

2. 11. 493

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
NEGOCIADO DE TESIS

Queda registrado este Título de Doctor al  
folio 465 número 137 del libro  
correspondiente.

Sevilla, 08. MAYO. 2001  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, El Jefe del Negociado  
MOLECULAR Y NUCLEAR.  
ÁREA DE FÍSICA TEÓRICA

I. S. - 185

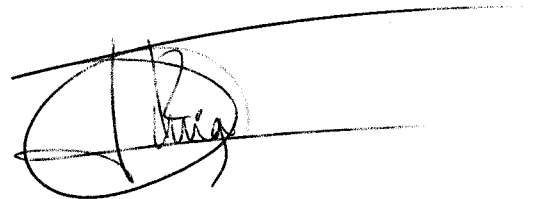
**ESTUDIO TEÓRICO DE LAS  
TRANSICIONES ORIENTACIONALES  
EN UN CRISTAL LÍQUIDO  
NEMÁTICO EN PRESENCIA DE  
SUSTRATOS**

i 18206621

Memoria que presenta  
**M. Inmaculada Rodríguez Ponce**  
Para optar al grado de Doctor en Física

Sevilla, Mayo de 2001

Director: Luis F. Rull Fernández  
Catedrático de Física Teórica  
de la Universidad de Sevilla



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



600023844

# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis Luis F. Rull Fernández su apoyo y confianza para el desarrollo de esta tesis. Quiero mencionar especialmente su disponibilidad y su ánimo constante. Además de innumerables discusiones científicas, que sin duda han sido motor de este trabajo, también me ha brindado su amistad que de igual forma ha contribuido a este proyecto, convirtiéndolo en una fuente de satisfacciones aunque no exenta de momentos difíciles.

Quiero también expresar mi agradecimiento a José Manuel. Probablemente, a él le debo mi introducción al mundo científico. Con él he crecido en el ámbito científico y en el personal. Quiero agradecer su gran generosidad para compartir su experiencia y saber, que sin duda se reflejan en este trabajo. Me siento muy afortunada por haber tenido la oportunidad de compartir su tiempo, siempre haciendo de nuestras discusiones momentos muy enriquecedores.

Muchos otros compañeros y amigos deberían estar aquí representados, pero espero que entiendan que no pueda enumerarlos a todos.

Recuerdo a Mohammed y a Karim, que fueron de los primeros en compartir mis inicios en esta empresa, les agradezco su amistad y apoyo. A Fernando, por su compañerismo y simpatía. A Luis Mederos y Enrique Velasco, de ellos aprendí sobre fenomenología interfacial, gracias por su visión crítica y por hacer a veces la física tan amena y divertida.

Expresar también mi gratitud a George Jackson, él me ha aportado su vitalidad e interés por la ciencia en general, ha sido la puerta de contacto a otros campos apasionantes de la investigación. Más allá del aspecto científico también su generosidad y optimismo me han ayudado a afrontar momentos complicados. Y como no, ha convertido a Londres en una de mis ciudades favoritas.

No quisiera olvidar a aquellos compañeros que en el último año hicieron de mi vida en Munich más fácil e interesante. En particular a R. Netz y H. Wagner por su hospitalidad y apoyo en la Universidad de Munich. A Norma, testigo de mis buenos y malos momentos, además de compañeras hemos llegado a ser grandes amigas. A Claudio, por hacerme reír, gracias por tu humor y buen carácter.

Por supuesto, quiero agradecer a mis padres, Paco y Pilar y a mis hermanos, Antonio, Pili, Paqui e Israel, toda su comprensión y apoyo durante tantos años. Ellos han tenido que soportar los momentos de mucho y estresante trabajo. Han sido generosos en tiempo y sentimientos estando ahí cuando los he necesitado. Espero recuperar tantas horas que les resté por este trabajo, el cual sin ellos hubiera sido muy difícil realizarlo.

Quiero acordarme de mis primos y amigos de siempre, Juana María, Mari Conchi, Fer-



nando, Reme, Esther, Luis y a tantos otros el haber compartido conmigo tantos años, haciendo que este camino haya sido mucho más agradable.

Por último, quiero agradecer a Klaus su apoyo y ánimo en los últimos tiempos. Su comprensión y paciencia han supuesto mis mejores aliados para concluir esta tesis. *Ich fühle mich so glücklich dass du bei mir bist.*

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fenomenología superficial en los Cristales Líquidos (CL)</b>	<b>3</b>
2.1	¿Qué es un Cristal Líquido? . . . . .	3
2.2	Fenómeno de mojado en fluidos simples . . . . .	6
2.2.1	Descripción de la transición de mojado . . . . .	7
2.2.2	Línea de contacto . . . . .	10
2.2.3	Línea de premojado . . . . .	12
2.3	Efectos de capilaridad en fluidos simples . . . . .	14
2.4	Interfases en Cristales Líquidos . . . . .	16
2.4.1	Fenómeno de mojado en CL . . . . .	17
2.4.2	Fenómeno de capilaridad . . . . .	18
2.5	Transiciones orientacionales en los Cristales Líquidos . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Descripción teórica</b>	<b>21</b>
3.1	Teoría de Landau en CL . . . . .	21
3.2	Bases de la Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	24
3.3	Teoría de van der Waals generalizada . . . . .	26
3.3.1	Modelo microscópico de un CL . . . . .	30
3.3.2	Método numérico . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Fase nemática en presencia de una pared anisótropa</b>	<b>37</b>
4.1	Nematógeno en la línea de coexistencia . . . . .	39
4.1.1	Transición de mojado . . . . .	39
4.1.2	Transición orientacional . . . . .	46
4.2	Nematógeno fuera de la línea de coexistencia . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Nematógeno confinado por paredes simétricas</b>	<b>57</b>
5.1	Efecto del confinamiento sobre la transición orientacional y la transición nemático-isótropo . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Nematógeno confinado por paredes opuestas</b>	<b>67</b>
6.1	Transición Tilt Lineal-Tilt cuasi-Constante . . . . .	67
6.2	Transición nemático-isótropo . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo de la energía atractiva y entropía rotacional</b>	<b>99</b>
<b>B</b>	<b>Descripción Fenomenológica y Conexión con los parámetros microscópicos</b>	<b>103</b>

# Índice de Figuras

2.1	Estructura del PAA y MBBA. . . . .	3
2.2	Fases típicas en un cristal líquido. . . . .	5
2.3	Estructura típica de un esméctico C. . . . .	5
2.4	Fluido en contacto con un sustrato (S). $x \rightarrow +\infty$ fase líquida (L), $x \rightarrow -\infty$ fase vapor (V). . . . .	7
2.5	1 transición de mojado de segundo orden; 2 transición de mojado de primer orden. . . . .	8
2.6	Descripción cualitativa de la transición mojado parcial-mojado total. . . . .	9
2.7	Perfil típico de $h(x)$ en régimen de mojado parcial, siendo la transición de mojado: (a) de segundo orden, (b) de primer orden. . . . .	11
2.8	Localización esquemática de la línea de premojado, en términos de la temperatura ( $T$ ) y del potencial químico ( $\mu$ ). . . . .	12
2.9	Perfiles típicos de la densidad, $\rho(z)$ , para el estado correspondiente a la capa líquida gruesa (a), y a la capa líquida delgada (b), coexistiendo ambas en la línea de premojado. . . . .	13
2.10	Transición capilar en función de la anchura del poro. $\rho_V, \rho_l$ corresponden a los valores de densidad vapor y líquido, respectivamente, del sistema homogéneo y $\rho^m$ al valor de la densidad en la mitad del poro. . . . .	15
2.11	Perfil densidad de un gas confinado con $T > T_W$ . . . . .	16
2.12	Pared anisótropa induciendo <i>anchoring</i> en la fase nemática. . . . .	19
3.1	Forma cualitativa de la energía libre $F$ en función del parámetro de orden $X$ , para las isotermas $T^*$ , $T^+$ y $T_{NI}$ . . . . .	23
3.2	Orientaciones del director donde los parámetros de orden toman sus valores máximos y mínimos. . . . .	32
4.1	Diagrama de fases de un nematógeno. Las fases que aparecen corresponden a: un líquido isotrópico ( $I$ ), un líquido nemático ( $N$ ) y una fase vapor $V$ . La línea discontinua localiza la temperatura donde las tres fases coexisten, $T_{NIV}$ . . . . .	38
4.2	Esquema de las orientaciones favorecidas en el fluido nemático ( $N$ ) en las interfases que forma con la fase isotrópica ( $I$ ) y con el sustrato anisótropo ( $S$ ). La orientación de una partícula de fluido viene dada por el ángulo que forma su eje uniaxial ( $\omega$ ) con el eje perpendicular al sustrato ( $z$ ), y se denomina <i>tilt</i> molecular ( $\psi$ ). . . . .	39
4.3	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden referidos al sistema laboratorio ( $\eta, \sigma, \nu$ ) para un fluido situado en la línea de coexistencia y parámetros $\epsilon_W = 0$ y $\epsilon_C = 0.75$ . A la fase nemática le corresponde un valor del <i>tilt</i> , $\psi = 90^\circ$ . . . . .	40

4.4	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden; (a) referidos al sistema del director, ( $U$ , $B$ ), (b) referidos al sistema laboratorio ( $\eta$ , $\sigma$ , $\nu$ ). $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ con los mismos valores $\{T, \rho_b\}$ de la figura 4.3. A la fase nemática le corresponde un valor del <i>tilt</i> $\psi = 90^\circ$ . . . . .	41
4.5	Los valores de la tensión superficial ( $\gamma$ ) en unidades reducidas frente a la adsorción ( $\Gamma$ ), para tres distintas isothermas; $T_1 = 0.568$ , $T_2 = 0.569$ y $T_3 = 0.570$ . $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	42
4.6	Los valores de la tensión superficial en unidades reducidas ( $\gamma$ ) frente a la adsorción ( $\Gamma$ ), para (a) $T_2$ y (b) $T_3$ , donde $T_2 < T_3$ . . . . .	42
4.7	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta$ , $\sigma$ , $\nu$ ) a la temperatura $T_3$ . De ellos se deduce el valor $\psi = 90^\circ$ en la fase nemática. $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	43
4.8	$\cos \theta$ frente a la temperatura. $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	44
4.9	Efecto de la intensidad de la pared sobre el régimen de mojado . . . . .	45
4.10	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden extrínseco ( $\eta$ , $\sigma = \nu = 0$ ) a la temperatura $T_{NI} = 0.574$ . De ello se deduce el valor $\psi = 0^\circ$ en la fase nemática. $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	46
4.11	Tensión superficial frente al ángulo de <i>tilt</i> para las isothermas $T_1 = 0.570$ , $T_2 = 0.571$ , $T_3 = 0.572$ , $T_4 = 0.573$ y $T_5 = 0.574$ . A la temperatura $T_4$ dos estados orientacionales con $\psi = 0^\circ$ y $\psi = 90^\circ$ , respectivamente, coexisten. $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	47
4.12	Las líneas continuas corresponden a los perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden uniaxial ( $U$ ) para el estado <i>homeotrópico</i> . Las líneas discontinuas corresponden a los perfiles densidad y parámetro de orden uniaxial del estado <i>planar</i> . Ambos se presentan en coexistencia a la temperatura $T = 0.5732$ . . . . .	48
4.13	Tensión superficial frente a la temperatura alrededor de la zona de transición. Los cuadrados blancos corresponden a estados con $\psi = 90^\circ$ y los círculos negros a estados con $\psi = 0^\circ$ . $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . . . . .	49
4.14	Diagrama de fases superficial en términos de los parámetros interfaciales $\epsilon_W$ y $\epsilon_C$ , para el caso de un nemático en la línea de coexistencia a la temperatura $T = 0.57$ . . . . .	50
4.15	Líneas de transiciones orientacionales llamadas <i>líneas de anchoring</i> sobre el diagrama de fases de <i>bulk</i> . Se han representado los casos $\epsilon_W = 0.52, 0.53, 0.54$ y $0.60$ . $\epsilon_C = 0.75$ en todos ellos. La figura <i>zoom</i> presenta un detalle de la <i>línea de anchoring</i> para el caso con $\epsilon_W = 0.52$ . . . . .	52
4.16	Adsorción calculada a lo largo de la <i>línea de anchoring</i> correspondiente a $\epsilon_W = 0.52$ y $\epsilon_C = 0.75$ . La temperatura reducida es $T/T_{NI}$ , siendo $T_{NI}$ la temperatura en la coexistencia NI. . . . .	53
4.17	Adsorción $\Gamma$ frente a $\ln(\Delta T)$ . . . . .	54
5.1	(a) perfiles de la densidad y parámetro de orden para el caso semi-infinito, configuración <i>homeotrópica</i> . (b) los perfiles densidad y parámetro de orden para el caso confinado con $H = 40\sigma$ , como se aprecia la configuración orientacional sigue siendo la <i>homeotrópica</i> . En ambos casos $T = 0.56$ y $\rho_b = 0.83$ . . . . .	58
5.2	Densidad media y parámetro de orden medio con $T = 0.59$ y $H = 20\sigma$ . Las líneas punteadas localizan las transiciones dentro del poro. . . . .	59
5.3	Densidad media y parámetro de orden medio con $T = 0.553$ y $H = 20\sigma$ . Las líneas punteadas localizan la transición dentro del poro. . . . .	60
5.4	Densidad y parámetros de orden con $T = 0.553$ y $H = 20\sigma$ ; (a) $\mu = -5$ , (b) $\mu = -4.51$ , (c) $\mu = -4.45$ y (d) $\mu = -4$ . Descripción en el texto. . . . .	61

5.5	La línea continua y semi-continua representan la transición $NI$ dentro de un poro con $H = 40\sigma$ (que coincide con la de <i>bulk</i> ) y con $H = 20\sigma$ , respectivamente. La línea punteada corresponde a las líneas de transición orientacional en ambos poros. $T_D^i$ indican los puntos de cortes de las líneas de transición $NI$ con la <i>línea de anchoring</i> . También se ha representado la línea de coexistencia con el vapor en <i>bulk</i> para ayudar a situar la zona nemática.	63
5.6	Densidad y parámetro de orden para ; (a) un estado con $\Delta\mu < 0$ y (b) un estado con $\Delta\mu > 0$ .	64
6.1	Tilt en la fase nemática confinada en un poro con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.7$ . Estado $L$ .	68
6.2	Perfiles densidad ( $\rho$ ), parámetro de orden uniaxial ( $U$ ) y parámetro de orden biaxial ( $B$ ) en el nemático donfinado en en un poro ( $H = 20\sigma$ ) con $\epsilon_W = 0.7$ .	69
6.3	Tilt en la fase nemática confinada en un poro con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.53$ . Estado $S$ .	70
6.4	Perfiles densidad ( $\rho$ ), parámetro de orden intrínseco uniaxial ( $U$ ) y biaxial ( $B$ ) en la fase nemática confinada con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.3$	70
6.5	Perfiles de los autovalores del tensor de orden en la fase $S$ dentro del poro con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.53$ ; $Q_{33}$ línea discontinua, $Q_{22}$ línea punteada y $Q_{11}$ la línea continua.	71
6.6	Esquema de la variación del director principal (vector de mayor módulo) y del vector director secundario (módulo menor) alrededor de la <i>pared homeotrópica</i> (izquierda) y de la <i>pared planar</i> (derecha), en la fase $S$ .	73
6.7	Parámetros uniaxial ( $U$ ) y biaxial ( $B$ ) para los casos con $\epsilon_W = 0.7$ y $H = 7.5, 20, 30$ y $40\sigma$ .	74
6.8	Energía libre por unidad de área frente el campo superficial, $\epsilon_W$ .	75
6.9	Perfiles del <i>tilt</i> para las fases $S$ y $L$ que coexisten con $\epsilon_W^c$ y $H = 20\sigma$ .	76
6.10	Valores del campo superficial ( $\epsilon_W$ ) y de la anchura de poro ( $H$ ) donde se produce la transición orientacional entre las fases $L$ y $S$ .	77
6.11	Tensión superficial según la aproximación microscópica (diamantes) y macroscópica (línea continua). Se considera el caso con $\epsilon_W = 0.7$ cuyo <i>tilt</i> de equilibrio es lineal.	80
6.12	Valores medios ( $\bar{\rho}$ , $\bar{U}$ ) en un poro con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.7$ . Las líneas punteadas localizan las transiciones.	81
6.13	Perfiles densidad y parámetro de orden para los estados vapor (a), isotrópico (b), semiordenado (c) y nemático (d) con $\epsilon_W = 0.7$ y $H = 20\sigma$ .	83
6.14	(a) valores de los perfiles densidad y parámetros de orden extrínsecos para el estado descrito en fig. 6.13(c). En (b) los respectivos perfiles para el caso descrito en fig. 6.13(d).	84
6.15	Tensión superficial y ángulo de <i>tilt</i> del problema semi-infinito para una fase nemática junto a una <i>pared homeotrópica</i> con $\epsilon_W = 0.7$ a la temperatura de coexistencia $T_{NI} = 0.57$ .	85
6.16	Tensión superficial y adsorción del problema semi-infinito para una fase nemática junto a una <i>pared homeotrópica</i> con $\epsilon_W = 0.7$ a la temperatura de coexistencia, $T_{NI} = 0.57$ .	86
6.17	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta$ , $\sigma$ , $\nu$ ) de los estados que coexisten en la transición isotrópico-semiordenado con $\mu = -4.133$ y $\epsilon_W = 0.7$ . (a) fase isotrópica <i>nematizada</i> ; (b) fase isotrópica.	86

6.18	Adsorción ( $\Gamma$ ) frente al potencial químico ( $\mu$ ). Se considera el caso de una sola <i>pared planar</i> con $\epsilon_W = 0.7$ y $T = 0.57$ . La línea discontinua localiza la transición superficial de nematización, la punteada la transición <i>NI</i> . . . . .	87
6.19	Densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta, \sigma, \nu$ ) de un estado isótropo <i>nematizado</i> en el caso semi-infinito. . . . .	88
6.20	Valores medios ( $\bar{\rho}, \bar{U}$ ) frente a el potencial químico ( $\mu$ ) con $H = 20\sigma$ y $\epsilon_W = 0.53$ . . . . .	88
6.21	Tensión superficial y ángulo de <i>tilt</i> del problema semi-infinito para un fase nemática junto a una <i>pared homeotrópica</i> con $\epsilon_W = 0.53$ a la temperatura de coexistencia, $T_{NI} = 0.57$ . . . . .	89
6.22	Tensión superficial y adsorción del problema semi-infinito para una fase nemática junto a una <i>pared homeotrópica</i> con $\epsilon_W = 0.53$ a la temperatura de coexistencia, $T_{NI} = 0.57$ . . . . .	90
6.23	Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden ( $U$ ) asociados a los estados localizados en el tramo $\mu = [-4.02, -3.61]$ de la figura 6.20. Los valores de los extremos del intervalo localizan las transiciones isótropo-semiordenado y semiordenado-nemático, respectivamente. . . . .	90
6.24	Densidad media ( $\bar{\rho}$ ) y parámetro de orden medio ( $\bar{U}$ ) con $\epsilon_W = 0.7$ y $H = 40\sigma$ . . . . .	91
6.25	Densidad media ( $\bar{\rho}$ ) y parámetro de orden medio ( $\bar{U}$ ) con $\epsilon_W = 0.53$ y $H = 40\sigma$ . . . . .	93
B.1	Las tres deformaciones más típicas en CL: (a) <i>splay</i> , (b) <i>twist</i> , (c) <i>bend</i> . . . . .	104
B.2	Esquema de la deformación orientacional en un nematógeno. . . . .	106



# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años, la tecnología moderna se ha desarrollado alrededor de los cristales líquidos debido a la multitud de aplicaciones que presentan. Esto ha supuesto que tanto investigadores experimentales como teóricos (de distintas disciplinas; físicos, químicos, ingenieros, etc) hayan estudiado estos fluidos complejos de forma intensa. Sin embargo, todavía existen muchos aspectos en las propiedades de estas sustancias que están lejos de ser totalmente entendidos. En este sentido, esta memoria aporta un estudio de los problemas más típicos en los cristales líquidos como es el efecto de superficies sobre sus propiedades.

