_2^* \rangle$ como función de la temperatura para las mezclas binarias y sus componentes puros, ordenadas de acuerdo con el parámetro Δ_{AB} .

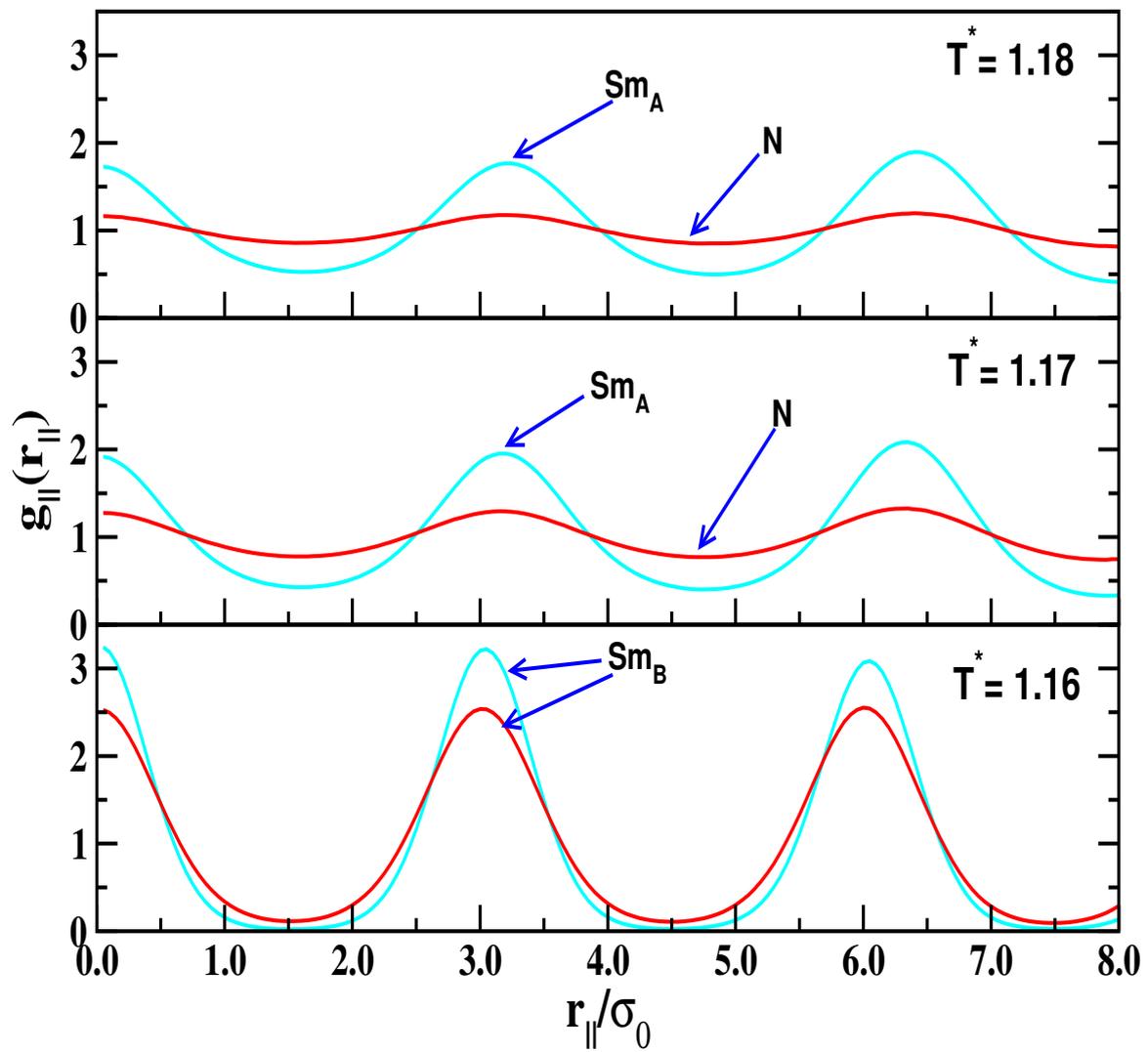


Figura 11.12: Función de distribución longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ a tres diferentes temperaturas 1.18, 1.17 y 1.16 para la mezcla I.

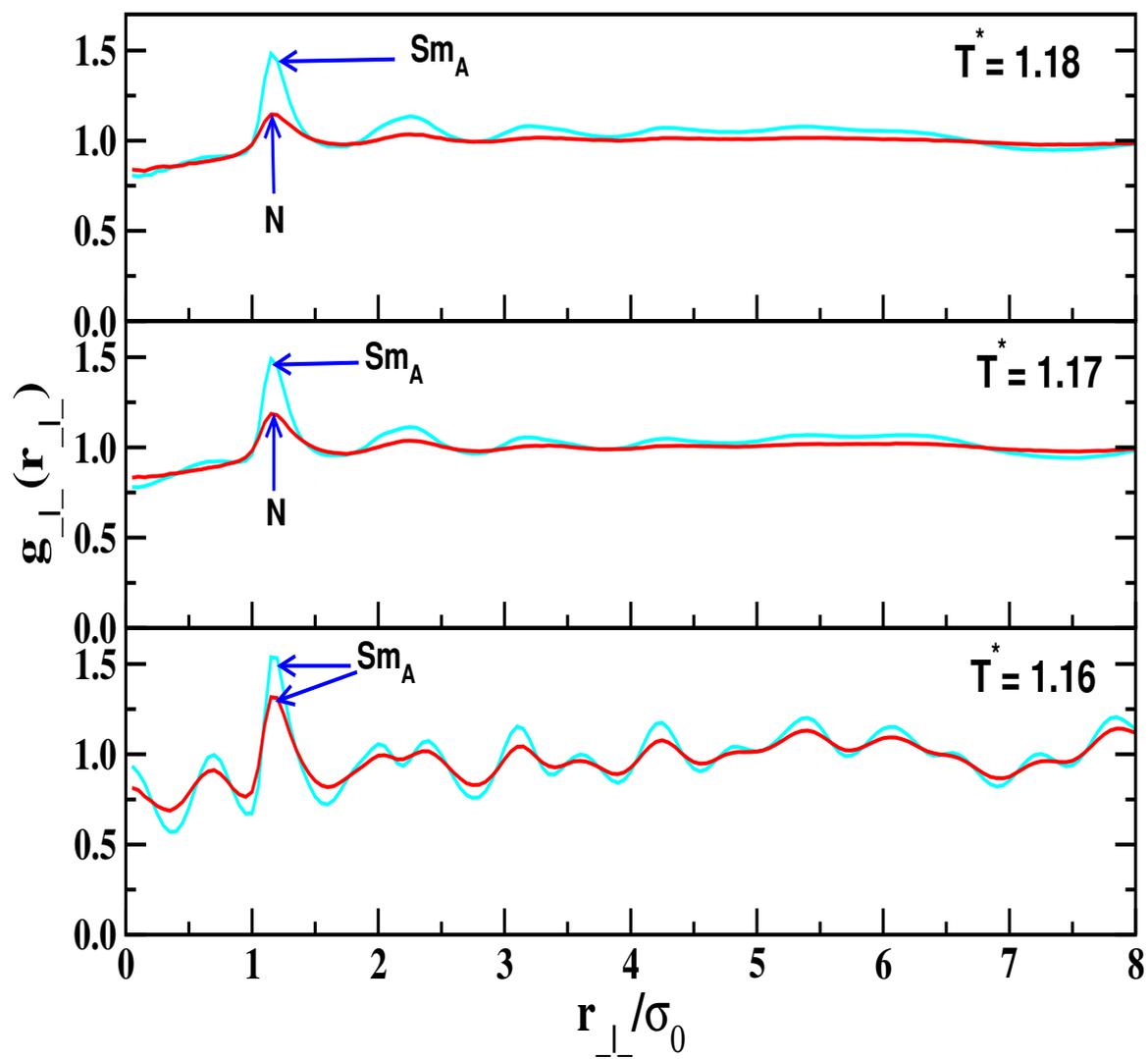


Figura 11.13: Función de distribución transversal $g_{\perp}(r_{\perp})$ a tres diferentes temperaturas 1.18, 1.17 y 1.16 para la mezcla I.

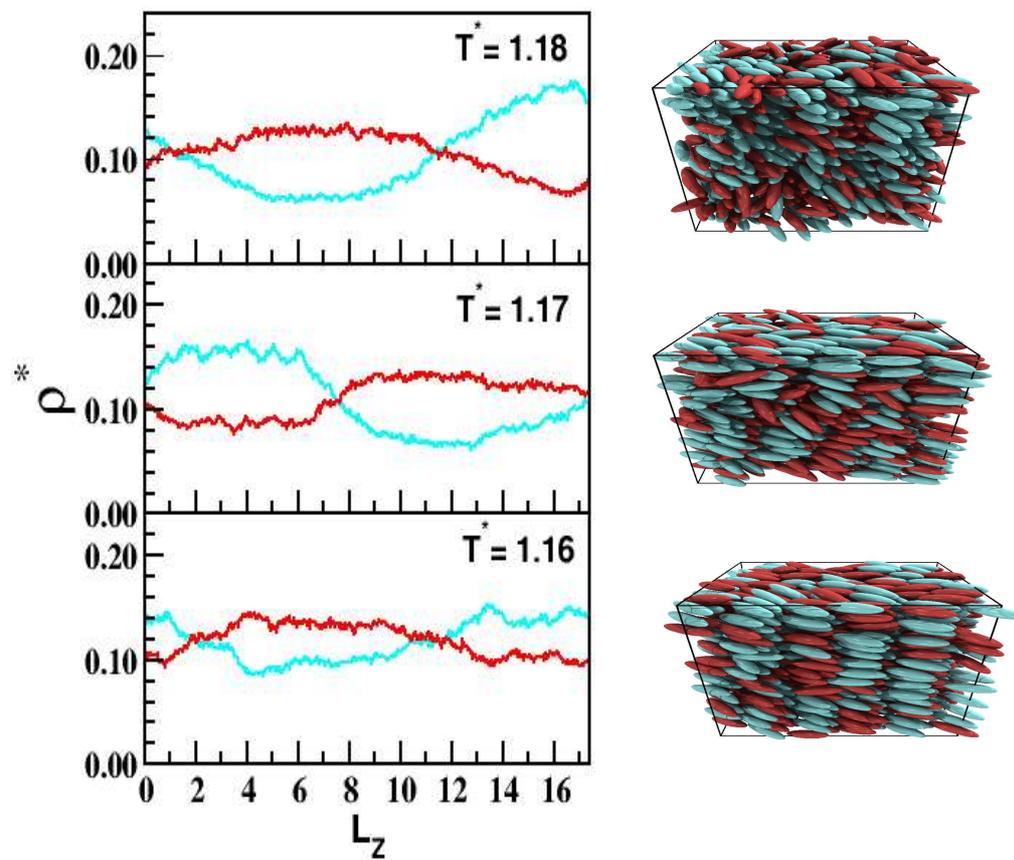


Figura 11.14: Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 1.18, 1.17 y 1.16 para la mezcla I.

Mezcla II: GBM(2.5-2.0;5,1,2)

De la figura 11.11 observamos el mismo comportamiento que en la mezcla I ($GBM(3.5 - 3.0; 5, 1, 2)$) pero en un intervalo de temperaturas mayor. Las fases en coexistencia en estos casos se pueden obtener observando el comportamiento de las funciones de correlación orientacional correspondientes, las cuales se muestran en la figura 11.16.

En la figura 11.17, la cual muestra los perfiles de densidad, observamos que el sistema se desmezcla y permanece así a todas las temperaturas menores simuladas.

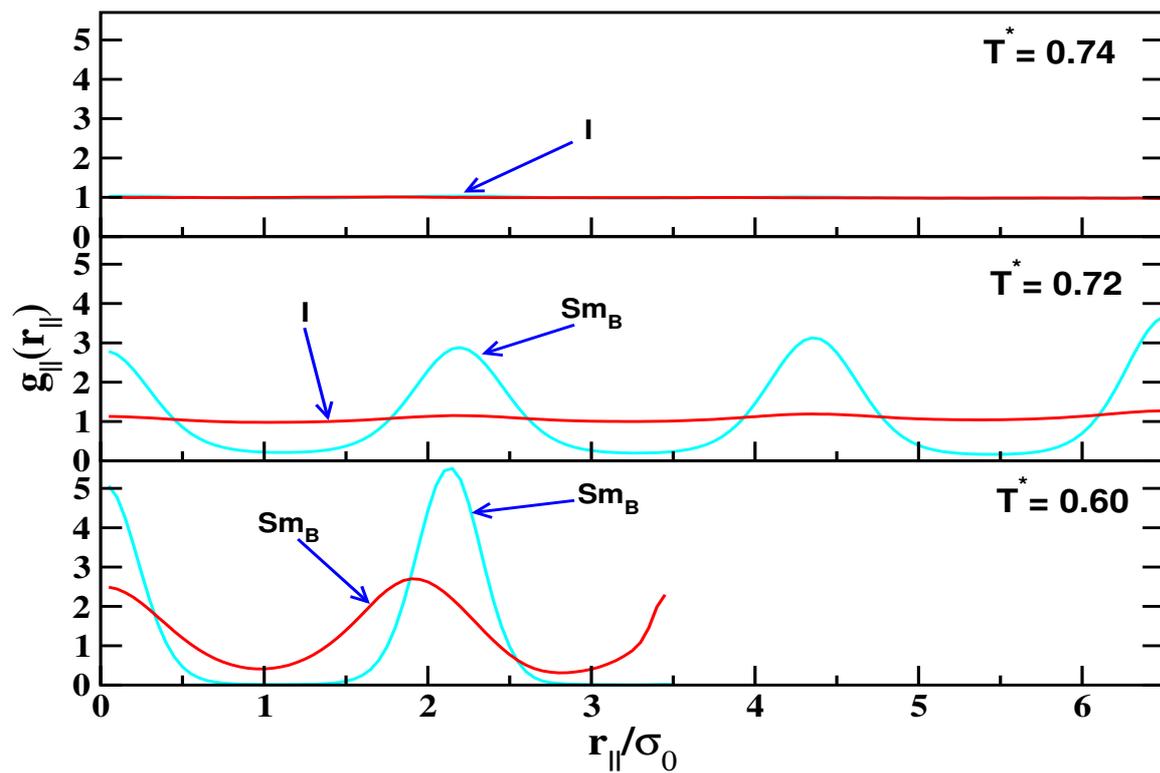


Figura 11.15: Función de distribución longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para tres diferentes temperaturas 0.73, 0.72 y 0.60 para la mezcla II.

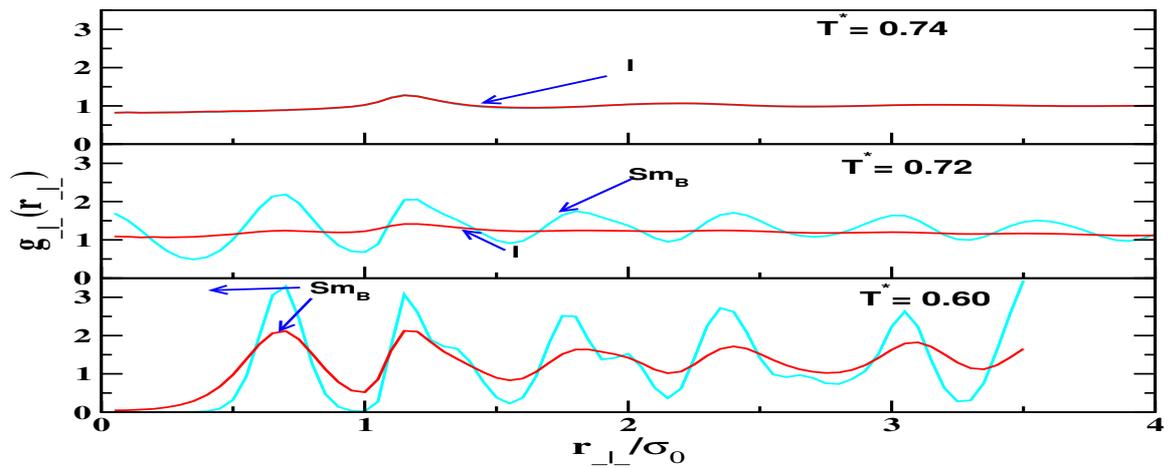


Figura 11.16: Función de distribución transversal $g_{\perp}(r_{\perp})$ para tres diferentes temperaturas 0.73, 0.72 y 0.60 para la mezcla II.

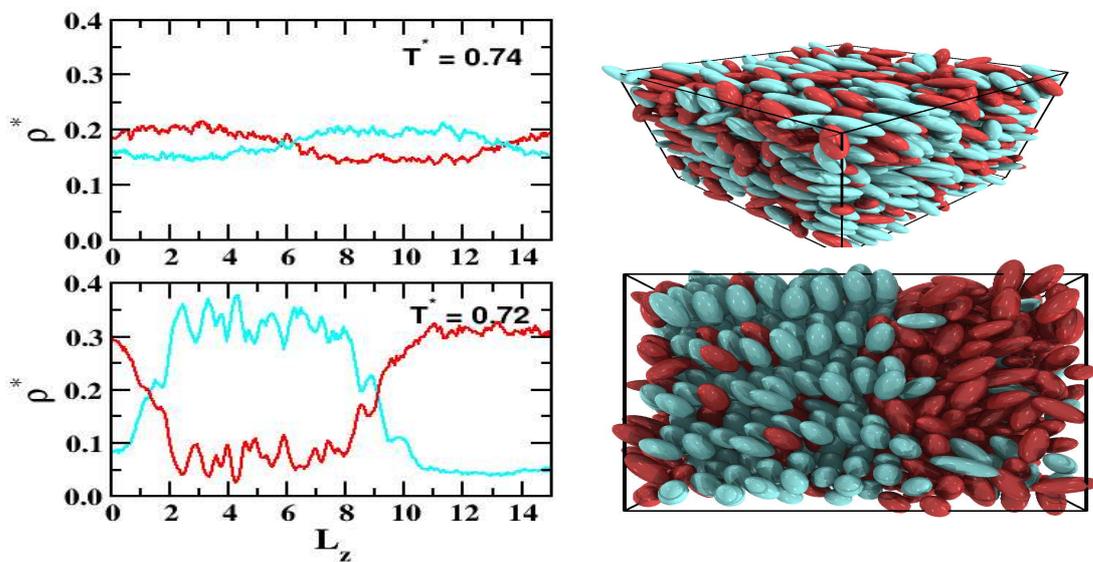


Figura 11.17: Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 0.73, 0.72 y 0.60 para la mezcla II.

La mezcla III ($GBM(4.2 - 3.0; 5, 1, 2)$) presenta un comportamiento muy parecido al de la mezcla II y las fases en coexistencia se muestran en las figuras 11.18 y 11.19(a-b).

Como resumen de las tres mezclas, en la tabla 11.5 presentamos las diferentes fases en coexistencia que se presentan en éstas tres mezclas estudiadas.

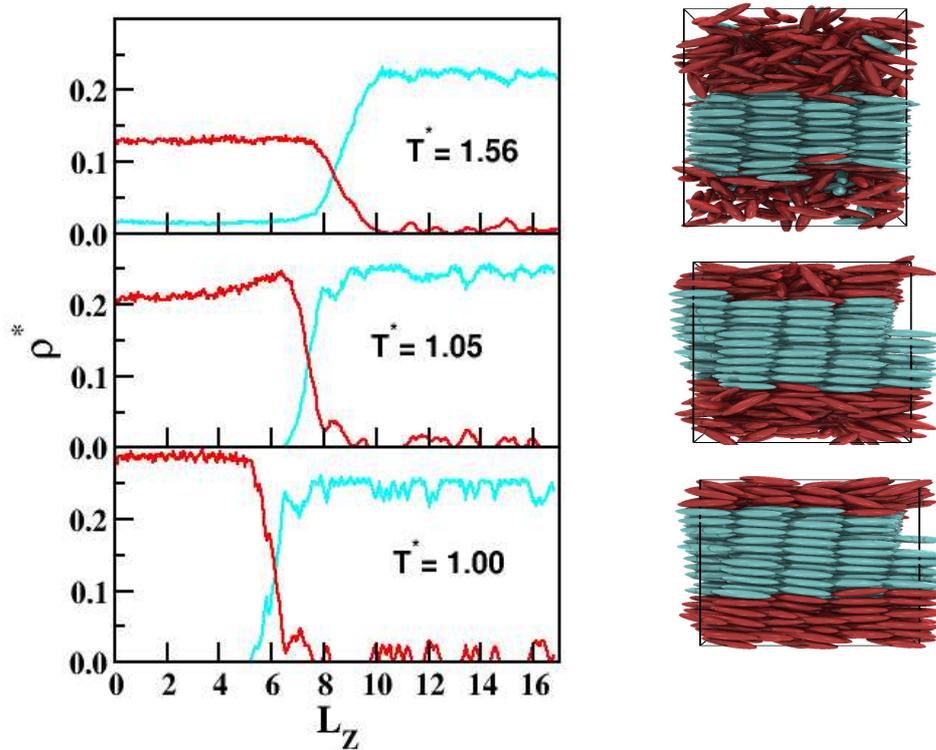


Figura 11.18: Perfiles de densidad y configuración final para tres diferentes temperaturas 1.56, 1.05 y 1.00 para la mezcla III.