Los cristales líquidos tienen la capacidad de orientar sus moléculas según cierta dirección denominada director y que se define como la orientación media de los ejes moleculares. En ausencia de campos externos, la dirección que el director puede tomar no está unívocamente determinada, por lo tanto al sistema le corresponde estados degenerados energéticamente en esta cantidad. Sin embargo, las moléculas de cristal líquido son susceptibles de ser giradas por la interacción con campos eléctricos y/o magnéticos provocando una ruptura en esta degeneración de estados orientacionales. Además de la aplicación de estos campos existen otros mecanismos que inducen esta ruptura. Recientemente, han aparecido una gran variedad de fenómenos relacionados con la orientación que las moléculas de cristal líquido adoptan cerca de sustratos. Éstos son tratados químicamente para favorecer cierto alineamiento en las moléculas y que influye en la orientación del director en el fluido. A este fenómeno superficial se añaden otros denominados de mojado que consisten en la formación de una película de fluido adsorbida por el sustrato y existen evidencias experimentales que prueban que estos comportamientos superficiales no son totalmente independientes entre sí.

El estudio teórico de estos problemas se presenta en general complejo debido, por un lado, a que los efectos que los sustratos producen sobre el fluido pueden estar muy localizados en la cercanías de las interfases, y por otro, a que los cristales líquidos son sustancias complejas cuya caracterización puede ser difícil. Tradicionalmente teorías macroscópicas han sido capaces de dar cuenta de gran variedad de fenómenos, sin embargo, el carácter local y fuertemente inhomogéneo que los problemas con sustratos pueden involucrar, ha hecho que recientemente se apliquen teorías microscópicas, las cuales se presentan como más adecuadas.

La motivación de esta memoria se basa en proporcionar a través de un modelo sencillo de cristal líquido la más completa fenomenología superficial que los cristales líquidos presentan en interacción con sustratos. Para ello, en el primer capítulo se expone una descripción de estos sistemas y la fenomenología más común que aparece. Especialmente se describen el fenómeno de mojado, el de capilaridad y las transiciones orientacionales. En los siguientes

capítulos se aborda su estudio teórico dentro del marco de la Mecánica Estadística. Se han estudiados dos problemas típicos en fenomenología superficial; un cristal líquido nematógeno en contacto con un sustrato y un cristal líquido nematógeno confinado. En este último, se han distinguido dos casos atendiendo al tipo de anisotropía en los sustratos. La fenomenología que se describe coincide cualitativamente con resultados experimentales de reciente aparición.

## Capítulo 2

# Fenomenología superficial en los Cristales Líquidos (CL)

### 2.1 ¿Qué es un Cristal Líquido?

En los últimos veinte años el concepto de cristal líquido es más familiar para un grupo creciente de personas. Ello es debido a que estos materiales forman parte de multitud de objetos comunes en nuestra vida diaria, como por ejemplo, las pantallas de los relojes digitales, células eléctricas, o incluso cierta modalidad de termómetros. En general, los cristales líquidos constituyen un componente básico en la industria tecnológica que saca partido de las propiedades que en parte serán discutidas en esta memoria.

Los cristales líquidos (CL) son materiales que poseen muchas de las propiedades típicas de los líquidos simples, como pueden ser una alta fluidez o su capacidad de formar gotas, pero también poseen propiedades características de cristales. La más esencial es la que se refiere a la existencia de orden orientacional de largo alcance. Por otro lado, pueden también tener cierto largo alcance posicional dando lugar a una clasificación estructural que se expone un poco más adelante. En la naturaleza la estructura de cristal líquido se suele presentar en sustancias orgánicas. Dos de las más típicas son el *p-azoxianisol* más conocido por PAA y el *p-metoxibencilideno p-n-butilanilina* conocido por MBBA. Sus fórmulas estructurales se representa en la figura 2.1. Estos son los más extensamente estudiados por su moderada estabilidad química. La mayoría de los CL son sustancias muy inestables, debido a su tendencia a la desnaturalización y es por ello que sean pocos los que son adecuados para su utilización tecnológica. Aún así, se sabe que en general las moléculas de cristal líquido están formadas por anillos bencénicos, unidos entre sí por rígidos enlaces que definen el eje de revolución de la molécula (frecuentemente dobles enlaces). También pueden presentar

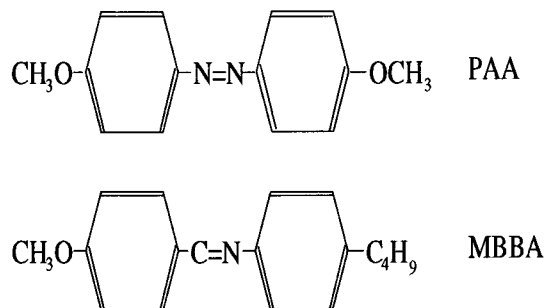


Figura 2.1: Estructura del PAA y MBBA.

grupos polares cuya influencia en la configuración de equilibrio está siendo recientemente estudiada <sup>1</sup>. La naturaleza anisótropa de estos compuestos generada, bien por la geometría de la molécula, bien por el carácter direccional de las interacciones intermoleculares (o ambas contribuciones) se manifiesta con la existencia de orden orientacional de largo alcance. Variaciones en la temperatura (CL termotrópicos) o en la concentración (CL liotrópicos) pueden dar lugar a las distintas fases de cristal líquido.

Tradicionalmente se han distinguido tres grandes grupos en los CL: nemáticos, colestéricos y esmécticos. En la actualidad el número de fases de CL es muy superior, incorporándose fases como las fases columnares y las fases llamadas azules, pero en este capítulo se van a describir las tres principales por ser las más comunes.

- Fase nemática

En la fase nemática, los centros de gravedad de las moléculas se sitúan de forma desordenada igual que en un líquido. Sin embargo, las moléculas de cristal líquido se orientan con sus ejes de revolución paralelos. Esta ordenación macroscópica supone la aparición de una orientación preferente que define lo que se denomina *director* del sistema. Esta anisotropía se traslada a muchas propiedades macroscópicas del material, como la existencia de birrefringencia, donde el eje óptico del material viene dado por el director. Además, las fases nemáticas son muy sensibles a la presencia de campos externos (por ejemplo, campos eléctricos) debido a la gran movilidad de las moléculas y su capacidad para orientarse.

- Fase colestérica

La fase colestérica puede considerarse como la superposición de capas nemáticas cuyos directores van girando de capa a capa según una función helicoidal. Así, el director de la fase no es constante sino que varía en el espacio. La similitud con la fase nemática permite considerar a ésta como un caso particular de la colestérica. De hecho partiendo de una fase nemática se puede inducir la fase colestérica añadiendo concentraciones de materiales ópticamente activos.

- Fase esméctica

Como fue mencionado anteriormente, los CL también pueden presentar cierto grado de orden posicional. El grupo más representativo son los esmécticos donde las moléculas se distribuyen por capas (estratificación). Dentro de los esmécticos existe otra clasificación atendiendo a como se sitúa el director respecto a las capas. Así, en el esméctico A éste se coloca perpendicularmente y en el esméctico C el director forma un ángulo con el eje perpendicular a las capas. Por otro lado, experimentos con rayos X revelan que existen esmécticos en donde se presenta cierto orden translacional dentro de las capas. Ese es, por ejemplo, el caso de esméctico B donde el patrón de rayos X corresponde al típico orden cristalino, sugiriendo así, que en esta fase las capas están formadas por sólidos bidimensionales. Estas tres fases (nemática, colestérica, esméctica) junto con la fase isotropa (el CL desordenado orientacionalmente) constituyen el típico diagrama de fases de un cristal líquido. Según su naturaleza se distinguen puntos triples en donde coexisten estas fases con la fase de vapor o la sólida. En la naturaleza la mayor parte de los cristales líquidos son nemáticos, en donde las fases esméctica y colestérica no aparecen y es por ello que esta memoria se centra en dichas sustancias.

---

<sup>1</sup>Resultados teóricos de simulación en ordenador [1,2] parecen confirmar su importancia en la configuración del diagrama de fases.

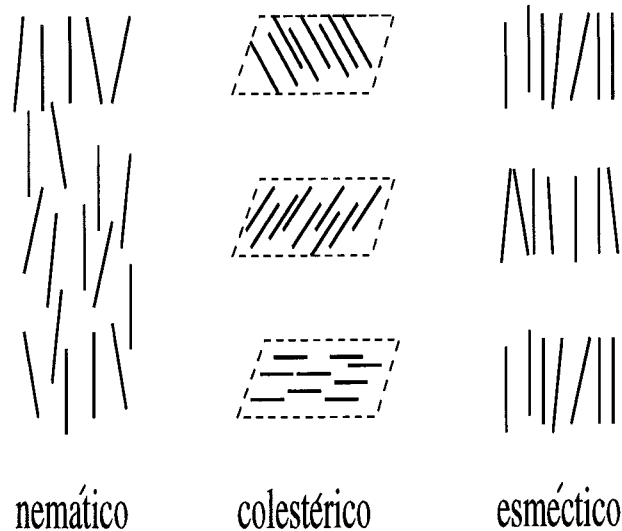


Figura 2.2: Fases típicas en un cristal líquido.

Por último, existe también otro tipo de división en estos sistemas relacionada con la axialidad. Como se ha mencionado anteriormente, una fase nemática presenta una orientación promedio donde los ejes de simetría de las moléculas están paralelos, esta dirección preferente define lo que se denomina *director* (o eje óptico) del sistema. En la fase nemática este director es único considerándose a la fase como *uniaxial*. Sin embargo, no en todas las fases de CL esto es así, es decir, puede darse que en el material haya más de un director y entonces la fase es *biaxial*. En general, si el orden se presenta a lo largo de una sola dirección entonces el sistema es uniaxial y en caso contrario biaxial. Lo habitual es que moléculas uniaxiales den lugar a fases uniaxiales, aunque también hay casos donde esto no se cumple. Por ejemplo, existen fluidos constituidos por moléculas de ésteres con dipolos terminales (véase figura 2.3) cuya simetría es básicamente cilíndrica y que sin embargo presentan fases de esméctico C, las cuales son ópticamente biaxiales.

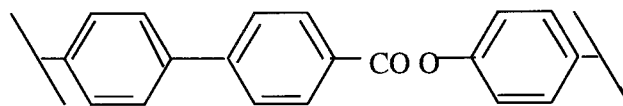


Figura 2.3: Estructura típica de un esméctico C.

Dentro de los nemáticos que son los CL más comunes, no se han observado experimentalmente transiciones nemático uniaxial-nemático biaxial, aunque hay un gran interés en sintetizarlas por la riqueza de propiedades que presentarían. Hasta la fecha, lo normal, es que se recurra a mezclas binarias de nematógenos uniaxiales para obtener una estructura biaxial en la coexistencia de diferentes especies. En general, la presencia de interfases es un mecanismo que da lugar a estructuras con orden biaxial y es un aspecto que será abordado por esta memoria.

Para cuantificar el orden en el CL se recurre a una magnitud llamada parámetro de orden  $Q$ . Esta cantidad es un tensor que se puede relacionar con magnitudes macroscópicas, como el índice de refracción del material, o según la definición de de Gennes,  $Q$  también puede

representar la anisotropía en la susceptibilidad diamagnética del material,

$$Q_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - 1/3\delta_{\alpha\beta}\chi_{\gamma\gamma} \quad (2.1)$$

con  $\delta_{\alpha\beta}$  la delta de Kronecker y  $\chi_{\alpha\beta}$  las componentes del tensor susceptibilidad diamagnética por unidad de volumen  $\chi$ . Este tensor es siempre simétrico y real, por tanto diagonalizable. En un fluido isótropo, los autovalores de la matriz diagonalizada son iguales, es decir,  $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$ , y por tanto la susceptibilidad diamagnética es una magnitud escalar. Sin embargo, en un fluido nemático uniaxial, el tensor  $\chi$  tiene dos autovalores diferentes,  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$ , las susceptibilidades según la dirección paralela o perpendicular al vector director del fluido, respectivamente. Así pues, la anisotropía en la susceptibilidad viene reflejada en el carácter tensorial del parámetro de orden, por tanto, estudiar este tensor significa analizar la anisotropía del sistema.

Para resumir, se destacaría que la habilidad de un cristal líquido para orientar sus moléculas en una dirección particular queda como su característica más significativa. Cuando el cristal líquido está en contacto con superficies esta propiedad aparece especialmente relevante, con fuertes implicaciones físicas utilizadas en la industria tecnológica.

Es conocido que las propiedades que una sustancia presenta en ausencia de campos externos cambian cuando se ve afectada por éstos. A veces, los cambios que se producen son meras perturbaciones, ya sean, gradientes de densidad, ya sean distorsiones microscópicas en la orientación de las moléculas. Pero esto no siempre es así. Hay sistemas en donde la sola presencia de una interfase puede provocar cambios drásticos en todo el fluido. La influencia que un campo externo tiene sobre un fluido depende, en la forma más general, de la naturaleza del fluido y del campo aplicado. Así, por ejemplo, moléculas altamente polares se verán afectadas fuertemente por la presencia de campos eléctricos. Los casos más comunes de fenomenología interfacial se dan cuando el material está en presencia de un sustrato (o sustratos) o de otro fluido. La más característica fenomenología en estos sistemas inhomogéneos son las *transiciones de mojado* y las *transiciones de anchoring*. Se pueden añadir otras como la de estratificación, la de Fréedericksz (transición orientacional inducida por la aplicación de un campo magnético sobre una fase nemática confinada [3]), aunque esta memoria se centrará en las dos primeras por ser las más comunes.

## 2.2 Fenómeno de mojado en fluidos simples

El fenómeno de mojado no es característicos de los cristales líquidos sino de los fluidos en problemas inhomogéneos en general. Básicamente, consiste en la capacidad que una gota líquida suspendida sobre un sustrato tiene para formar una película macroscópica de líquido sobre la superficie del sustrato.

Este fenómeno es muy importante en la industria química porque gobierna procesos de adsorción y formación de microemulsiones. Muchos procesos requieren la adsorción de líquido sobre un sólido (sustrato). El líquido puede ser una pintura, un lubricante o una tinta. Por otro lado, el sustrato puede ser una simple superficie o un sistema más complicado como es un medio poroso. Químicamente la composición de las sustancias pueden ser muy complejas como polímeros polares, surfactantes, etc. o líquidos simples donde la principal interacción es la de tipo van der Waals. Por simplicidad y claridad en su descripción se hará referencia a éstos últimos siendo más simple su extensión al caso de los cristales líquidos.

### 2.2.1 Descripción de la transición de mojado

La transición de mojado es una transición de tipo interfacial. Ello significa que la fenomenología que involucra es provocada por la existencia de una interfase. Así, cuando esta interfase desaparece el material recobra su estado homogéneo anterior. Este último estado se suele denominar por su nombre en inglés, *bulk*. Ejemplos típicos de interfases son las creadas por distintas fases en coexistencia de un mismo fluido o de distintos (mezclas) como también la generada en el contacto de un fluido con una pared o sustrato. Aquí se va introducir la transición de mojado a través del estudio de un fluido en contacto con un sustrato.

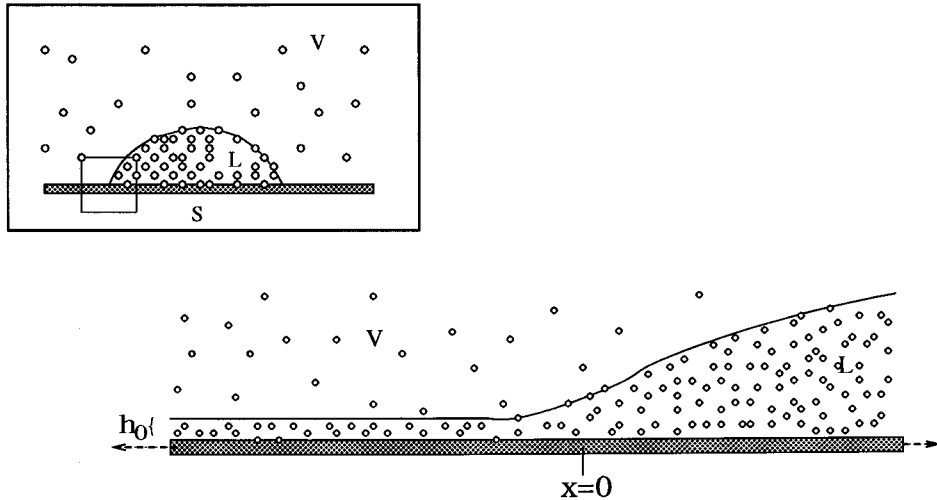


Figura 2.4: Fluido en contacto con un sustrato (S).  $x \rightarrow +\infty$  fase líquida (L),  $x \rightarrow -\infty$  fase vapor (V).

En la figura 2.4 (recuadro de la izquierda) se representa un vapor en presencia de un sustrato homogéneo. El valor del potencial químico ( $\mu$ ) corresponde al de saturación, es decir, sitúa al fluido en la coexistencia líquido-vapor. En esta situación gotas macroscópicas de líquido se forman sobre el sustrato, de modo que una película microscópica de líquido puede aparecer entre la gota y el sustrato, dando lugar a una interfase entre la capa delgada de líquido y el líquido de *bulk*. Esta interfase se encuentra esquematizada en la figura 2.4, que corresponde a una ampliación de la zona interfacial descrita.

Así, se puede considerar que la fase de vapor se extiende a  $x \rightarrow -\infty$  y la fase líquida a  $x \rightarrow +\infty$  (el sistema se considera translacionalmente invariante en la segunda dimensión lateral  $y$ ). En estas condiciones, dependiendo de los parámetros que definen el sustrato y el fluido (por ejemplo, las polarizabilidades dieléctricas de los materiales) la transición de *mojado* es conducida por cambios de temperatura. Para temperaturas menores que una temperatura dada,  $T_w$ , aparece una capa líquida de anchura  $h_0(T)$  (del orden de unidades de  $\text{\AA}$ ) cuyo valor aumenta conforme la temperatura se aproxima a  $T_w$  hasta tomar valores macroscópicos en  $T_w$  (del orden de  $1000 \text{\AA}$ ). Para valores mayores de temperatura ( $T > T_w$ ) esta capa macroscópica corresponde a la fase líquida con la que el vapor coexiste a la temperatura  $T$ .

Esta situación (para  $T \geq T_w$ ) se le denomina *mojado total* y el caso donde la capa líquida toma dimensiones microscópicas (para  $T < T_w$ ) *mojado parcial*.

La forma en que  $h_0(T)$  crece con la temperatura determina el orden de la transición. Si

la anchura de la capa crece de forma continua se dice que estamos ante una transición de mojado crítica o de segundo orden, si ésta lo hace de forma abrupta, entonces se dice que la transición es de mojado de primer orden (veáse la figura 2.5).

En este último caso, si en  $T = T_w$  existen dos capas de líquido coexistiendo una delgada con una macroscópicamente gruesa, entonces también ocurre fuera de la línea de coexistencia cuando  $T > T_w$ , donde la capa gruesa puede tomar incluso valores mesoscópicos. Este régimen de mojado fuera de la coexistencia da lugar a una línea de transiciones denominada *línea de premojado* y se describirá con más detalle un poco más adelante <sup>2</sup>.

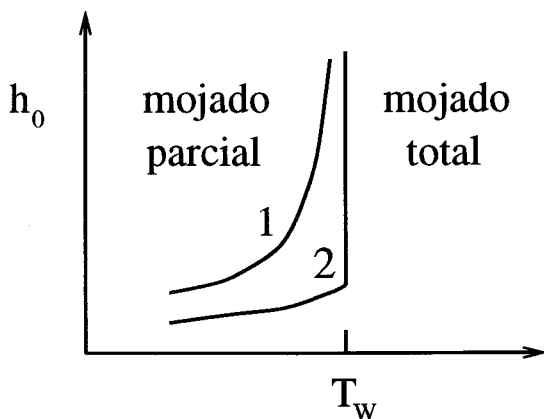


Figura 2.5: 1 transición de mojado de segundo orden; 2 transición de mojado de primer orden.