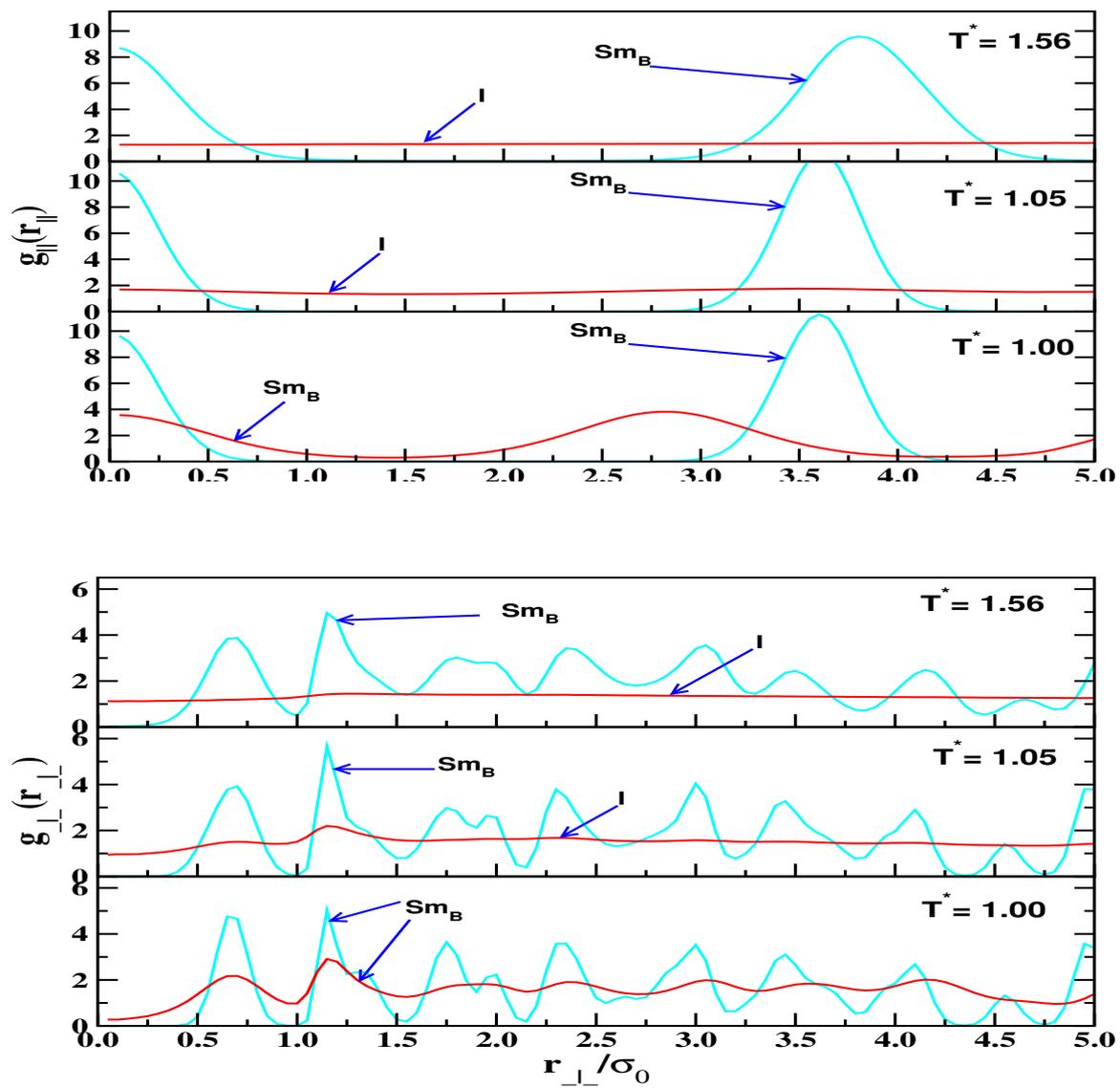


Figura 11.19: Funciones de distribución longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y transversal $g_{\perp}(r_{\perp})$ para tres diferentes temperaturas 1.56, 1.05 y 1.00 para la mezcla III.

Mezcla	Componentes					
	A	B	A	B	A	B
I						
T^*	1.18		1.17		1.16	
Fases	Sm_A	N	Sm_A	N	Sm_B	Sm_B
II	A	B	A	B	A	B
T^*	0.73		0.72		0.60	
Fases	I	I	I	Sm_B	Sm_B	Sm_B
III	A	B	A	B	A	B
T^*	1.56		1.05		1.00	
Fases	Sm_B	I	Sm_B	I	Sm_B	Sm_B

Tabla 11.5: Diferentes fases en coexistencia que se presentan en las tres mezclas estudiadas.

Conclusiones y perspectivas

EN este trabajo se presenta una extensa revisión y nuevos resultados obtenidos en el campo de sistemas binarios con interacciones moleculares esféricas, tipo Lennard-Jones y no-esféricas (anisótropos) tipo Gay-Berne. Este estudio se realizó utilizando la metodología de simulaciones moleculares, principalmente Dinámica Molecular. Con el objetivo de corroborar que los estados termodinámicos simulados con Dinámica Molecular fueron estados de equilibrio, se simularon algunos estados utilizando simulaciones de Monte Carlo.

Para llevar a cabo este estudio utilizando simulaciones moleculares, fué necesario desarrollar *todos* los códigos numéricos requeridos en diferentes ensambles, *NVT* y *NPT*.

Los sistemas que se investigaron, fueron fluidos de Gay-Berne polares y *mezclas binarias* no-polares. En el caso de los sistemas polares fué necesario primero resolver el problema de las interacciones de largo alcance, en donde utilizamos la técnica bien establecida conocida como *sumas de Ewald*.

La presentación de este trabajo se dividió en *dos partes*, la *primera* de ellas se dedica a las mezclas binarias con interacciones tipo Lennard-Jones y la otra dedicada a sistemas binarios de cristales líquidos, tipo Gay-Berne, ya que nuestro objetivo es entender el comportamiento termodinámico utilizando una visión microscópica.

En la primera parte de este trabajo se inicia con una descripción de algunos modelos moleculares más utilizados en la física de líquidos. Para obtener propiedades macroscópicas de sistemas moleculares reales, es necesario incluir, en estos modelos moleculares, cada vez mayor detalle molecular, por eso también se da una visión general de los diferentes modelos moleculares que incluyen los detalles elementales de casi todos los sistemas reales, desde el potencial molecular de esferas duras, pasando por sistemas con atracción molecular, hasta sistemas no esféricos, los cuales incluyen diferentes geometrías moleculares e interacciones polares (momento dipolar y cuadrupolar).

En las siguientes secciones se presenta un resumen extenso de mezclas binarias que proporciona un visión global de la complejidad de estos sistemas. En un sistema binario esa complejidad se manifiesta en las diferentes maneras de construir las *reglas de combinación*. Esas diferentes posibilidades provienen del modelo esférico de potencial con solo dos parámetros ajustables y parámetros extras para las interacciones entre las especies diferentes, lo cual conduce a una gran variedad de diagramas de fases posibles los cuales fueron clasificados por R. L. Scott y P. H. van Konynenburg en la década de los 70's, del siglo pasado.

De esa clasificación general de sistemas binarios, se eligió el sistema binario mas sencillo, que corresponde al caso de *mezclas binarias simétricas*, en donde el número de parámetros ajustables es tres. Este tipo de sistemas presentan en una región de temperatura y densidad, el fenómeno de desmezclado, lo cual hace muy interesante a esos sistemas, pues una gran variedad de ellos son de utilidad en distintos campos y de sus posibles aplicaciones tecnológicas (industria petrolera, membranas, surfactantes, etc.).

Para estudiar este tipo de sistemas se eligió la metodología de Dinámica Molecular y se es-

tudió con interés principalmente las propiedades interfaciales del equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor que presenta este sistema. En estos sistemas recientemente se mostró que existe una subclasificación de los posibles diagramas de fase dependiendo de su topología. Fue discutido en la literatura con un potencial de pozo cuadrado y se encontró tres tipos de topologías y esas se describen en el capítulo 5. Esta nueva subclasificación de los diagramas de fases proviene de la elección en las reglas de combinación.

Los resultados obtenidos en la investigación sobre las propiedades interfaciales dependen fuertemente de tipo de diagrama de fases. Lo cual se describe en la sección 5.4. El principal y novedoso resultado de esa investigación es la posibilidad de encontrar en este tipo de sistemas el *fenómeno de mojado*, dependiendo del tipo de diagrama de fase. Los resultados sugieren fuertemente que el fenómeno de mojado solo es posible de observar para sistemas que presentan un diagrama de fases tipo III, esto se mostró en la sección 5.4.2.

Otro resultado importante es la investigación que se discute en la sección 5.4.1, y es la posibilidad de encontrar estados metaestables del tipo lamelar. Es muy importante entender este tipo de fenómenos para saber como evitarlos en una simulación molecular.

La segunda parte de este trabajo inicia con una descripción detallada y extensa de moléculas que presentan una anisotropía axial y que forman fases líquido-cristalinas, conocidas en la literatura como *cristales líquidos*. Debido a la anisotropía axial de esos sistemas es necesario incluir en el modelo molecular grados de libertad orientacionales. En el capítulo 7 se da una visión de los diferentes modelos moleculares más utilizados en la descripción de estos sistemas. Se utiliza en este estudio el modelo molecular propuesto en la década de lo 80's por J. G. Gay y B. J. Berne. Este modelo ha mostrado ser muy fiable en la descripción de las mesofases más importantes.

Debido a las aplicaciones tecnológicas de estos materiales, durante los últimos 15 años a surgido un gran desarrollo teórico y experimental por entender el comportamiento termodinámico de estos sistemas, sin embargo, los estudios teóricos se han centrado en estudiar sistemas puros, solo muy recientemente ha surgido la necesidad por entender el

comportamiento termodinámico de sistemas multicomponentes.

Este estudio está dedicado a investigar las propiedades de las fases estables e interfaciales de sistemas binarios con geometría elipsoidal.

En la sección 8.1 describimos el modelo de potencial utilizado en este estudio, el cual es una generalización del potencial propuesto por J. G. Gay y B. J. Berne. Este potencial depende de 22 parámetros moleculares y la manera más directa y fácil de controlarlos es mediante simulaciones moleculares, las cuales se describen en la sección 9.1, donde se describe el tratamiento teórico y numérico de la dinámica orientacional de sistemas uniaxiales. Los resultados que se presentan en el capítulo 10 tienen la finalidad de probar la validez de los códigos desarrollados de Dinámica Molecular y Monte Carlo en distintos ensambles (*NVT*, *NPT*), tanto para sistemas no-polares como para sistemas polares.

El potencial de Gay-Berne ha sido muy utilizado para describir el comportamiento de molecular con geometría elipsoidal y una de las ventajas de este potencial es que permite con gran facilidad abordar el estudio de moléculas con geometría plana (oblatos), algunos resultados para sistemas puros también se presentan en ese capítulo.

Las moléculas reales presentan debido a su estructura, grupos químicos altamente electroattractores, dando lugar a interacciones polares las cuales deben de ser incluidas en un modelo más realista. Para tomar en consideración esos efectos polares, fué necesario implementar en nuestro código la metodología de las sumas de Ewald y los resultados para sistemas puros fueron comparados con los existentes en la literatura dando una buena concordancia.

En la metodología para tratar las interacciones polares, se estudió un fluido polar, con el objetivo de entender las diferentes contribuciones a las propiedades termodinámicas y estructurales que están incluidas en las sumas de Ewald. Se mostró que es posible despreciar la contribución calculada en el espacio de Fourier en las sumas de Ewald, la cual demanda una gran cantidad de tiempo de cálculo numérico.

Para mezclas no polares se validó el código desarrollado con los escasos resultados en la

literatura. En el capítulo 11 se presentan los nuevos resultados obtenidos para sistemas binarios. En los diferentes sistemas binarios se estudió el efecto del largo molecular de los componentes en las diferentes fases estables ordenadas. Los resultados de simulación sugieren claramente que un sistema binario presenta una región muy amplia en temperaturas donde es posible mantener las fases orientacionales estables, lo cual no es el caso de los sistemas puros, pero si es un hecho experimental en los sistemas binarios. En esta amplia región de temperaturas donde los sistemas presentan fases ordenadas, el resultado más importante es el hecho que a partir de cierta temperatura los componentes en esas fases se segregan. La temperatura a la cual ocurre este fenómeno de desmezclado depende de una manera poco sistemática del largo molecular de una de las componentes, los resultados muestran claramente que el parámetro relevante para estudiar la dependencia en la temperatura donde ocurre la transición de desmezclado es la diferencial relativa a la componente de menor largo.

De esta manera se presentan los resultados de las distintas fases en coexistencia presentes utilizando las funciones de correlación orientacionales en la sección 11.2.3.

Este trabajo contribuye y abre la posibilidad de ampliar este estudio utilizando simulaciones moleculares y modelos moleculares que incluyan los elementos esenciales de sistemas reales. La metodología desarrollada permite estudiar sistemas moleculares de manera eficiente y sistemática, además da la posibilidad de implementar otras propiedades moleculares que se incluyen en este estudio con relativa facilidad.

Con este estudio se abre un gran número de nuevas líneas de investigación abordando problemas de mayor complejidad molecular.

Los sistemas inmediatos que se pueden abordar son los siguientes:

- ① Estudio del efecto polar (dipolo y cuadrupolo) en las fases estables de mezclas binarias.
- ② Sistemas puros y mezclas con una geometría plana (discóticos).

- ③ Sistemas confinados.
- ④ Sistemas quirales.
- ⑤ Sistemas biaxiales.

En muchos de estos sistemas es necesario incrementar el número de partículas y para abordarlos es necesario primero resolver el problema de aplicar nuevas metodologías numéricas que hagan eficiente la obtención de resultados en un tiempo razonable. Hoy en día la única manera de enfrentar sistemas molecular del orden $\mathcal{O}(10^6)$ partículas es la metodología de paralelización; durante el período de esta investigación se implementaron y aplicaron algunas de las técnicas de paralelización y se obtienen buenos resultados comparados con los realizados de manera estandar. Estos resultados fueron discutidos en la sección 10.1.5.

Apéndice

A

Fases observadas con el potencial de Gay-Berne

Tabla A.1: Un resumen de las fases observadas y de algunas características estudiadas en los sistemas de partículas alargadas que corresponden a varias parametrizaciones del potencial de Gay-Berne. Aquí I , N , Sm indican isotrópico, nemático y esnéctico.

$GB(\kappa, \kappa', \mu, \nu)$	N átomos	Métodología y Ensamble	Comentario	Ref
2005				
(3, 5, 1, 2)	500	MD-NVE	Dipolo para generar Sm_C	[629]
(6, 5, 2, 1)	1080	MC-NPT	Nuevo potencial GB-Kihara	[389]
$(\kappa, 5, 2, 1)$ $\kappa = 3 - 4, 0.2$		DFT-PY	Diagrama de fase	[630]
(3, 5, 2, 1)	576	—	Prop. dinámicas	[631]
(3, 5, 2, 1)	600	MC-NPT	Trans. $N - Sm_A$	[632]
(4, 5, 2, 1)	500	MD-NVE,NVT,NPT	Desarrollo de un nuevo algoritmo	[633]
(0.2, 0.2, 1, 0.0623), (0.3, 0.2, 1, 1)	864	MD-NVT	Propiedades Reholgicas	[634]
(4.4, 20, 1, 1)	16000	MD-NPT	Simulacines en prop. experimentales	[635]
(3, 5, 2, 1)	640	MD-NPT,NVE	Cristal líquido polimérico	[636]
(3, 5, 1, 3)	4096,16384	MC-NVT	Polimerizaciín bajo confinamiento	[637]
(0.345, 0.2, 1, 3)	1000	MC-NPT	Discóticos con dipolos radiales	[638]

Continúa en la siguiente página

Continuación

2004				
(4.4, 20, 1, 1)		DFT-PY	Trans. al sólido	[639]
(3, 5, 2, 1)	256	MD-NVT	Trans. al sólido	[640]
(0.542, 4.39, -10, 0.41), $\xi = 0.73$	500	MC-NPT	Potencial para el benceno	[641]
(3, 5, μ, ν), (1, 3), (2, 1)	864	MD-NVT	Fluidos racémicos quirales	[642]
(0.345, 0.2, 1, 2)	2000	MC-NPT	Discóticos confinados	[643]
(4.4, 20, 1, 1)	1620	MC-NPT	Estabilidad de la fase $S m_A$	[644]
(3, 5, 2, 1)	576	MD-NVE	Leyes en los tiempos de relajación	[645]
2003				
($\kappa, \kappa', \mu, \nu$)	600	MC-NVT; GEMC	Parametrización de los p-fenilos	[646]
(3, 5, μ, ν), (1, 2), (1, 1.8), (1, 2.2)	256	MD-NVT	Dinámica Brawniana	[647]
(4.4, 20, 1, 1)	2048	MC-NPT	Efecto de un campo externo	[648]
(3, 5, 1, 3)	1000	MC-NPT	Efecto de un campo magnético	[649]
(-, -, 1, 3)	1024	MC-NPT	Discóticos biaxiales	[650]
(3, 5, 1, 3)	1000	MC-NPT	Form. Esm. con 2 dipolos	[651]
(4.4, 20, 1, 1)	1728	MC-NPT	Transición de Freedericksz	[652]
(0.345, 0.2, 1, 2)	960	SemiGCMC	Mezclas discóticas con cuadrupolo	[457]

Continúa en la siguiente página

Continuación				
$(\kappa, \kappa', 1, 2), \kappa = 0.2, 0.345$	2179	MC-NPT	Efecto al variar κ'	[653]
$(3, 5, 2, 2)$	3520	MD-NVT	Chevrons bajo confinamiento	[654]
2002				
$(3, 5, 2, 1)$	256	MC- μ VT, NVT	Diag. Fase, confinado	[655]
$(3, \kappa', 2, 1), \kappa' = 1, 1.25, 2.5, 5$		DFT	Orden orientacional polar y no-polar	[656]
$(3, 5, 2, 1)$	1944	MD-NVE,NVT,NPT	GBMOLDD pte.2	[399]
$(1/3, 1/5, 1, 2)$	648	MC-NPT	Funciones S de Corner	[657]
$(4, 5, 1, 2)$	512,4096	MC-NPT	Efecto de forma debido al cuadrupolo	[658]
$(0.345, 0.2, 1, 2)$		DFT	DFT para estudiar discóticos	[659]
$(-, -, -, -)$		Ab initio	Parametrización del benceno	[660]
$(3, 5, 2, 1)$	256	MC-NVT,NPT	Anisotropía en la presión	[661]
$(3, 5, 2, 1)$		EI-PY	Correlaciones al variar n en (n-6)	[662]
$(3, 5, 1, 3)$	1000	MC-NVT	Polimorfismo en la $S m_A$ con dipolo	[663]
$(4, -, 2, 1)$			Dímero de GB con dipolo	[664]
2001				
$(0.345, 0.2, 1, 3)$	1000,8000	MC-NVT,NPT	Discóticos biaxiales	[665]

Continúa en la siguiente página

Continuación				
(4, 5, 2, 1)	500	MD-NPT	Quadrupolo transversal	[666]
2000				
(3, 5, 2, 1)	500,512	MD-NVT	Efecto del la interacción dipolar	[667]
(3, 5, 2, 1)	500	MD-NVT	Efecto del dipolo en la estructura	[668]
(3, 5, 2, 1)	500	MD-NVT	Dipolo transversal no-central	[669]
(2, 5, 1, 2)	7104	MD-NVT	Formación de monodomios nemáticos	[610]
(3, 5, μ, ν)	1000	MC-NVT	Modelo de red del potencial de GB	[670]
(3, 5, 2, 2)	648,2592	MC-NVT	Estruc. y correl. sist. dipolar	[671]
1999				
(3, 5, 1, 3)	1000	MC-NVT	Dipolo transversal	[672]
(3, 5, 1, 2)		DFT	Correlaciones de GB con dipolo	[673]
(4.4, 20, 1, 1)	2000	MD-NVE	Estructura y prop. dinámicas	[674]
(4, 5, 2, 1)	500,1000	MD-NPT	Efecto del cuadrupolo	[675]
(3, 5, 2, 1)		MC	Segundo coef. virial en GB dipolar	[676]
($\kappa, 5, 2, 1$) $\kappa = 3, 4$		MC-NPT	Efecto del momento dipolar	[677]
($\kappa, 5, 2, 1$) $\kappa = 3, 4$	500	MC-NPT	Diag. fase con mom. dipolar	[678]

Continúa en la siguiente página

Continuación

257

1998				
$(\kappa, 5, 2, 1) \kappa = 3 - 4$	256,600	MC-NPT; MD-NVT, GEMC	Efecto de la elongación	[621]
$(\kappa, 5, 2, 1) \kappa = 3, 4$	256,500	MC-NPT	Efecto del Dipolo	[679]
$(4, 5, 2, 1)$	500,1000	MD-NPT	Efecto del Cuadrupolo	[680]
$(2, 5, 1, 2)$	256,1626	GEMC,MD-NVT	Equilibrio líquido-vapor	[681]
$(3, 5, 2, 1)$		Teor. de Pertur.	Prop. estruc. y termod.	[682]
$(0.345, 0.2, 1, 2)$	2000	MC-NPT	Mezclas de Discóticos con cuadrupolo	[458]
$(4.4, 20, 1, 1)$	14256	MD-NVT	Anclaje en la inreface	[683]
			GB para partículas biaxiales	[483]
$(3, 5, 2, 1)$	256	MD-NVE	Ejemplificar el potencial	[684]
$(0.345, 0.2, \mu, \nu), (2, 1), (1, 2)$	512	MC-NPT	Discóticos con funciones S	[685]
$(4.4, 20, 1, 1)$	5250,21000,84000	MD-NVT	Esméctica A en TGB	[686]
$(4.4, 20, 1, 1)$	256	MD-NVT,MC-NPT	Efecto del momento dipolar	[687]
1997				
$(3, 5, 1, 2)$	256	MC-NVT	Influencia del Dipolo terminal	[688]
$(3, \kappa', 1, 2) \kappa' = 1, 1.25$	1728	MD-NVT	Interfase líquido-vapor	[561]

Continúa en la siguiente página

Continuación				
(0.345, 0.2, 1, 3)	1000	MC-NVT	Discóticos con dipolo axial	[454]
(3, 5, 1, 3)	6480	MD-NVT	Interfase nemática-isótropa	[689]
(3, 5, 2, 1)	1053	MD-NVT, DFT	Anclaje homotrópico	[690]
(0.345, 0.2, 1, 2)	2000	MC-NPT	Constantes elásticas para discóticos	[691]
(3, 1.25, 2, 1)	2000	MC-NVT	Inreface nemático-vapor	[692]
(3, 5, 2, 1)	864	MD-NPT	Formación de un vidrio	[693]
(3, 5, 2, 1)	256	MD-NPT,NVE	Modelo con diferentes geometrías	[694]
(0.405, 0.1198, 1, -1)			Parametrización de discóticos	[423]
(3, 5, 2, 1)	256	MD-NVT	Dipolo transversal	[451]
1996				
(0.345, 0.2, 1, 2)	512,2000	MC-NPT	Generalización del pot. de GB	[491]
(3, 5, 1, 3)	8000	MD-NVT	Diagrama de fase de un discótico	[695]
(3, 5, 2, 1)	1230	HMC-NVT	Constantes elásticas	[696]
(3, 5, 2, 1)	256,864	MD-NVT	Orientación de con el sustrato	[697]
(3, 5, 2, 1)	256,864	MD-NVT	Efecto de la interac. atractivas	[431]
(3, 5, 1, 3)	1000	MC-NVT	Posción del dipolo	[452]
(3, 5, 1, 2)	256,2048,16384	MD-NVT	DM en paralelo	[608]

Continúa en la siguiente página

Continuación				
(3, 5, 1, 3)	1000	MC-NVT	Estructuras con dipolo axial	[452]
(3, 5, 1, 2)	256	MC-NVT	Interacción dipolar	[449]
(3, 5, 1, 2)	256	MC-NVT	Interacción dipolar terminal	[450]
1995				
(3, 5, 2, 1)	256	MD-NVT	Viscosidades	[698]
(3, 5, 1, 3)	445,1093	MC-NVT	Gotas de GB	[699]
(-, 5, -, -), (-, 0.2, -, -)	256,500	MD-NVT	Pot. híbrido HGBLR	[388]
(3, 5, 2, 1)	405	MD-NPT	Propiedades elásticas	[700]
(3, 5, 2, 1)	256,512	MD-NVT,MC-NVT,GEMC	Diagrama de fase	[701]
1993				
(3, 5, 1, 3)	512,1000	MC-NVT	Región amplia de nemático	[609]
1991				
(3, 5, 2, 1)	256	MD-NVT	Diagrama de fase	[438]
(3, 5, 2, 1)	256,500,864	MD-NVT	Diagrama de fase; Confinamiento	[702]

Continúa en la siguiente página

Continuación

1990				
(3, 5, 2, 1)	256	GEMC	Coexistencia Líquido-vapor	[703]
	343	MC	Cristal líquido biaxial	[704]
1989				
(0.5, -, -, -)	256	MD-NVT	Modelo del naftaleno	[703]

B

Propiedades termodinámicas de los fluidos puros de Gay-Berne

Tabla B.1: Resultados a una presión reducida de $P^* \simeq 0.5$, para las diferentes propiedades termodinámicas obtenidas por simulaciones de Dinámica Molecular para los fluidos puros de Gay-Berne con la parametrización $GB(\kappa, 5, 1, 2)$, donde $\kappa = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ y 4.2 .