Experimentalmente se puede observar la transición de mojado, aunque supone un trabajo no trivial ya que la capa de líquido en el caso de mojado parcial puede ser tan delgada que sea inobservable por métodos convencionales. Por otro lado, se debe conseguir que la capa esté en equilibrio termodinámico con el gas y esto no siempre es fácil. Además, los fluidos se presentan en sistemas confinados en poros (o capilares si éstos son pequeños) que inducen efectos por tamaño finito que puede también provocar la desaparición de la transición de mojado, como se discutirá más adelante. Otra dificultad importante a la que se enfrentan los experimentales son las impurezas o defectos (escalones, dislocaciones etc.) que puedan existir en el sustrato. Éstas pueden afectar de forma sensible a la fenomenología interfacial que presente el sistema. Por ello, es normal que las superficies sean tratadas químicamente para eliminar irregularidades.

Experimentalmente para estudiar el fenómeno de mojado, lo que se intenta observar son directamente las gotas de líquido que se forman sobre el sustrato. A su perfil se le denomina *línea de contacto*  $\mathcal{L}$ , que en el caso de la gota en ausencia de gravedad es un círculo y sobre esta línea tres estados están en contacto: el sustrato S, el líquido L y su vapor de equilibrio V. Cada una de estas interfases tiene su propia tensión superficial (energía libre de exceso por unidad de área)  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  y  $\gamma_{LV}$ . Si se tiene una superficie plana la gota forma un ángulo de contacto  $\theta$  que se mide experimentalmente y cuyos valores determinan la transición (veáse figura 2.6).

<sup>2</sup>En la descripción de la transición superficial se ha supuesto que la pared favorece la condensación de líquido sobre su superficie, pero se podría haber hecho al contrario, elegir un sustrato tal que la capa que se introduce entre la pared y el estado de *bulk* corresponde a un vapor, entonces, se habla de transición de *secado*. Su descripción es la misma por ello se hará siempre referencia a la transición de mojado.



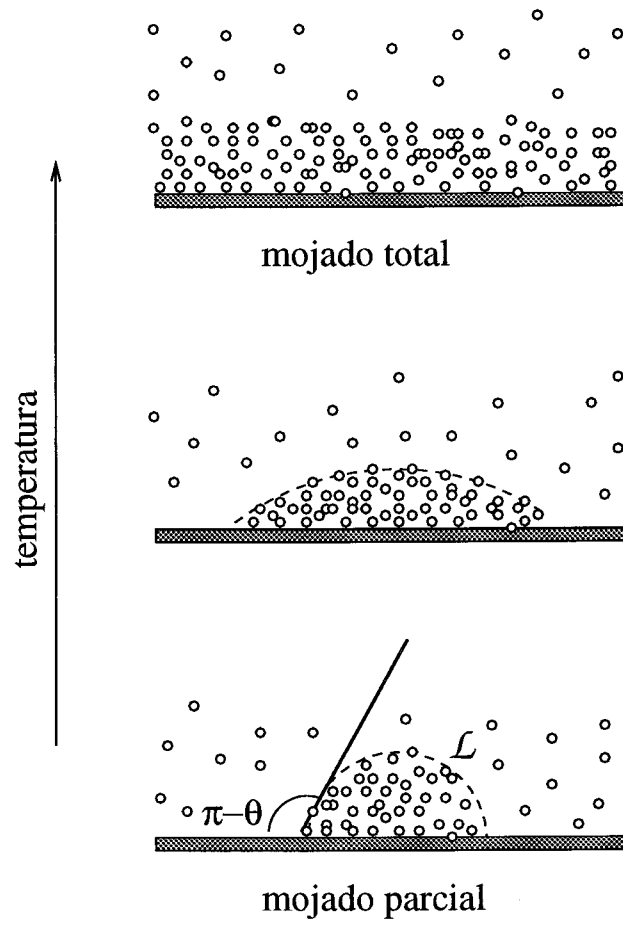


Figura 2.6: Descripción cualitativa de la transición mojado parcial-mojado total.

Cuando la superficie del sustrato no es plana, la línea de contacto puede ser muy irregular debido a que el efecto de la gravedad sobre la geometría de la gota es importante. Entonces, medir  $\theta$  es muy complicado y se requieren métodos más sofisticados para observar el fenómeno de mojado.

Las técnicas más usadas son la fotografía directa de la gota y el estudio de la luz reflejada por su superficie. Estos métodos [4,5] revelan que  $\theta$  varía continuamente con la temperatura <sup>3</sup> desde  $\theta \neq 0$  (mojado parcial) hasta  $\theta = 0$  (mojado total) (el caso de  $\theta = \pi$  correspondería al caso de secado).

Por otro lado, esta cantidad está relacionada con las tensiones superficiales de las interfases. La relación surge al considerar un balance de las componentes horizontales de las fuerzas que se dan en el sistema en equilibrio y se la conoce por la *Ecuación de Young*

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.3)$$

Así, el cálculo de  $\theta$  permite conocer la relación entre las energías interfaciales. Normalmente el valor de  $\gamma_{LV}$  se puede obtener por métodos convencionales, permitiéndolo entonces calcular  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  que es la cantidad relevante.

Una forma de ver el orden de la transición en términos de  $\theta$  es estudiando las discontinuidades de su primera derivada con la temperatura. Hay evidencias [5] que muestran que para el caso de fluidos donde la principal fuerza es la de van der Waals, el orden de la transición es muy insensible a la naturaleza concreta del fluido y depende principalmente del tipo de sólido utilizado como sustrato.

El primer análisis del estudio teórico del fenómeno de mojado se debe a John Cahn en 1977. Utilizando una teoría simple de campo medio [7] logró describir la transición de mojado y predecir la línea de premojado para fluidos no saturados. Más tarde, han llegado estudios más precisos donde se han incorporado potenciales interpartículas más realistas y se han estudiado los mecanismos microscópicos que determinan la transición [8–10]. Se ha llegado a la conclusión de que el más relevante concierne a la competencia entre los rangos de las interacciones entre partículas fluido-fluido y partículas fluido-sustrato. Diferentes autores basándose en distintas aproximaciones coinciden en que la transición es de primer orden en aquellos casos en los que el rango de las interacciones entre partículas de fluido sea mayor que el corresponde a las interacciones fluido-sustrato. El caso contrario no implica necesariamente la existencia de una transición continua, aunque sí se da para casos límites donde el rango de la interacción sustrato-fluido es mucho mayor que el de fluido-fluido.

Puesto que las interacciones que gobiernan las partículas de la pared y del fluido simple son de tipo van der Waals (largo alcance) eso justifica que experimentalmente sea transiciones de primer orden lo que principalmente se observa. También estudios con simulación por ordenador en sistemas con interacciones dispersivas, han corroborado la presencia de una transición discontinua a través del cálculo de las tensiones superficiales y del ángulo de contacto [11, 12].

### 2.2.2 Línea de contacto

Una aspecto interesante dentro de esta transición es el que se refiere a la estructura en la zona interfacial entre la capa de líquido microscópica y la macroscópica.

3

$$\theta \propto (T_w - T)^{(2-\alpha_s)/2} \quad (2.2)$$

donde  $\alpha_s = 1$  para el caso de transición de primer orden y  $\alpha_s < 1$  cuando es continua [6].

Retomando el caso donde el fluido se encuentra en su valor de saturación, determinar el perfil  $h(x)$  es un problema al que recientemente se ha dedicado grandes esfuerzos [6, 13, 14]. Los autores coinciden en que éste viene marcado principalmente por dos factores: el orden de la transición de mojado y el rango concreto de las interacciones. En las figuras 2.7(a)-(b) se representan los perfiles en densidad en esta región. La figura 2.7(a) corresponde al caso de una transición de segundo orden o continua mientras que la Fig. 1.6(b) al de una transición de primer orden. Respecto a esta última su forma exacta viene condicionada por el rango concreto de las interacciones (véase figura 2.7(b)).

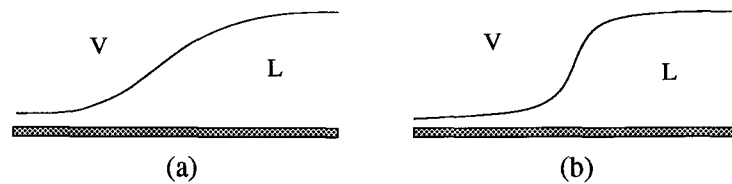


Figura 2.7: Perfil típico de  $h(x)$  en régimen de mojado parcial, siendo la transición de mojado: (a) de segundo orden, (b) de primer orden.

### 2.2.3 Línea de premojado

Hasta ahora siempre se ha hecho referencia a la transición de mojado cuando el líquido que *moja* está en equilibrio con su vapor. Es decir, en el estado de coexistencia líquido-vapor. Sin embargo, la transición superficial no se reduce a esta zona del diagrama de fases, sino que también puede tener lugar fuera de la coexistencia. En el caso en que la transición de mojado sea de primer orden, en la temperatura de transición  $T_w$  coexisten dos capas de líquidos, una delgada con otra macroscópica (teóricamente de anchura infinita). Situándonos fuera de la coexistencia (trabajamos con un potencial químico menor al de su valor de saturación) la capa macroscópica no puede ser mantenida por ser inestable pero en su lugar existe una capa cuya anchura dependerá de la separación al estado de equilibrio líquido-vapor. La transición de esta capa a su valor macroscópico la hace en forma de saltos. Estas discontinuidades en los valores de la anchura de la capa de líquido están localizados a lo largo de una línea denominada *línea de premojado* (veáse figura 2.8). A lo largo de esta línea las diferencias en anchura decrecen desde un valor infinito en  $T_w$  hasta hacerse indistinguibles la capa delgada y la gruesa. Eso sucede a la temperatura crítica  $T_c^p$ , temperatura crítica de premojado donde termina la línea de transiciones. En este punto crítico las magnitudes termodinámicas divergen con la misma universalidad que los fluidos tipo Ising en dos dimensiones [15].

Su forma cualitativa respecto a la línea de coexistencia en *bulk* se representa en la figura 2.8.

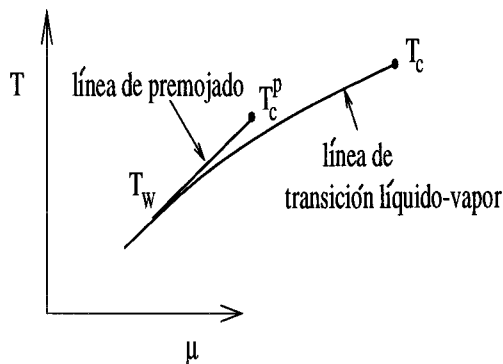


Figura 2.8: Localización esquemática de la línea de premojado, en términos de la temperatura ( $T$ ) y del potencial químico ( $\mu$ ).

Por argumentos termodinámicos la línea de premojado alcanza la coexistencia tangencialmente. Para mostrarlo tengamos en cuenta la siguiente esquematización de las capas líquidas adsorbidas por en el sustrato de un estado en el línea de premojado (figura 2.9).

La figura describe de forma simplificada la variación de la densidad desde el sustrato hasta la fase de vapor para los casos donde una capa líquida gruesa y una capa delgada son adsorbidas por el sustrato.  $h_1$  y  $h_2$  son las anchuras de ambas capas, de modo que se puede medir la cantidad de fluido adsorbido de la forma

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= (\rho_1 - \rho_V)h_1 \equiv \Delta\rho h_1 \\ \Gamma_2 &= (\rho_2 - \rho_V)h_2 \equiv \Delta\rho h_2\end{aligned}\quad (2.4)$$

Cada uno de estos estados (i) cumple la ecuación denominada *Ecuación de la adsorción de Gibbs* [6]

$$d\gamma_i + \Sigma_i dT + \Gamma_i d\mu = 0 \quad (2.5)$$

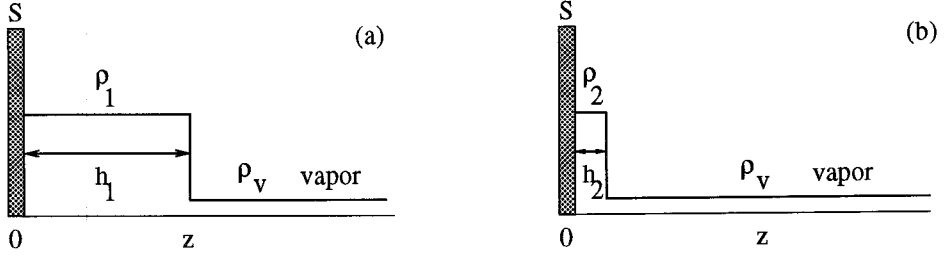


Figura 2.9: Perfiles típicos de la densidad,  $\rho(z)$ , para el estado correspondiente a la capa líquida gruesa (a), y a la capa líquida delgada (b), coexistiendo ambas en la línea de premojado.

donde  $\Sigma$  es la entropía superficial definida de la forma

$$\Sigma_i = (S_i - S_V)h_i \quad (2.6)$$

siendo  $S$  la entropía por unidad de volumen. En la línea de premojado los dos estados coexisten y se cumple que  $d\gamma_1 = d\gamma_2$  de donde se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{pre} &= -\frac{\Sigma_2 - \Sigma_1}{\Gamma_2 - \Gamma_1} \\ &= -\frac{h_2\Delta S - h_1\Delta S}{h_2\Delta\rho - h_1\Delta\rho} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Esta relación es cierta en los estados localizados en la línea de premojado. Conforme nos acercamos al punto de saturación en  $T_W$  se cumple que  $h_1 \rightarrow \infty$ , por lo que tomando el límite en la ecuación (2.7) se llega a la igualdad

$$\left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{pre} = -\left. \frac{\Delta S}{\Delta\rho} \right|_{bulk} = \left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{bulk} \quad (2.8)$$

Es decir, las tangentes en  $T_W$  de la línea de transición de *bulk* y de la línea de premojado coinciden.

A pesar de que la mayor parte de los fluidos presentan transiciones de mojado de primer orden y por ello una línea de premojado asociada, la observación empírica de esta línea puede resultar muy complicada, a parte por la dificultad de observar capas microscópicas de líquido, también se presentan otras dificultades: por un lado, la línea de premojado puede existir solo en un rango muy pequeño de temperaturas y por otro lado, puede situarse muy cerca de la línea de coexistencia, es decir, la transición superficial ocurre muy cerca a la transición de fases del sistema homogéneo. De todas formas, estados de premojados han sido observados no sólo con simulación por ordenador [16] sino incluso experimentalmente [17, 18].

## 2.3 Efectos de capilaridad en fluidos simples

Otra transición importante en problemas superficiales es la *transición capilar*. Esta última está relacionada con los efectos que el confinamiento produce en las transiciones de fases del fluido. Puesto que el comportamiento de mojado aparece por la interacción de un fluido con una interfase, es inmediato suponer que, en un fluido dentro de un poro ambos fenómenos aparecen. La influencia que una tiene sobre la otra es importante a la hora de identificar ambas transiciones. En este apartado se van a exponer las relaciones que existen entre ambas, de donde se deducirá las formas más eficientes de estudiar estas transiciones superficiales de forma aislada.

El efecto de tamaño finito del sistema se manifiesta en la deformación del diagrama de fases respecto al caso del sistema infinito (caso homogéneo). Cuando se quiere caracterizar un fluido, como es obtener su diagrama de fases, siempre se está sujeto a condiciones de contorno. De todas formas, se intenta elegir condiciones que no afecten de forma sustancial a las propiedades del material. Si el fluido está en un recipiente o poro, se buscan las dimensiones tales que minimicen su influencia en el equilibrio del sistema. Sin embargo, en la práctica, los fluidos se confinan en poros que pueden llegar hasta escalas del orden del micrometro. Es entonces, cuando los valores termodinámicos (presión, temperatura, potencial químico) en las transiciones de fases dentro del poro, difieren de los valores que toman en el caso de un poro infinito o *bulk*. En general, los efectos por confinamiento dependerán del tamaño del poro, su composición y de su geometría (si es cilíndrico, esférico, cúbico etc.)<sup>4</sup>. La mayor parte de los estudios se han centrado en el caso de un sistema confinado por paredes planas paralelas separadas una distancia  $H$ , donde se supone que las dimensiones paralelas de las paredes son mucho mayores que  $H$ , con lo que se pueden desprestigiar sus efectos sobre el fluido [23–26]. Se ha comprobado como en un poro cuyas paredes atraen a las moléculas del fluido (paredes *adsorbentes*), el confinamiento favorece la condensación a la fase líquida para valores menores en presión o potencial químico que los de saturación, y es por consiguiente un gas en *bulk*. A este fenómeno se le denomina *condensación capilar*<sup>5</sup>.

Un aspecto importante en los efectos de confinamiento concierne a la localización del punto crítico del sistema. Resultados teóricos y experimentales [23, 24, 26] demuestran que la temperatura crítica  $T_c(H)$  toma valores más pequeños al que le corresponde en *bulk*,  $T_c(H) < T_c(\infty)$ . En concreto, sigue una ley de escala con la anchura del poro:  $(T_c(\infty) - T_c(H))/T_c(\infty) \sim H^{-1/\nu}$ , donde  $\nu$  es el exponente crítico con el que diverge la longitud de correlación del sistema homogéneo en tres dimensiones. El tipo de universalidad entre estas temperaturas críticas también es diferente, ya que, en el caso confinado, la universalidad que corresponde es la del sistema en *bulk* en dos dimensiones. El desplazamiento del punto crítico también se manifiesta con la aparición de un valor crítico en la anchura del poro a partir de la cual sólo puede existir una fase (véase figura 2.10). Respecto al punto triple (sólido-líquido-vapor) hay evidencias experimentales que muestran como la temperatura donde estas tres fases coexisten va disminuyendo conforme se reduce el tamaño del poro [27].

Los efectos de la capilaridad pueden ser estudiados en términos del potencial químico.

<sup>4</sup>Sistemas confinados en las tres direcciones del espacio no presentan transiciones de fases. La desaparición del punto crítico se debe a que en un sistema totalmente confinado no se permiten fluctuaciones infinitas de las correlaciones. Así pues, entiéndase las transiciones en geometrías donde al menos a lo largo de dos direcciones del espacio el sistema es infinito o suficientemente grande para no verse perturbado por efectos de contorno en esa dirección.

<sup>5</sup>Por el contrario si las paredes son tales que repelen las moléculas del fluido, el efecto de confinamiento puede favorecer la aparición de la fase vapor para valores del potencial químico o presión mayores al de saturación *evaporación capilar*.

Su valor en la transición líquido-vapor dentro del poro ( $\mu(H)$ ) también se desplaza del valor que le corresponde en *bulk* ( $\Delta\mu = \mu(H) - \mu(\infty)$ ). En el caso de un poro de anchura  $H$  a la temperatura  $T$  su valor viene determinado por la ecuación:

$$\mu(H) = \mu(\infty) - \gamma_{LV}(\rho_L - \rho_V)^{-1} H^{-1} \cos\theta \quad (2.9)$$

donde  $\gamma_{LV}$  es la energía por unidad de área de la interfase líquido-vapor en *bulk*,  $\rho_L$ ,  $\rho_V$  las densidades del líquido y vapor en la coexistencia en *bulk* y  $\theta$  el ángulo de contacto de la gota líquida sobre la pared en el problema semi-infinito. A esta ecuación se le denomina *ecuación de Kelvin* y se cumple para poros grandes ( $H \gg$ ) y para valores del potencial químico no muy lejos de su valor de saturación,  $\Delta\mu \ll$ .

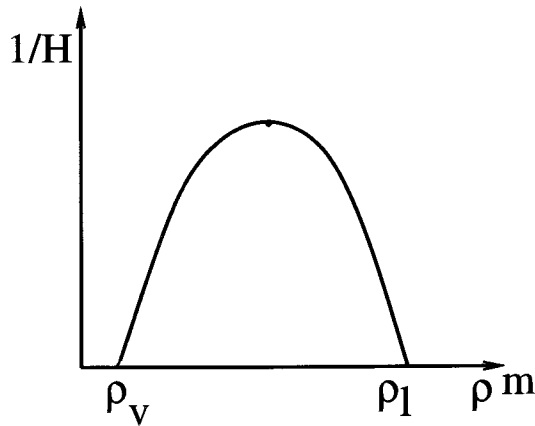


Figura 2.10: Transición capilar en función de la anchura del poro.  $\rho_V$ ,  $\rho_l$  corresponden a los valores de densidad vapor y líquido, respectivamente, del sistema homogéneo y  $\rho^m$  al valor de la densidad en la mitad del poro.