$\kappa = 2.0$					
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^* \rangle$
0.60	0.3751±0.0026	2.6661±0.0187	-2.9506±0.0296	-1.6171±0.1376	0.0524±0.0198
0.58	0.3814±0.0026	2.6219±0.0178	-3.0340±0.0303	-1.7231±0.1386	0.0593±0.0219
0.56	0.3882±0.0025	2.5758±0.0167	-3.1311±0.0315	-1.8437±0.1365	0.0805±0.0300
0.55	0.3919±0.0025	2.5517±0.0165	-3.1876±0.0343	-1.9118±0.1385	0.0972±0.0383

Continúa en la siguiente página.

Continuación					
0.54	0.3992±0.0031	2.5056±0.0194	-3.3401±0.0590	-2.0874±0.1502	0.2508±0.0685
0.53	0.4156±0.0029	2.4066±0.0165	-3.7436±0.0549	-2.5404±0.1522	0.5921±0.0306
0.52	0.4227±0.0026	2.3656±0.0147	-3.9046±0.0486	-2.7222±0.1488	0.6595±0.0216
0.51	0.4287±0.0025	2.3325±0.0135	-4.0340±0.0447	-2.8679±0.1488	0.7018±0.0171
0.50	0.4340±0.0024	2.3041±0.0126	-4.1480±0.0426	-2.9957±0.1477	0.7333±0.0150
0.49	0.4392±0.0023	2.2770±0.0119	-4.2604±0.0404	-3.1218±0.1464	0.7610±0.0127
0.48	0.4442±0.0022	2.2511±0.0114	-4.3734±0.0412	-3.2478±0.1482	0.7851±0.0115
0.47	0.4898±0.0017	2.0415±0.0069	-5.5936±0.0272	-4.5728±0.1559	0.9279±0.0028
0.46	0.4919±0.0016	2.0328±0.0068	-5.6366±0.0264	-4.6203±0.1552	0.9308±0.0026
0.45	0.4942±0.0016	2.0234±0.0066	-5.6858±0.0259	-4.6739±0.1527	0.9339±0.0025
0.44	0.4964±0.0015	2.0147±0.0063	-5.7333±0.0245	-4.7261±0.1520	0.9366±0.0023
$\kappa = 2.5$					
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^* \rangle$
1.000	0.2600±0.0025	3.8467±0.0369	-3.7188±0.0576	-1.7965±0.2223	0.0698±0.0270
0.990	0.2622±0.0025	3.8142±0.0360	-3.7751±0.0580	-1.8696±0.2226	0.0738±0.0271
0.980	0.2646±0.0025	3.7790±0.0362	-3.8456±0.0618	-1.9570±0.2246	0.0856±0.0333
0.970	0.2675±0.0027	3.7381±0.0371	-3.9313±0.0722	-2.0615±0.2296	0.1163±0.0447
0.960	0.2773±0.0038	3.6101±0.0495	-4.3010±0.1316	-2.4958±0.2717	0.3106±0.0662
0.950	0.2974±0.0035	3.3631±0.0398	-5.1025±0.1246	-3.4212±0.2711	0.6462±0.0313
0.940	0.3042±0.0032	3.2875±0.0342	-5.3660±0.1118	-3.7208±0.2671	0.6996±0.0235
0.930	0.3097±0.0030	3.2288±0.0311	-5.5818±0.1072	-3.9663±0.2658	0.7353±0.0192
0.920	0.3161±0.0031	3.1640±0.0314	-5.8492±0.1263	-4.2647±0.2801	0.7725±0.0183
0.910	0.3764±0.0017	2.6567±0.0120	-8.8213±0.0603	-7.4929±0.2868	0.9445±0.0024
0.900	0.3779±0.0017	2.6460±0.0116	-8.8872±0.0584	-7.5642±0.2829	0.9462±0.0022
Continúa en la siguiente página.					

Continuación

$\kappa = 3.0$					
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^* \rangle$
1.10	0.1881±0.0019	5.3180±0.0548	-2.5213±0.0465	0.1373±0.0230	0.0494±0.0179
1.05	0.1952±0.0020	5.1241±0.0523	-2.7180±0.0503	-0.1564±0.0233	0.0609±0.0219
1.00	0.2044±0.0022	4.8936±0.0516	-3.0104±0.0675	-0.5635±0.2334	0.1130±0.0408
0.99	0.2599±0.0036	3.8486±0.0531	-5.7231±0.1842	-3.7991±0.3411	0.8675±0.0149
0.98	0.3034±0.0018	3.3006±0.0200	-7.8792±0.0808	-6.2305±0.3068	0.9472±0.0028
0.97	0.3057±0.0016	3.2709±0.0170	-8.0828±0.0674	-6.4471±0.3054	0.9528±0.0021
0.96	0.3072±0.0015	3.2553±0.0161	-8.1555±0.0643	-6.5282±0.3047	0.9543±0.0020
$\kappa = 3.5$					
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^* \rangle$
1.36	0.1537±0.0020	6.5067±0.0836	-3.2605±0.1024	0.0048±0.0016	0.1028±0.0483
1.35	0.1549±0.0020	6.4554±0.0815	-3.3253±0.1003	-0.0984±0.0035	0.1075±0.0413
1.34	0.2556±0.0015	3.9120±0.0225	-10.9559±0.1008	-9.0037±0.4153	0.9640±0.0018
1.33	0.2614±0.0016	3.8257±0.0232	-11.2282±0.1075	-9.3148±0.4401	0.9665±0.0018
$\kappa = 4.2$					
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^* \rangle$
1.86	0.1100±0.0014	9.0947±0.1178	-3.4849 ±0.1200	1.0640 ±0.4166	0.0751±0.0248
1.85	0.1112±0.0016	8.9951±0.1280	-3.6178 ±0.1498	0.8771 ±0.4345	0.0890±0.0319
1.84	0.2117±0.0011	4.7233±0.0251	-15.7899±0.1218	-13.4276±0.6042	0.9754±0.0012
1.83	0.2123±0.0012	4.7098±0.0263	-15.8606±0.1267	-13.5062±0.6027	0.9759±0.0012

C

Propiedades termodinámicas de las mezclas binarias de Gay-Berne

Tabla C.1: Resultados a una presión reducida de $\langle P^* \rangle \simeq 0.5$, para las diferentes propiedades termodinámicas obtenidas por simulaciones de Dinámica Molecular para las diferentes mezclas binarias equimolares. T^* es la temperatura reducida, $\langle \rho^* \rangle$ la densidad reducida, $\langle V^* \rangle$ el volumen reducido por partícula, $\langle U^* \rangle$ la energía potencial por partícula, $\langle H^* \rangle$ es la entalpía por partícula, $\langle P_2^{A*} \rangle$, $\langle P_2^{B*} \rangle$ el parámetro de orden nemático de las moléculas A y B $\langle P_2^{I*} \rangle$ el parámetro de orden nemático de *todo* el sistema.

GB(2.5 – 2.0; 5, 1, 2)							
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^{A*} \rangle$	$\langle P_2^{B*} \rangle$	$\langle P_2^{I*} \rangle$
0.8003	0.3119 0.0026	3.2061 0.0026	-3.4498 0.0475	-1.8470 0.1826	0.0824 0.0318	0.1059 0.0407	0.0656 0.0248
0.7902	0.3147 0.0026	3.1777 0.0026	-3.5085 0.0481	-1.9192 0.1847	0.0938 0.0303	0.1211 0.0386	0.0724 0.0247
0.7802	0.3183 0.0027	3.1417 0.0027	-3.5975 0.0550	-2.0262 0.1868	0.1364 0.0449	0.1754 0.0572	0.1015 0.0348
0.7703	0.3271 0.0032	3.0575 0.0032	-3.8676 0.0826	-2.3391 0.2020	0.3394 0.0552	0.4276 0.0653	0.2525 0.0482
0.7603	0.3347 0.0030	2.9874 0.0030	-4.1062 0.0747	-2.6132 0.2017	0.4539 0.0374	0.5627 0.0400	0.3459 0.0386
0.7502	0.3405 0.0030	2.9369 0.0030	-4.2764 0.0753	-2.8081 0.2036	0.5148 0.0341	0.6297 0.0354	0.4007 0.0368
0.7402	0.3466 0.0028	2.8851 0.0028	-4.4492 0.0695	-3.0061 0.2008	0.5780 0.0262	0.6888 0.0261	0.4678 0.0309
0.7302	0.3516 0.0028	2.8443 0.0028	-4.5974 0.0692	-3.1756 0.2023	0.6169 0.0242	0.7257 0.0224	0.5087 0.0300

Continúa en la siguiente página

Continuación

0.7202	0.3751 0.0023	2.6659 0.0023	-5.7836 0.0597	-4.4499 0.2119	0.6796 0.0174	0.8824 0.0100	0.4777 0.0285
0.7102	0.3803 0.0022	2.6293 0.0022	-5.9358 0.0567	-4.6208 0.2117	0.7055 0.0168	0.8990 0.0084	0.5129 0.0286
0.7002	0.3834 0.0022	2.6085 0.0022	-6.0316 0.0541	-4.7270 0.2096	0.7241 0.0159	0.9079 0.0077	0.5412 0.0274
0.6902	0.3830 0.0025	2.6107 0.0025	-6.0791 0.0530	-4.7741 0.2118	0.7146 0.0167	0.9125 0.0072	0.5176 0.0293
0.6802	0.3868 0.0025	2.5854 0.0025	-6.1853 0.0541	-4.8928 0.2122	0.7345 0.0168	0.9209 0.0068	0.5491 0.0298
0.6701	0.3902 0.0023	2.5626 0.0023	-6.2965 0.0496	-5.0144 0.2128	0.7490 0.0157	0.9323 0.0055	0.5666 0.0287
0.6601	0.3939 0.0023	2.5386 0.0023	-6.3837 0.0508	-5.1137 0.2140	0.7724 0.0145	0.9359 0.0054	0.6098 0.0263
0.6502	0.3972 0.0023	2.5175 0.0023	-6.4904 0.0498	-5.2319 0.2125	0.7864 0.0143	0.9432 0.0044	0.6305 0.0266
0.6402	0.4000 0.0023	2.5001 0.0023	-6.5732 0.0483	-5.3235 0.2113	0.7979 0.0143	0.9483 0.0040	0.6483 0.0269
0.6301	0.4042 0.0022	2.4740 0.0022	-6.6818 0.0488	-5.4448 0.2115	0.8210 0.0130	0.9528 0.0034	0.6900 0.0245
0.6202	0.4076 0.0021	2.4537 0.0021	-6.7734 0.0472	-5.5472 0.2118	0.8384 0.0115	0.9555 0.0030	0.7220 0.0219
0.6101	0.4108 0.0021	2.4343 0.0021	-6.8642 0.0477	-5.6462 0.2110	0.8503 0.0110	0.9593 0.0027	0.7421 0.0211
0.6001	0.4282 0.0016	2.3352 0.0016	-7.3688 0.0393	-6.2007 0.2116	0.9300 0.0037	0.9671 0.0018	0.8932 0.0069
0.5901	0.4281 0.0016	2.3360 0.0016	-7.3769 0.0401	-6.2087 0.2110	0.9246 0.0045	0.9677 0.0018	0.8816 0.0085
0.5801	0.4303 0.0015	2.3241 0.0015	-7.4481 0.0366	-6.2852 0.2114	0.9301 0.0038	0.9691 0.0017	0.8913 0.0070
0.5702	0.4333 0.0014	2.3079 0.0014	-7.5310 0.0332	-6.3774 0.2085	0.9392 0.0028	0.9704 0.0015	0.9083 0.0052

 $GB(3.5 - 3.0; 5, 1, 2)$

Continúa en la siguiente página

Continuación

T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^{A*} \rangle$	$\langle P_2^{B*} \rangle$	$\langle P_2^{I*} \rangle$
1.200	0.1736±0.0020	5.7619±0.0020	-3.0582±0.0762	-0.1776±0.2713	0.0906±0.0354	0.1077±0.0412	0.0795±0.0313
1.190	0.1755±0.0020	5.6969±0.0020	-3.1544±0.0840	-0.3045±0.2747	0.1111±0.0395	0.1322±0.0469	0.0948±0.0343
1.180	0.2123±0.0034	4.7119±0.0034	-5.5149±0.1846	-3.1555±0.3643	0.7181±0.0298	0.8041±0.0239	0.6325±0.0383
1.170	0.2203±0.0035	4.5400±0.0035	-6.0366±0.1922	-3.7682±0.3731	0.7707±0.0254	0.8503±0.0185	0.6915±0.0349
1.160	0.2660±0.0016	3.7599±0.0016	-8.8385±0.0871	-6.9568±0.3636	0.9449±0.0028	0.9581±0.0026	0.9317±0.0043
1.150	0.2734±0.0016	3.6575±0.0016	-9.2267±0.0848	-7.3989±0.3584	0.9550±0.0021	0.9636±0.0022	0.9466±0.0029
1.140	0.2760±0.0015	3.6228±0.0015	-9.3369±0.0808	-7.5263±0.3604	0.9573±0.0020	0.9654±0.0020	0.9492±0.0027
$GB(4.2 - 3.0; 5, 1, 2)$							
T^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle V^* \rangle$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2^{A*} \rangle$	$\langle P_2^{B*} \rangle$	$\langle P_2^{I*} \rangle$
1.620	0.1298±0.0016	7.7041±0.0016	-2.6029±0.0783	1.2484±0.3270	0.0498±0.0181	0.0685±0.0248	0.0428±0.0155
1.610	0.1307±0.0016	7.6528±0.0016	-2.6583±0.0900	1.1703±0.3313	0.0515±0.0193	0.0716±0.0274	0.0429±0.0156
1.600	0.1318±0.0016	7.5877±0.0016	-2.7516±0.0969	1.0452±0.3339	0.0605±0.0227	0.0867±0.0334	0.0453±0.0164
1.590	0.1570±0.0020	6.3712±0.0020	-6.4161±0.1377	-3.2293±0.4114	0.4366±0.0182	0.7454±0.0194	0.1312±0.0241
1.580	0.1590±0.0021	6.2898±0.0021	-6.6267±0.1541	-3.4805±0.4159	0.4520±0.0180	0.7687±0.0203	0.1385±0.0242
1.570	0.1616±0.0021	6.1894±0.0021	-6.7888±0.1583	-3.6969±0.4268	0.4706±0.0185	0.7901±0.0201	0.1540±0.0243
1.560	0.1715±0.0020	5.8324±0.0020	-8.1902±0.1080	-5.2754±0.4429	0.5059±0.0144	0.8832±0.0107	0.1321±0.0237

Continúa en la siguiente página

Continuación

1.550	0.1734±0.0020	5.7685±0.0020	-8.4012±0.0942	-5.5173±0.4390	0.5078±0.0140	0.8853±0.0091	0.1339±0.0237
1.540	0.1738±0.0019	5.7550±0.0019	-8.3681±0.0946	-5.4913±0.4359	0.5153±0.0127	0.8929±0.0079	0.1410±0.0220
1.530	0.1755±0.0019	5.6977±0.0019	-8.5367±0.0951	-5.6847±0.4442	0.5242±0.0139	0.9078±0.0077	0.1440±0.0241
1.520	0.1766±0.0019	5.6633±0.0019	-8.6068±0.0931	-5.7778±0.4408	0.5262±0.0135	0.9107±0.0077	0.1451±0.0240
1.510	0.1776±0.0020	5.6303±0.0020	-8.6766±0.0896	-5.8596±0.4401	0.5295±0.0136	0.9144±0.0069	0.1478±0.0244
1.500	0.1794±0.0020	5.5755±0.0020	-8.8394±0.0912	-6.0496±0.4389	0.5379±0.0132	0.9263±0.0070	0.1527±0.0237
1.490	0.1803±0.0020	5.5476±0.0020	-8.9031±0.0891	-6.1266±0.4397	0.5412±0.0130	0.9287±0.0065	0.1568±0.0236
1.480	0.1809±0.0020	5.5266±0.0020	-8.9269±0.0954	-6.1629±0.4410	0.5417±0.0138	0.9277±0.0078	0.1587±0.0245
1.470	0.1827±0.0019	5.4732±0.0019	-9.1125±0.0846	-6.3786±0.4445	0.5494±0.0127	0.9415±0.0055	0.1603±0.0236
1.460	0.1838±0.0019	5.4396±0.0019	-9.1828±0.0828	-6.4629±0.4405	0.5518±0.0133	0.9441±0.0053	0.1626±0.0246
1.450	0.1849±0.0020	5.4070±0.0020	-9.2120±0.0860	-6.5078±0.4420	0.5578±0.0136	0.9453±0.0056	0.1732±0.0252
1.440	0.1861±0.0020	5.3737±0.0020	-9.3217±0.0813	-6.6339±0.4404	0.5611±0.0134	0.9514±0.0047	0.1737±0.0250
1.430	0.1869±0.0019	5.3512±0.0019	-9.3702±0.0841	-6.6945±0.4392	0.5655±0.0137	0.9519±0.0050	0.1818±0.0258
1.420	0.1880±0.0019	5.3180±0.0019	-9.4579±0.0849	-6.7968±0.4418	0.5661±0.0135	0.9556±0.0051	0.1795±0.0255
1.410	0.1891±0.0020	5.2895±0.0020	-9.5338±0.0813	-6.8872±0.4395	0.5685±0.0133	0.9578±0.0044	0.1819±0.0251
1.400	0.1902±0.0020	5.2586±0.0020	-9.6086±0.0833	-6.9816±0.4404	0.5743±0.0130	0.9615±0.0041	0.1898±0.0249
1.390	0.1917±0.0020	5.2162±0.0020	-9.7206±0.0795	-7.1114±0.4415	0.5794±0.0130	0.9682±0.0036	0.1933±0.0249
1.380	0.1925±0.0018	5.1960±0.0018	-9.7953±0.0767	-7.1967±0.4444	0.5792±0.0128	0.9707±0.0034	0.1905±0.0250

Continúa en la siguiente página

Continuación

1.370	0.1934±0.0019	5.1710±0.0019	-9.8324±0.0778	-7.2465±0.4422	0.5836±0.0140	0.9705±0.0037	0.1992±0.0271
1.360	0.1945±0.0019	5.1413±0.0019	-9.8550±0.0802	-7.2853±0.4409	0.5879±0.0135	0.9687±0.0039	0.2097±0.0257
1.350	0.1957±0.0019	5.1090±0.0019	-9.9467±0.0768	-7.3883±0.4423	0.5928±0.0134	0.9739±0.0031	0.2143±0.0262
1.340	0.1967±0.0019	5.0840±0.0019	-9.9922±0.0766	-7.4546±0.4437	0.5959±0.0137	0.9730±0.0034	0.2213±0.0265
1.330	0.1977±0.0019	5.0571±0.0019	-10.0655±0.0776	-7.5415±0.4439	0.6005±0.0137	0.9758±0.0032	0.2277±0.0267
1.320	0.1985±0.0019	5.0384±0.0019	-10.0992±0.0780	-7.5793±0.4382	0.6024±0.0135	0.9750±0.0028	0.2322±0.0261
1.300	0.2012±0.0019	4.9691±0.0019	-10.2676±0.0742	-7.7816±0.4400	0.6108±0.0149	0.9812±0.0022	0.2429±0.0294
1.280	0.2030±0.0019	4.9272±0.0019	-10.3766±0.0740	-7.9166±0.4361	0.6175±0.0144	0.9822±0.0021	0.2551±0.0284
1.270	0.2042±0.0018	4.8971±0.0018	-10.4324±0.0731	-7.9841±0.4329	0.6212±0.0143	0.9834±0.0021	0.2613±0.0281
1.260	0.2049±0.0019	4.8794±0.0019	-10.4716±0.0732	-8.0332±0.4322	0.6238±0.0145	0.9812±0.0021	0.2685±0.0287
1.250	0.2061±0.0019	4.8509±0.0019	-10.5447±0.0716	-8.1171±0.4330	0.6284±0.0148	0.9840±0.0019	0.2749±0.0292
1.240	0.2072±0.0019	4.8272±0.0019	-10.6058±0.0733	-8.1898±0.4326	0.6321±0.0152	0.9847±0.0018	0.2817±0.0298
1.230	0.2084±0.0019	4.7989±0.0019	-10.6573±0.0716	-8.2584±0.4341	0.6370±0.0144	0.9850±0.0018	0.2912±0.0285
1.220	0.2096±0.0019	4.7703±0.0019	-10.7288±0.0730	-8.3430±0.4326	0.6439±0.0157	0.9866±0.0017	0.3034±0.0310
1.210	0.2108±0.0019	4.7447±0.0019	-10.7824±0.0727	-8.4101±0.4324	0.6472±0.0160	0.9866±0.0016	0.3099±0.0316
1.200	0.2118±0.0019	4.7216±0.0019	-10.8321±0.0735	-8.4708±0.4343	0.6528±0.0159	0.9869±0.0016	0.3208±0.0313
1.190	0.2129±0.0019	4.6967±0.0019	-10.9008±0.0716	-8.5513±0.4307	0.6560±0.0159	0.9876±0.0015	0.3264±0.0315
1.180	0.2142±0.0018	4.6690±0.0018	-10.9659±0.0700	-8.6329±0.4282	0.6644±0.0164	0.9881±0.0013	0.3428±0.0327

Continúa en la siguiente página

Continuación

1.170	0.2153±0.0018	4.6454±0.0018	-11.0154±0.0706	-8.6940±0.4306	0.6685±0.0164	0.9880±0.0014	0.3510±0.0324
1.160	0.2164±0.0018	4.6205±0.0018	-11.0888±0.0703	-8.7793±0.4331	0.6741±0.0165	0.9891±0.0012	0.3611±0.0328
1.150	0.2178±0.0019	4.5918±0.0019	-11.1571±0.0712	-8.8596±0.4300	0.6810±0.0171	0.9898±0.0012	0.3742±0.0340
1.140	0.2189±0.0018	4.5673±0.0018	-11.2131±0.0710	-8.9329±0.4276	0.6892±0.0171	0.9897±0.0011	0.3907±0.0339
1.130	0.2203±0.0019	4.5393±0.0019	-11.2819±0.0730	-9.0109±0.4299	0.6967±0.0186	0.9902±0.0010	0.4052±0.0370
1.120	0.2214±0.0019	4.5161±0.0019	-11.3507±0.0730	-9.0941±0.4316	0.7021±0.0196	0.9911±0.0008	0.4154±0.0392
1.110	0.2232±0.0019	4.4796±0.0019	-11.4216±0.0735	-9.1807±0.4264	0.7145±0.0188	0.9911±0.0007	0.4400±0.0376
1.100	0.2247±0.0020	4.4504±0.0020	-11.4902±0.0764	-9.2640±0.4272	0.7274±0.0207	0.9908±0.0009	0.4662±0.0412
1.090	0.2265±0.0020	4.4149±0.0020	-11.5801±0.0773	-9.3738±0.4253	0.7414±0.0208	0.9918±0.0006	0.4931±0.0415
1.080	0.2283±0.0020	4.3798±0.0020	-11.6656±0.0792	-9.4754±0.4273	0.7565±0.0221	0.9919±0.0007	0.5234±0.0440
1.070	0.2311±0.0023	4.3274±0.0023	-11.7829±0.0898	-9.6184±0.4361	0.7856±0.0250	0.9919±0.0006	0.5815±0.0499
1.060	0.2339±0.0023	4.2758±0.0023	-11.9042±0.0916	-9.7658±0.4338	0.8105±0.0234	0.9922±0.0006	0.6310±0.0466
1.050	0.2371±0.0024	4.2181±0.0024	-12.0503±0.0980	-9.9395±0.4341	0.8383±0.0213	0.9924±0.0005	0.6863±0.0426
1.040	0.2409±0.0021	4.1514±0.0021	-12.2211±0.0911	-10.1468±0.4329	0.8682±0.0154	0.9926±0.0005	0.7461±0.0304
1.030	0.2442±0.0022	4.0957±0.0022	-12.3796±0.1014	-10.3327±0.4370	0.8886±0.0143	0.9929±0.0004	0.7861±0.0284
1.020	0.2479±0.0024	4.0348±0.0024	-12.5742±0.1224	-10.5557±0.4406	0.9084±0.0130	0.9930±0.0004	0.8255±0.0258
1.010	0.2638±0.0011	3.7913±0.0011	-13.4604±0.0747	-11.5663±0.4306	0.9598±0.0028	0.9933±0.0004	0.9275±0.0054
1.000	0.2647±0.0011	3.7781±0.0011	-13.5385±0.0697	-11.6479±0.4301	0.9617±0.0026	0.9934±0.0004	0.9310±0.0051



Bibliografía

- [1] G Strobl and S.P. Brown. *Condensed Matter Physics : Crystals, Liquids, Liquid Crystals and Polymers*. Springer, 2003.
- [2] M. Dijkstra, R. van Roij, G. J. Vroege, H. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Special issue containing articles presented at the 6th liquid matter conference of the european physical society (Utrecht, The Netherlands 2-6 july 2005). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(45):S3185–S3660, 2005.
- [3] S. A. Safran. Statistical thermodynamics of soft surfaces. *Surface Science*, 500(1-3):127–146, 2002.
- [4] D. Frenkel and J-P Hansen. Understanding liquids: a computer game? *Physics World*, 9(4):35–42, 1996.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative

- minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097, 1992.
- [6] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524, 1954.
- [7] J. A. Barker and D. Henderson. What is "liquid"? Understanding the states of matter. *Reviews of Modern Physics*, 48(4):587–671, 1976.
- [8] J. G. Kirkwood. *Theory of Liquids*. Gordon and Breach NY, 1968.
- [9] L. F. Ornstein and F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point in a single substance. *Proceedings of the National Academy of Sciences. Amsterdam*, 17:793–806, 1914.
- [10] S. R. De Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [11] G. Jaeger. The Ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution. *Archive for History of Exact Sciences*, 53(1):51–81, 1998.
- [12] T. Matolcsi. On the classification of phase transitions. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 47(6):837–857, 1996.
- [13] W. Janke, D. A. Johnston, and R. Kenna. Properties of higher-order phase transitions. *Nuclear Physics B*, 736(3):319–328, 2006.
- [14] V. G. Baidakov, G. G. Chernykh, and S. P. Protsenko. Effect of the cut-off radius of the intermolecular potential on phase equilibrium and surface tension in Lennard-Jones systems. *Chemical Physics Letters*, 321(3-4):315–320, 2000.
- [15] A. Z. Panagiotopoulos. Molecular simulation of phase coexistence-finite-size effects and determination of critical parameters for 2-dimensional and 3-dimensional

- Lennard-Jones fluids. *International Journal of Thermophysics*, 15(6):1057–1072, 1994.
- [16] V. G. Baidakov and S. P. Protsenko. Metastable states in liquid-gas phase transition. simulation by the method of molecular dynamics. *High Temperature*, 41(2):195–200, 2003.
- [17] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [18] D. Frenkel. Entropy-driven phase transitions. *Physica A*, 263(1-4):26–38, 1999.
- [19] D. Frenkel. Soft condensed matter. *Physica A*, 313(1-2):1–31, 2002.
- [20] S. Asakura and F. Oosawa. Interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(7):1255–1256, 1954.
- [21] S. Asakura and F. Oosawa. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *Journal of Polymer Science*, 33(126):183–192, 1958.
- [22] N. B. Wilding and P. Sollich. Grand canonical ensemble simulation studies of polydisperse fluids. *Journal of Chemical Physics*, 116(16):7116–7126, 2002.
- [23] M. Buzzacchi and N. B. Wilding. Liquid-vapor interface of a polydisperse fluid. *Physical Review E*, 71(6):066126–(9pag.), 2005.
- [24] N. B. Wilding and P. Sollich. Liquid-vapour phase behaviour of a polydisperse Lennard-Jones fluid. *Journal of Physics:Condensed Matter*, 17(45):S3245–S3252, 2005.
- [25] T. Coussaert and M. Baus. Demixing vs. freezing of binary hard-sphere mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 109(14):6012–6020, 1998.

- [26] J. D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistofoestand (On the continuity of the gas and liquid state)*. PhD thesis, University of Leiden, 1873.
- [27] M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letters*, 71(24):3991–3994, 1993.
- [28] S. T. O’Shea, G. S. Dubey, and J. C. Rasaiah. Phase transitions of quadrupolar fluids. *Journal of Chemical Physics*, 107(1):237–242, 1997.
- [29] N. W. Ashcroft. Elusive diffusive liquids. *Nature*, 365(6445):375–471, 1993.
- [30] E. A. Guggenheim. The principle of corresponding states. *Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, 1945.
- [31] J. Hirschfelder, C. Curtis, and R. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons. New York NY, 1954.
- [32] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. University of Texas Press, Austin, TX, 1980.
- [33] V. S. Vorobev. Equation of state for substances that satisfy the corresponding states law. *International Journal of thermophysics*, 26(5):1409–1421, 2005.
- [34] K. S. Pitzer. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical basis and virial coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 77(13):3427–3433, 1955.
- [35] J.J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, and M.E.J. Newman. *The Theory of Critical Phenomena : An Introduction to the Renormalization Group*. Oxford University Press, 1992.
- [36] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, and W. A. Wakeham. *Intermolecular Forces, Their Origin and Determination*. Clarendon Press, Oxford, 1981.

- [37] I. G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. John Wiley & Sons, 2006.
- [38] W. Sutherland. The viscosity of gases and molecular force. *Philosophical Magazine*, 36(S5):507–531, 1893.
- [39] W. Sutherland. The electric origin of molecular attraction. *Philosophical Magazine*, 17(S6):657–670, 1909.
- [40] F. London. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, 33:8–26, 1937.
- [41] K. F. Herzfeld and M. Goeppert-Mayer. On the states of aggregation. *Journal of Chemical Physics*, 2(1):38–45, 1934.
- [42] F. London. Über einige eigenschaften und anwendungen der molekularkrafte. *Z. Phys. Chem. B*, 11:222–251, 1930.
- [43] H. Hettema. Quantum chemistry: Classic scientific papers. In *World Scientific Series in 20th Century Chemistry*. World Scientific Publishing Company, 2000.
- [44] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 5 edition, 2001.
- [45] J. O. Hirschfelder, editor. *Intermolecular Forces*, volume 12 of *Advances in Chemical Physics*, pages 1–643. Interscience, New York, 1967.
- [46] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738):463–477, 1924.
- [47] G. Mie. Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 1903.

- [48] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738):441–462, 1924.
- [49] D. O. Dunikov, S. P. Malysenko, and V. V. Zhakhovskii. Corresponding states law and molecular dynamics simulations of the Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics*, 115(14):6623–6631, 2001.
- [50] D. V. Matyushov and R. Schmid. Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids. *Journal of Chemical Physics*, 104(21):8627–8638, 1996.
- [51] B. M. Axilrod and E. Teller. Interaction of the van der waals type between three atoms. *Journal of Chemical Physics*, 11(6):299–300, 1943.
- [52] R. A. Aziz. A highly accurate interatomic potential for argon. *Journal of Chemical Physics*, 99(6):4518–4525, 1993.
- [53] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19):5179–5197, 1995.
- [54] B. Brooks, R. Bruccoleri, B. Olafson, D. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 4(2):87–217, 1983.
- [55] W.L. Jorgensen, J.D. Madura, and C.J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 106(22):6638–6646, 1984.
- [56] W.L. Jorgensen. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *Journal of Physical Chemistry*, 90(7):1276–1284, 1986.

- [57] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45):11225–11236, 1996.
- [58] N. L. Allinger. Conformational analysis. 130. MM2. a hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, 99(25):8127–8134., 1977.
- [59] T. A. Halgren. The representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdw parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 114(20):7827–7843, 1992.
- [60] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, and W.M. Skiff. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10024–10035, 1992.
- [61] J.M. Stubbs, J.J. Potoff, and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. united-atom description for ethers, glycols, ketones, and aldehydes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(45):17596–17605, 2004.
- [62] S.K. Nath. Molecular simulation of vapor-liquid phase equilibria of hydrogen sulfide and its mixtures with alkanes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9498–9504, 2003.
- [63] 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.
- [64] T. Kihara. The second virial coefficient of non-spherical molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(5):289–296, 1951.
- [65] T. Kihara. Virial coefficients and models of molecules in gases. *Reviews of Modern Physics*, 25(4):831–843, 1953.

- [66] T. Kihara. On Isihara-Hayashida's theory of the second virial coefficient for rigid convex molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, 8(5):686–687, 1953.
- [67] 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.
- [68] T. Kihara. Convex molecules in gaseous and crystalline states. In I. Prigogine, editor, *Advances in chemical Physics*, volume 5, pages 147–188. Interscience, 1963.
- [69] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids, vol. 1: Fundamentals*. Oxford University Press,, 1984.
- [70] H. Okumura and F. Yonezawa. Liquid-vapor coexistence curves of several interatomic model potentials. *Journal of Chemical Physics*, 113(20):9162–9168, 2000.
- [71] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3 edition, 1998.
- [72] L. Blum and A. J. Torruella. Invariant expansion for two-body correlations: thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation. *Journal of Chemical Physics*, 56(1):303–310, 1972.
- [73] P. G. Kusalik and G. N. Patey. On the molecular theory of aqueous electrolyte solutions. I. The solution of the RHNC approximation for models at finite concentration. *Journal of Chemical Physics*, 88(12):7715–7738, 1988.
- [74] W. H. Stockmayer. Second virial coefficients of polar gases. *Journal of Chemical Physics*, 9(5):398–402, 1941.
- [75] W. Burchard. Walter Hugo Stockmayer (1914-2004): Macromolecules. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(12):1754–1755, 2005.

- [76] V. Gilman. Walter H. Stockmayer - obituaries. *Chemical & Engineering News*, 82(51):72–72, 2004.
- [77] M. Fixman, H. Yu, and J. E. G. Lipson. Walter Hugo Stockmayer-obituary. *Physics Today*, 57(12):84–84, 2004.
- [78] J. A. Moreno-Razo, E. Diaz-Herrera, and Sabine H. L. Klapp. Computer simulations of strongly interacting dipolar systems: performance of a truncated Ewald sum. *Molecular Physics*, 104(18):2841–2854, 2006.
- [79] C. Cagniard de la Tour. Expose de quelques resultats obtenus par l'action combinee de la chaleur et de la compression sur certaines liquides, tels que leau, lether sulfurique et lessence de petrole rectifie [report on some results obtained by the combined action of heat and pressure on certain liquids, such as water, alcohol, sulfuric ether and petroleum distillate]. *Ann. Chim. Phys.*, 21:178–182, 1822.
- [80] D. Ambrose and C. L. Young. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 1. an introductory survey. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40(2):345–357, 1995.
- [81] T. Andrews. The bakerian lecture: On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 159:575–590, 1869.
- [82] T. Andrews. The bakerian lecture: On the gaseous state of matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 166:421–449, 1876.
- [83] M. Faraday. On the condensation of several gases into liquids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 113:189–198, 1823.

- [84] M. Faraday. On the liquefaction and solidification of bodies generally existing as gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 145:155–177, 1845.
- [85] L.P. Williams. *The Selected Correspondence of Michael Faraday*. Cambridge: Cambridge University Press, 1971.
- [86] Nobel Foundation. *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [87] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [88] J. S. Rowlinson and F. L. Swinton. *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths monographs in chemistry, 1982.
- [89] T. Andrews. Preliminary notice of further researches on the physical properties of matter in the liquid and gaseous states under varied conditions of pressure and temperature. *Proceedings of the Royal Society of London*, 23:514–521, 1875.
- [90] L. P. Cailletet. Experiences sur la compressibilité des mélanges gazeux [experiments on the compressibility of gaseous mixtures]. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 90:192–194, 1880.
- [91] L. P. Cailletet. Experiences sur la compression des mélanges gazeux [experiments on the compressibility of gaseous mixtures]. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 90:210–211, 1880.
- [92] J. D. van der Waals. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp en vloeistoflijnen voor de verschillende stoffen en omtrent een wijziging in den vorm dier lijnen bij mengsels [investigations on the

- corresponding properties of the normal saturated vapor and liquid curves for different fluids, and about a modification in the form of these curves for mixtures],. *Verhand. Kon. Akad.*, 20(5):1–32, 1880.
- [93] J. W. Gibbs. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Transactions of the Connecticut Academy*, II:382–404, 1873.
- [94] J. W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy*, III:108–248, 1876.
- [95] J. W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy*, III:343–524, 1878.
- [96] J. Willard Gibbs. *The scientific papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1*. Dover Publications, 1961.
- [97] J. D. van der Waals. Molekulartheorie eines krpers, der aus zwei verschiedenen stoffen besteht [molecular theory of a substance composed of two different species]. *Z. Physik. Chem.*, 5:133–173, 1890.
- [98] J. D. van der Waals. Theoriee moleculaire dune substance composee de deux matieres differentes [molecular theory of a substance composed of two different species]. *Arch. Neerl.*, 24:1–56, 1891.
- [99] J. D. van der Waals. On the continuity of the gaseous and the liquid states. In J.L. Lebowitz, editor, *Studies in Statistical Mechanics*, volume 14. North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [100] Hendrik Antoon Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in den kinetischen theorie der gase [on the application of the virial theorem in the kinetic theory of gases]. *Annln. Phys.*, 12:127–136, 1881.

- [101] M. Daniel Berthelot. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences*, 126(CXXVI):1703,1857, 1892.
- [102] Ji Lin Wang. *Global Phase Diagrams and Critical Phenomena of Binary Mixtures*. PhD thesis, Swinburne University of Technology, 2003.
- [103] D. J. Korteweg. La theorie generale des plis [general theory of plaits]. *Archives Neerlandaises des Sci. Exactes et Naturelles*, 24:295–362, 1891.
- [104] J. J. van Laar. On some phenomena, which can occur in the case of partial miscibility of two substances, one of them being anomalous, specially water,. *Proc. Kon. Akad.*, 7:517–531, 1905.
- [105] J. J. van Laar. On the different forms and transformations of the boundary-curves in the case of partial miscibility of two liquids,. *Proc. Kon. Akad.*, 7:636–647, 1905.
- [106] J. J. van Laar. An exact expression for the course of the spinodal curves and of their plaitpoints for all temperatures, in the case of a mixture of normal substances. *Proc. Kon. Akad.*, 7:646–657, 1905.
- [107] J. J. van Laar. On the shape of the plaitpoint curves for mixtures of normal substances. *Proc. Kon. Akad.*, 8:33–48, 1905.
- [108] J. J. van Laar. The molecular rise of the lower critical temperature of a binary mixture of normal components,. *Proc. Kon. Akad.*, 7:144–152, 1905.
- [109] J. J. van Laar. Les courbes de plissement chez les melanges de substances normales, dans le cas que les volumes moleculaires sont inegaux [the plait point curves for mixtures of normal substances in the case that the molecular volumes are unequal]. *Archives du Musee Teyler*, 10(2):19–44, 1905.

- [110] J. J. van Laar. On the course of the spinodal and the plaitpoint lines for binary mixtures of normal substances. *Proc. Kon. Akad.*, 8:578–590, 1905.
- [111] J. J. van Laar. De nauwkeurige uitdrukking voor de z.g. moleculaire verandering der kritische temperatuur [the accurate expression for the so-called molecular change of the critical temperature]. *Chem. Weekbl.*, 2:222–229, 1905.
- [112] J. J. van Laar. Sur l'allure des courbes de plissement chez les mélanges de substances normales, et les équilibres possibles entre une phase gazeuse et une ou deux phases liquides [on the slope of the plait point curves for mixtures of normal substances, and the equilibria that can occur between a gaseous and one or two liquid phases]. *Archives du Musée Teyler Serie II Vol. X, second part.*, pages 109–162, 1906.
- [113] J. J. van Laar. The shape of the spinodal and plaitpoint curves for binary mixtures of normal substances. *Proc. Kon. Akad.*, 9:226–235, 1906.
- [114] J. J. van Laar. On the course of the plaitpoint line and of the spinodal lines, also for the case, that the mutual attraction of the molecules of one of the components of a binary mixture of normal substances is slight. *Proc. Kon. Akad.*, 10:34–46, 1907.
- [115] J. J. van Laar. Some remarks on the last observations of Prof. H. Kamerlingh Onnes and Dr. W.H. Keesom. *Proc. Kon. Akad. Sci.*, 10:238–239, 1907.
- [116] P. H. van Konynenburg. *Critical lines and phase equilibria in binary mixtures*. PhD thesis, UCLA, 1968.
- [117] R. L. Scott. van der Waals-like global phase diagrams. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(18):4225–4231, 1999.
- [118] P. H. van Konynenburg and R. L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, 298(1442):495–540, 1980.

- [119] R. L. Scott. Models for phase-equilibria in fluid mixtures. *Accounts of chemical research*, 20(3):97–107, 1987.
- [120] D. Furman and R. B. Griffiths. Global phase diagram for a van der Waals model of a binary mixture. *Physcal Review A*, 17(3):1139–1148, 1978.
- [121] D. Furman, S. Dattagupta, and R. B. Griffiths. Global phase diagram for a three-component model. *Physcal Review B*, 15(1):441–464, 1977.
- [122] B. K. Das and R. B. Griffiths. A search for multicritical points in liquid mixtures: The shield region and the three-state Potts point. *Journal of Chemical Physics*, 70(12):5555–5566, 1979.
- [123] R.B. Potts. Some generalized order-disorder transformations. *Proceedings of the Cambridge Philosophic Society*, 48:106–109, 1953.
- [124] J. P. Straley and M. E. Fisher. 3-state Potts model and anomalous tricritical points. *Journal of Physical A-Mathematical and General*, 6(9):1310–1326, 1973.
- [125] F. Y. Wu. The Potts model. *Reviews of Modern Physics*, 54(1):235–268, 1982.
- [126] J. N. Canongia Lopes. On the classification and representation of ternary phase diagrams: The yin and yang of a T-x approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(9):2314–2319, 2004.
- [127] A. Bolz, U. K. Deiters, C. J. Peter, and T. W. de Loos. Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. *Pure and Applied Chemistry*, 70(11):2233–2257, 1998.
- [128] U. K. Dieters. Gerhard M. Schneider-celebrating his 70th birthday. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(4):555–687, 2003.

- [129] G. M. Schneider. Druckeinfluss auf die entmischung flüssiger systeme [pressure effect on the unmixing of fluids]. *Z. Physik. Chem. NF*, 39:187–197, 1963.
- [130] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. I: Phenomenological description. *Fluid Phase Equilibria*, 1(2):161–172, 1977.
- [131] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. II: Phenomenological description. *Fluid Phase Equilibria*, 1(3):225–245, 1977.
- [132] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. III: Quantitative description. *Fluid Phase Equilibria*, 1(4):305–316, 1977.
- [133] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. IV: Quantitative description. *Fluid Phase Equilibria*, 2(1):59–78, 1978.
- [134] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. I: Quantitative description. *Fluid Phase Equilibria*, 2(2):143–159, 1977.
- [135] I. Wichterle. High pressure vapour-liquid equilibrium. V: experimental technique. *Fluid Phase Equilibria*, 2(4):293–295, 1979.
- [136] L. Z. Boshkov. On the description of closed-loop phase-diagrams of 2-component solutions, based on the one fluid equation of state. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 294(4):901–905, 1987.
- [137] L. Z. Boshkov and L. V. Yelash. Closed-loops of liquid-liquid immiscibility in binary mixtures predicted from the redlich-kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 141(1-2):105–112, 1997.
- [138] L. V. Yelash and T. Kraska. Closed-loops of liquid-liquid immiscibility in binary mixtures of equal sized molecules predicted with a simple theoretical equation

- of state. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 102(2):213–223, 1998.
- [139] G. W. Wu J. L. Wang and R. J. Sadus. Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere plus van der waals interactions. *Molecular Physics*, 98(11):715–723, 2000.
- [140] A. van Pelt and Th. de Loos. Connectivity of critical lines around the van Laar point in T-x projections. *Journal of Chemical Physics*, 97(2):1271–1281, 1991.
- [141] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [142] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation : Elementary Methods*. Wiley-Interscience, 1997.
- [143] R. J. Sadus. *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*. Elsevier Science, 1999.
- [144] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2 edition, 2001.
- [145] A. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall, 2 edition, 2001.
- [146] T. Schlick. *Molecular Modeling and Simulation*. Springer, 2002.
- [147] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2 edition, 2004.
- [148] D. M. Heyes. *The Liquid State: Applications of Molecular Simulations*. John Wiley & Sons, 1998.

- [149] V. Springel *et al.* Simulations of the formation, evolution and clustering of galaxies and quasars. *Nature*, 435(7042):629–636, 2005.
- [150] Y. Duan and P. A. Kollman. Pathways to a protein folding intermediate observed in a 1-microsecond simulation in aqueous solution. *Science*, 282(5389):740–744, 1998.
- [151] B. Moser and H. Kistenmacher. An analysis of the industrial use of a phase-equilibria prediction model based on thermodynamic perturbation-theory. *Fluid Phase Equilibria*, 34(2-3):189–201, 1987.
- [152] K. E. Gubbins and P. Clancy. A cost-benefit analysis of the industrial use of phase equilibria prediction model based on the perturbation theory. *Fluid Phase Equilibria*, 38(1-2):195–197, 1987.
- [153] K. E. Gubbins. The future of thermodynamics. *Chemical Engineering Progress*, 85(2):38–49, 1989.
- [154] S. Dasgupta. The role and challenges of computational chemistry in industrial problems. *Computing in Science & Engineering*, 2(6):52–60, 2000.
- [155] T.B. Thompson *et al.* Chemical industry of the future: Technology roadmap for computational chemistry. Technical report, Council of Chemical Research, Washington, D.C., 1999.
- [156] R. D. Mountain and A. M. Chaka. *The Challenges in Developing Molecular Simulations of Fluid Properties for Industrial Applications*, chapter 17. Annual Reports in Computational Chemistry. Elsevier, 2005.
- [157] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, 87(5):1117–1157, 1996.