Como se desprende de la ecuación (2.9) el desplazamiento del potencial químico en la transición líquido-vapor,  $\Delta\mu$ , viene afectado por la presencia de fenómenos de mojado a través del término  $\theta$ . Así, ya para el caso de poros grandes queda reflejada de forma explícita la influencia del fenómeno de mojado sobre las transiciones de fases dentro del poro.

Por otro lado, el efecto de la capilaridad sobre la transición de mojado también es intuitivo. En el caso del fluido en presencia de una sola pared se mostró como en condiciones de mojado total la capa del líquido entre el sustrato y el vapor se extendía hasta el infinito (teóricamente). Si el fluido está confinado es evidente que esto no puede ser así, sino que la capa crecerá hasta tomar un valor máximo  $h_0^{máx}$ . Este valor depende del rango de las interacciones. En concreto para el caso de fluidos simples tipo van der Waals  $h_0^{máx} = (a/\gamma_{LV})^{1/3} H^{1/3}$ , donde  $a$  es el diámetro molecular. Para el caso de potenciales de interacción con decaimiento exponencial  $h_0^{máx} \sim \ln(H)$  [25]. Estos argumentos son solamente válidos en el caso de poros suficientemente grandes (primer orden en perturbaciones en  $H^{-1}$ ). Para estudiar el valor de la anchura máxima en poros más pequeños es necesario introducir correcciones añadiendo términos del orden  $h_0^{máx}/H^2$ . Esto supone una forma modificada de la ecuación de Kelvin que para  $T > T_W$  tiene la forma,

$$\mu(H) = \mu(\infty) - \gamma_{LV}(\rho_L - \rho_V)^{-1} [H - 2(1 + \zeta^{-1})h_0^{máx}]^{-1} \quad (2.10)$$

donde el parámetro  $\zeta$  da cuenta del tipo exacto del decaimiento de los potenciales de interacción (en el caso de fuerzas dispersivas  $\zeta = 2$ ).

La figura 2.11 representa el perfil densidad en el caso de un gas confinado en poro con  $H \gg \lambda$ , y parámetros termodinámicos  $\Delta\mu \ll kT$ ,  $T > T_w$ .

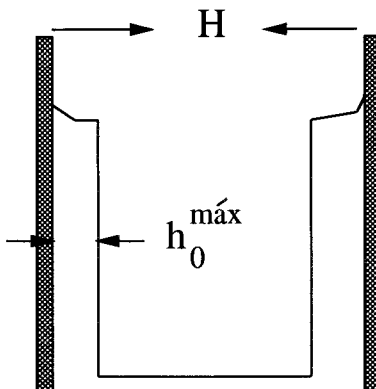


Figura 2.11: Perfil densidad de un gas confinado con  $T > T_w$ .

Como se desprende de la ecuación (2.10), de nuevo aparece una dependencia mutua entre el fenómeno de mojado y el de capilaridad. Este acoplamiento, que se refleja en la dependencia de  $\Delta\mu$  con  $h_0^{m\u00e1x}$ , es más fuerte conforme el tamaño del poro disminuye. De tal forma, que el efecto capilar y el de mojado se hacen difícil de distinguir en poros muy pequeños. Para un estudio claro de la capilaridad por un lado y del efecto de mojado por otro, requerirá trabajar entonces con poros de anchura grandes donde ambos fenómenos sean claramente distinguibles.

Por último, es interesante comentar la influencia de los efectos de capilaridad sobre la línea de premojado. Como se ha expuesto anteriormente, el efecto sobre el mojado consiste básicamente en la imposibilidad de crear una capa macroscópica de líquido entre el sustrato y el gas. Pero en el caso del premojado ya las capas que coexisten tienen anchuras finitas. Así, si la separación entre paredes es mayor que la anchura de la capa líquida, la situación de premojado no ha de verse fuertemente alterada. Esto ha sido confirmado por resultados teóricos [28] que encuentran una dependencia muy débil con la anchura del poro. El principal efecto por confinamiento sobre la línea de premojado viene dado por el desplazamiento de la temperatura de mojado total  $T_w$ . Puesto que se trata de una temperatura en la línea de coexistencia ésta sufre un desplazamiento (gobernado por la ecuación de Kelvin) dando lugar a una línea de premojado que se hace más corta conforme disminuye el tamaño del poro. De hecho, para poros suficientemente pequeños la temperatura de mojado total puede sobrepasar el valor de la temperatura crítica de premojado y con ello hacer desaparecer la transición de premojado. Estos efectos por tamaño finito son quizá la causa más importante por la que esta transición puede ser inobservable en experimentos y simulaciones.

## 2.4 Interfases en Cristales Líquidos

Como se adelantó al comienzo de este capítulo las transiciones de mojado pueden en principio aparecer en cualquier fluido. En este sentido, los cristales líquidos no son una excepción. En estos sistemas éstas recobran un especial relieve debido a la nueva variable que entra en juego: el orden orientacional.

En la industria, los cristales líquidos suelen aparecer confinados en dispositivos o *displays* cuyos tamaños pueden ser muy variados desde el orden del centímetro a nanómetros.



Conocer las propiedades interfaciales de estos sistemas es entonces un problema esencial.

### 2.4.1 Fenómeno de mojado en CL

En el caso de un nematógeno, el fenómeno de mojado puede darse entre las fases de vapor, líquido isótropo y la fase nemática. Este fenómeno interfacial se puede dar en el punto triple donde las tres fases coexisten o al igual que se describió en el caso de fluidos simples cuando las fases está en contacto con una pared o sustrato. En esta memoria el estudio se centrará en este último caso por ser experimentalmente el más accesible y tecnológicamente el más interesante.

En el caso en que una fase nemática se encuentre en presencia de un sustrato con una temperatura superior al punto triple del fluido, la situación de mojado viene dada por la aparición de una gota de líquido isótropo entre el sustrato y la fase nemática. A esta situación se le denomina *mojado por isótropo* en la interfase sustrato-nemático (SN). Al igual que se describió anteriormente para el caso de fluidos simples, esta gota isótropa puede extenderse sobre toda la superficie del sustrato tomando dimensiones macroscópicas y dando lugar a la transición de mojado. Por similitud con el caso de fluidos simples, aunque nos referimos a la coexistencia de dos líquidos seguiremos utilizando el término *mojado* o *mojado orientacional* aunque estrictamente hablando no tenga mucho sentido.

De igual forma, se puede definir la transición de mojado a partir del balance de las tensiones superficiales entre las interfases

$$\gamma_{SN} = \gamma_{SI} + \gamma_{NI} \cos \theta \quad (2.11)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de contacto de la gota de isótropo con la superficie del sustrato,  $\gamma_{SN}$  la tensión superficial asociada la interfase generada por la fase nemática y la pared,  $\gamma_{SI}$  la tensión superficial asociada a la interfase sustrato-fase isótropa (SI) y  $\gamma_{NI}$  la tensión superficial en la interfase nemático-isótropo (NI) en el caso homogéneo.

Al igual que se describió para los fluidos simples, la situación de mojado total vendrá dada cuando  $\cos \theta = 1$  (la capa de isótropo se extiende sobre todo el sustrato) entonces se verifica el equilibrio entre las fases

$$\gamma_{SN} = \gamma_{SI} + \gamma_{NI} \quad (2.12)$$

Por el contrario,  $\cos \theta < 1$  define la situación de mojado parcial dando lugar a la desigualdad,

$$\gamma_{SN} < \gamma_{SI} + \gamma_{NI} \quad (2.13)$$

Experimentalmente, determinar el orden de la transición superficial a partir de la medida de las variaciones del ángulo de contacto es complicado, ya que, por tratarse de una gota líquida inmersa en un fluido líquido se requieren de técnicas más complicadas que las usadas para los fluidos simples. La forma más habitual en estos estudios consiste en medidas de isotermas de adsorción.

La adsorción es una magnitud que mide la cantidad de fluido adsorbida por las paredes (en fluidos simples correspondería al valor de  $h_0$ ). Sin embargo, la transición nemático-isótropo es débilmente de primer orden, esto se manifiesta en un salto en densidad muy pequeño, con lo que se suele definir la adsorción en los CL a través no de la medida de cantidad de fluido adsorbido, sino la cantidad de orden orientacional perdido en el fluido en la situación de mojado. Esto para el caso de orden uniaxial se traduce de la forma,

$$\Gamma = \int_s (S(z) - S_b) dz \quad (2.14)$$

donde  $s$  hace referencia al espacio donde se encuentra el CL,  $S$  el perfil parámetro de orden,  $S_b$  su valor en ausencia de sustratos y  $z$  la distancia al sustrato. Conforme la temperatura se acerca a la transición nemático-isótropo,  $\Gamma$  puede bien diverger (caso de mojado total) o mantenerse finita (caso de mojado parcial). Al igual que para el caso de fluidos simples, el régimen de mojado que alcanzará el sistema depende fuertemente de la naturaleza de la interacción entre las partículas de fluido de cristal líquido con el sustrato.

La forma en que diverge la adsorción para el caso de mojado total, también depende del rango concreto de las interacciones. Sluckin y Poniewieski [32] hicieron un estudio cualitativo del fenómeno de mojado en CL y concluyen que interacciones tipo van der Waals siguen la ley  $\Gamma \sim \Delta t^{-1/3}$ , donde  $\Delta t$  es la temperatura reducida definida de la forma  $(T - T_{NI})/T_{NI}$ , y  $T_{NI}$  denota la temperatura de transición nemático-isótropo. Por otro lado, para interacciones de corto alcance se tiene el comportamiento  $\Gamma \sim \ln(\Delta t)$ . Esta divergencia logarítmica en la adsorción ha sido corroborada por diferentes experimentos donde utilizaron diversas técnicas como la elipsometría [33] o la llamada resonancia magnética nuclear con deuterio [34] ( $^2H - NMR$ , sus siglas en inglés). Estos trabajos no sólo encontraron la transición mojado parcial-mojado total a través de variaciones de temperatura, sino también a través de modificaciones químicas de las moléculas de CL, como por ejemplo, variaciones en la longitud de la molécula añadiendo átomos de carbono.

### 2.4.2 Fenómeno de capilaridad

En el problema confinado, la escala de longitud se presenta como una variable especialmente importante, debido al largo alcance del orden orientacional en los cristales líquidos. Por ello, los efectos de confinamiento pueden inducir una fenomenología más complicada que la que se describió para los fluidos simples.

Sobre la transición nemático-isótropo dentro de un poro su estudio es relativamente reciente. La gran mayoría de observaciones datan de los últimos diez años. Experimentalmente se ha observado como el orden de la transición nemático-isótropo dentro de un poro pasa de ser de primer a segundo orden conforme el tamaño del poro decrece [35], o como el valor de la transición no es independiente del estado orientacional dentro del poro [36]. Aunque, estos fenómenos no son del todo generales ya que dependen de la naturaleza del tipo de sustrato empleado, como por ejemplo, si es una placa o un medio poroso.

En 1988, Yokoyama hizo el estudio experimental de la transición nemático-isótropo para el caso de un CL confinado por dos placas paralelas iguales separadas una distancia  $h$  [37]. De sus resultados se desprendería que  $\Delta t \sim 1/h$  para el caso en que las paredes inducen orden y  $\Delta t \sim -1/h$  para el caso en que las paredes favorecían desorden.

Así, parece ser que para los tipos de poro donde se mantiene la naturaleza de primer orden en la transición, el efecto de capilaridad parece seguir cualitativamente la ecuación de Kelvin, enunciada para los fluidos simples.

El estudio teórico de este problema se presenta especialmente difícil debido a que la transición NI es débilmente de primer orden. Ello indica que las correlaciones cerca de la transición pueden jugar un papel importante, y por consiguiente verse fuertemente afectadas por efectos de tamaño finito. La forma más rigurosa de tratar estos problemas supondría involucrar fluctuaciones que en la mayoría de aproximaciones por trabajar en campo medio se ignoran.

Aún así, teorías de campo medio han sido capaces de proporcionar una descripción cualitativa del problema y diferentes estudios confirman que el desplazamiento de la transición NI para poros lo suficientemente grandes sigue la ecuación de Kelvin [38–40].

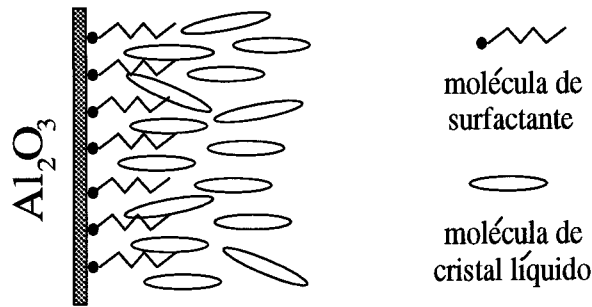


Figura 2.12: Pared anisótropa induciendo *anchoring* en la fase nemática.

## 2.5 Transiciones orientacionales en los Cristales Líquidos

En ausencia de campos externos el director definido en la fase nemática es una cantidad degenerada, es decir, al ser la energía libre invariante respecto a rotaciones, el director puede adoptar cualquier dirección. Sin embargo, la presencia de interfases puede romper esta degeneración. A este fenómeno se le denomina normalmente por su nombre en inglés, *anchoring*.

Experimentalmente se ha comprobado, como por ejemplo, para el caso del MBBA las moléculas de nemático en coexistencia con la fase isotrópica se orientan casi paralelamente a la interfase. Sin embargo, la orientación que las moléculas adoptan en presencia de la fase vapor depende de la temperatura [75]. Aún no está muy claro cuales son los mecanismos que deciden a la fase nemática tomar un director u otro. En general, los resultados parecen indicar que la configuración final es el resultado de las distintas contribuciones anisótropas del potencial molecular: cuerpo duro, dispersión, interacción dipolar, inducción etc.

Desde un punto de vista tecnológico, el alineamiento del director respecto a una interfase es precisamente la característica esencial en la propiedades técnicas de los CL. Por lo que, en los dispositivos se utilizan materiales que intenten estimular o controlar este alineamiento. Normalmente, el *anchoring* es conducido por la naturaleza anisótropa de las paredes. Estas se pueden tratar química y físicamente para promover cierto director en la fase nemática.

El proceso simple de frotar un plato de vidrio sobre el que se deposita una sustancia polimérica, fuerza a las moléculas de cristal líquido a orientarse según la dirección de frotado. Sustratos tratados con  $SiO$  también constituyen otro método de generar *anchoring* [42,43]. En este caso, dependiendo del mecanismo con el que se deposita la película de  $SiO$ , la morfología final del sustrato se ve afectada de distinta forma, y por consiguiente, se favorece distintos estados de *anchoring* sobre las partículas de CL. Otro ejemplo típico de sustrato anisotrópico es una película de vidrio cubierta por  $Al_2O_3$  [34], sobre la que se deposita cierta concentración de una sustancia surfactante. En estas condiciones, debido a las interacciones electrostáticas entre el sustrato alcalino y las moléculas del surfactante, éstas últimas tienden a fijarse al sustrato de forma perpendicular. Esta configuración orientacional local pueden inducir la misma orientación en las moléculas de CL lejos del sustrato (veáse figura 2.12).

La gran mayoría de materiales anisotrópicos favorecen bien que las moléculas de CL se orienten perpendicularmente al sustrato (configuración *homeotrópica*) bien se sitúen paralelamente al sustrato (configuración *planar*, su nombre en inglés). En un grupo reducido de sistemas, el ángulo que el director forma con el sustrato depende de la temperatura, y entonces, ambas configuraciones pueden ser posibles a través de una *transición de anchoring*.

Desde un punto de vista teórico, las transiciones orientacionales han sido estudiadas

principalmente a partir de aproximaciones fenomenológicas [38, 44–47]. Éstas de forma cualitativa han conseguido con mayor o menor éxito describir fenómenos orientacionales, sin embargo, no pueden dar explicación a los mecanismos físicos responsables de dicha fenomenología. Por otro lado, a veces los efectos del sustrato sobre el CL involucran cambios microscópicos de la estructura orientacional localizados en una zona interfacial entre el sustrato y el CL homogéneo. Estudiar estas distorsiones microscópicas con una teoría fenomenológica presentaría problemas, ya que, éstas tienen su rango de validez a escalas macroscópicas. En este sentido, emplear una teoría microscópica para el estudio del fenómeno de *anchoring* se presenta como la forma más adecuada de abordar estos problemas interfaciales. Dentro de esta descripción se ha mostrado como el estado de *anchoring* en el punto triple, vapor-isótropo-nemático, viene determinado por las distintas contribuciones anisótropas a la interacción entre las partículas del CL [48, 60]. Por otro lado, ha sido relativamente reciente cuando el estudio de la estructura orientacional cerca de las paredes en el problema confinado ha sido tratado [50].

En general, la existencia de una determinada orientación de las partículas de CL inducida por un sustrato es inseparable de los efectos que paredes anisótropas tienen sobre la transición NI, y además se une la influencia de fenómenos de mojado. Esta complejidad y riqueza supone todavía una intensa labor por parte de los físicos teóricos. En este sentido, esta memoria intentará aportar un paso más a la comprensión de la fenomenología interfacial en los CL.

## Capítulo 3

# Descripción teórica

Describir de forma teórica la fenomenología que presenta sistemas complejos como los cristales líquidos requiere de teorías más sofisticadas que las que son aplicables a los fluidos simples. La mayor contribución a esta complejidad se debe al mayor número de variables físicas que se necesitan para describir el sistema. Por otra parte, otro factor de dificultad es el tratamiento de las inhomogeneidades. En los últimos años, diversas aproximaciones teóricas han intentado dar respuesta a estas dos cuestiones. Existen dos grandes grupos donde las teorías podrían clasificarse que son, las teorías llamadas fenomenológicas (macroscópicas) y las teorías desarrolladas en el marco de la Mecánica Estadística (microscópicas). El primer grupo es el más antiguo y es el más vastamente utilizado, en gran parte, debido a que a partir de argumentos más o menos fenomenológicos se puede proponer expresiones de la energía libre de una forma simple. La expresión más conocida es la propuesta por Landau para un fluido simple aunque puede ser generalizada a cualquier sistema que tenga un salto pequeño en el parámetro que define a las fases.

### 3.1 Teoría de Landau en CL

En esta formulación, se supone que la energía libre es una función analítica del tensor parámetro de orden,  $\bar{Q}$ . En particular, para temperaturas cerca de la transición nemático-isótropo, admite un desarrollo en serie de potencias que truncado hasta cuarto orden tiene la forma

$$F(\bar{Q}, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}A(T)Tr\bar{Q}^2 + \frac{1}{3}B(T)Tr\bar{Q}^3 + \frac{1}{4}C(T)(Tr\bar{Q}^2)^2 \quad (3.1)$$

donde  $F_0$  corresponde a la energía libre del caso isótropo,  $Tr$  es el operador traza y los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  son cantidades fenomenológicas que dependen de la temperatura. Nótese que puesto que la energía libre es invariante frente a rotaciones, todos los términos del desarrollo han de ser cantidades escalares. Por otro parte, la ausencia en el desarrollo de un término lineal en el tensor  $\bar{Q}$  permite la aparición de la fase isótropa. Además, la inclusión del término cúbico garantiza el carácter de primer orden de la transición  $NI$ .

El tensor de orden, como se presentó en el Capítulo 2, puede ser diagonalizado adoptando la forma general:

$$\bar{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(X+Y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(X-Y) & 0 \\ 0 & 0 & X \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Entonces, los términos del desarrollo (3.1) tienen la forma:  $Tr\bar{Q}^2 = \frac{1}{2}(3X^2 + Y^2)$  y  $Tr\bar{Q}^3 = \frac{3}{4}X(X^2 - Y^2)$ .

En el caso en que los tres autovalores sean distintos y diferentes de cero, la fase es biaxial ( $X \neq 0, Y \neq 0$ ). Por otro lado, el caso de un autovalor doblemente degenerado define la fase uniaxial. En este último caso, si los autovalores iguales corresponden a los dos mayores, la fase es nemática *uniaxial aleatoria* a veces conocido como estado *random* ( $X = \pm 2/3Y$ ), y si son iguales los dos autovalores menores, la fase se denomina uniaxial homogénea o simplemente uniaxial ( $X \neq 0, Y = 0$ ).

Finalmente, la fase isotrópica viene determinada cuando los tres autovalores son nulos, ( $X = 0, Y = 0$ ).