- [158] M. E. Tuckerman and G. J. Martyna. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(2):159–178, 2000.
- [159] K. Y. Sanbonmatsu, S. Joseph, and C.-S. Tung. Simulating movement of tRNA into the ribosome during decoding. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(44):15854–15859, 2005.
- [160] C. R. A. Catlow, L. Ackermann, R. G. Bell, F. Cora, D. H. Gay, M. A. Nygren, J. C. Pereira, G. Sastre, B. Slater, and P. E. Sinclair. Computer modelling as a technique in solid state chemistry. *Faraday Discussions*, 106(106):1–40, 1997.
- [161] R. W. Zwanzig. High-temperature equation of state by a perturbation method. i. Nonpolar gases. *Journal of Chemical Physics*, 22(8):1420–1426, 1954.
- [162] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and A. H. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [163] J. G. Amar. The Monte Carlo method in science and engineering. *Computing in Science & Engineering*, 8(2):9–19, 2006.
- [164] C. Tschierske. Non-conventional soft matter. *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, 97:191–267, 2001.
- [165] D. A. Case, T. E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, and R. J. Woods. The AMBER biomolecular simulation programs. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1668–1688, 2005.
- [166] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. Molecular modeling of organic and biomolecular systems using BOSS and MCPRO. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1689–1700, 2005.

- [167] D. van der Spoel. GROMACS: Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1701–1718, 2005.
- [168] M. Christen. The GROMOS software for biomolecular simulation: GROMOS05. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1719–1751, 2005.
- [169] J. L. Banks et al. Integrated modeling program, applied chemical theory (IMPACT). *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1752–1780, 2005.
- [170] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale, and K. Schulten. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1781–1802, 2005.
- [171] H.J. Limbach et al. ESPResSo—an extensible simulation package for research on soft matter systems. *Computer Physics Communications*, 174(9):704–727, 2006.
- [172] J. Norberg and L. Nilsson. Advances in biomolecular simulations: methodology and recent applications. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 36(3):257–306, 2003.
- [173] J-P Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 1986.
- [174] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1):1–13, 1958.
- [175] J. M. J. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer. New method for the calculation of the pair correlation function. *Physica*, 25:792–808, 1959.
- [176] F. Lado. Perturbation correction for the free energy and structure of simple fluids. *Physical Review A*, 8(5):2548–2552, 1973.
- [177] J. Fischer and S. Lago. Thermodynamic perturbation theory for molecular liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 78(9):5750–5758, 1983.

- [178] S. Lago C. Vega and P. Padilla. Thermodynamic properties of nonpolar molecular fluids of different geometries from perturbation theory. *Journal of Physics Chemical*, 96(4):1900–1905., 1992.
- [179] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [180] K. Binder. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics*, 60(5):487–559, 1997.
- [181] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, and F. Varnik F. Molecular dynamics simulations. *Journal of physics: Condensed Matter*, 16(5):S429–S453, 2004.
- [182] J. Roth and F. Gähler H.-R. Trebin. A molecular dynamics run with 5 180 116 000 particles. *International Journal of Modern Physics C*, 11(2):317–322, 2000.
- [183] K. Kadau, T.C. Germann, and P.S. Lomdahl. Large-scale molecular-dynamics simulation of 19 billion particles. *International Journal of Modern Physics C*, 15(1):193–201, 2004.
- [184] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.
- [185] J. G. Gay and B. J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *Journal of Chemical Physics*, 74(6):3316–3319, 1981.
- [186] A.Z Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, 61(4):813–826, 1987.
- [187] J. N. Canongia Lopes. Microphase separation in mixtures of Lennard-Jones particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(6):949–954, 2002.

- [188] J. N. Canongia Lopes and D. J. Tildesley. Three-phase osmotic equilibria using the Gibbs ensemble simulation method. *Molecular Physics*, 98(12):769–772, 2000.
- [189] J. C. G. Calado and J. N. Canongia Lopes. The building-up of phase diagrams. *Pure & Applied Chemistry*, 71(7):1183–1196, 1999.
- [190] J. N. Canongia Lopes. Phase equilibria in binary Lennard-Jones mixtures: phase diagram simulation. *Molecular Physics*, 96(11):1649–1658, 1999.
- [191] J. N. Canongia Lopes and D. J. Tildesley. Multiphase equilibria using the Gibbs ensemble Monte Carlo method. *Molecular Physics*, 92(2):187–195, 1997.
- [192] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. General method. *Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959.
- [193] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard. Dynamics of radiation damage. *Physical Review*, 120(4):1229–1253, 1960.
- [194] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, 136(12A):A405–A411, 1964.
- [195] L. Verlet. Computer 'Experiments' on classical fluids I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [196] L. Verlet. Computer 'Experiments' on classical fluids II. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1):201–214, 1968.
- [197] J.-P. Hansen and L. Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Physical Review*, 184(1):151–161, 1969.
- [198] F. H. Stillinger and A. Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 60(4):1545–1557, 1974.

- [199] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus. Dynamics of folded proteins. *Nature*, 267(5612):585–590, 1977.
- [200] R. W. Hockney. The potential calculation and some applications. *Methods of Computational Physics*, 9:135–211, 1970.
- [201] 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.
- [202] M. E. Tuckerman, G. J. Martyna, and B. J. Berne. Molecular dynamics algorithm for condensed systems with multiple time scales. *Journal of Chemical Physics*, 93(2):1287–1291, 1990.
- [203] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97(3):1990–2001, 1992.
- [204] G. J. Martyna and M. L. Klein M. Tuckerman. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [205] R. H. Fowler. A tentative statistical theory of Macleod’s equation for surface tension, and the parachor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 159(897):229–246, 1937.
- [206] A. Mulero, C. Galan, and F. Cuadros. Fowler’s approximation for the surface tension and surface energy of Lennard-Jones fluids revisited. *Journal of Physics: Conference Series*, 15(14):2285–2300, 2003.
- [207] J. G. Kirkwood and F. P. Buff. The statistical mechanical theory of surface tension. *Journal of Chemical Physics*, 17(3):338–343, 1949.

- [208] A. Harasima. Molecular theory of surface tension. *Advances in Chemical Physics*, 1:203–237, 1958.
- [209] R. C. Tolman. The effect of droplet size on surface tension. *Journal of Chemical Physics*, 17(3):333–337, 1949.
- [210] Y. A. Lei, T. Bykov, S. Yoo, and X. C. Zeng. The Tolman length: Is it positive or negative? *Journal of the American Chemical Society*, 127(44):15346–15347, 2005.
- [211] C. L. Tien and J. G. Weng. Molecular dynamics simulation of nanoscale interfacial phenomena in fluids. *Advances in Applied Mechanics*, 38:95–146, 2002.
- [212] K. Koga, X. C. Zeng, and A. K. Shchekin. Validity of Tolman’s equation: How large should a droplet be? *Journal of Chemical Physics*, 109(10):4063–4070, 1998.
- [213] E. M. Blokhuis and J. Kuipers. Thermodynamic expressions for the Tolman length. *Journal of Chemical Physics*, 124(7):074701–(8pag.), 2006.
- [214] V. I. Kalikmanov. Semiphenomenological theory of the Tolman length. *Physical Review E*, 55(3):3068–3071, 1997.
- [215] T. V. Bykov and X. C. Zeng. Statistical mechanics of surface tension and Tolman length of dipolar fluids. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(47):11586–11594, 2001.
- [216] M. J. Haye and C. Bruin. Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension. *Journal of Chemical Physics*, 100(1):556–559, 1994.
- [217] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. B. van Woerkom, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen. Molecular dynamics of the surface tension of a drop. *Journal of Chemical Physics*, 96(1):565–576, 1992.

- [218] T. Ikeshoji, B. Hafskjold, and H. Furuhot. Molecular-level calculation scheme for pressure in inhomogeneous systems of flat and spherical layers. *Molecular Simulations*, 29(2):101–109, 2003.
- [219] M. P. Moody and P. Attard. Curvature dependent surface tension from a simulation of a cavity in a Lennard-Jones liquid close to coexistence. *Journal of Chemical Physics*, 115(19):8967–8977, 2001.
- [220] E. M. Blokhuis and D. Bedeaux. Pressure tensor of a spherical interface. *Journal of Chemical Physics*, 97(5):3576–3586, 1992.
- [221] D. Duque and L. F. Vega. Some issues on the calculation of interfacial properties by molecular simulation. *Journal of Chemical Physics*, 121(17):8611–8617, 2004.
- [222] A. E. Nasrabad, R. Laghaei, and B. C. Eu. Molecular theory of thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics*, 124(8):084506–(10pag.), 2006.
- [223] K. Meier, A. Laesecke, and St. Kabelac. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. I. Viscosity. *Journal of Chemical Physics*, 121(8):3671–3687, 2004.
- [224] K. Meier, A. Laesecke, and St. Kabelac. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II. Self-diffusion. *Journal of Chemical Physics*, 121(19):9526–9535, 2004.
- [225] K. Meier, A. Laesecke, and St. Kabelac. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. III. Bulk viscosity. *Journal of Chemical Physics*, 122(1):014513–(9pag.), 2005.
- [226] G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson. Computr-simulation of a gas-liquid surface I. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 73(8):1133–1144, 1977.

- [227] D. Beysens and M. Robert. Thickness of fluid interfaces near the critical point from optical reflectivity measurements. *Journal of Chemical Physics*, 87(5):3056–3061, 1987.
- [228] J. S. Huang and W. W. Webb. Diffuse interface in a critical fluid mixture. *Journal of Chemical Physics*, 50(9):3677–3693, 1969.
- [229] E. M. Blokhuis, D. Bedeaux, C. D. Holcomb, and J. A. Zollweg. Tail corrections to the surface-tension of a Lennard-Jones liquid-vapor interface. *Molecular Physics*, 85(3):665–669, 1995.
- [230] M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, and J. H. Sikkenk. A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface. *Journal of Chemical Physics*, 89(6):3789–3792, 1988.
- [231] W-Z Ou-Yang, Z-Y Lu, T-F Shi, Z-Y Sun, and L-J An. A molecular-dynamics simulation study on the dependence of Lennard-Jones gas-liquid phase diagram on the long-range part of the interactions. *Journal of Chemical Physics*, 123(23):234502–(8pag.), 2005.
- [232] J. Janecek. Long range corrections in inhomogeneous simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(12):6264–6269, 110.
- [233] C. D. Holcomb, P. Clancy, and J. A. Zollweg. A critical-study of the simulation of the liquid vapor interface of a Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 78(2):437–459, 1993.
- [234] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer. Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: The Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics*, 107(21):9264–9270, 1997.

- [235] A. Trokhymchuk and J. Alejandre. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. *Journal of Chemical Physics*, 111(18):8510–8523, 1999.
- [236] E. Salomons and M. Mareschal. Surface tension, adsorption and surface entropy of liquid-vapour systems by atomistic simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(20):3645–3661, 1991.
- [237] L-J Chen. Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 103(23):10214–10216, 1995.
- [238] J-G Weng, S. Park, J. R. Lukes, and C-L Tien. Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films. *Journal of Chemical Physics*, 113(14):5917–5923, 2000.
- [239] M. Meyer, M. Mareschal, and M. Hayoun. Computer modeling of a liquid-liquid interface. *Journal of Chemical Physics*, 89(2):1067–1073, 1988.
- [240] J. A. Barker. Surface-tension and atomic interactions in simple liquids argon, krypton and xenon. *Molecular physics*, 80(4):815–820, 1993.
- [241] J. Stecki and S. Toxvaerd. The liquid-liquid interface of simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 103(10):4352–4359, 1995.
- [242] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer. Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: Binary mixtures of Lennard-Jones fluids. *Journal of Chemical Physics*, 110(2):1188–1194, 1999.
- [243] E. Diaz-Herrera, J. Alejandre, G. Ramirez-Santiago, and F. Forstmann. Interfacial tension behavior of binary and ternary mixtures of partially miscible Lennard-

- Jones fluids: A molecular dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*, 110(16):8084–8089, 1999.
- [244] O. Antonevych, F. Forstmann, and E. Diaz-Herrera. Phase diagram of symmetric binary fluid mixtures: First-order or second-order demixing. *Physical Review E*, 65(6):061504–(7pag.), 2002.
- [245] E. Diaz-Herrera, G. Ramirez-Santiago, and J. A. Moreno-Razo. Metastable liquid lamellar structures in binary and ternary mixtures of Lennard-Jones fluids. *Physical Review E*, 68(6):061204–(8pag.), 2003.
- [246] E. Diaz-Herrera, J. A. Moreno-Razo, and G. Ramirez-Santiago. Wetting phenomenon in the liquid-vapor phase coexistence of a partially miscible Lennard-Jones binary mixture. *Physical Review E*, 70(5):051601–(8pag.), 2004.
- [247] E. Diaz-Herrera, G. Ramirez-Santiago, and J. A. Moreno-Razo. Phase and interfacial behavior of partially miscible symmetric Lennard-Jones binary mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 123(18):184507–(9pag.), 2005.
- [248] F. Bresme and N. Quirke. Computer simulation studies of liquid lenses at a liquid-liquid interface. *Journal of Chemical Physics*, 112(13):5985–5990, 2000.
- [249] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York, 6 edition, 1997.
- [250] B. Widom J. S. Rowlinson. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover, 2003.
- [251] P. Roura. Thermodynamic derivations of the mechanical equilibrium conditions for fluid surfaces: Young’s and Laplace’s equations. *American Journal of Physics*, 73(12):1139–1147, 2005.

- [252] P. Geysermans, N. Elyeznasni, and V. Russier. Layered interfaces between immiscible liquids studied by density-functional theory and molecular-dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 123(20):204711–(8pag.), 2005.
- [253] J. B. Buhn, P. A. Bopp, and M. J. Hampe. A molecular dynamics study of a liquid-liquid interface: structure and dynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 224(2):221–230, 2004.
- [254] S. S. Jang et al. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: Effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(32):12130–12140, 2004.
- [255] C. Denniston and M. O. Robbins. Mapping molecular models to continuum theories for partially miscible fluids. *Physical Review E*, 69(2):021505–(19pag.), 2004.
- [256] V. Simmons and J. B. Hubbard. Molecular dynamics study of the surface tension of a binary immiscible fluid. *Journal of chemical Physics*, 120(6):2893–2900, 2004.
- [257] M. Natlia and D. S. Cordeiro. Interfacial tension behaviour of water/hydrocarbon liquid-liquid interfaces: A molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, 29(12):817–827, 2003.
- [258] S. R. P. da Rocha et al. Molecular structure of the water-supercritical CO_2 interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(48):12092–12104, 2001.
- [259] E. Scholl-Paschinger. *Phasenverhalten von einfachen Flüssigkeiten und ihren Mischungen*. PhD thesis, Universität Wien, 2002.
- [260] E. Scholl-Paschinger and G. Kahl. Self-consistent ornstein-zernike approximation for a binary symmetric fluid mixture. *Journal of Chemical Physics*, 118(16):7414–7424, 2003.

- [261] N. B. Wilding, F. Schmid, and P. Nielaba. Liquid-vapor phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture. *Physical Review E*, 58(2):2201–2212, 1998.
- [262] J. J. Weis, M. J. P. Nijmeijer, J. M. Tavares, and M. M. Telo da Gama. Phase diagram of Heisenberg fluids: Computer simulation and density functional theory. *Physical Review E*, 55(1):436–446, 1997.
- [263] E. Scholl-Paschinger and G. Kahl. Type-IV phase behavior in fluids with an internal degree of freedom. *Journal of Chemical Physics*, 123(13):134508–(4pag.), 2005.
- [264] W. Fenz, R. Folk, I. M. Mryglod, and I. P. Omelyan. Phase diagrams of classical spin fluids: The influence of an external magnetic field on the liquid-gas transition. *Physical Review E*, 68(6):061510–(12 pag.), 2003.
- [265] I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, R. Folk, and W. Fenz². Ising fluids in an external magnetic field: An integral equation approach. *Physical Review E*, 69(6):061506–(12 pag.), 2004.
- [266] E. Scholl-Paschinger, D. Levesque, J.-J. Weis, and G. Kahl. Phase diagram of a symmetric binary fluid in a porous matrix. *Physical Review E*, 64(1):011502–(12 pag.), 2001.
- [267] E. Paschinger, D. Levesque, G. Kahl, and J.-J. Weis. On the phase separation of a binary fluid in a porous medium. *Europhysics Letters*, 55(2):178–183, 2001.
- [268] J. M. Tavares, M. M. Telo da Gama, P. I. C. Teixeira, J. J. Weis, and M. J. P. Nijmeijer. Phase diagram and critical behavior of the ferromagnetic Heisenberg fluid from density-functional theory. *Physical Review E*, 52(2):1915–1929, 1995.
- [269] M. J. P. Nijmeijer and J. J. Weis. Monte Carlo simulation of the ferromagnetic order-disorder transition in a Heisenberg fluid. *Physical Review E*, 53(1):591–600, 1996.

- [270] M. J. P. Nijmeijer and J. J. Weis. Monte Carlo simulation of the ferromagnetic order-disorder transition in a Heisenberg fluid. *Physical Review Letters*, 75(15):2887–2890, 1995.
- [271] B. Groh and S. Dietrich. Ferroelectric phase in Stockmayer fluids. *Physical Review E*, 50(5):3814–3833, 1994.
- [272] B. Groh and S. Dietrich. Long-ranged orientational order in dipolar fluids. *Physical Review Letters*, 72(17):2422–2425, 1994.
- [273] I. Szalai and S. Dietrich. Global phase diagrams of binary dipolar fluid mixtures. *Molecular Physics*, 103(21-23):2873–2895, 2005.
- [274] M. Blume, V. J. Emery, and R. B. Griffiths. sing model for the λ transition and phase separation in He³-He⁴ mixtures. *Physical Review A*, 4(3):1071–1077, 1971.
- [275] A. Maciolek, M. Krech, and S. Dietrich. Phase diagram of a model for He³-He⁴ mixtures in three dimensions. *Physical Review E*, 69(3):036117–(17 pag.), 2004.
- [276] E. Scholl-Paschinger and G. Kahl. Type-IV phase behavior in fluids with an internal degree of freedom. *Journal of Chemical Physics*, 123(13):134508–(4 pag.), 2005.
- [277] Mejia A and H. Segura. On the interfacial behavior about the shield region. *International Journal of thermophysics*, 29(1):13–29, 2005.
- [278] M. Rao and B.J. Berne. On the location of surface of tension in the planar interface between liquid and vapour. *Molecular Physics*, 37(2):455–461, 1979.
- [279] M. J. Bradshaw. Liquid crystal devices. *Physics Education*, 18(1):20–26, 1983.
- [280] K. Tarumi, M. Bremer, and T. Geelhaar. Recent liquid crystal material development for active matrix displays. *Annual review of materials science*, 27:423–441, 1997.

- [281] T. Geelhaar. Liquid crystals for display applications. *Liquid Crystals*, 24(1):91–98, 1998.
- [282] A. Miniewicz, A. Gniewek, and J. Parka. Liquid crystals for photonic applications. *Optical Materials*, 21(1-3):605–610, 2002.
- [283] M. G. Tomilin, S. A. Povzun, A. F. Kurmashev, E. V. Gribanova, and T. A. Efimova. The application of nematic liquid crystals for objective microscopic diagnosis of cancer. *Liquid Crystals Today*, 10(2):1–3, 2001.
- [284] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, and H. Stegemeyer. *Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*. CRC, London, 2004.
- [285] H. Stegemeyer and K. Bergmann. Experimental results and problems concerning 'blue phases'. *Springer Series in Chemical Physics*, 11:161–175, 1980.
- [286] O. Lehmann. Über fließende krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:462–472, 1889.
- [287] O. Lehmann. *Flüssige Krystalle*. Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904.
- [288] H. Kawamoto. The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4):460–500, 2002.
- [289] M. Schadt and W. Helfrich. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. *Applied Physics Letters*, 18(4):127–128, 1971.
- [290] P. M. Alt and P. Pleshko. Scanning limitations of liquid-crystal displays. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 21(2):146–155, 1974.
- [291] D. Waelder Laso. Tecnologia LCD. Technical report, 2003.

- [292] L. E. Tannas, W. E. Glenn, and J. W. Doane. *Flat-Panel Display Technologies: Japan, Russia, Ukraine and Belarus*. Noyes Publications, 1995.
- [293] V. Vill. Liquid crystals. In *Landolt-Börnstein*. Springer, Berlin, 1995.
- [294] G. W. Gray. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. Academic Press, New York, 1962.
- [295] G. Friedel. Les 'etats msomorphes de la matire. *Annales de Physique (Paris)*, 18:273–474, 1922.
- [296] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des chloesterins. *Montshefte für Chemie*, 9:421–441, 1888.
- [297] P.J. Collings, editor. *Liquid Crystal*. Princeton Univ. Press, New Jersey, 1990.
- [298] M. J. Stephen and J. P. Straley. Physics of liquid crystals. *Reviews of Modern Physics*, 46:617–703, 1974.
- [299] I. G. Chistyakov and W. M. Chaikowsky. The structure of p-Azoxybenzenes in magnetic fields. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 7:269–277, 1969.
- [300] A. M. Levelut and M. Lambert. Structure of B-Smectic liquid crystals. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de'l Academie des Sciences Series B*, 272:1018, 1971.
- [301] A. de Vries and D. L. Fishel. X-ray photographic studies of liquid-crystals 3. structure determination of smectic phase of 4-butyloxybenzal-4'-ethylanilene. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 16:311, 1972.
- [302] S. Diele, P. Brand, and H. Sackmann. X-ray diffraction and polymorphism of smectic liquid crystals I. A-, B- and C-modifications. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 16(1-2):105–116, 1972.

- [303] J. Doucet, A. M. Levelut, and M. Lambert. Polymorphism of the mesomorphic compound terephthal-bis-butylaniline (TBBA). *Physical Review Letters*, 32(6):301–303, 1974.
- [304] A. M. Levelut, J. Doucet, and M. Lambert. X-ray study of nature of smectic-B mesophases and of solid-smectic-B phase transition. *Journal de Physique*, 35(10):773–779, 1974.
- [305] J. Billard A. Tardieu. On the structure of the smectic D modification. *Journal de Physique Colloque*, 37:C379–C381, 1976.
- [306] J. Doucet, P. Keller, A. M. Levelut, and P. Porquet. Evidence of 2 new ordered smectic phases in ferroelectric liquid-crystals. *Journal de Physique*, 39(5):548–553, 1978.
- [307] P. Gane, A. J. Leadbetter, P. G. Wrighton, J. W. Goodby, G. W. Gray, and A. R. Tajbakhsh. The phase-behavior of bis-(4'-n-heptyloxybenzylidene)-1,4-phenylenediamine (HEPTOBPD), crystal J-phase and K-phase. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 100(1-2):67–74, 1983.
- [308] A. M. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liebert, and J. Billard. 2 new mesophases in a chiral compound. *Journal de Physique*, 44(5):623–629, 1983.
- [309] D. Demus. Liquid crystals. In H. Stegemeyer, editor, *Topic in Physical Chemistry*, chapter 1, page 13. Springer, 1994.
- [310] J. W. Woodby. Twist grain boundary (TGB) phases. In D. M. P. Mingos, editor, *Liquid Crystals II*, number 95 in Structure & Bonding, chapter 3, pages 84–147. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [311] E. Grelet. Liquid-crystalline smectic blue phases. *Liquid Crystals Today*, 12(4):1–5, 2003.

- [312] H-G. Kuball. From chiral molecules to chiral phases: comments on the chirality of liquid crystalline phases. *Liquid Crystals Today*, 9(1):1–7, 1999.
- [313] T. Seideman. The liquid-crystalline blue phases. *Reports on Progress in Physics*, 53(6):659–706, 1990.
- [314] J. Thoen. Adiabatic scanning calorimetric results for the blue phases of cholesteryl nonanoate. *Physical Review A*, 37(5):1754–1759, 1988.
- [315] D. C. Wright and N. D. Mermin. Crystalline liquids: The blue phases. *Reviews of Modern Physics*, 61(2):385–432, 1989.
- [316] J. P. Sethna, D. C. Wright, and N. D. Mermin. Relieving cholesteric frustration: The blue phase in a curved space. *Physical Review Letters*, 51(6):467–470, 1983.
- [317] J. P. Sethna. Frustration, curvature, and defect lines in metallic glasses and the cholesteric blue phases. *Physical Review B*, 31(10):6278–6297, 1985.
- [318] S. Kumar. *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*. Cambridge University Press, 2000.
- [319] J. P. Sethna. Theory of the blue phases of chiral nematic liquid crystals. In *Liquid Crystals and Liquid Crystal Polymers*. Springer-Verlag, 1987.
- [320] B. Pansu, E. Grelet, M. H. Li, and H. T. Nguyen. Hexagonal symmetry for smectic blue phases. *Physical Review E*, 62(1):658–665, 2000.
- [321] H. Kitzerow. Tunable photonic crystals. *Liquid Crystals Today*, 11(4):3–7, 2002.
- [322] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama. Polymer-stabilized liquid crystal blue phases. *Nature Materials*, 1(1):64–68, 2002.

- [323] J. W. Goodby. Symmetry and chirality in liquid crystal. In D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, and H.-W. Spiess, editors, *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [324] T. C. Lubensky, A. B. Harris, and R. D. Kamien. Chirality in liquid crystals: From microscopic origins to macroscopic structure. *Ferroelectrics*, 212(1-4):1–20, 1998.
- [325] G. R. Luckhurst, S. Romano, and H. B. Zewdie. Computer simulation studies of anisotropic systems.25 chiral nematics, the Dzyaloshinsky-Moriya model. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(10):1781–1791, 1996.
- [326] R. Memmer and F. Janssen. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, V. the temperature dependence of the pitch of a cholesteric phase studied under self-determined boundary conditions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(2):267–276., 1998.
- [327] R. Memmer and F. Janssen. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, VI. a temperature induced helix inversion in a single component cholesteric liquid crystal. *Liquid Crystals*, 24(6):805–809, 1998.
- [328] R. Memmer and F. Janssen. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, IX. chiral induction in guest-host systems-calculation of the helical twisting power. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 54(12):747–754, 2000.
- [329] R. Memmer, H.-G. Kuball, and A. Schöhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases I. The polymorphism of the chiral Gay-Berne fluid. *Liquid Crystals*, 15(3):345–360, 1993.
- [330] R. Memmer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, VII. the chiral Gay-Berne discogen. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 102(8):1002–1010, 1998.

- [331] R. Memmer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, VIII. blue phases of the chiral Gay-Berne fluid. *Liquid Crystals*, 27(4):533–546, 2000.
- [332] R. Memmer. Determination of equilibrium pitch of cholesteric phases by isobaric-isothermal Monte Carlo simulation. *Journal of chemical physics*, 114(18):8210–8222, 2001.
- [333] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Great Britain, second edition, 1994.
- [334] S. Chandrasekhar and G. S. Ranganath. Discotic liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 53:57–84, 1990.
- [335] S. Chandrasekhar. Liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 39:613–692, 1976.
- [336] L. Onsager. The effects of shapes on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51:627–59, 1949.
- [337] W. Maier and A. Saupe. A simple molecular theory of the nematic crystalline-liquid state. *Zeitschrift fuer Naturforschung*, 13a:564–566, 1958.
- [338] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2(6):382–385, 2003.
- [339] B. S. John, A. Stroock, and F. A. Escobedo. Cubatic liquid-crystalline behavior in a system of hard cuboids. *Journal of Chemical Physics*, 120(19):9383–9389, 2004.
- [340] R. Blaak, B. M. Mulder, and D. Frenkel. Cubatic phase for tetrapods. *Journal of Chemical Physics*, 120(11):5486–5492, 2004.

- [341] R. Blaak, B. M. Mulder, and D. Frenkel. Do cylinders exhibit a cubatic phase? *Journal of Chemical Physics*, 110(23):11652–11659, 1999.
- [342] A. Chamoux and A. Perera. A theoretical study of the isotropic cut sphere fluids. *Journal of Chemical Physics*, 108(19):8172–8181, 1998.
- [343] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, London, 2 edition, 1995.
- [344] C. Zannoni. Distribution functions and order parameters. In G. R. Luckhurst and G. W. Gray, editors, *The Molecular physics of liquid crystals*, chapter 3, pages 51–83. Academic Press, 1979.
- [345] V. N. Zwetkoff. Motion of anisotropic liquids in a rotating magnetic field. *Acta Physicochimica URSS*, 10:555–578, 1939.
- [346] P. W. Atkins. *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.
- [347] H. Goldstein, C. P. Poole, and J. L. Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002.
- [348] J. W. Emsley. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquids Crystals*. Reidel Publ. Co., 1985.
- [349] M. Abramowitz. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, 1964.
- [350] R. Eppenga and D. Frenkel. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. *Molecular Physics*, 52(6):1303–1334, 1984.
- [351] E.B. Priestley, P. Wojtowicz, and P. Sheng. *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, 2 edition, 1979.

- [352] G. Vertogen and W. H. De Jeu. *Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals*. Springer, Berlin, 1988.
- [353] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition in elastic disks. *Physical Review Series*, 127(2):359–361, 1962.
- [354] J. Vieillard-Baron. Phase transition of the classical hard-ellipsoid system. *Journal of Chemical Physics*, 56:4729–4744, 1972.
- [355] D. Frenkel and P. Eppenga. Monte Carlo study of the isotropic-nematic transition in a fluid of thin hard disks. *Physical Review Letters*, 49(15):1089–1092, 1982.
- [356] D. Frenkel and R. Eppenga. Evidence for algebraic orientational order in a 2-dimensional hard-core nematic. *Physical Review A*, 31(3):1776–1787, 1983.
- [357] D. Frenkel, B. M. Mulder, and J. P. McTagle. Phase-diagram of a system of hard ellipsoids. *Physical Review Letters*, 52(4):287–290, 1984.
- [358] D. Frenkel and B. M. Mulder. The hard ellipsoid of revolution fluid 1. Monte Carlo simulations. *Molecular Physics*, 55(5):1171–1192, 1985.
- [359] D. Frenkel and B. M. Mulder. The hard ellipsoid-of-revolution fluid 2. the y-expansion equation of state. *Molecular Physics*, 55(5):1193–1215, 1985.
- [360] D. Frenkel, B. M. Mulder, and J. P. McTagle. Phase-diagram of hard ellipsoids of revolution. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 123(1-4):119–128, 1985.
- [361] M.P. Allen, G.T. Evans, D. Frenkel, and B.M. Mulder. Hard convex body fluids. In I. Prigogine and S. A. Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, volume 86, pages 1–166. Wiley, New York, 1993.

- [362] A. Stroobants, H. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders. *Physical Review Letters*, 57(12):1452–1455, 1986.
- [363] D. Frenkel, H. Lekkerkerker, and A. Stroobants. Thermodynamic stability of a smectic phase in a system of hard-rods. *Nature*, 332(6167):822–823, 1988.
- [364] J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase-diagram of a system of hard spherocylinders by computer-simulation. *Physical Review A*, 41(6):3237–3244, 1990.
- [365] J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase-behavior of disk-like hard-core mesogens. *Physical Review A*, 45(8):5632–5648, 1992.
- [366] D. Frenkel. Columnar ordering as an excluded-volume effect. *Liquid Crystals*, 5(3):929–940, 1989.
- [367] A. Perera, K. Cassou, F. Ple, and S. Dubois. Entropy driven demixing in binary mixtures of hard convex bodies: influence of molecular geometry. *Molecular Physics*, 1000(21):3409–3419, 2002.
- [368] D. Frenkel. Computation challenges in complex liquids: Entropy-driven phase transitions. *Future Generation Computer Systems*, 10(2-3):207–212, 1994.
- [369] W. B. Strett and K. E. Gubbins. Liquids of linear-molecules computer-simulation and theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 28:373–410, 1977.
- [370] D. Frenkel and J. F. Maguire. Molecular-dynamics study of infinitely thin hard-rods scaling behavior of transport-properties. *Physical Review Letters*, 47(15):1025–1028, 1981.
- [371] D. Frenkel and J. F. Maguire. Molecular-dynamics study of the dynamical properties of an assembly of infinitely thin hard-rods. *Molecular Physics*, 49(3):503–541, 1983.

- [372] D. Frenkel. Approximate relation between the melting of hard-spheres and ellipsoidal platelets and needles. *Molecular Physics*, 54(1):145–148, 1985.
- [373] D. Frenkel. Onsager spherocylinders revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 91(19):4912–4916, 1997.
- [374] D. Frenkel. Computer-simulation of hard-core models for liquid-crystals. *Computer Physics Communications*, 44(3):243–253, 1987.
- [375] T. Warmerdam, D. Frenkel, and R. J. J. Zijlstra. Measurements of the ratio of the Frank constants for splay and bend in nematics of disk-like molecules. *Journal of Physique*, 48(2):319–324, 1987.
- [376] D. Frenkel. Computer-simulation of hard-core models for liquid-crystals. *Molecular Physics*, 60(1):1–20, 1987.
- [377] M. P. Allen and D. Frenkel. Calculation of liquid-crystal Frank constants by computer-simulation. *Physical Review A*, 37(5):1813–1816, 1988.
- [378] T. Warmerdam, D. Frenkel, and R. J. J. Zijlstra. Observation of a re-entrant isotropic-phase in a pure disc-like liquid-crystal. *Liquid Crystals*, 3(1):149–152, 1988.
- [379] C. Vega and D. Frenkel. Monte-carlo study of rod-like molecules a test of perturbation-theory for the Kihara model. *Molecular Physics*, 67(3):633–650, 1989.
- [380] D. Frenkel. Columnar ordering as an excluded-volume effect. *Liquid Crystals*, 5(3):929–940, 1989.
- [381] J. A. Cuesta and D. Frenkel. Monte-carlo simulation of 2-dimensional hard ellipses. *Physical Review A*, 42(4):2126–2136, 1990.
- [382] P. J. Camp, M. P. Allen, P. G. Bolhuis, and D. Frenkel. Demixing in hard ellipsoid rod-plate mixtures. *Journal of chemical Physics*, 106(22):9270–9275, 1997.

- [383] M. A. Bates and D. Frenkel. Infinitely thin disks exhibit a first order nematic-columnar phase transition. *Physical Review E*, 57(4):4824–4826, 1998.
- [384] M. A. Bates and D. Frenkel. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids. *Journal of chemical Physics*, 112(22):10034–10041, 2000.
- [385] M. P. Allen, D. Frenkel, and J. Talbot. Molecular-dynamics simulation using hard particles. *Computer Physics Communications*, 9(6):301–353, 1989.
- [386] B. J. Berne and P. Pechukas. Gaussian model potentials for molecular interactions. *Journal of Chemical Physics*, 56(8):4213–4216, 1972.
- [387] G. R. Luckhurst and S. Romano. Computer-simulation studies of anisotropic systems 4. the effect of translational freedom. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 373(1752):111–130, 1980.
- [388] M. P. Neal, M. D. De Luca, and C. M. Care. Molecular-dynamics simulations of calamitic and discotic liquid-crystals using a hybrid Gay-Berne-Luckhurst-Romano potential. *Molecular Simulation*, 14(4-5):245–258, 1995.
- [389] B. Martinez-Haya, A. Cuetos, S. Lago, and L. F. Rull. A novel orientation-dependent potential model for prolate mesogens. *Journal of Chemical Physics*, 122(2):024908–(8pag), 2005.
- [390] F. Affouard, M. Kröger, and S. Hess. Molecular dynamics of model liquid crystals composed of semiflexible molecules. *Physical Review E*, 54(5):5178–5186, 1996.
- [391] 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.

- [392] P.A. Lebwohl and G. Lasher. Nematic-liquid-crystal order: a Monte Carlo calculation. *Physical Review A*, 6:426–429, 1972.
- [393] S. Boschi et al. Parallel Monte Carlo simulation of Lebwohl-Lasher systems. Technical report, Science and supercomputing at CINECA, 2001.
- [394] U. Fabbri and C. Zannoni. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Molecular Physics*, 58:763–788, 1986.
- [395] G. R. Luckhurst and P. Simpson. Computer-simulation studies of anisotropic systems .8. the lebwohl-lasher model of nematogens revisited. *Molecular Physics*, 47(2):251–265, 1982.
- [396] G. R. Luckhurst, T. J. Sluckin, and H. B. Zewdie. Computer-simulation studies of anisotropic systems .15. the surface-properties of the lebwohl-lasher model nematogen. *Molecular Physics*, 59(4):657–678, 1986.
- [397] J. M. Polson and E. E. Burnell. Nematic-isotropic phase coexistence in a Lebwohl-Lasher model binary liquid crystal mixture. *Chemical Physics Letters*, 28:207–211, 1997.
- [398] J. Vieillard-Baron. The equation of state of a system of hard spherocylinders. *Molecular Physics*, 28:809–818, 1974.
- [399] J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson. A domain decomposition molecular dynamics program for the simulation of flexible molecules of spherically-symmetrical and nonspherical sites. II. extension to NVT and NPT ensembles. *Computer Physics Communications*, 148(1):43–58, 2002.
- [400] C. McBride and M. R. Wilson. Molecular dynamics simulations of a flexible liquid crystals. *Molecular Physics*, 97(4):511–522, 1999.

- [401] M. R. Wilson. Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystals molecules using a Gay-Berne/Lennard-Jones model. *Journal Chemical Physics*, 107(20):8654–8663, 1997.
- [402] M. R. Wilson. Atomistic simulations of liquid crystals. In D. M. P. Mingos, editor, *Liquid Crystals I*, number 94 in Structure & Bonding, chapter 2, pages 41–64. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [403] M. R. Wilson, J. M. Ilnytskyi, and L. M. Stimson. Computer simulations of a liquid crystalline dendrimer in liquid crystalline solvents. *Journal Chemical Physics*, 119(6):3509–3515, 2003.
- [404] A. V. Komolkin, Y. V. Molchanov, and P. P. Yakutseni. Computer-simulation of a real liquid-crystal. *Liquid Crystals*, 6:39–45, 1989.
- [405] S. J. Picken, W. F. van Gunsteren, P. T. van Duijen, and W. H. Dejeu. A molecular-dynamics study of the nematic phase of 4-n-pentil-4'-cyanobiphenyl. *Liquid Crystals*, 6:357–371, 1989.
- [406] C. W. Cross and B. M. Fung. A simplified approach to molecular dynamics simulations of liquid crystals with atom-atom potentials. *Journal of Chemical Physics*, 101(8):6381–7189, 1994.
- [407] A. V. Komolkin, A. Laaksonen, and A. Maliniak. Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal. *Journal of Chemical Physics*, 101(5):4103–4116, 1994.
- [408] B. Jung and B. L. Schürmann. Molecular dynamics of phenyl-4-(4-benzoyloxy)benzoyloxybenzoate in the crystalline and nematic phase. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 185:141–153, 1990.

- [409] M. R. Wilson and M. P. Allen. Computer simulations of mesogenic molecules using realistic atom-atom potentials. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 198:465–477, 1991.
- [410] M. R. Wilson and M. P. Allen. Structure of trans-4-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)cyclo-hexylcarbonitrile (CCH5) in the isotropic and nematic phases: a computer simulation study. *Liquid Crystals*, 12:157–176, 1992.
- [411] M. R. Wilson. Determination of the order parameter in realistic atom-based models of liquid crystal systems. *Journal of Molecular Liquids*, 68:23–31, 1996.
- [412] A. Tani G. Cinacchi, R. Colle. Atomistic molecular dynamics simulation of hexakis(pentyloxy)triphenylene: Structure and translational dynamics of its columnar state. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(23):7969–7977, 2004.
- [413] I. Ono and S. Kondo. A computational approach to the structure and motion of hexakis(pentyloxy)triphenylene (THE5) in discotic mesophase. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65(4):1057–1061, 1992.
- [414] I. Ono and S. Kondo. A computational approach to the structure of 4-alkoxy-4'-cyanobiphenyl in nematic mesophase. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66(2):633–638, 1993.
- [415] S. Hauptmann, T. Mosell, S. Reiling, and J. Brickmann. Molecular dynamics simulations of the bulk phases of 4-cyano-4-n-pentyloxybiphenyl. *Chemical Physics*, 208(1):57, 1996.
- [416] G. Krömer, D. Paschek, and A. Geiger. Molecular dynamics simulation study of isotropic and nematic PCH-5. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 97(10):1188–1192, 1993.

- [417] S. Y. Yakovenko, A. A. Muravski, G. Kromer, and A. Geiger. Molecular orientational motion in PCH5: Computer simulations and models. *Molecular Physics*, 86(5):1099–1121, 1995.
- [418] S. Y. Yakovenko. Short-time molecular orientational dynamics of PCH5. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 275:91–97, 1996.
- [419] J. Huth, T. Mosell, K. Nicklas, and A. Sariban and J. Brickmann;. Molecular dynamics simulations of liquid crystalline order for tetramers of p-Hydroxybenzoic acid. *Journal of Physical Chemistry*, 98(31):7685–7691, 1994.
- [420] M. Yoneya and H. J. C. Berendsen. Molecular dynamics simulations of chiral nematic liquid crystals. *Journal of the physical Society of Japan*, 63(3):1025–1030, 1994.
- [421] C. McBride, M. R. Wilson, and J. A. K. Howard. Molecular dynamics simulations of liquid crystal phases using atomistic potentials. *Molecular Physics*, 93(6):955, 1998.
- [422] S. H. Walmsley. Gaussian model potentials for molecular interactions and their development. *Chemical Physics Letters*, 49(2):390–392, 1977.
- [423] J. Saha. Pair potential for planar disc-like molecules. *Physics Letters A*, 228(1-2):91–96, 1997.
- [424] L. Paramonov and S. N. Yaliraki. The directional contact distance of two ellipsoids: Coarse-grained potentials for anisotropic interactions. *Journal of Chemical Physics*, 123(19):194111–(11pag.), 2005.
- [425] M. Babadi, R. Everaers, and M. R. Ejtehadi. Coarse-grained interaction potentials for anisotropic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 124(17):174708–(10pag.), 2006.

- [426] 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.
- [427] J. Kushick and B. J. Berne. Computer simulation of anisotropic molecular fluids. *Journal of Chemical Physics*, 64(4):1362–1367, 1976.
- [428] A. L. Tsykalo and A. D. Bagmet. Molecular-dynamics study of nematic liquid-crystals. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 46(3-4):111–119, 1978.
- [429] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems 30. the phase behavior and structure of a Gay-Berne mesogen. *Journal of Chemical Physics*, 110(14):7087–7108, 1999.
- [430] G. R. Luckhurst and P. S. J. Simmonds. Computer simulation studies of anisotropic systems 21. parametrization of the Gay-Berne potential for model mesogens. *Molecular Physics*, 80(2):233–252, 1993.
- [431] 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. *Journal of Chemical Physics*, 105:4234–4249, 1996.
- [432] A. P. J. Emerson, G. R. Luckhurst, and S. G. Whatling. Computer-simulation studies of anisotropic systems 23. the Gay-Berne discogen. *Molecular Physics*, 82(1):113–124, 1994.
- [433] H. C. Longuet-Higgins and B. Widom. A rigid sphere model for the melting of argon. *Molecular Physics*, 100(1):23–27, 2002.
- [434] P. Bolhuis and D. Frenkel. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders. *Journal of Chemical Physics*, 106(2):666–687, 1997.

- [435] D. J. Adams, G. R. Luckhurst, and R. W. Phippen. Computer simulation studies of anisotropic systems 17. the Gay-Berne model nematogen. *Molecular Physics*, 61(6):1575–1580, 1987.
- [436] G. R. Luckhurst, R. A. Stephens, and R. W. Phippen. Computer simulation studies of anisotropic systems 19. mesophases formed by the Gay-Berne model mesogen. *Liquid Crystals*, 8(4):451–464, 1990.
- [437] R. Hashim, G. R. Luckhurst, and S. Romano. Computer simulation studies of anisotropic systems 24. constant-pressure investigations of the smectic-B phase of the Gay-Berne mesogen. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(14):2141–2148, 1995.
- [438] E. de Miguel, L. Rull, M. K. Chalam, and K. E. Gubbins. Liquid-crystal phase-diagram of the Gay-Berne fluid. *Molecular Physics*, 74(2):405–424, 1991.
- [439] D. Vörländer. Research on molecular shape with the aid of crystalline fluids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 105:211, 1923.
- [440] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, and K. A. Suresh. Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana*, 9(5):471–80, 1977.
- [441] S. Chandrasekhar, C. Frank, J. D. Litster, W. H. De Jeu, and L. Lei. Liquid crystals of disc-like molecules. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, 309(1507):93–103, 1983.
- [442] S. Chandrasekhar. Discotic liquid crystals: A brief review. *Liquid crystals*, 14(1):3–14, 1993.
- [443] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems 27. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure. *Journal of Chemical Physics*, 104(17):6696–6709, 1996.

- [444] P. J. Collings and M. Hird. *Introduction to Liquid Crystals : Chemistry and Physics*. CRC, London, 1997.
- [445] A. R. Khokhlov and A. N. Semenov. Influence of external field on the liquid-crystalline ordering in the solutions of stiff-chain macromolecules. *Macromolecules*, 15(5):1272–1277, 1982.
- [446] M. Villanueva-Garcia, J. Robles, and A. Martinez-Richa. Quadrupolar moment calculations and mesomorphic character of model dimeric liquid crystals. *Computational Materials Science*, 22(3-4):300–308, 2000.
- [447] J. Hernandez-Trujillo, F. Colmenares, G. Cuevas, and M. Costas. MP2 ab initio calculations of the hexafluorobenzene-benzene and -monofluorobenzene complexes. *Chemical Physics Letters*, 265(3-5):503–507, 1997.
- [448] J. Vrabec, J. Stoll, and H. Hasse. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. *Journal of Chemical Physics B*, 105(48):12126–12133, 2001.
- [449] K. Satoh, S. Mita, and S. Kondo. Monte Carlo simulations on mesophase formation using dipolar Gay-Berne model. *Liquid Crystals*, 20(6):757–763, 1996.
- [450] K. Satoh, S. Mita, and S. Kondo. Monte carlo simulations using the dipolar Gay-Berne model: Effect of terminal dipole moment on mesophase formation. *Chemical Physics Letters*, 255(1-3):99–104, 1996.
- [451] E. Gwozdz, A. Brodka, and K. Pasterny. Molecular dynamics simulation study of a liquid crystal model: Gay-Berne particles with transverse dipole moments. *Chemical Physics Letters*, 267(5-6):557–562, 1997.
- [452] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Antiphase structures in polar smectic liquid crystals and their molecular origin. *Chemical Physics Letters*, 262(3):357–362, 1996.