La expresión de la energía libre para el caso concreto de nemáticos uniaxiales, donde el tensor de orden sólo depende del parámetro  $X$ , toma la forma

$$F(X, T) = F_0(T) + \frac{3}{4}AX^2 + \frac{1}{4}BX^3 + \frac{9}{16}CX^4 \quad (3.3)$$

Para que esta expresión de la energía libre de cuenta de una transición de fases  $NI$ , se han de cumplir ciertas condiciones sobre los coeficientes del desarrollo. Supongamos que sólo el coeficiente  $A$  es función de la temperatura,  $A(T)$ . Si  $F$  tiende al mínimo en  $F_0$  cuando  $X$  se hace pequeño, la función  $A(T)$  puede linealizarse en torno a un valor  $T^*$  próximo al valor de transición ( $T_{NI}$ ), es decir,  $A = a(T - T^*)$  con  $a > 0$ . Por otro lado, para garantizar que el valor del parámetro de orden esté acotado se ha de cumplir que  $C > 0$ . Para conocer los límites de estabilidad es necesario estudiar la condición de mínimo de la energía libre, es decir,

$$\frac{dF(X)}{dX} = 0 \quad y \quad (3.4)$$

$$\frac{d^2F(X)}{dX^2} \geq 0 \quad (3.5)$$

del análisis resulta que existe una temperatura  $T^+$ , tal que si  $T > T^+$ ,  $F(X)$  tan sólo tiene un mínimo y corresponde a una fase isotrópica,  $X = 0$ . Disminuyendo la temperatura, la fase isotrópica se mantiene estable pero un nuevo mínimo local con  $X$  distinto de cero aparece, existe una fase nemática metaestable. Si se continua bajando la temperatura se llega al valor  $T_{NI}$  donde a ambos mínimos les corresponde el mismo valor de la energía libre y por tanto ambas fases coexisten. Para temperaturas menores al valor de transición,  $T_{NI}$ , el mínimo con  $X = 0$  corresponde a una fase isotrópica metaestable, mientras que el otro con  $X \neq 0$  corresponde a una fase nemática estable. Esta situación se mantiene hasta el valor  $T^*$ , a partir del cual la fase nemática se mantiene estable y la isotrópica se hace inestable (véase figura 3.1).

Las expresiones de la temperatura y parámetro de orden en la transición, y para  $T^+$  son:

$$T_{NI} = T^* + \frac{B^2}{27aC} \quad (3.6)$$

$$X^{NI} = -\frac{B}{3C} \quad (3.7)$$

$$T^+ = T^* + \frac{B^2}{24aC} \quad (3.8)$$

Así, el rango de metaestabilidad viene acotado por las temperaturas  $T^+$  y  $T^*$  y controlado por el coeficiente  $B$ , ya que,  $T^+ - T^* \propto B^2$  y  $X \propto B$ . Además, un valor positivo de  $X$  exige un valor negativo del coeficiente  $B$ .

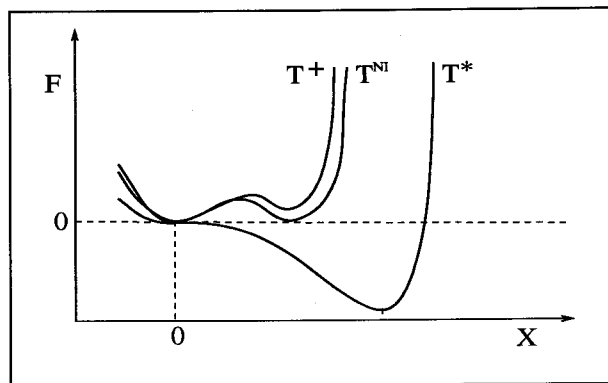


Figura 3.1: Forma cualitativa de la energía libre  $F$  en función del parámetro de orden  $X$ , para las isothermas  $T^*$ ,  $T^+$  y  $T_{NI}$ .

Comparación de estos resultados con datos experimentales dan un valor de  $B$  relativamente pequeño indicando que el orden de la transición en un sistema real es débilmente de primer orden.

El modelo permite mejores aproximaciones a los datos experimentales suponiendo una dependencia explícita con la densidad en los coeficientes y tomando más términos en el desarrollo de la energía libre. Por otro lado, esta teoría es capaz también de dar cuenta de otras transiciones ordenadas, como la nemático-esméctica A, dando lugar a la aparición de puntos triples.

En general, a través de un desarrollo adecuado de la energía libre, la teoría de Landau puede ser generalizada para describir gran variedad de fenómenos. Sin embargo, su carácter macroscópico impide dar explicación a los mecanismos involucrados en la aparición de dichas transiciones. Por otro lado, su aplicación a casos inhomogéneos ha sido relativamente reciente, y supone un nuevo formalismo denominado Landau-Ginzburg.

- Aproximación de Landau-Ginzburg

Esta aproximación es capaz de estudiar en campo medio (despreciando fluctuaciones en el parámetro de orden) transiciones orden-desorden en un sistema gobernado por interacciones de corto alcance.

El punto de partida es suponer que la energía libre del sistema admite un desarrollo en términos del gradiente del perfil parámetro de orden  $\eta(\vec{r})$ . Por ejemplo, para el estudio de un CL semi-infinito donde sólo se suponen variaciones espaciales en la dirección  $z$ , basta minimizar la expresión siguiente de la energía libre [49],

$$F[\eta(\vec{r})] = \int dx dy \int_0^\infty dz \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \eta)^2 + f(\eta) + \delta(z) f_1(\eta) \right\} \quad (3.9)$$

donde  $f(\eta)$  es la contribución a la energía libre del sistema homogéneo (ecuación 3.3, con  $\eta \equiv X$ ) y  $f_1(\eta)$  es la contribución superficial. Dependiendo del caso concreto existen distintas propuestas para  $f_1(\eta)$ . Para el problema de mojado la más común es:

$$f_1(\eta) = -H_1 \eta + \frac{A_1}{2} \eta^2 \quad (3.10)$$

donde dependiendo del signo de las constantes se favorece mojado por una fase nemática ( $A_1 < 0$ ) o isotrópica ( $A_1 > 0$ ) y  $H_1$  representa el efecto de un campo externo

responsable de la discontinuidad, por ejemplo,  $H_1 = 0$  correspondería a un CL en contacto con el vacío.

Puesto que las constantes involucradas en las expresiones de  $f$  y  $f_1$  son fenomenológicas, las variaciones del perfil  $\eta(\vec{r})$  se producen también a una escala macroscópica. Esta escala no está unívocamente definida y puede venir dada según distintas formas, como por ejemplo, la longitud de correlación de la transición nemático-isótropo, que por ser débilmente de primer orden toma valores significativos en términos de tamaños moleculares.

Especialmente interesante son las inhomogeneidades asociadas al director local del sistema, entonces, la forma de proponer la energía libre es desarrollando esta cantidad en términos de gradientes del vector director. Esta versión (tipo Landau-Ginzburg) usada en los cálculos que se exponen en el Capítulo 6 está detalladamente desarrollada en el Apéndice B.

Así pues, dependiendo de como se introducen en el desarrollo de la energía los términos capaces de dar cuenta de los distintos efectos superficiales se distinguen distintas aproximaciones, pero todos ellos tienen una característica en común: siempre la energía libre viene dada como un desarrollo en potencias de una cantidad que caracteriza al sistema (parámetro de orden, director, etc.), cuyos términos vienen precedidos de parámetros ( $A$ ,  $B$ ,  $A_1$ ,  $H_1$ , ...) que han de ser introducidos a través de datos experimentales, y es por ello que se denominan aproximaciones fenomenológicas.

Por muchos años estas teorías han descrito gran variedad de problemas de forma acertada. Pero más recientemente, debido a las más precisas técnicas experimentales capaces de dar cuenta de fenómenos a escalas incluso del orden molecular, ha llevado a que teorías puramente fenomenológicas se conviertan en inapropiadas para ciertos problemas inhomogéneos. Por ejemplo, los fenómenos de mojado pueden darse a escalas microscópicas. En estos problemas, la cantidad a estudiar (parámetro de orden, director, etc.) es una función que puede variar muy rápidamente con la coordenada espacial y es entonces cuando surge la pregunta de cuál es la escala característica del sistema. Este problema ha generado una amplia discusión entre los físicos teóricos, tanto es así, que la cuestión sobre las escalas en donde una teoría fenomenológica tipo Landau es válida y en cuales no, aún está abierta. Así, la demanda de una teoría capaz de explicar comportamientos a escalas mesos y microscópicas junto con el grado de incertidumbre que las teorías fenomenológicas ofrecen a este nivel, ha hecho que muchos físicos hayan orientado sus esfuerzos al desarrollo de teorías microscópicas en donde los parámetros del problema son cantidades directamente relacionadas con los potenciales de interacción entre las partículas. En este sentido una de las más vastamente utilizadas es la llamada Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizada en este trabajo en su generalización para el estudio de un cristal líquido inhomogéneo.

## 3.2 Bases de la Teoría del Funcional de la Densidad

El formalismo del funcional de la densidad fué originalmente introducido en Mecánica Cuántica para el estudio de un gas de electrones, pero rápidamente fue extendido en lenguaje de la Mecánica Estadística para el caso de fluidos simples inhomogéneos [50].

Supongamos un sistema de  $N$  partículas interaccionantes sometidas a la presencia de un campo externo cuyo hamiltoniano es el siguiente

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.11)$$



donde el primer término corresponde a la contribución de la energía cinética, el segundo a la contribución de la energía potencial a través del potencial de interacción entre partículas  $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  y el tercer término corresponde al efecto del potencial externo que actúa sobre cada una de las partículas según la interacción  $V_{ext} = \sum_i^N \phi(\vec{r})$ . Dado este hamiltoniano se puede proponer el siguiente funcional:

$$F[\rho(\vec{x})] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N [H + KT \ln[h^{3N} N!]] + KT \ln \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.12)$$

con  $K$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura y  $h$  la constante de Planck. La variable  $\vec{x} = \{\vec{r}, \vec{p}\}$  es la variable posición y momento de la partícula y  $\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$  es la función densidad de probabilidad que ha de estar normalizada,

$$\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = 1 \quad (3.13)$$

Derivando funcionalmente respecto de la densidad de probabilidad el funcional  $F[\rho(\vec{x})]$  tiene la función  $\rho^{eq}(\vec{x})$  que lo minimiza y cuyo valor es

$$\rho^{eq}(\vec{x}) = \frac{\exp(-\beta H)}{h^{3N} N! Z} \quad (3.14)$$

donde  $\beta = 1/KT$  y  $Z$  es de la forma  $Z = \exp(-\beta F[\rho^{eq}])$ . Se puede demostrar que  $\rho^{eq}(\vec{x})$  es el único perfil que cumple la condición de mínimo [50]. Sustituyendo este perfil de equilibrio en la ecuación (3.12) el funcional que resulta no es sino la energía libre de Helmholtz  $F = -1/\beta \ln Z$ , con  $Z$  la función de partición. Así, se tiene que el funcional de partida está acotado inferiormente y que la cota corresponde a un potencial termodinámico.

Esto permite definir un principio variacional de la forma

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)} = 0 \quad \text{si} \quad \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \rho^{eq}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

A continuación, consideremos el funcional  $F$  definido en un subespacio de las distribuciones de probabilidad que tienen la forma

$$\rho(\vec{x}) = \frac{\exp(-\beta \tilde{H})}{h^{3N} N! \tilde{Z}}$$

donde  $\tilde{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \tilde{V}_{ext}(\vec{r})$ .

Así pues, distintos  $\tilde{V}_{ext}$  dan lugar a distintos valores de  $F[\tilde{V}_{ext}]$  pero se verifica que tiene el mínimo para  $\tilde{V}_{ext} = V_{ext}$ . Por otro lado, normalmente en problemas de fluidos simples inhomogéneos la cantidad relevante no es la función densidad de probabilidad sino la distribución de densidad numérica definida como

$$n(\vec{r}) = \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rho(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.15)$$

Esta cantidad es una función que da cuenta del valor de la densidad de partículas en subvolúmenes localizados en las posiciones  $\vec{r}_i$ , por lo que se suele denominar a esta función como perfil densidad. La relación entre el potencial externo,  $\tilde{V}_{ext}$ , y el perfil densidad,  $n$ , es unívoca. De tal forma, que dado un potencial externo existe sólo un perfil densidad de equilibrio compatible y viceversa. Esto permite considerar al funcional  $F$  como un funcional

del perfil densidad  $F[\tilde{V}_{ext}] = F[n]$  y por tanto, el principio variacional definido en términos de  $n$  queda de la forma

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (3.16)$$

siendo  $\mu$  el multiplicador de Lagrange que resulta de la condición de normalización:

$$\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = N. \text{ En el equilibrio, } \mu \text{ corresponde al potencial químico.}$$

Así pues, dado un funcional en la densidad cuya única condición es que la densidad de probabilidad esté normalizada, el formalismo garantiza que éste tiene un mínimo y su valor corresponde a un potencial termodinámico (dependiendo del colectivo empleado será la energía libre de Gibbs o la energía libre de Helmholtz), con un sólo perfil densidad que verifica la condición de mínimo. Una vez obtenida la energía, las demás propiedades termodinámicas vienen dadas a través de sus derivadas por lo que el problema quedaría totalmente definido. La siguiente cuestión es entonces proponer un funcional lo más exacto posible. Para ello, existen distintas aproximaciones en la literatura, desde la aproximación más simple, como partir de la expresión de la energía libre del problema homogéneo y extenderlo al inhomogéneo, tan solo introduciendo la dependencia espacial en las variables, hasta propuestas de funcionales más sofisticados que tienen en cuenta grandes inhomogeneidades e incluso son capaces de describir transiciones fluido-sólido. Aquí tan sólo se hará referencia a la aproximación utilizadas en esta memoria denominada Teoría de van der Waals generalizada.

### 3.3 Teoría de van der Waals generalizada

Una forma de proponer el funcional es aplicando teoría de perturbaciones. Se parte de la hipótesis de que siempre se puede considerar la energía libre como dos contribuciones; la energía libre del sistema en ausencia de interacción  $F_{id}[n]$  llamada energía libre ideal y la energía libre asociada directamente a las interacciones  $F_{exc}[n]$  llamada energía de exceso.

$$F[n(\vec{y})] = F_{id}[n(\vec{y})] + F_{exc}[n(\vec{y})] \quad \vec{y} = \{\omega, \vec{r}\} \quad (3.17)$$

siendo  $\{\omega, \vec{r}\}$  las variables angulares y espaciales de las partículas. Por lo tanto, conocer  $F[n]$  es conocer  $F_{id}$  y  $F_{exc}$ <sup>1</sup>. Respecto a la contribución ideal, ésta viene propuesta según la expresión

$$F_{id}[n(\vec{y})] = \int d\vec{y} \rho(\vec{y}) f_{id}(\rho(\vec{y})) \quad (3.18)$$

siendo  $f_{id}(\rho)$  la energía libre por partícula de un gas ideal de densidad  $\rho$ , cuya forma es conocida

$$f_{id}(\rho) = KT\{3 \log \Lambda + \ln(\rho) - 1\} \quad (3.19)$$

con  $\Lambda \equiv h/(2\pi mKT)^{1/2}$ , llamada Longitud Térmica de de Broglie.

Una forma de obtener  $F_{exc}$  es a partir de la ecuación:

$$\frac{\delta F_{exc}[n]}{\delta U(\vec{y}_1, \vec{y}_2)} = \frac{1}{2} n^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \quad (3.20)$$

donde  $n^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$  es la función distribución de dos partículas. Esta ecuación es exacta, así por integración se tiene una expresión para  $F_{exc}$

$$\delta F_{exc}[n] = 1/2 \int d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 n^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \delta U(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \quad (3.21)$$

<sup>1</sup>Notése que no hay contribución de campos externos en (3.17), por ello, algunos autores denominan a  $F$  como energía libre intrínseca.

Para poder integrar se necesita un camino de integración, puesto que en el equilibrio se trata de un potencial termodinámico la elección es arbitraria, por norma general se escoge la sencilla parametrización,

$$U_\lambda(\vec{y}_1, \vec{y}_2) = U_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2) + \lambda U_p(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \quad (3.22)$$

con  $\lambda$  un parámetro pequeño que varía entre cero y uno.  $U_r$  toma la parte repulsiva del potencial de interacción entre partículas, mientras que  $U_p$  la contribución atractiva. Integrando (3.21) y sustituyendo (3.22) queda

$$\begin{aligned} F_{exc}[n(\vec{y})] &= F_r[n(\vec{y})] + 1/2 \int_0^1 d\lambda d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \frac{\partial U_\lambda(\vec{y}_1, \vec{y}_2)}{\partial \lambda} = \\ &F_r[n(\vec{y})] + 1/2 \int d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 U_p(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \int_0^1 d\lambda n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Aceptando que  $n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$  admite un desarrollo de Taylor alrededor de  $\lambda = 0$  se tiene

$$n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) = n_r^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) + \lambda \frac{\partial n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2)}{\partial \lambda} + \dots \quad (3.24)$$

donde  $n_r^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$  corresponde a la función distribución de pares de un sistema que interactúa con el potencial  $U_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$ . Conocer los términos del desarrollo es conocer exactamente la función distribución de pares de dos partículas del sistema completo con lo que se tendría un funcional exacto, sin embargo, normalmente su forma exacta no se conoce por lo que se deben hacer aproximaciones.

Truncando el desarrollo en el primer término, por tanto, trabajando en primer orden en teoría de perturbaciones, resulta

$$n_\lambda^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \approx n_r^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \quad (3.25)$$

Es decir, la función de distribución de dos partículas de un sistema que interactúa con un potencial  $U_\lambda(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$  es básicamente la que le corresponde si el sistema interactúa con el potencial  $U_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$ .

Por otro lado, la fenomenología que se estudia no está directamente implicada con efectos de correlaciones, entonces, éstas se pueden ignorar dando lugar a la aproximación de campo medio

$$n_r^{(2)}(\vec{y}_1, \vec{y}_2) = n(\vec{y}_1)n(\vec{y}_2)g_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2) \approx n(\vec{y}_1)n(\vec{y}_2) \quad (3.26)$$

con  $g_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$  la función de correlación de pares de un sistema de partículas que interactúa con el potencial  $U_r(\vec{y}_1, \vec{y}_2)$ .

Así pues, tras quedarnos en primer orden en perturbaciones y bajo la aproximación de campo medio, el funcional final tiene la forma

$$F[n] = F_{id}[n] + F_r[n] + 1/2 \int d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 U_p(\vec{y}_1, \vec{y}_2) n(\vec{y}_1)n(\vec{y}_2) \quad (3.27)$$

Y su expresión en el colectivo gran canónico es

$$\Omega[n] = F[n] + \int n(\vec{y})(V_{ext}(\vec{y}) - \mu)d\vec{y} \quad (3.28)$$

con  $F[n]$  la expresión dada en la ecuación (3.27).

Así pues, una vez dado el potencial exacto de interacción entre las partículas de cristal líquido, el potencial externo y la forma de la contribución a la energía libre del sistema de referencia,  $F_r[n]$ , se tendría el funcional del problema inhomogéneo cuyo mínimo proporciona la energía libre del sistema. La propuesta de los potenciales es *ad hoc* dependiendo del sistema en concreto a estudiar, sin embargo, una expresión de  $F_r[n(\vec{r})]$  no es un asunto trivial puesto que de pocos sistemas se conocen su forma exacta incluso ni para el caso homogéneo. De todas formas, existen aproximaciones que proporcionan esta cantidad basadas en desarrollos en gradientes en densidad o como los empleados en este trabajo para el caso de CL, basadas en generalizaciones del caso homogéneo.

- Aproximación de la Densidad Local (LDA)

$F_r[n(\vec{r})]$  es la energía libre de un sistema de partículas que interactúa según el potencial  $U_r(\vec{r})$ . Como se ha referido,  $U_r$  toma la parte repulsiva de las interacciones, que suponemos es de tipo esfera dura

$$U_r = U_{HS}(r) = \begin{cases} 0 & : r > \sigma \\ \infty & : r < \sigma \end{cases}$$

Con  $\sigma$  el diámetro de la esfera.

Entonces, la aproximación de la Densidad Local considera la siguiente expresión de la energía libre para el sistema de referencia,

$$F_r[\rho(\vec{r})] = F_{HS}[\rho(\vec{r})] \approx \int d\vec{r} f_{HS}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}) \quad (3.29)$$

con  $f_{HS}(\rho(\vec{r}))$  la energía libre por partícula de un sistema homogéneo de esferas duras con densidad  $\rho(\vec{r})$ . Existen diferentes propuestas de  $f_{HS}$  la utilizada en los cálculos en esta memoria es debida a Carnahan y Starling (CS) y tiene la expresión,

$$\beta f_{HS}(\xi) = \xi \frac{4 - 3\xi}{(1 - \xi)^2} \quad \text{con} \quad \xi = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (3.30)$$

De modo que el funcional del sistema se puede escribir como

$$F[n] = F_{id}[n] + \int d\vec{r} f_{HS}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}) + 1/2 \int d\vec{y}_1 d\vec{y}_2 U_p(\vec{y}_1, \vec{y}_2) n(\vec{y}_1) n(\vec{y}_2) \quad (3.31)$$

Trabajar con este funcional supone trabajar bajo la aproximación de van der Waals que aplicada al caso de los cristales líquidos pasa a denominarse *Teoría de van der Waals generalizada*.

- Aproximación de la Densidad Promediada (WDA)

Introducida originalmente por Tarazona [52], parte de una expresión similar a la LDA para la energía libre pero en donde la densidad ya no varía localmente con  $\vec{r}$  sino que se trata de una *densidad promedio*,

$$F_r[\rho(\vec{r})] = F_{HS}[\rho(\vec{r})] \approx \int d\vec{r} f_{HS}(\bar{\rho}(\vec{r}))\rho(\vec{r}) \quad (3.32)$$

En un fluido bajo fuertes inhomogeneidades es fácil intuir que la densidad de un subvolumen de partículas de dicho sistema viene afectada por la densidad en subvolúmenes

vecinos a éste, de tal manera que se puede introducir esta dependencia a modo de una densidad promediada de la forma

$$\bar{\rho}(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; \bar{\rho}(\vec{r})) \quad (3.33)$$

siendo  $\omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; \bar{\rho}(\vec{r}))$  funciones peso que depende de los rangos de los potenciales (notése que de depender  $\omega$  de  $\rho(\vec{r})$  la expresión (3.33) sería exacta). La función de correlación directa del problema inhomogéneo se define como

$$C(r_1, r_2) = -\beta \frac{\delta^2 F_r[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \quad (3.34)$$

que teniendo en cuenta la expresión (3.32) queda en el límite homogéneo ( $\rho(\vec{r}) = \rho$ ),

$$\begin{aligned} -\beta C(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) &= 2f'_{HS}(\rho) \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\vec{r}_1)}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right|_{\rho} + f''_{HS}(\rho) \rho \int d\vec{r} \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right|_{\rho} \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right|_{\rho} \\ &+ f'_{HS}(\rho) \rho \int d\vec{r} \left. \frac{\delta^2 \bar{\rho}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}_2) \delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho} \end{aligned} \quad (3.35)$$

donde  $f'_{HS}$  y  $f''_{HS}$  son la primera y segunda derivada con respecto a  $\rho$  de  $f_{HS}$ , respectivamente.

La forma de las funciones pesos puede venir dada por diferentes caminos, el que se expone a continuación [53, 54] parte de la hipótesis de que estas funciones admiten un desarrollo en densidades de la forma:

$$\omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; \bar{\rho}(\vec{r})) = w_0(r) + w_1(r) \bar{\rho}(\vec{r}) + w_2(r) \bar{\rho}^2(\vec{r}) + \dots \quad (3.36)$$

Con  $w_i(r)$  coeficientes independientes de la densidad. Normalmente basta cortar el desarrollo en el segundo orden en densidad para obtener resultados precisos en problemas inhomogéneos. El término  $w_0(r)$  y el término  $w_1(r)$  se calculan comparando término a término los coeficientes de la función de correlación directa del sistema de esferas duras inhomogéneo en su límite homogéneo con la expresión dada por Carnahan-Starling para el caso homogéneo  $C^{cs}(r)$ ,

$$C(r_1, r_2) = -\beta \left. \frac{\delta^2 F_r[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right|_{\rho} = C^{cs}(r) \quad (3.37)$$

de donde resulta

$$\omega_0(r) = \frac{3}{4\pi\sigma^3} \Theta(\sigma - r) \quad (3.38)$$

con  $\Theta(\sigma - r)$  la función escalón. El coeficiente  $w_1(r)$  viene determinado por la ecuación integral

$$\begin{aligned} 20\omega_0(r) + 8\omega_1(r) + 10 \int d\vec{r}' \omega_0(r) \omega_0(r + r') + 8 \int d\vec{r}' \omega_0(r') \omega_1(r + r') \\ = \frac{6}{\pi} \left[ 8 - 6\frac{r}{\sigma} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{\sigma} \right)^3 \right] \Theta(\sigma - r) \end{aligned} \quad (3.39)$$

En el espacio de Fourier toma la forma compacta

$$\tilde{\omega}_1(q) = \frac{f(q) - \tilde{\omega}_0(q)10\pi/3 - \tilde{\omega}_0^2(q)5\pi/3}{8(1 + \tilde{\omega}_0(q))} \quad (3.40)$$

con

$$f(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \left[ \left( \frac{5}{2} + \frac{6}{q^2} + \frac{12}{q^4} \right) \cos q + \left( \frac{2}{q} + \frac{12}{q^3} \right) \sin q - 12 \left( \frac{1}{q^2} + \frac{1}{q^4} \right) \right] \quad (3.41)$$

Respecto al peso  $\omega_2(r)$  este deja ser unívocamente determinado según la aproximación CS, entonces, se recurre a la expresión de  $C(r)$  dada por Percus-Yevick (PY) y se ajusta  $\omega_2(r)$  para que, lo más posible, la función de correlación directa en el límite homogéneo coincida con la de PY. De donde se deduce

$$\omega_2(r) = \frac{5}{4\pi} \left[ 6 - 12 \frac{r}{\sigma} + 5 \left( \frac{r}{\sigma} \right) \Theta(\sigma - r) \right] \quad (3.42)$$

Así, incorporando tan sólo información del problema homogéneo, el caso inhomogéneo queda determinado. Para numerosos problemas como el estudio de la transición al sólido de un sistema de esferas duras o un sistema de esferas duras en presencia de una pared, el método ha proporcionado un acuerdo muy preciso con datos de simulación [51, 52, 55].

En numerosos estudios de fluidos simples se ha comprobado que la LDA a pesar de su simplicidad da resultados cualitativos muy buenos y sólo en casos extremos donde hay muy fuertes distorsiones de los perfiles ha presentado discrepancias [26]. Por ello, en esta memoria, el estudio teórico que se presenta se ha desarrollado bajo la *Teoría van der Waals generalizada*.

### 3.3.1 Modelo microscópico de un CL

Como se planteó en el Capítulo 2, las moléculas de cristal líquido suelen ser de tipo orgánico con una estructura que puede ser altamente complicada. Dar un potencial de interacción de estas moléculas es muy difícil, entre otras razones porque aún se desconoce con exactitud que conjunto de interacciones son responsables de dar comportamiento de fase de cristal líquido. En un principio, la propia geometría anisótropa de la molécula parecía ser la única razón para la existencia de estas fases debido a efectos de volumen excluido. Sin embargo, se ha observado que interacciones de tipo anisótropo-atractivo son suficientes para generar estas fases. Probablemente, en la naturaleza el conjunto de todas estas interacciones es el responsable de que aparezcan fases de cristal líquido.

Según estos dos puntos de vista, existen dos tipos de aproximaciones teóricas que dan cuenta de fases de cristal líquido, la formulación de Onsager [56], para el caso donde las fases de cristal líquido se deben a interacciones repulsivas y anisótropas, y la aproximación de Maier y Saupe [57] donde fuerzas anisótropas y atractivas entre las moléculas son las responsables de las fases líquido-cristalinas.

Bajo la idea de Maier y Saupe, Telo da Gama propuso en 1984 un modelo de interacción para moléculas de CL con simetría uniaxial que consistía en una contribución repulsiva tipo esfera dura y una contribución atractiva-anisótropa dada por un desarrollo en armónicos esféricos [58]

$$U_p(\vec{r}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{l_1, l_2, l} V_{l_1 l_2 l}(r) \sum_{m_1, m_2 m} C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) Y_{l_1 m_1}(\omega_1) Y_{l_2 m_2}(\omega_2) Y_{lm}^*(\omega_r) \quad (3.43)$$

donde  $V_{l_1 l_2 l}(r)$  es la parte radial del potencial ( $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ),  $C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m)$  los coeficientes Clebsch-Gordan,  $Y_{l_1 m_1}(\omega)$  es el armónico esférico asociado al vector angular unitario  $\omega_1$  que

corresponde al vector uniaxial de la molécula 1 y  $Y_{lm}^*(\omega_r)$  el armónico esférico conjugado del vector unitario que une los centros de masas de dos partículas,  $\omega_r$ .

Puesto que nos interesa potenciales con simetría de inversión, sólo los valores pares de  $l_1$  y  $l_2$  contribuyen al sumatorio. Reteniendo términos con  $l_1 = 0, 2$  y  $l_2 = 0, 2$  el desarrollo queda

$$U_p(\vec{r}, \omega_1, \omega_2) = -\epsilon_A V_A(r) - \epsilon_B V_B(r) P_2(\cos\theta_{12}) + \epsilon_C V_C(r) [P_2(\cos\theta_{1r}) + P_2(\cos\theta_{2r})] \quad (3.44)$$

siendo  $P_2$  el polinomio de Legendre de orden 2,  $\cos\theta_{12} = \omega_1 \cdot \omega_2$  y  $\cos\theta_{ir} = \omega_i \cdot \omega_r$ .

Por otro lado, los potenciales radiales de interacción se definen tipo Yukawa

$$V_i(r) = \begin{cases} \exp\{-(r - \sigma)\lambda_i\}/r & : r > \sigma \\ 0 & : r < \sigma \end{cases}$$

Las constantes  $\epsilon_i$  son parámetros arbitrarios que caracteriza la intensidad de la interacción,  $\lambda_i$  determina el rango del decaimiento del potencial y  $\sigma$  es el diámetro de la esfera dura.

Según la expresión (3.44) el primer término del desarrollo corresponde a la parte isotropa-atractiva del potencial y es responsable de la aparición de la transición líquido-vapor, el segundo término gobierna la transición nemático-isótropo y el tercero, que acopla las variables angulares con las espaciales, es el responsable de la existencia de fases estructuradas (como esmécticos) e interfases. Este último término del potencial es el que va a jugar un papel muy importante en los fenómenos interfaciales que se describirán en los siguientes capítulos.

En esta memoria, el estudio se ha centrado en problemas donde el nematógeno es inhomogéneo en una dirección,  $z$ , e invariante en las direcciones laterales,  $(x, y)$ . De esta forma, se excluyen distorsiones en la densidad y en el director que salen de una distribución plana (plano  $xz$ ), como la torsión, pero aún todavía permite describir la mayor parte de la fenomenología interfacial que se observan en los nematógenos reales.

Así pues, la densidad de partículas en la posición  $z$  y con dirección  $\omega$ ,  $n(z, \omega)$ , se puede factorizar de la forma:  $n(z, \omega) = \rho(z)f(z, \omega)$ . Siendo  $\rho(z)$  la densidad numérica (densidad de centros de masas del sistema) y  $f(z, \omega)$  la distribución orientacional (fracción de moléculas con orientación  $\omega$  en la posición  $z$ , no confundirla con la densidad de energía libre) que está normalizada a la unidad.

Sustituyendo el valor del potencial de interacción entre partículas (Ec. 3.44) en la expresión de la energía libre bajo la aproximación de van der Waals (Ec. 3.31), se tiene que la energía libre por unidad de área ( $S$ ) del sistema queda de la forma

$$\begin{aligned} F[\rho, \eta, \sigma, \nu]/S &= \int dz \rho(z) \ln(\Lambda^3 \rho(z)) + \int dz \rho(z) f_{HS}(\rho(z)) + KT \int dz \rho(z) S_{rot}(z) \\ &+ \int dz \rho(z) \int dz' \rho(z') \{-\epsilon_A \bar{V}_A(|z - z'|) - \epsilon_B \bar{V}_B(|z - z'|) [\eta(z)\eta(z')] \\ &+ \frac{3}{4} \sigma(z)\sigma(z') + \frac{3}{4} \nu(z)\nu(z')\} + \epsilon_C \bar{V}_C(|z - z'|) [\eta(z) + \eta(z')] \end{aligned} \quad (3.45)$$

donde  $\eta(z)$ ,  $\sigma(z)$ ,  $\nu(z)$  son tres parámetros orientacionales definidos de la forma

$$\eta(z) = \int d\omega P_2(\cos\theta) f(z, \omega) \quad (3.46)$$

$$\sigma(z) = \int d\omega \sin^2\theta \cos(2\phi) f(z, \omega) \quad (3.47)$$

$$\nu(z) = \int d\omega \sin(2\theta) \cos\phi f(z, \omega) \quad (3.48)$$

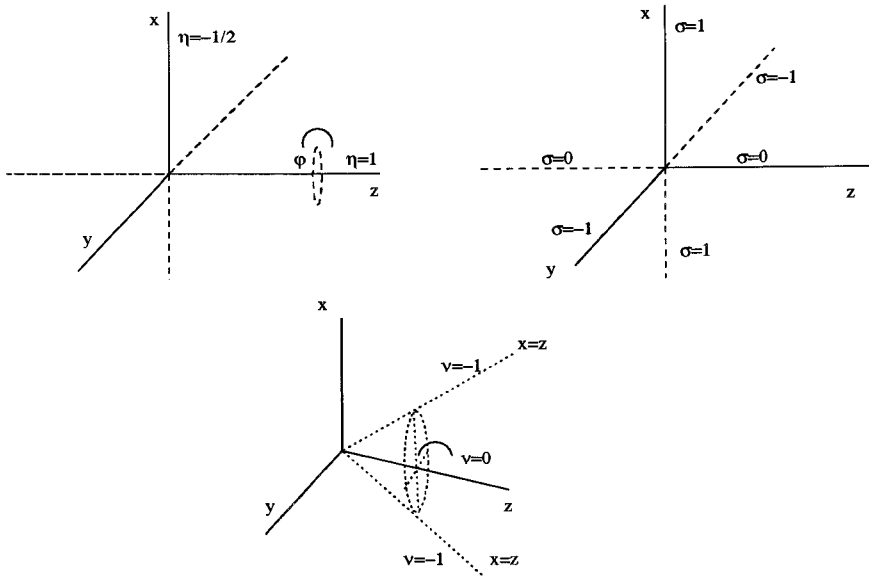


Figura 3.2: Orientaciones del director donde los parámetros de orden toman sus valores máximos y mínimos.

donde  $\theta$  es el ángulo entre el vector axial molecular y el eje  $z$  y  $\phi$  es el ángulo que forma la proyección del vector axial en el plano  $xy$  con el eje  $x$ . Según estas ecuaciones, estos parámetros toman sus valores máximos en los siguientes casos:  $\eta = 1$  cuando todas las moléculas están orientadas en la dirección del eje  $z$ ;  $\sigma = 1$  cuando éstas se orientan según el eje  $x$  y  $\nu = 1$  cuando las moléculas se alinean paralelas al bisector  $xz$ .

La figura 3.2 esquematiza los valores máximos y mínimo de cada uno de los parámetros de orden considerados.

$S_{rot}$  es la densidad de entropía orientacional del sistema definida como

$$S_{rot} \equiv \langle \ln(4\pi f(z, \omega)) \rangle_{\omega} = \int d\omega f(z, \omega) \ln(4\pi f(z, \omega)) \quad (3.49)$$

Detalles de como llegar a la expresión (3.46) y las expresiones de las funciones  $\bar{V}_i$  se exponen en el Apéndice A.

Resolver la ecuación de Euler-Lagrange que resulta de minimizar funcionalmente el gran potencial ( $\Omega = F + \mu \int dz \rho(z)$ , donde  $V_{ext} = 0$ ) con respecto a  $\rho(z, \omega)$ , nos permite obtener una expresión para el potencial químico,  $\mu$ , y la función de distribución orientacional de equilibrio  $f^{eq}$

$$\mu = \mu_{HS}(\rho(z)) + \ln \Lambda^3 \rho + KTS_{rot}(z) + \langle v_{ef}(z, \omega) \rangle_{\omega} \quad (3.50)$$

$$f^{eq}(z, \omega) = \frac{\exp\{-v_{ef}(z, \omega)/KT\}}{\int d\omega \exp\{-v_{ef}(z, \omega)\}} \quad (3.51)$$

donde  $\mu_{HS}(\rho(z))$  corresponde a la expresión del potencial químico de un sistemas de esferas duras homogéneo según la aproximación de CS. A  $v_{ef}$  se le llama potencial efectivo y tiene la forma

$$v_{ef}(z, \omega) = G_0(z) + G_2(z)P_2(\cos \theta) + G_2(z) \sin(2\theta) \cos \phi + G_3(z) \sin^2 \theta \cos(2\phi) \quad (3.52)$$

Las funciones  $G_0(z), G_1(z), G_2(z), G_3(z)$  vienen definidas en el Apéndice A.



- Problema homogéneo: Diagrama de Fases

En la fases de *bulk* sólo los dos primeros términos en la expresión de la energía libre contribuyen (veáse Apéndice A) con lo que sólo es necesario asignar valores a las constantes arbitrarias  $\epsilon_A$  y  $\epsilon_B$ . Por otro lado, puesto que se tratan de fases homogéneas (no se van a describir fases esmécticas o sólidas) el orden viene determinado por un sólo parámetro de orden  $\eta_b$  que al igual que la densidad,  $\rho_b$ , es constante en el espacio.

Así, la energía libre por unidad de volumen toma forma

$$f(\rho_b, \eta_b) = f_{HS}(\rho) + \rho_b \ln \Lambda^3 \rho_b + KT \rho_b S_{rot}(\eta_b) + \rho_b^2 (\epsilon_A \hat{V}_A + \epsilon_B \eta_b^2 \hat{V}_B) \quad (3.53)$$

donde  $\hat{V}_i = \int_{-\infty}^{\infty} dz \bar{V}_i(z)$ . Derivando respecto de la densidad se obtiene la expresión para el potencial químico

$$\mu = \mu_{HS}(\rho_b) + \ln \Lambda^3 \rho_b + KT \langle \ln 4\pi f(\omega) \rangle_{\omega} + 2\rho_b (\epsilon_A \hat{V}_A + \epsilon_B \eta_b^2 \hat{V}_B) \quad (3.54)$$

La presión,  $P$ , se obtiene a partir del balance energético:  $P = -f(\rho_b, \eta_b) + \mu \rho_b$ .

La coexistencia de dos fases (1 y 2) viene definida a través de la igualdad de presiones y de potenciales químicos, es decir

$$\mu^1(\rho_b^1, \eta_b^1) = \mu^2(\rho_b^2, \eta_b^2) \quad (3.55)$$

$$P^1(\rho_b^1, \eta_b^1) = P^2(\rho_b^2, \eta_b^2) \quad (3.56)$$

Resolver este sistema de ecuaciones no lineales, es hallar los valores de densidad y parámetro de orden de dos fases que coexisten a la temperatura  $T$ .

- Problema inhomogéneo: Interfases

La dependencia espacial en las variables que caracterizan al sistema (densidad y parámetros de orden) son inducidas por la presencia de sustratos o paredes.

El tipo de sustrato que se considera es una superficie plana localizada en  $z_0$  y compuesta por partículas empaquetadas que interactúan con las partículas del fluido según el potencial anisótropo

$$V_{ext}(z, \theta) = \begin{cases} \pm \epsilon_W \exp\{-\lambda_W((z - z_0) - \sigma)\} P_2(\cos \theta) & : z > z_0 \\ \infty & : z < z_0 \end{cases}$$

Así, las moléculas del fluido se ven sometidas a la acción de un campo externo que contribuye a la energía libre gran canónica de la forma

$$\Omega[\rho(z), \eta(z), \sigma(z), \nu(z)] = F[\rho(z), \eta(z), \sigma(z), \nu(z)] + \int d\omega d\vec{r} \{V_{ext}(z, \theta) - \mu\} \rho(z, \omega) \quad (3.57)$$

donde  $F[\rho(z), \eta(z), \sigma(z), \nu(z)]$  viene dada por la ecuación (3.46) y las integrales están extendidas en la región del espacio donde se permite la presencia del fluido. Una vez obtenidos los perfiles de equilibrio, se puede calcular la tensión superficial,  $\gamma$ , a través de la expresión

$$\gamma = \frac{\Omega + PV}{S} \quad (3.58)$$



Esta cantidad da cuenta de la energía libre perdida o ganada por el sistema cuando se encuentra en presencia de interfaces.