- [453] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation of liquid crystals phases formed by Gay-Berne mesogens. In D. M. P. Mingos, editor, *Liquid Crystals I*, chapter 3, pages 65–137. Springer, 1999.
- [454] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Monte Carlo simulation of discotic Gay-Berne mesogens with axial dipole. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 93(8):1493–1496, 1997.
- [455] W. L. McMillan. Simple molecular theory of the Smectic C phase. *Physical Review A*, 8(4):1921–1929, 1973.
- [456] A. Wulf. Steric model for the smectic-C phase. *Physical Review A*, 11(1):365–375, 1975.
- [457] M. A. Bates. Modelling the chemically induced liquid crystalline phases in mixtures of disc-shaped mesogens: the phase diagram of quadrupolar Gay-Berne discs revisited. *Liquid Crystals*, 30(2):181–190, 2003.
- [458] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems 29. quadrupolar Gay-Berne discs and chemically induced liquid crystal phases. *Liquid crystals*, 24(2):229–241, 1998.
- [459] S. Kumar. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chemical Society Reviews*, 35(1):83–109, 2006.
- [460] T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kishimoto. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(1):38–68, 2006.
- [461] N. Boden, R. J. Bushby, and O. R. Lozman. A comparison of CPI and charge-transfer two-component columnar phases. *Molecular crystals & Liquid Crystals*, 441(1):345–354, 2004.

- [462] N. Boden, R. J. Bushby, O. Lozman, Z. B. Lu, A. McNeill, and B. Movaghar. Enhanced conduction in the discotic mesophase. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 410(1):13–21, 2004.
- [463] S. Kumar. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals. *Liquid Crystals*, 31(8):1037–1059, 2004.
- [464] B. R. Wegewijs, L. D. A. Siebbeles, N. Boden, R. J. Bushby, B. Movaghar, O. R. Lozman, Q. Liu, A. Pecchia, and L. A. Mason. Charge-carrier mobilities in binary mixtures of discotic triphenylene derivatives as a function of temperature. *Physical Review B*, 65(24):245112–(8pag.), 2002.
- [465] R. J. Bushby and O. Lozman. Discotic liquid crystals 25 years on. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5-6):343–354, 2002.
- [466] N. Boden, R. J. Bushby, Q. Liu, and O. Lozman. CPI (complementary polytopic interaction) stabilized liquid crystal compounds formed by esters of 2-hydroxy-3,6,7,10,11-pentakis(hexyloxy)triphenylene. *Journal of Materials Chemistry*, 11(6):1612–1617, 2001.
- [467] N. Boden, R. J. Bushby, G. Cooke, O. R. Lozman, and Z. B Lu. CPI: A recipe for improving applicable properties of discotic liquid crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 123(32):7915–7916, 2001.
- [468] N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, and O. Lozman. CPI induction of liquid crystal behaviour in triphenylenes with a mixture of hydrophobic and hydrophilic side chains. *Liquid Crystals*, 28(5):657–661, 2001.
- [469] O. Lozman, R. J. Bushby, and J. G. Vinter. Complementary polytopic interactions (CPI) as revealed by molecular modelling using the XED force field. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, 2(9):1446–1452, 2001.

- [470] E. O. Arikaniien, N. Boden, R. J. Bushby, O. Lozman, G. Vinter J, and A. Wood. Complimentary polytopic interactions (CPI). *Angewandte Chemie International Edition*, 39(13):2333–2336, 2000.
- [471] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, and J. H. Wendorff. Charge-transfer induced nematic columnar phase in low-molecular-weight disk-like systems. *Liquid crystals*, 10(2):147–159, 1991.
- [472] C. R. Patrick and G. S. Prosser. A molecular complex of benzene and hexafluorobenzene. *Nature*, 187:1021, 1960.
- [473] N. Weinberg and K. Mislow. On chirality measures and chirality properties. *Canadian Journal of Chemistry*, 78(1):41–45, 2000.
- [474] N. Weinberg and K. Mislow. A unification of chirality measures. *Journal of Mathematical Chemistry*, 17(1):35–53, 1995.
- [475] G. Yan and T. C. Lubensky. Chiral discotic columnar phases in liquid crystals. *Journal de Physique II*, 7(7):1023–1034, 1997.
- [476] B. W. van der Meer, G. Vertogen, A. J. Dekker, and J. G. J. Ypma. A molecular-statistical theory of the temperature-dependent pitch in cholesteric liquid crystals. *Journal of Chemical Physics*, 65(10):3935–3943, 1976.
- [477] Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shih, C-W Woo, and H. T. Tan. Molecular model for cholesteric liquid crystals. *Physical Review A*, 14(1):445–450, 1976.
- [478] Y. M. Shih Y. R. Lin-Liu and C-W Woo. Molecular theory of cholesteric liquid crystals and cholesteric mixtures. *Physical Review A*, 15(6):2550–2557, 1977.

- [479] B. W. van der Meer and G. Vertogen. A molecular model for the cholesteric mesophase. In G. R. Luckhurst and G. W. Gray, editors, *The Molecular physics of liquid crystals*, chapter 6, page 45. Academic Press, 1979.
- [480] R. Memmer, H.-G. Kuball, and A. Schöhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, II. the use of twisted boundary conditions. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 97(10):1193–1199, 1993.
- [481] R. Memmer, H.-G. Kuball, and A. Schöhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, III. a cholesteric phase formed by chiral Gay-Berne atropisomers. *Molecular Physics*, 89(6):1633–1649, 1996.
- [482] R. Memmer, H.-G. Kuball, and A. Schöhofer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases, IV. intermolecular chirality transfer to rotamers in a cholesteric phase. *Liquid Crystals*, 19(6):749–753., 1995.
- [483] R. Berardi, H.-G. Kuball, R. Memmer, and C. Zannoni. Chiral induction in nematics: A computer simulation study. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 94(9):1229–1234, 1998.
- [484] R. Memmer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases: Determination of the self diffusion coefficient tensor of cholesteric liquid crystals,. In R. Esser, P. Grassberger, J. Grotendorst, and M. Lewerenz, editors, *Molecular Dynamics on Parallel Computers*, pages 332–333. World Scientific Press, 2000.
- [485] R. Memmer. Computer simulation of chiral liquid crystal phases. In H. Rollnik and D. Wolf, editors, *NIC Symposium 2001*, number 9 in NIC, pages 325–334, Jülich, 2002.
- [486] K. Ema, G. Nounesis, C. W. Garland, and R. Shashidhar. Calorimetric study of smec-

- tic polymorphism in octyloxyphenyl-nitrobenzoyloxy benzoate + decyloxyphenyl-nitrobenzoyloxy benzoate mixtures. *Physical Review A*, 39:2599–2608, 1989.
- [487] V. N. Raja, R. Shashidhar, B. R. Ratna, and G. Heppke. New alternative for the smectic- A_1 -reentrant nematic-smectic- A_d bicritical point. *Physical Review A*, 37:303–305, 1988.
- [488] R. Lukac and F. J. Vesely. Computer simulation of liquid crystal-mixtures with the Gay-Berne potential. *Molecular Crystals & Liquid Crystal*, 262:533–541, 1995.
- [489] R. A. Bermose, C. M. Care, D. J. Cleaver, and M. P. Neal. A molecular dynamics study of a bi-disperse liquid crystal mixture using a generalized Gay-Berne potential. *Molecular Physics*, 90(4):625–635, 1997.
- [490] R. A. Bemrose, C. M. Care, D. J. Cleaver, and M. P. Neal. Computer simulation of bi-disperse liquid crystals: the effect of concentration on phase behaviour and structural properties. *Molecular Crystals & Liquid Crystal*, 299:27–32, 1997.
- [491] M.P. Allen D.J. Cleaver, C.H. Care and M.P. Neal. Extension and generalization of the Gay-Berne potential. *Physical Review E*, 54(1):559–567, 1996.
- [492] D. Fincham. Leap-frog rotational algorithms for linear molecules. *Molecular Simulations*, 11(1):79–89, 1993.
- [493] D. Fincham. Leap-frog rotational algorithms. *Molecular Simulations*, 8(3-5):165–178, 1992.
- [494] M. R. Wilson, M. P. Allen, M. A. Warren, A. Sauron, and W. Smith. Replicated data and domain decomposition molecular dynamics techniques for simulation of anisotropic potentials. *Journal of Computational Chemistry*, 18(4):478–488, 1997.

- [495] D. Andrienko. *On the theory and simulation of confined liquid crystals*. PhD thesis, University of Bristol, 2001.
- [496] E.B. Priestly. *Intoduction to liquid Crystals*. Plenum Press., New York, 1975.
- [497] L. M. Blinov. *Electrooptic effects in liquid crystals*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [498] M.G. Clark, K. J. Harrison, and E. Raynes. Liquid crystals materials and devices. *Physics in Technology*, 11:232–240, 1980.
- [499] F. Hardouin, A. M. Levelut, M. F. Achard, and J. Sigaud. Polymorphism in polar mesogens 1. Physico-chemistry ans structural aspects. *Journal de Chimie Physique et Physico-Chimie Biologique*, 80:53–64, 1983.
- [500] E. Madelung. Das elektrische feld in systemen van regelmaässig angeordneten punktladungen. *Phys. Zeitschrift*, 19:524–532, 1918.
- [501] P.P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 64:253–287, 1921.
- [502] M. H. Evjen. On the stability of certain heteropolar crystals. *Physical Review.*, 39:675–687, 1932.
- [503] F. C. Brown. *Física de los sólidos: cristales iónicos*. Revert, S. A., Barcelona, 1967.
- [504] J. P. Dahl. Correction and extension of Evjen’s method for evaluating crystal potentials by means of lattice sums,. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26:33–40, 1965.
- [505] F. Seitz and D. Turnbull, editors. *Solid State Physics*, volume 16. Academic Press, New York, 1964.

- [506] J. Lekner. Summation of coulomb in computer simulated disordered systems. *Physica A*, 176:485–498, 1991.
- [507] J. Lekner. Summation of dipolar fields in simulated liquid-vapor interfaces. *Physica A*, 157:826, 1989.
- [508] K Tang, H. W. Zhang, and Z. Y. Zhong. Lekner summation for two-dimensional magnetic dipolar interaction energy. *Computer Physics Communications*, 174(4):270–272, 2006.
- [509] M. Mazars. Lekner summations and Ewald summations for quasi-two-dimensional systems. *Molecular Physics*, 103(9):1241–1260, 2005.
- [510] S. W. Lishchuk. Lekner summation of dipolar interaction in quasi-two-dimensional simulations. *Molecular Physics*, 100(24):3789–3793, 2002.
- [511] M. Mazars. Lekner summations. *Journal of Chemical Physics*, 115(7):2955–2965, 2001.
- [512] N Gronbech-Jensen. Lekner summation of long range interactions in periodic systems. *International Journal of Modern Physics C*, 8(6):1287–1297, 1997.
- [513] I. C. Yeh and M. L. Berkowitz. Ewald summation for systems with slab geometry. *Journal of Chemical physics*, 111(7):3155–3162, 1999.
- [514] J. Huatman and M. L. Klein. An Ewald summation method for planar surfaces and interfaces. *Molecular Physics*, 75:379–395, 1991.
- [515] M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors. *Computer Simulations in Chemical Physics*, volume 397 of *NATO ASI Series C*. Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- [516] A. Arnold and C. Holm. Efficient methods to compute long-range interactions for soft matter systems. *Advances in Polymers Science*, 185:59–109, 2005.

- [517] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley & Sons, New York, 1976.
- [518] J. W. Perram S. W de Leeuw and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions I. Lattice sums and dielectric constants. *Proceedings of The Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, A373:27–56, 1980.
- [519] D. M. Heyes. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. *Journal of Chemical Physics*, 74:1924–1929, 1981.
- [520] L. V. Woodcock and K. Singer. Thermodynamic and structural properties of liquid ionic salts obtained by Monte Carlo computation. *Transactions of the Faraday Society*, 67:12–30, 1971.
- [521] N. Anastasiou and D. Fincham. Programs for the dynamic simulation of liquids and solids II. mdions: rigid ions using the ewald sum. *Computational Physics Communications*, 25:159–176, 1982.
- [522] H. Kornfeld. Die berechnung elektrostatischer potentiale und der energie von dipol- und quadrupolgittern. *Z. Phys.*, 22:27–43, 1924.
- [523] M. Schoen and S. H. L. Klapp. *Nanoconfined fluids: Soft Matter between two and three dimensions*. John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [524] D. J. Adams and I. R. McDonald. Thermodynamic and dielectric properties of polar lattices. *Molecular Physics*, 32:931–947, 1976.
- [525] B. J. Alder and E. L. Pollock. The computer simulation of polar and polarizable fluids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 32:311–329, 1981.

- [526] J. W. Perram S. W de Leeuw and E. R. Smith. Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles. *Annual Review of Physical Chemistry*, 37:245–270, 1986.
- [527] J. A. Barker. Reaction field, screening, and long-range interactions in simulations of ionic and dipolar systems. *Molecular Physics*, 83:1057–1064, 1994.
- [528] A. Gil-Villegas, S. C. McGrother, and J. Jackson. Reaction-Field and ewald summation methods in monte cralo simulations of dipolar liquid crystals. *Molecular Physics*, 92:723–734, 1997.
- [529] M. Houssa, A. Oualid, and L. F. Rull. Reaction Field and Ewald summation study of mesophase formation in dipolar Gay-Berne model. *Molecular Physics*, 94:439–446, 1998.
- [530] D. Levesque, J.J. Weis, and G.J. Zarragoicoechea. Monte carlo simulation study of mesophase formation in dipolar spherocylinders. *Physical Review E*, 47:496–505, 1993.
- [531] J.J. Weis, D. Levesque, and G.J. Zarragoicoechea. Orientational order in simple dipolar liquid-crystal models. *Physical Review Letters*, 69:913–916, 1992.
- [532] G.J. Zarragoicoechea, D. Levesque, and J.J. Weis. Monte carlo study of dipolar ellipses II. Search for an isotropic-nematic phase transition. *Molecular Physics*, 75:989–998, 1992.
- [533] J. J. Weis, D. Levesque, and G.J. Zarragoicoechea. Monte Carlo study of dipollar ellipsoids I. The isotropic phase. *Molecular Physics*, 74:629–637, 1991.
- [534] S. C. McGrother, A. Gil-Villegas, and J. Jackson. The liquid-crystalline phase behaviour of hard spherocylinders with terminal point dipoles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:9649–9655, 1996.

- [535] A. Gil-Villegas, S. C. McGrother, and J. Jackson. Chain and ring structures in smectic phases of molecules with transverse dipoles. *Chemical Physics Letters*, 269:441–447, 1997.
- [536] S. C. McGrother, J. Jackson, and D. J. Photinos. The isotropic-nematic transition of dipolar spherocylinders: combining thermodynamic perturbation with monte carlo simulation. *Molecular Physics*, 91:751–756, 1997.
- [537] S. C. McGrother. *Phase transitions in dipolar and associating systems*. PhD thesis, University of Sheffield, 1997.
- [538] K. Satoh, S. Mita, and S. Kondo. Monte carlo simulations on mesophase formation using dipolar Gay-Berne model. *Liquid Crystals*, 20:757–763, 1996.
- [539] K. Satoh, S. Mila, and S. Kondo. Monte carlo simulations using the dipolar Gay-Berne model: effect of terminal dipole moment on mesophase formation. *Chemical Physics Letters*, 255:99–104, 1996.
- [540] J. M. Haile and H. W. Graben. Molecular dynamics simulations extended to various ensembles. I. equilibrium properties in the isoenthalpic-isobaric ensemble. *Journal of Chemical Physics*, 73(5):2412–2419, 1980.
- [541] H.C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [542] J. M. Haile and S. Gupta. Extensions of the molecular dynamics simulation method. II. isothermal systems. *Journal of Chemical Physics*, 79(6):3067–3076, 1983.
- [543] D. J. Evans and G. P. Morriss. Isothermal-isobaric molecular dynamics. *Chemical Physics*, 77(1):63–66, 1983.

- [544] D. J. Evans and G. P. Morriss. The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble. *Physics Letters A*, 98(8-9):433–436, 1983.
- [545] D. Brown and J. H. R. Clarke. A comparison of constant energy, constant temperature and constant pressure ensembles in molecular dynamics simulations of atomic liquids. *Molecular Physics*, 51(5):1243–1252, 1984.
- [546] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [547] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [548] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985.
- [549] D. J. Evans and B. L. Holian. The Nose-Hoover thermostat. *Journal of Chemical Physics*, 83(8):4069–4074, 1985.
- [550] Glenn J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [551] E. Barth, K. Kuczera, B. Leimkuhler, and R. D. Skeel. Algorithms for constrained molecular dynamics. *Journal of Computational Chemistry*, 16(10):1192–1209, 1995.
- [552] G. Ciccotti, G. J. Martyna, S. Melchionna, and M. E Tuckerman. Constrained isothermal-isobaric molecular dynamics with fullatomic virial. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(28):6710–6715, 2001.
- [553] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L. Jochim, and G. J. Martyna. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics

- simulations in the isothermal-isobaric ensemble. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39(12):5629–5651, 2006.
- [554] B. Leimkuhler and R. D. Skeel. Symplectic numerical integrators in constrained hamiltonian systems. *Journal of Computational Physics*, 112:117–125, 1994.
- [555] S. Jang and G. A. Voth. Simple reversible molecular dynamics algorithms for Nosé-Hoover chain dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 107:9514–9526, 1997.
- [556] S. D. Bond, B. J. Leimkuhler, and B. B. Laird. The Nosé-Poincaré method for constant temperature molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 151(1):114–134, 1999.
- [557] B. Leimkuhler. A separated form of Nosé dynamics for constant temperature and pressure simulation. *Computer Physics Communications*, 148(2):206–213, 2002.
- [558] T. Grunh and M. Schoen. Microscopic structure of molecularly thin confined liquid-crystal films. *Physical Review E*, 55:2861–2875, 1997.
- [559] E. de Miguel. System-size effects at the isotropic-nematic transition from computer simulation. *Physical Review E*, 47:3334–3342, 1993.
- [560] E. de Miguel. Reexamining the phase diagram of the Gay-Berne fluid. *Molecular Physics*, 100:2449–2459, 2002.
- [561] E. Martin del Rio and E. de Miguel. Computer simulation study of the free surfaces of a liquid crystal. *Physical Review E*, 55(3):2916–2924, 1997.
- [562] A.P.J. Emerson, G.R. Luckhurst, and S.G. Whatling. Computer simulations studies of anisotropic systems 23. The Gay-Berne discogen. *Molecular Physics*, 82:113–124, 1994.

- [563] A. C. Raine, D. Fincham, and W. Smith. Systolic loop methods for molecular dynamics simulation using multiple transputers. *Computer Physics Communication*, 55(1):13–30, 1989.
- [564] M.A. Stijnman, R.H. Bisseling, and G.T. Barkemab. Partitioning 3d space for parallel many-particle simulations. *Computer Physics Communication*, 149(3):121–134, 2003.
- [565] D. J. Ram, T. H. Sreenivas, and K. G. Subramaniam. Parallel simulated annealing algorithms. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 37(2):207–212, 1996.
- [566] V. E. Taylor, R. L. Stevens, and K. E. Arnold. Parallel molecular dynamics: Implications for massively parallel machines. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 45(2):166–175, 1997.
- [567] L. Nyland, J. Prins, R. H. Yun, J. Hermans, H. C. Kum, and L. Wang. Achieving scalable parallel molecular dynamics using dynamic spatial domain decomposition techniques. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 47(2):125–138, 1997.
- [568] L. Kal et al. Namd2: Greater scalability for parallel molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 151(1):283–312, 1999.
- [569] R. F. Peierls Y. Deng and C. Riveraz. An adaptive load balancing method for parallel molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Physics*, 161(1):250–263, 2000.
- [570] M. A. Wilson, M. P. Allen, M. A. Warren, A. Sauron, and W. Smith. Replicated data and domain decomposition molecular dynamics techniques for simulation of anisotropic potentials. *Journal of Computational Chemistry*, 18(4):478–488, 1997.
- [571] R. Murty and D. Okunbor. Efficient parallel algorithms for molecular dynamics simulations. *Parallel Computing*, 25(3):217–230, 1999.

- [572] R. Koradi, M. Billeter, and P. Güntert. Point-centered domain decomposition for parallel molecular dynamics simulation. *Computer Physics Communication*, 124(2-3):139–147, 2000.
- [573] P. Lakshminarasimhulu and J. D. Madura. A cell multipole based domain decomposition algorithm for molecular dynamics simulation of systems of arbitrary shape. *Computer Physics Communication*, 144(2):141–153, 2002.
- [574] Clemens-August Thole and Klaus Stüben. Industrial simulation on parallel computers. *Parallel Computing*, 25(13-14):2015–2037, 1999.
- [575] G. S. Heffelfinger. Parallel atomistic simulations. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):219–237, 2000.
- [576] C.F. Cornwell and L.T. Wille. Parallel molecular dynamics simulations for short-ranged many-body potentials. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):477–491, 2000.
- [577] V. Yamakov et al. Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation. *Nature*, 1(1):1–4, 2002.
- [578] S.J. Zhoua, P.S. Lomdahlb, A.F. Voter, and B.L. Holian. Three-dimensional fracture via large-scale molecular dynamics. *Engineering Fracture Mechanics*, 61(1):173–187, 1998.
- [579] A. Chatterjee et al. Parallel molecular dynamics simulations of high temperature ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(13-14):2257–2264, 1999.
- [580] G. S. Almasi et al. Demonstrating the scalability of a molecular dynamics application on a petaflops computer. *International Journal of Parallel Programming*, 30(4):317–351, 2002.

- [581] V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter. Deformation twinning in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation. *Acta Materialia*, 50(20):5005–5020, 2002.
- [582] R. Hayashia, K. Tanakab, S. Horiguchia, and Y. Hiwatarib. A classical molecular dynamics simulation of the carbon cluster formation process on a parallel computer. *Diamond and Related Materials*, 10(3-7):1224–1227, 2001.
- [583] W. Andreoni and A. Curioni. New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing. *Parallel Computing*, 26(7-8):819–842, 2000.
- [584] A. P. Rendell et al. Computational chemistry on fujitsu vector-parallel processors: Development and performance of applications software. *Parallel Computing*, 26(7-8):887–911, 2000.
- [585] P. I. Pohl and G. S. Heffelfinger. Massively parallel molecular dynamics simulation of gas permeation across porous silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 155(1):1–7, 1999.
- [586] A. Jabbarzadeh, J.D. Atkinson, and R.I. Tanner. A parallel algorithm for molecular dynamics simulation of branched molecules. *Computer Physics Communication*, 150(2):65–84, 2003.
- [587] P. T. Cummings. Molecular simulation of complex systems using massively parallel supercomputers. *Fluid Phase Equilibria*, 144(1-2):331–342, 1998.
- [588] L. Colombo and M. Rosati. Parallel tight-binding molecular dynamics simulations on symmetric multi-processing platforms. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):108–117, 2000.

- [589] I. B. Nielsen and C. L. Janssen. Multi-threading: A new dimension to massively parallel scientific computation. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):238–244, 2000.
- [590] M. E. Tuckerman et al. Exploiting multiple levels of parallelism in molecular dynamics based calculations via modern techniques and software paradigms on distributed memory computers. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):333–376, 2000.
- [591] D. Jonsson, K. Ruud, and P. R. Taylor. Parallel calculations of molecular properties. *Computer Physics Communication*, 128(1-2):412–433, 2000.
- [592] S. Goedecker. Optimization and parallelization of a force field for silicon using openmp. *Computer Physics Communication*, 148(1):124–135, 2002.
- [593] C. Özdoğan, G. Dereli, and T. Cagyn. O(n) parallel tight binding molecular dynamics simulation of carbon nanotubes. *Computer Physics Communication*, 148(2):188–205, 2001.
- [594] S.J. Zhoua, P.S. Lomdahlb, A.F. Voter, and B.L. Holian. Three-dimensional fracture via large-scale molecular dynamics. *Engineering Fracture Mechanics*, 61(1):173–187, 1998.
- [595] W. J. Camp, S. J. Plimton, B. A. Hendrickson, and R. W. Leland. Massively parallel methods for engineering and science problems. *Communications of the ACM*, 37(4):31–41, 1994.
- [596] Y. S. Hwang, R. Das, and J. H. Saltz. Parallelizing molecular dynamics for distributed memory machines. *IEEE Computational Science & Engineering*, 21(2):18–29, 1995.

- [597] Y. Komeiji, M. Haraguchi, and U. Nagashima. Parallel molecular dynamics simulation of a protein. *Parallel Computing*, 27(8):977–987, 2001.
- [598] H. D. Cochran, P. T. Cummings, and S. T. Cui. Classical molecular simulations of complex, industrially-important systems on the Intel Paragon. *Computers & Mathematics with Applications*, 35(7):73–84, 1998.
- [599] G. P. Trabado and P. Zapata. On the parallelization of the molecular dynamics. *Computer Physics Communication*, 147(1-2):711–715, 2002.
- [600] M. Heller, H. Grubmuller, and K. Schulten. Molecular dynamics simulation on a parallel computer. *Molecular Simulation*, 5:133–165, 1990.
- [601] D. Fincham. Parallel computers and molecular simulations. *Molecular Simulation*, 1:1–45, 1987.
- [602] Z. Fang, A. Haymet, W. Shinoda, and S. Okazaki. Parallel molecular dynamics simulation: implementation of PVM for a lipid membrane. *Computer Physics Communication*, 116(2-3):295–310, 1999.
- [603] M. Praprotnik R. Trobec, M. Sterk and D. Janezic. Implementation and evaluation of MPI-Based MD program. *International Journal of Quantum Chemistry*, 84(1):23–31, 2001.
- [604] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [605] J. Quinn M. *Parallel Programming in C with MPI and OpenMP*. McGraw-Hill Education, 2003.
- [606] W. Gropp, E. Lusk, and A. Skjellum. *Using MPI: Portable Parallel Programming with the Message Passing Interface*. The MIT Press, 2 edition, 1999.

- [607] P. Pacheco. *Parallel Programming With MPI*. Morgan Kaufmann, 1996.
- [608] G. van der Zouw. Computer simulation of thermotropic liquid crystals. EPCC-SS96-08, Edinburg Parrallel Computer Centre (EPCC), 1996.
- [609] R. Berardi, A. P. Emerson, and C. Zannoni. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne liquid-crystal. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 89(22):4069–4078, 1993.
- [610] S. J. Mills and D. J. Cleaver. Gibbs ensemble simulation of nematic-isotropic coexistence in a liquid crystal mixture. *Molecular Physics*, 98:1379–1389, 2000.
- [611] H-W Chiu and Thein Kyu. Equilibrium phase behavior of nematic mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 103(17):7471–7481, 1995.
- [612] T. Kyu, H-W Chiu, and T. Kajiyama. Induced smectic phase in a nematic liquid crystal mixture. *Physical Review E*, 55(6):7105–7110, 1997.
- [613] C. Zannoni. On the description of ordering in liquid crystals. In G.R. Luckhurst and C.A. Veracini, editors, *The Molecular Dynamics of Liquid Chrystals*, pages 11–36. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [614] D. I. Bower. Orientation distribution-functions for uniaxially oriented polymers. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 19(1):93–107, 1981.
- [615] A. Hagemeyer, R. Tarroni, and C. Zannoni. Determination of orientational order parameters in liquid crystals from temperature-dependent ^{13}C NMR experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(22):3433–3442, 1994.
- [616] F. L. Labarhet, T. Buffeteau, and C. Sourisseau. Orientation distribution functions in uniaxial systems centered perpendicularly to a constraint direction. *Applied Spectroscopy*, 54(4):699–705, 2000.

- [617] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Molecular dipoles and tilted smectic formation: A Monte Carlo study. *Physical Review E*, 67(4):041708–(13pag.), 2003.
- [618] R. Hashim, G. R. Luckhurst, and S. Romano. Computer simulation studies of anisotropic systems .12. mixtures of rods and plates-a biaxial nematic. *Molecular Physics*, 53(6):1535–1539, 1984.
- [619] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems xxix. quadrupolar Gay-Berne discs and chemically induced liquid crystal phases. *Liquid Crystals*, 24(2):229–241, 1998.
- [620] S. J. Mills, C.M. Care, M.P. Neal, and D.J. Cleaver. Computer simulation of fractionation in bidisperse liquid crystals. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 330:1667–1674, 1999.
- [621] 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*, 57:6685–6699, 1998.
- [622] A. Richter and T. Gruhn. Structure formation and fractionation in systems of polydisperse attractive rods. *Journal of Chemical Physics*, 125(6):064908–(11 pag.), 2006.
- [623] X. Zhou, H. Chen, and M. Iwamoto. Orientational order in binary mixtures of hard gaussian overlap molecules. *Journal of Chemical Physics*, 120(4):1832–1836, 2004.
- [624] L. J. Ellison, D. J. Michel, F. Barmes, and D. J. Cleaver. Entropy-driven formation of the gyroid cubic phase. *Physical Review Letters*, 97(23):237801, 2006.
- [625] D. Antypov and D. J. Cleaver. The effect of spherical additives on a liquid crystal colloid. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(19):S1887–S1900, 2004.

- [626] D. Antypov and D. J. Cleaver. The role of attractive interactions in rod-sphere mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 120(21):10307–10316, 2004.
- [627] D. Antypov and D. J. Cleaver. Orientational and phase-coexistence behaviour of hard rod-sphere mixtures. *Chemical Physics Letter*, 377(3-4):311–316, 2003.
- [628] A. A. Louis, R. Finken, and J. P. Hansen. Crystallization and phase separation in nonadditive binary hard-sphere mixtures. *Physical Review E*, 61(2):R1028–R1031, 2000.
- [629] J. Saha, T. R. Bose, D. Ghosh, and M. Saha. Formation of tilted smectic-C liquid crystal phase in polar Gay-Berne molecules. *Physics Letters A*, 336(4-5):396–401, 2005.
- [630] P. Mishra and J. Ram. Effect of shape anisotropy on the phase diagram of the Gay-Berne fluid. *European Physical Journal E*, 17(3):345–351, 2005.
- [631] P. P. Jose, D. Chakrabarti, and B. Bagchi. Anomalous glassy relaxation near the isotropic-nematic phase transition. *Physical Review E*, 71(3):030701–(4pag), 2005.
- [632] W. Jozefowicz, G. Cholewiak, and L. Longa. Nematic-smectic-A phase boundary of ideally oriented Gay-Berne system: Local density functional versus isothermal-isobaric Monte Carlo simulation. *Physical Review E*, 71(3):032701–(4pag), 2005.
- [633] H. Kamberaj, R. J. Low, and M. P. Neal. Time reversible and symplectic integrators for molecular dynamics simulations of rigid molecules. *Journal of chemical Physics*, 122(22):224114–(30pag), 2005.
- [634] T. Yamamoto, T. Suga, and N. Mori. Brownian dynamics simulation of orientational behavior, flow-induced structure, and rheological properties of a suspension of oblate spheroid particles under simple shear. *Physical Review E*, 72(2):021509–(11pag), 2005.

- [635] M. A. Bates. Testing experimental analysis techniques for liquid crystals using computer simulation. *Liquid Crystals*, 32(11-12):1365–1377, 2005.
- [636] K. L. Yung, L. He, Y. Xu, and Y. W. Shen. Molecular dynamics simulation of liquid crystal formation within semi-flexible main chain LCPs. *Polymer*, 46(25):11881–11888, 2005.
- [637] D. Micheletti, L. Muccioli, R. Berardi, M. Ricci, and C. Zannoni. Effect of nanoconfinement on liquid-crystal polymer chains. *Journal of Chemical Physics*, 123(22):224705–(9pag), 2005.
- [638] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Columnar and interdigitated structures from apolar discotic mesogens with radial dipoles a Monte Carlo study. *Liquid Crystals*, 32(11-12):1427–1436, 2005.
- [639] P. Mishra, J. Ram, and Y. Singh. Structure and freezing of a fluid of long elongated molecules. *Journal of Physics: Condensed matter*, 16(10):1695–1705, 2004.
- [640] P. A. Vieira and D. J. Lacks. Molecular dynamics investigation of a density-driven glass transition in a liquid crystal system. *Journal of Chemical Physics*, 121(8):3914–3918, 2004.
- [641] I. Cacelli, G. Cinacchi, G. Prampolini, and A. Tani. Modeling benzene with single-site potentials from ab initio calculations: A step toward hybrid models of complex. *Journal of Chemical Physics*, 120(8):3648–3656, 2004.
- [642] Y. Huh and N. M. Cann. Discrimination in isotropic, nematic, and smectic phases of chiral calamitic molecules: A computer simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 121(20):10299–10308, 2004.
- [643] L. Bellier-Castella L, D. Caprion, and J. P. Ryckaert. Surface ordering of diskotic liquid crystals. *Journal of Chemical Physics*, 121(10):4874–4883, 2004.

- [644] E. de Miguel, E. Martin del Rio, and F. Blas. Stability of smectic phases in the Gay-Berne model. *Journal of Chemical Physics*, 121(22):11183–11194, 2004.
- [645] P. P. Jose and B. Bagchi. In search of temporal power laws in the orientational relaxation near isotropic-nematic phase transition in model. *Journal of Chemical Physics*, 120(23):11256–11266, 2004.
- [646] I. Cacelli, G. Cinacchi, C. Geloni, G. Prampolini, and A. Tani. Computer simulation of p-phenyls with interaction potentials from ab-initio calculations. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 395:171–182, 2003.
- [647] N. Mori, H. Fujioka, R. Semura, and K. Nakamura. Brownian dynamics simulations for suspension of ellipsoids in liquid crystalline phase under simple shear flows. *Rheologica Acta*, 42(1-2):102–109, 2003.
- [648] G. R. Luckhurst and K. Satoh. Computer simulation of the field-induced alignment of the smectic a phase of the Gay-Berne mesogen GB(4.4,20.0,1,1). *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 394:153–169, 2003.
- [649] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Nonspontaneous nematic induction and other field effects in model mesogens. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 394:141–151, 2003.
- [650] R. Berardi and C. Zannoni. Biaxial discotic Gay-Berne mesogens and biaxial nematics. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 396:177–186, 2003.
- [651] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Molecular dipoles and tilted smectic formation a Monte Carlo study. *Physical Review E*, 67:041708, 2003.
- [652] G. R. Luckhurst and K. Satoh. A computer simulation investigation of the Freedericksz transition for the nematic phase of a Gay-Berne mesogen. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 402:321–338, 2003.

- [653] D. Caprion, L. Bellier-Castella, and J. P. Ryckaert. Influence of shape and energy anisotropies on the phase diagram of discotic molecules. *Physical Review E*, 67(4):041703–(8pag), 2003.
- [654] R. E. Webster, N. J. Mottram, and D. J. Cleaver. Molecular simulation of chevrons in confined smectic liquid crystals. *Physical Review E*, 68(2):1–9, 2003.
- [655] J. Quintana, E. Corvera, H. Dominguez, and J. Alejandre. Phase equilibria of confined liquid crystals. *Molecular Physics*, 100(16):2597–604, 2002.
- [656] S. Varga, I. Szalai, J. Liszi, and G. Jackson. A study of orientational ordering in a fluid of dipolar Gay-Berne molecules using density-functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 116(20):9107–9119, 2002.
- [657] G. Cinacchi and A. Tani. Computer simulations of pure and mixed systems of disk-like particles interacting with the S-function Corner potential. *Journal of Chemical Physics*, 117(24):11388–11395, 2002.
- [658] I. M Withers, C. M. Care, M. P. Neal, and D. J. Cleaver. The effects of molecular shape and quadrupole moment on tilted smectic phase formation. *Molecular Physics*, 100(12):1911–1924, 2002.
- [659] T. Coussaert and M. Baus. Density-functional theory of the columnar phase of discotic Gay-Berne molecules. *Journal of Chemical Physics*, 116(17):7744–7751, 2002.
- [660] T. R. Walsh. Towards an anisotropic bead-spring model for polymers: a Gay-Berne parametrization for benzene. *Molecular Physics*, 100(17):2867–2876, 2002.
- [661] H. Dominguez, E. Velasco, and J. Alejandre. Stress anisotropy in liquid crystalline phases. *Molecular Physics*, 100(16):2739–2744, 2002.

- [662] R. C. Singh, J. Ram, and Y. Singh. Structure and freezing of fluids interacting via the Gay-Berne (n-6) potentials. *Physical Review E*, 63(3):031711, 2002.
- [663] R. Berardi, S. Orlandi, D. J. Photinos, A. G. Vanakaras, and C. Zannoni. Dipole strength effects on the polymorphism in smectic A mesophases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(5):770–777, 2002.
- [664] S. J. Johnston, R. L. Low, and M. P. Neal. Computer simulation of polar bent-core molecules. *Physical Review E*, 66(6):061702, 2002.
- [665] R. Berardi, M. Ricci, and C. Zannoni. Ferroelectric nematic and smectic liquid crystals from tapered molecules. *ChemPhysChem*, 2(76):443–447, 2001.
- [666] M. P. Neal and A. J. Parker. Molecular dynamics study of mesophase formation using a transverse quadrupolar Gay-Berne model. *Physical Review E*, 63(1):011706, 2001.
- [667] E. Gwozdz and A. Brodka. Influence of dipole-dipole interactions on structural properties of Gay-Berne particles. *Acta Physica Polonica A*, 98(5):645–649, 2000.
- [668] E. Gwozdz, A. Brodka, and K. Pasterny. Properties of polar Gay-Berne particles in cubic and tetragonal simulation boxes. *Journal of Molecular Structure*, 555:257–267, 2000.
- [669] K. Pasterny, E. Gwozdz, and A. Brodka. Properties of a model liquid crystal: polar Gay-Berne particles. *Journal of Molecular Liquids*, 85(1-2):173–184, 2000.
- [670] H. Zewdie. A computer simulation of a potential derived from the Gay-Berne potential for lattice model. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 14(1):69–89, 2000.

- [671] L. Longa, G. Cholewiak, and J. Stelzer. Structures and correlations in ideally aligned polar Gay-Berne systems. *Acta Physica Polonica B*, 41(4):801–833, 2000.
- [672] R. Berardi, S. Orlandi, and C. Zannoni. Monte Carlo simulations of rod-like Gay-Berne mesogens with transverse dipoles. *International Journal of Modern Physics C*, 10(2-3):477–484, 1999.
- [673] A. V. Zakharov, S. Romano, and A. Maliniak. Statistical-mechanical study of the pair correlations for the dipolar Gay-Berne model. *Physical Review E*, 60(2):R1142–R1145, 1999.
- [674] G. Saielli, A. Polimeno, P. L. Nordio, M. A. Bates, and G. R. Luckhurst. Cage effects in the orientational dynamics of a Gay-Berne mesogen. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 336:47–59, 1999.
- [675] M. P. Neal and A. J. Parker. Computer simulations using a quadrupolar Gay-Berne model. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 330:1809–1816, 1999.
- [676] A. D. Buckingham and Y. Tantirungrotechai. The second dielectric virial coefficient of the dipolar Gay-Berne fluid. *Canadian Journal of Chemistry*, 77(11):1946–1950, 1999.
- [677] M. Houssa, S. C. McGrother, and L. F. Rull. Computer simulations of dipolar liquid crystal phases. *Computer Physics Communications*, 121:259–261, 1999.
- [678] M. Houssa, L. F. Rull, and S. C. McGrother. Gay-Berne liquid crystals: A Monte Carlo study. *International Journal of Modern Physics C*, 1999(2-3):391–401, 1999.
- [679] M. Houssa, L. F. Rull, and S. C. McGrother. Effect of dipolar interactions on the phase behavior of the Gay-Berne liquid crystal model. *Journal of Chemical Physics*, 109(21):9529–9542, 1998.

- [680] M. P. Neal and A. J. Parker. Computer simulations using a longitudinal quadrupolar Gay-Berne model: effect of the quadrupole magnitude on the formation of the smectic phase. *Chemical Physics Letters*, 294(4-5):277–284, 1998.
- [681] S. J. Mills, C. M. Care, M. P. Neal, and D. J. Cleaver. Computer simulation of an unconfined liquid crystal film. *Physical Review E*, 58(3):3284–3294, 1998.
- [682] W. L. Wagner and L. Bennett. A study of the perfectly oriented Gay-Berne model of a nematic liquid crystal via perturbation theory and molecular dynamics. *Molecular Physics*, 94(2):571–575, 1998.
- [683] M. A. Bates. Planar anchoring at the smectic A-isotropic interface. a molecular dynamics simulation study. *Chemical Physics Letter*, 288(2-4):209–215, 1998.
- [684] J. Billeter and R. Pelcovits. Simulations of liquid crystals. *Computers in Physics*, 12(5):440–448, 1998.
- [685] H. Zewdie. Computer-simulation studies of diskotic liquid crystals. *Physical Review E*, 57(2):1793–1805, 1998.
- [686] M. P. Allen, M. A. Warren, and M.R. Wilson. Molecular-dynamics simulation of the smectic-A* twist grain-boundary phase. *Physical Review E*, 57(5):5585–596, 1998.
- [687] M. Houssa, L. F. Rull, and S. C. McGrother. Effect of dipolar interactions on the phase behavior of the Gay-Berne liquid crystal model. *Journal of Chemical Physics*, 109(21):9529–9542, 1998.
- [688] K. Satoh, S. Mita, and S. Kondo. Influence of longitudinal dipole on mesophase formation via computer simulation. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 300:143–161, 1997.

- [689] M. A. Bates and C. Zannoni. A molecular dynamics simulation study of the nematic-isotropic interface of a Gay-Berne liquid crystal. *Chemical Physics Letters*, 280(1-2):40–45, 1997.
- [690] J. Stelzer, L. Longa, and H-R Trebin. Homeotropic surface anchoring of a Gay-Berne nematic liquid crystal. *Physical Review E*, 55(6):7085–7089, 1997.
- [691] J. Stelzer, M. A. Bates, L. Longa, and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems .27. The direct pair correlation function of the Gay-Berne discotic nematic and estimates of its elastic constants. *Journal of Chemical Physics*, 107(18):7483–7492, 1997.
- [692] A.P.J. Emerson, S. Faetti, and C. Zannoni. Monte Carlo simulation of the nematic-vapour interface for a Gay-Berne liquid crystal. *Chemical Physics Letters*, 271(4-6):241–246, 1997.
- [693] A. M. Smondyrev and R. A. Pelcovits. Glass formation in the Gay-Berne nematic liquid crystal. *Liquid Crystals*, 23(2):205–212, 1997.
- [694] M. P. Neal, A. J. Parker, and C. M. Care. A molecular dynamics study of a steric multipole model of liquid crystal molecular geometry. *Molecular Physics*, 91(4):603–623, 1997.
- [695] M. A. Bates and G. R. Luckhurst. Computer simulation studies of anisotropic systems .26. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure. *Journal of Chemical Physics*, 104(17):6696–6709, 1996.
- [696] M. P. Allen, M. A. Warren, A. Sauron, and W. Smith W. Molecular dynamics calculation of elastic constants in Gay-Berne nematic liquid crystals. *Journal of Chemical Physics*, 105(7):2850–2858, 1996.

- [697] Z. Zhang, A. Chakrabarti, O. G. Mouritsen, and M. J. Zuckermann. Substrate-induced bulk alignment of liquid crystals. *Physical Review E*, 53(3):2461–2465, 1996.
- [698] A. M. Smondyrev, G. B. Loriot, , and R. A. Pelcovits. Viscosities of the Gay-Berne nematic liquid crystal. *Physical Review Letters*, 75(2):2340–2343, 1995.
- [699] A. P. J. Emerson and C. Zannoni. A Monte Carlo study of Gay-Berne liquid crystal droplets. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 91(19):3441–3447, 1995.
- [700] J. Stelzer, L. Longa, and H. R. Trebin. Elastic constants of nematic liquid crystals from molecular dynamics simulations. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 262:455–461, 1995.
- [701] L. F. Rull. Phase diagram of a liquid crystal model: A computer simulation study. *Physica A*, 220(1-2):113–138, 1995.
- [702] M. K. Chalam, K. E. Gubbins, E. de Miguel, and L. F. Rull. A molecular simulation of a liquid crystals model: bulk and confined fluid. *Molecular simulation*, 7:357–385, 1991.
- [703] E. de Miguel, L. Rull, M. K. Chalam, and K.E. Gubbins. Liquid-vapor coexistence of the Gay-Berne fluid by gibbs-ensemble simulation. *Molecular Physics*, 71(6):1223–1231, 1990.
- [704] M. P. Allen. Computer-simulation of a biaxial liquid-crystal. *Liquid Crystals*, 8(4):499–511, 1990.



CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno JOSE ANTONIO MORENO RAZO, matrícula 201180203, quien cumplió con los 312 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintiocho de marzo del 2007 presentó la DEFENSA de su DISERTACIÓN PÚBLICA cuya denominación es:

ESTUDIO MOLECULAR DE MEZCLAS BINARIAS CON INTERACCIONES ESFERICAS Y NO ESFERICAS.

Cabe mencionar que la aprobación de la Disertación Pública tiene un valor de 180 créditos y el programa consta de 483 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBAR

JURADO

Presidente

Secretario

DRA. ROSA MARIA VELASCO BELMONT

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

Vocal

Vocal

DRA. JAQUELINE QUINTANA HINOJOSA

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

Vocal

DR. MARTIN HERNANDEZ CONTRERAS