La ruptura de simetría traslacional permite definir dos sistemas de referencias característicos; un sistema laboratorio, con ejes  $\{x, y, z\}$  (*extrínseco*) y un sistema referido a los ejes principales  $\{x', y', z'\}$  (*intrínseco*), con  $z = z'$  que se toma como eje normal al sustrato.

Hasta ahora se ha hecho referencia al director del sistema como una cantidad macroscópica. Sin embargo, esta cantidad también puede ser definida microscópicamente, donde las componentes del tensor parámetro de orden se describen a nivel molecular de la forma

$$Q_{\alpha\beta} = \int d\omega f(z, \omega) \left( \frac{3\omega_\alpha\omega_\beta - \delta_{\alpha\beta}}{2} \right) \quad (3.59)$$

con  $\omega_\alpha$  la componente  $\alpha$  del vector  $\omega$ . Este tensor, al igual que su homólogo macroscópico, constituye una matriz simétrica de traza nula que en su forma diagonalizada le corresponde tres autovalores,  $Q_{\gamma\gamma} \geq Q_{\alpha\alpha} \geq Q_{\beta\beta}$ .

Del mismo modo como se describió para el tensor macroscópico, el estado uniaxial se define cuando dos de los autovalores son iguales. Distinguiéndose dos casos: el estado *nemático uniaxial* ( $Q_{\gamma\gamma} > Q_{\alpha\alpha} = Q_{\beta\beta}$ ), o el estado *uniaxial aleatorio* ( $Q_{\gamma\gamma} = Q_{\alpha\alpha} > Q_{\beta\beta}$ ).

En el primer caso, las moléculas están preferentemente alineadas en la dirección del director, definido como el autovector asociado al mayor autovalor y que define el parámetro uniaxial  $U$  ( $U \equiv Q_{\gamma\gamma}$ ). En el segundo caso, las orientaciones de las moléculas están uniformemente distribuidas en el plano cuyo eje perpendicular corresponde al autovector asociado al menor autovalor.

El estado biaxial queda determinado cuando los tres autovalores son distintos y diferentes de cero, entonces, un segundo director es definido como el autovector asociado al segundo autovalor mayor, es decir, el autovector correspondiente a  $Q_{\alpha\alpha}$ . Así, se puede definir un parámetro de orden biaxial ( $B$ ) que da cuenta del grado de orden en el plano perpendicular al director. Por convención se toma  $B = \pm 2(Q_{\alpha\alpha} - Q_{\beta\beta})/3$ . Donde  $B > 0$  significa que el segundo director (o secundario) en el sistema laboratorio está en el plano  $xz$  y  $B < 0$  si toma la dirección del eje  $y$ .

Finalmente, el estado isótropo viene caracterizado por la condición:  $Q_{\gamma\gamma} = Q_{\alpha\alpha} = Q_{\beta\beta} = 0$ .

Una forma de caracterizar el director es a través del ángulo que forma con el eje perpendicular al sustrato que denominaremos *tilt*. Puesto que se van a tratar problemas inhomogéneos, esta cantidad será una función de la variable espacial  $z$ ,  $\psi(z)$ . Los parámetros independientes  $\{U, B, \psi\}$ , están relacionados con los parámetros de orden descritos en el sistema laboratorio. La relación se establece a través de una rotación con ángulo  $\psi$  del tensor de orden alrededor del eje  $z$ , dando lugar a las expresiones:

$$\tan \psi(z) = \frac{\nu(z)}{\eta(z) - \sigma(z)/2 + \sqrt{[\eta(z) - \sigma(z)/2]^2 + \nu(z)^2}} \quad (3.60)$$

$$U(z) = \frac{1}{4} \left( \eta(z) + \frac{3}{2}\sigma(z) + 3\sqrt{[\eta(z) - (1/2)\sigma(z)]^2 + \nu(z)^2} \right) \quad (3.61)$$

$$B(z) = \frac{1}{2} \left( \eta(z) + \frac{3}{2}\sigma(z) - \sqrt{[\eta(z) - (1/2)\sigma(z)]^2 + \nu(z)^2} \right) \quad (3.62)$$

Y el tensor de orden rotado en función de los parámetros  $\{\eta, \sigma, \nu\}$  viene dado por la matriz:

$$\bar{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}[\eta + \frac{3}{2}\sigma - 3\sqrt{[\eta - \frac{1}{2}\sigma]^2 + \nu^2}] & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\eta - \frac{3}{4}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}[\eta + \frac{3}{2}\sigma + 3\sqrt{[\eta - \frac{1}{2}\sigma]^2 + \nu^2}] \end{pmatrix} \quad (3.63)$$

Describir el orden a través de la terna  $\{\eta, \sigma, \nu\}$  o a partir de  $\{\psi, U, B\}$  es totalmente equivalente. En este trabajo haremos referencia a las dos según el caso<sup>2</sup>.

### 3.3.2 Método numérico

Como se ha mencionado, hallar los valores de densidad y parámetros de orden de equilibrio constituye el problema numérico de minimizar la tensión superficial o de forma más general la energía libre gran canónica, respecto de las cuatro funciones  $\rho(z_i), \eta(z_i), \sigma(z_i), \nu(z_i)$  y para cada valor de  $z_i$ .

$$\Omega[\{\rho(z_i)\}, \{\eta(z_i)\}, \{\sigma(z_i)\}, \{\nu(z_i)\}]$$

Esto no es una tarea fácil, ya que esta *hipersuperficie* puede tener una topología muy complicada dando lugar a varios mínimos y máximos. Aquí, para resolver este problema se emplea el método de *los gradientes conjugados* (para una detallada descripción consultar la Ref. [59]). El método parte de la hipótesis de que una función  $f$  puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor de cierto origen  $\mathbf{P}$  que tiene por coordenadas  $\mathbf{x}$ , es decir,

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{P}) + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{P}} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{P}} x_i x_j + \dots \approx c - b\mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \hat{H} \mathbf{x} \quad (3.64)$$

siendo  $c \equiv f(\mathbf{P})$ ,  $b \equiv -\nabla f(\mathbf{P})$  y  $\hat{H}$  la matriz hessiana de componentes  $h_{ij} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{P}}$ . En la aproximación hasta segundo orden se verifica que

$$\nabla f = \hat{H}\mathbf{x} - b \quad (3.65)$$

Por lo tanto, si  $\nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ , entonces, el mínimo de  $f$  equivale a resolver la ecuación  $\hat{H}\mathbf{x} - b = 0$ . Para tomar variaciones de  $\nabla f$  que cumplan con la condición de mínimo, el método propone la siguiente estrategia: supongamos que se parte desde  $\mathbf{P}_i$  y nos movemos según cierta dirección  $\mathbf{u}$  hacia un valor mínimo en  $\mathbf{P}_{i+1}$ . Este último punto se toma de partida para un nuevo movimiento cuya dirección  $\mathbf{v}$  es tal que el gradiente de  $f$  se mantenga perpendicular a  $\mathbf{u}$ . De esta forma se garantiza encontrar sólo mínimos de la función  $f$ , y se dice que  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  son vectores conjugados.

$$\mathbf{u} \cdot \hat{H} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.66)$$

La ortogonalidad entre los vectores  $\mathbf{g}_i = -\nabla f(\mathbf{P}_i)$  y las direcciones de minimización  $\mathbf{h}_i$ , junto con la propiedad de conjugación, se consigue a través de las siguientes relaciones

$$\mathbf{P}_{i+1} = \mathbf{P}_i + \alpha \mathbf{h}_i \quad (3.67)$$

$$\mathbf{g}_{i+1} = -\nabla f(\mathbf{P}_{i+1})$$

$$\gamma_i = \mathbf{g}_{i+1} \mathbf{g}_{i+1} / \mathbf{g}_i \mathbf{g}_i$$

$$\mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i \quad (3.68)$$

<sup>2</sup>Observar que el director microscópico descrito anteriormente no tiene por que coincidir con el director macroscópico. La relación entre ambos no está clara ya que ambos se definen en distintas escalas.

Así, repitiendo el algoritmo en sucesivas iteraciones, este método garantiza encontrar un mínimo (no máximos) de una función multidimensional dado un entorno de dicha hipersuperficie y los valores del gradiente en ese entorno.

En nuestro problema, aportando los valores iniciales de  $\{\rho_i, \eta_i, \sigma_i, \nu_i\}$ , y los valores de la energía y su gradiente en esos puntos (para cada valor  $z_i$ ), el algoritmo encuentra el mínimo más próximo al punto de partida. Puesto que la energía puede presentar más de un mínimo (estados metaestables), se ha partido de distintas condiciones iniciales para garantizar que el estado de equilibrio coincide con el mínimo global de la función.

En general, el método se ha presentado eficaz, convergiendo después de 300 iteraciones, aunque consumió gran tiempo de computación para el caso de un nemático confinado, donde se llegó a minimizar después de 6000 iteraciones, debido presumiblemente, a que el mínimo se encontraba en un 'valle' muy plano de esta hipersuperficie. <sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Para los cálculos desarrollados en los capítulos 4 y 5 se utilizó una aproximación en el cálculo de la entropía rotacional que consistía en hallar su valor dada la terna  $\{\eta, \sigma, \nu\}$ . Esto permitió conseguir la convergencia al mínimo con un error en el valor de la energía de  $\epsilon = 10^{-6}$  que se estimó suficientemente preciso. Por otra parte, en el capítulo 6 se obtuvo el valor de la entropía rotacional a través de los valores  $\{\psi, U, B\}$ . Esto permitió llegar a valores de la energía con  $\epsilon = 10^{-9}$  aunque a expensas de una minimización extremadamente lenta (hasta 6000 iteraciones). Ambos métodos dan lugar a la misma fenomenología en los problemas que se han tratado aunque se han comprobado ciertas desviaciones numéricas.

## Capítulo 4

# Fase nemática en presencia de una pared anisótropa

Este capítulo se centra en el estudio de la fenomenología que presenta una fase nemática en presencia de un sustrato anisótropo. En primer lugar, es necesario caracterizar al nematógeno en cuestión. Para ello asignamos valores a los parámetros del potencial que definen al nematógeno y obtenemos el diagrama de fases asociado a este cristal líquido. Recordemos que el potencial atractivo entre las partículas del fluido tiene la forma

$$U_p(r, \omega_1, \omega_2) = -\epsilon_A V_A(r) - \epsilon_B V_B(r) P_2(\cos \theta_{12}) + \epsilon_C V_C(r) [P_2(\cos \theta_{1r}) + P_2(\cos \theta_{2r})] \quad (4.1)$$

Tomando  $\epsilon_A$  como unidad de energía, se elige  $\epsilon_B^* = \epsilon_B/\epsilon_A = 0.847$ . Respecto a los rangos de los potenciales radiales ( $V_i(r)$ ), se toman los valores  $\lambda_A^* = \lambda_A/\sigma = 2$ ,  $\lambda_B^* = \lambda_B/\sigma = 4$  y  $\lambda_C^* = \lambda_C/\sigma = 1.75$ . La contribución que acompaña a  $\epsilon_C$  no interviene en la configuración de las fases homogéneas (véase Apéndice A) aunque sí juega un papel importante en el problema con interfaces.

A partir de la igualdad de presiones y potenciales químicos se consigue el diagrama de fases del sistema. La figura 4.1 representa el diagrama de fases en términos de la temperatura y la densidad de coexistencia, ambas cantidades están adimensionalizadas de la forma:  $T^* = KT/\epsilon_A$  y  $\rho^* = \rho\sigma^3$ . Aunque por comodidad se denotará en el texto a los parámetros adimensionalizados sin el superíndice "\*" .

En él se distinguen una fase nemática, otra isotrópica y una fase vapor, coexistiendo las tres en el punto triple a la temperatura  $T_{NIV} = 0.5522^1$ . Aunque fases estructuradas como la sólida o la esméctica A también son descritas por el potencial de interacción, éstas no vienen bien caracterizadas con la aproximación LDA y es por ello que no aparecen en la figura. Por otro lado, estas fases no intervienen en los fenómenos que se discuten en esta memoria, de modo que su existencia no afecta a los aspectos cualitativos del problema.

Así pues, un estado nemático está caracterizado por su densidad, temperatura y orden orientacional. Además, en *bulk* distintas direcciones del director les corresponden un mismo valor de la energía libre.

En las secciones siguientes se van a tratar problemas donde esta simetría en el director del fluido puede romperse debido a la presencia de un sustrato. Este fenómeno se denomina en inglés *anchoring* y a falta de un término apropiado en español, nos referiremos a este fenómeno por su nombre en inglés .

---

<sup>1</sup>La localización del punto triple respecto al punto crítico viene dada por la relación  $\frac{\epsilon_B}{\epsilon_A}$ , que se escoge para obtener el diagrama de fases típico de un nematógeno.

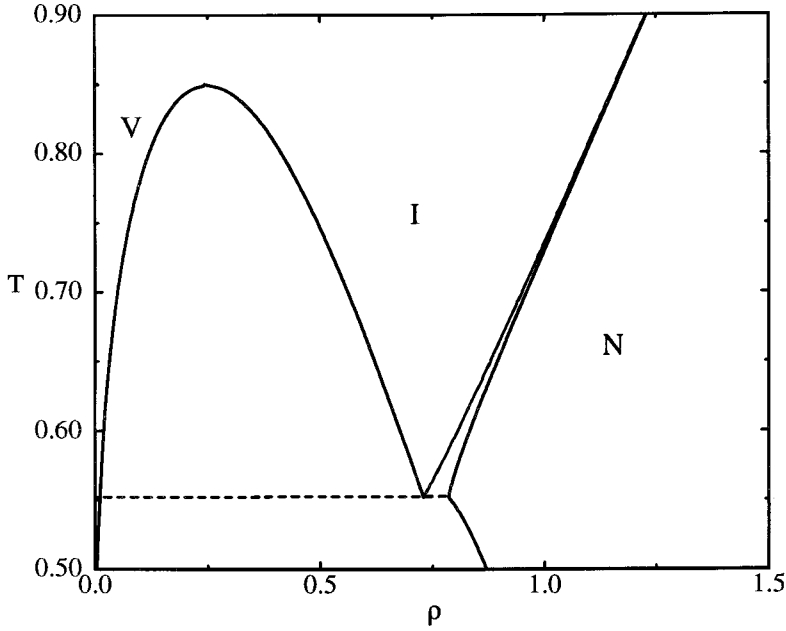


Figura 4.1: Diagrama de fases de un nematígeno. Las fases que aparecen corresponden a: un líquido isotrópico ( $I$ ), un líquido nemático ( $N$ ) y una fase vapor  $V$ . La línea discontinua localiza la temperatura donde las tres fases coexisten,  $T_{NIV}$ .

Como se anticipó en el capítulo anterior, se va a considerar el problema interfacial donde el fluido nemático interacciona con una pared anisótropa, que en este capítulo se sitúa en  $z = 0$  y con potencial de interacción

$$V_{ext} = \begin{cases} -\epsilon_W \exp\{-\lambda_W(z - \sigma)\} P_2(\cos \theta) & : z > 0 \\ \infty & : z < 0 \end{cases}$$

donde  $z$  es la distancia de la partícula de CL a la pared. Su contribución al funcional de la energía libre gran canónica por unidad de área es de la forma

$$\Omega[\rho, \eta, \sigma, \nu]/S = F[\rho, \eta, \sigma, \nu]/S + \int_0^\infty \epsilon_W \exp\{-\lambda_W(z - \sigma)\} \eta(z) \rho(z) dz \quad (4.2)$$

con  $F[\rho, \eta, \sigma, \nu]/S$  la expresión dada en la ecuación (3.45). Así pues, la estructura del fluido viene determinada por los perfiles que minimizan esta cantidad.

Puesto que nos interesa estudiar transiciones orientacionales, es conveniente tomar un valor de  $\epsilon_C$  positivo, que dada la dependencia angular del potencial  $U_p$ , favorece que las partículas del fluido nemático se orienten paralelamente a una interfase isotrópica (configuración *planar*). Por otro lado, el signo del campo superficial,  $\epsilon_W$ , se toma también positivo, donde la interacción con el sustrato favorece que las partículas del fluido se orienten perpendicularmente a la superficie del sustrato (configuración *homeotrópica*). La figura 4.2 muestra una descripción cualitativa del problema, donde la interfase isotrópica es generada por la coexistencia de la fase nemática con la fase isotrópica.

En el caso de una pared isotrópica ( $\epsilon_W = 0$ ), las partículas de nemático adoptan la orientación *planar*, pero la presencia de anisotropía ( $\epsilon_W \neq 0$ ), que tiende a alinear a las partículas de forma perpendicular, puede romper esa configuración *planar*. Estudiar este efecto significa estudiar la competencia entre los términos interfaciales  $\epsilon_C$  y  $\epsilon_W$ , que son los que gobiernan la orientación de las partículas en el fluido nemático.

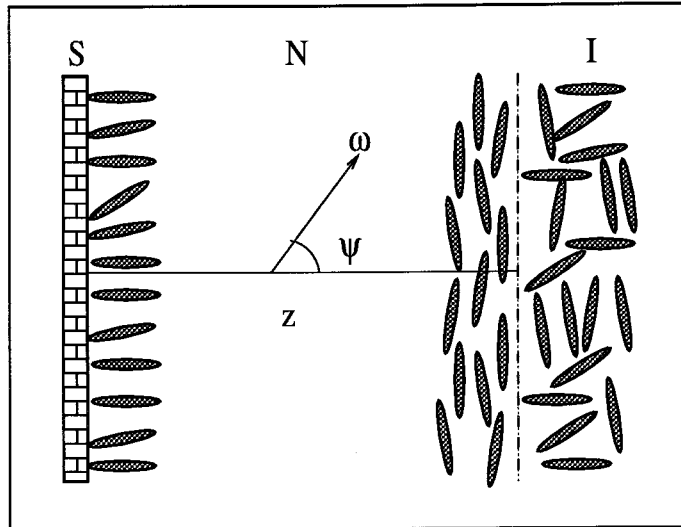


Figura 4.2: Esquema de las orientaciones favorecidas en el fluido nemático (N) en las interfaces que forma con la fase isotrópica (I) y con el sustrato anisótropo (S). La orientación de una partícula de fluido viene dada por el ángulo que forma su eje uniaxial ( $\omega$ ) con el eje perpendicular al sustrato ( $z$ ), y se denomina *tilt* molecular ( $\psi$ ).

Por otro lado, la presencia de la superficie también puede generar fenómeno de mojado. Entonces, es conveniente distinguir dos casos, según el fluido nemático se encuentre o no en coexistencia con la fase isotrópica.

## 4.1 Nematógeno en la línea de coexistencia

En esta sección se va exponer la fenomenología que induce la presencia del sustrato anisótropo sobre una fase nemática localizada en la línea de coexistencia NI. Esto supone que el valor del potencial químico y de presión corresponden a los de saturación. En términos de densidad y temperatura implica  $\rho = \rho_b$  y  $T = T_{NI}$ , es decir, la densidad del fluido nemático lejos del sustrato corresponde a la densidad del fluido homogéneo que coexiste con la fase isotrópica a la temperatura  $T_{NI}$ .

El estudio se centra fundamentalmente en dos aspectos: inducción de comportamiento de mojado y cambios orientacionales en el director de la fase nemática.

### 4.1.1 Transición de mojado

En primer lugar, consideremos el caso donde el sustrato sea una pared isotrópica,  $\epsilon_W = 0$ . Su efecto consiste en una ruptura traslacional en el fluido. En estas condiciones, se comprueba que asignando un valor positivo a  $\epsilon_C$  el sistema pierde la degeneración orientacional y las partículas tienden a orientarse paralelamente a la interfase. Esto lo demuestran los perfiles de los parámetros de orden que junto con el perfil de densidad se representan en la figura 4.3 con  $\epsilon_C = 0.75$  y parámetros termodinámicos  $\{T = 0.568, \rho_b = 0.799\}$ .

Se observa como los perfiles toman los valores de *bulk* a pocas distancias moleculares de la pared. Cerca de la pared se aprecia un decaimiento de los parámetros, siendo más acusado en los parámetros de orden que llegan a ser prácticamente cero justo en  $z = 0$ . Los valores de la densidad en esa zona indican cierto carácter repulsivo en la pared isotrópica.

Los valores de los parámetros de orden determinan la orientación de las partículas definiendo el *tilt*, que como se discutió en el capítulo anterior es el ángulo que forma el director

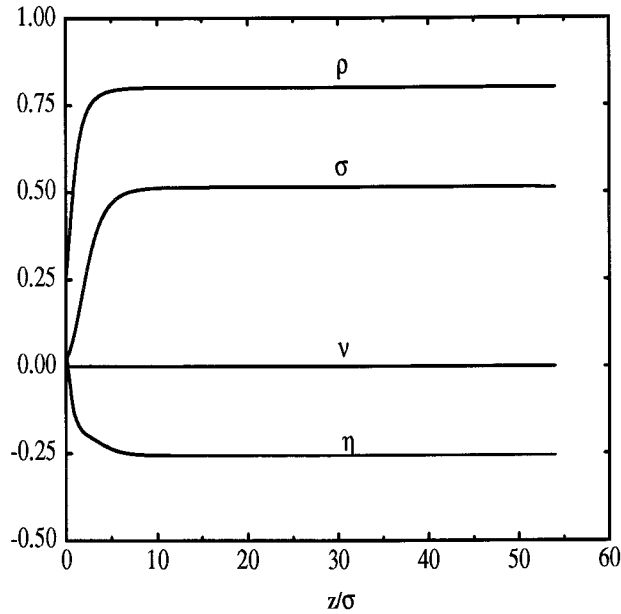


Figura 4.3: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden referidos al sistema laboratorio ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ ) para un fluido situado en la línea de coexistencia y parámetros  $\epsilon_W = 0$  y  $\epsilon_C = 0.75$ . A la fase nemática le corresponde un valor del *tilt*,  $\psi = 90^\circ$ .

local con el eje perpendicular al sustrato. La relación entre el *tilt* y los parámetros de orden viene dada en la ecuación (2.61), que puede adoptar la forma compacta

$$\tan 2\psi(z) = \frac{2\nu(z)}{2\eta(z) - \sigma(z)} \quad (4.3)$$

De la expresión del *tilt* se desprende que si  $2\eta(z) - \sigma(z) < 0$  los perfiles corresponden a la configuración *planar*,  $\psi = 90^\circ$ , y si  $2\eta(z) - \sigma(z) > 0$  corresponden a la configuración *homeotrópica*,  $\psi = 0^\circ$ . Para el caso que estamos considerando, los perfiles de los parámetros de orden sitúan a las partículas de la fase nemática paralelamente al sustrato, como favorece el término  $\epsilon_C$  en el potencial de interacción.

De nuevo, tomamos el valor  $\epsilon_C = 0.75$ , pero consideramos ahora la interacción del fluido con un sustrato anisótropo cuyos parámetros son  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\lambda_W = 1$ . Se han calculado los perfiles de equilibrio para los mismos valores termodinámicos  $\{T, \rho_b\}$  del caso de la pared isotrópica. La figura 4.4(a) presenta la densidad y los parámetros de orden intrínsecos y la figura 4.4(b) el mismo estado pero los parámetros de orden están medidos en el sistema laboratorio. Respecto a la densidad, se aprecia que el perfil, lejos de la pared, toma de nuevo un valor constante que corresponde al valor que tiene en *bulk* ( $\rho_b$ ). Conforme se aproxima al sustrato, aparece un suave decaimiento de este valor, para, muy cerca de la pared tomar valores muy inferiores al de *bulk*. El perfil del parámetro de orden uniaxial  $U$  (ver figura 4.4(a)), presenta regiones con distintos comportamientos. En la zona donde la densidad toma un valor constante, también  $U$  toma el valor que el sistema posee en *bulk* ( $U_b = 0.515$ ). No obstante, en la zona donde existe el suave decaimiento en densidad, el perfil del parámetro de orden uniaxial tiene una fuerte depresión hasta llegar a tomar valores muy cercanos a cero (capa isotrópica). Finalmente, muy cerca de la pared, el perfil  $U$  recobra valores característicos de estados ordenados. El parámetro biaxial ( $B$ ), prácticamente es cero en todo el fluido.

A diferencia del problema con la pared isotrópica, el carácter anisótropo del sustrato genera fuertes inhomogeneidades localizadas en sus proximidades. Los valores cercanos a



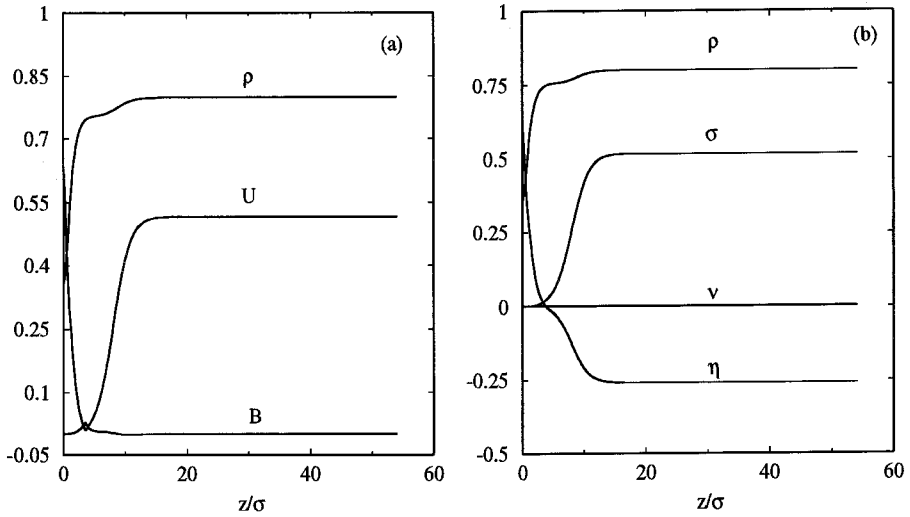


Figura 4.4: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden; (a) referidos al sistema del director, ( $U$ ,  $B$ ), (b) referidos al sistema laboratorio ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ ).  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$  con los mismos valores  $\{T, \rho_b\}$  de la figura 4.3. A la fase nemática le corresponde un valor del *tilt*  $\psi = 90^\circ$ .

ceros del parámetro  $U$  junto con el decaimiento de la densidad en esa zona respecto al valor de *bulk*, revelan la aparición de una capa de líquido isotrópico entre el sustrato y el nemático homogéneo. Esta situación corresponde a un *estado de mojado parcial por isotrópico* en la interfase sustrato-nemático (SN). La capa ordenada localizada en las cercanías de  $z = 0$ , se explica considerando que la interacción atractiva del potencial es máxima en esa zona (como corresponde a un potencial Yukawa).

Para conocer la estructura orientacional se ha referido a los parámetros extrínsecos los cuales vienen representados en la figura 4.4(b). De la relación de estos parámetros con el *tilt*, se aprecia distintos estados orientacionales según las partículas se sitúen más o menos cerca del sustrato. La primera capa de moléculas junto al sustrato se orientan perpendicularmente ( $\psi = 0^\circ$ ), es decir, toman la orientación favorecida por la pared. Le sigue una capa desordenada (tipo isotrópica, todos los parámetros sufren un decaimiento a valores cercanos a cero) y a pocas distancias moleculares, las partículas del fluido se orientan paralelamente al sustrato ( $\psi = 90^\circ$ ), o más concretamente, paralelamente a la interfase creada por la capa isotrópica.

De este análisis se desprende como, la interacción del fluido con un sustrato anisótropo no implica directamente que el director de la fase (lejos de la pared), venga determinado por la dirección favorecida por la pared. No obstante, el sustrato anisótropo induce efectos de mojado que sí influyen en la configuración final de equilibrio.

Profundizando más en este aspecto, se han calculado la tensión superficial ( $\gamma$ ) y la adsorción ( $\Gamma$ ) definida como

$$\Gamma = \int_0^\infty dz (U_b - U(z)) \quad (4.4)$$

La figura 4.5 presenta tres isotermas para valores crecientes de la temperatura ( $T_3 > T_2 > T_1$ ). Se aprecia como las tres curvas toman valores altos de la tensión superficial para valores de la adsorción que no se corresponden con  $\Gamma = 0$ . Esto es indicativo de que para todo valor de la temperatura, la presencia de la pared induce en sus cercanías cierta capa finita cuyo orden difiere del que le corresponde al fluido lejos de la pared. Esta capa finita se refiere a la primera capa ordenada *homeotrópicamente* descrita con anterioridad. Las

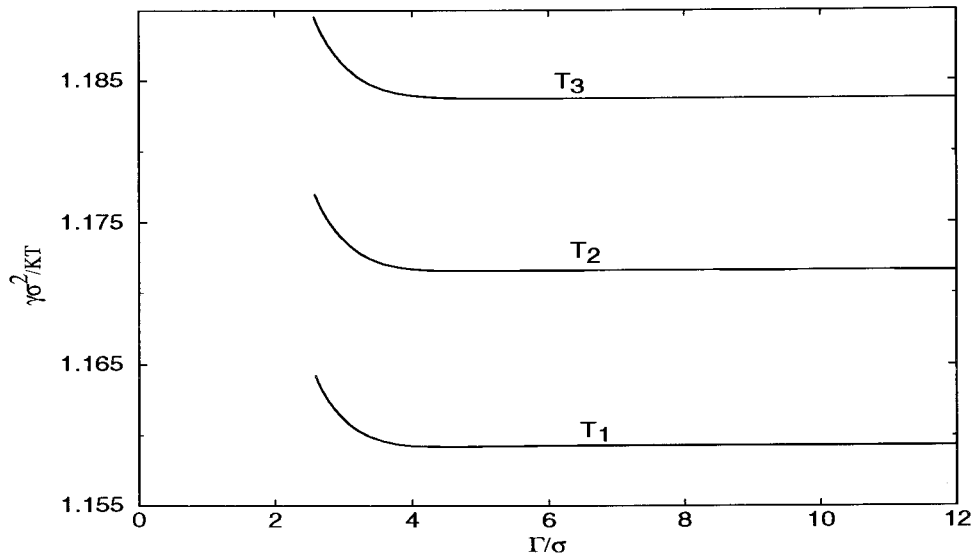


Figura 4.5: Los valores de la tensión superficial ( $\gamma$ ) en unidades reducidas frente a la adsorción ( $\Gamma$ ), para tres distintas isothermas;  $T_1 = 0.568$ ,  $T_2 = 0.569$  y  $T_3 = 0.570$ .  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

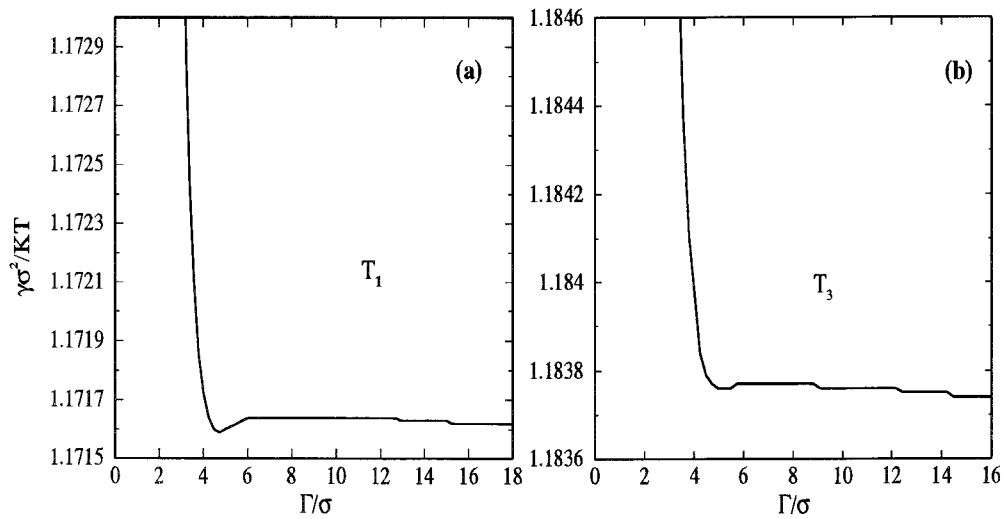


Figura 4.6: Los valores de la tensión superficial en unidades reducidas ( $\gamma$ ) frente a la adsorción ( $\Gamma$ ), para (a)  $T_2$  y (b)  $T_3$ , donde  $T_2 < T_3$ .

figuras 4.6(a)-(b) vuelven a presentar las mismas curvas a  $T_2$  y  $T_3$  pero a escalas donde se aprecia con más detalle la forma de la tensión superficial. En 4.6(a) donde  $T = T_2$ , la tensión superficial toma su valor mínimo para un valor de la adsorción que corresponde a la situación de mojado parcial por isotrópico. Para una temperatura mayor,  $T_3$ , la tensión superficial tiende a tomar su valor mínimo a valores altos de la adsorción, es decir, la capa isotrópica ha crecido por variaciones de temperatura.

La existencia de una capa mesoscópica isotrópica viene ilustrada en la figura 4.7, donde se presentan los perfiles densidad y parámetros de orden extrínsecos para la temperatura  $T_3$ . Como se observa, también aparece cerca de la pared una primera capa ordenada donde las partículas se ordenan perpendicularmente a la pared, seguida de una capa gruesa isotrópica (de anchura  $\sim 30\sigma$ ) que coexiste con la fase nemática de *bulk*. El perfil de densidad presenta dos zonas homogéneas bien definidas correspondientes a la zona isotrópica y a la nemática. Los valores que toman los perfiles en esas zonas son los mismos que el sistema posee en *bulk*.

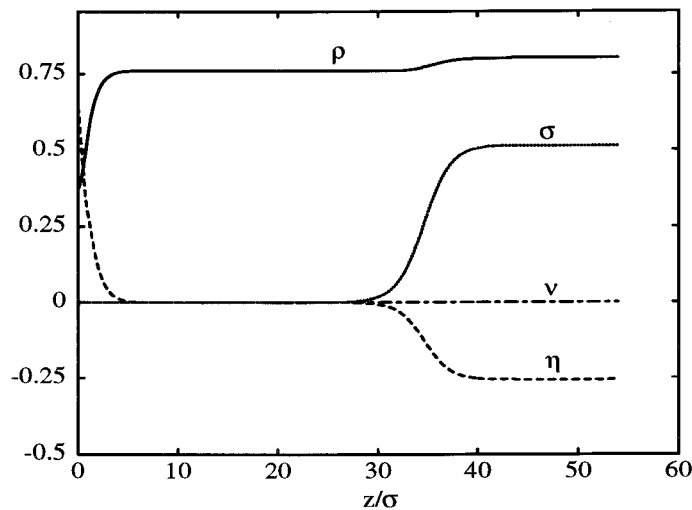


Figura 4.7: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ ) a la temperatura  $T_3$ . De ellos se deduce el valor  $\psi = 90^\circ$  en la fase nemática.  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

en la coexistencia  $NI$  para los mismos parámetros termodinámicos.

De estos resultados se deduce que la capa isotrópica que moja la interfase pared-nemático a esta temperatura constituye una fase, la fase isotrópica<sup>2</sup>. Para comprobar con mayor rigor este aspecto, es necesario ver el comportamiento de las tensiones superficiales de equilibrio con la temperatura, es decir, como se refirió en el Capítulo 2, estudiar como se cumple la ecuación de Young

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SN} - \gamma_{SI}}{\gamma_{NI}} \quad (4.5)$$

donde  $\gamma_{SN}$  corresponde a la tensión superficial del problema que consideramos,  $\gamma_{SI}$  es la tensión superficial cuando el sustrato interacciona con la fase isotrópica de *bulk* y  $\gamma_{NI}$  la tensión asociada a la interfase creada en el estado de coexistencia  $NI$ . Como se describió

<sup>2</sup>Rigurosamente hablando sólo se podría identificar la capa gruesa como la fase isotrópica cuando ésta toma dimensiones macroscópicas (anchura  $\rightarrow \infty$ ). Por supuesto, los perfiles están sujetos a la limitación de ser finitos, pero se ha comprobado que los valores de la densidad y del parámetro de orden se acercan a los de *bulk* hasta la cuarta cifra decimal. Es decir, asintóticamente convergen a los parámetros de *bulk*.

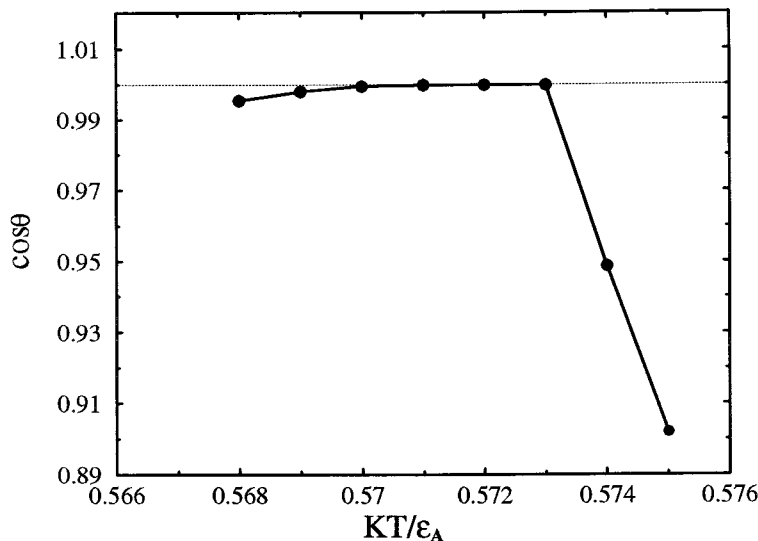


Figura 4.8:  $\cos \theta$  frente a la temperatura.  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

en el Capítulo 2, estudiando el comportamiento de  $\cos\theta(T)$  se deduce si el sistema pasa de régimen de mojado parcial ( $\cos\theta < 1$ ) a régimen de mojado total ( $\cos\theta = 1$ ). La figura 4.8 presenta este factor en función de la temperatura, a lo largo de la coexistencia  $NI$  en *bulk* ( $T = T_{NI}$ ). La curva muestra comportamientos diferentes con variaciones de temperatura. Según se aumenta la temperatura, el parámetro toma valores cercanos a 1 para aproximarse asintóticamente a este valor a partir de la temperatura  $T = 0.570$  ( $\sim T_W$ ), donde le corresponde el valor  $\cos\theta = 0.9993$ . Esta tendencia refleja la transición desde un régimen de mojado parcial a un régimen de mojado total en  $T_W$ . Sin embargo, este comportamiento monótono se interrumpe a partir de cierto valor  $T_D$  (para  $T \geq 0.574$ ) donde  $\cos\theta$  se aleja del valor 1 y toma valores muy lejanos de estados de mojado total (transición discontinua mojado total-mojado parcial). Esto significa que el régimen de mojado total se ha destruido aumentando la temperatura.

Este cambio drástico en el comportamiento de mojado difiere de lo que ocurre en fluidos simples, donde una vez alcanzado el régimen de mojado total, éste se mantiene si se aumenta la temperatura.

Hasta ahora parecía haber un gran paralelismo entre lo que ocurría en fluidos simples y lo que aparece en CL, es decir, inducción de mojado a través de la interacción con un sustrato. Sin embargo, la *destrucción del régimen de mojado total* aumentando la temperatura, es algo característico del sistema complejo que estamos estudiando, donde la naturaleza anisótropa de las fuerzas entre las moléculas juegan un papel muy importante. La figura 4.9 analiza el efecto que el valor de la intensidad de la pared tiene sobre este fenómeno. En la figura se muestra los valores de la temperatura de transición de mojado ( $T_W$ ) y los valores de la temperatura donde éste régimen desaparece ( $T_D$ ) para distintos valores del campo superficial  $\epsilon_W$  (el parámetro  $\epsilon_C$  se mantiene constante). En esta figura se ilustra como intensidades de la pared suficientemente fuertes pueden afectar al rango de temperaturas donde se da régimen de mojado total y eventualmente hacerlo desaparecer.

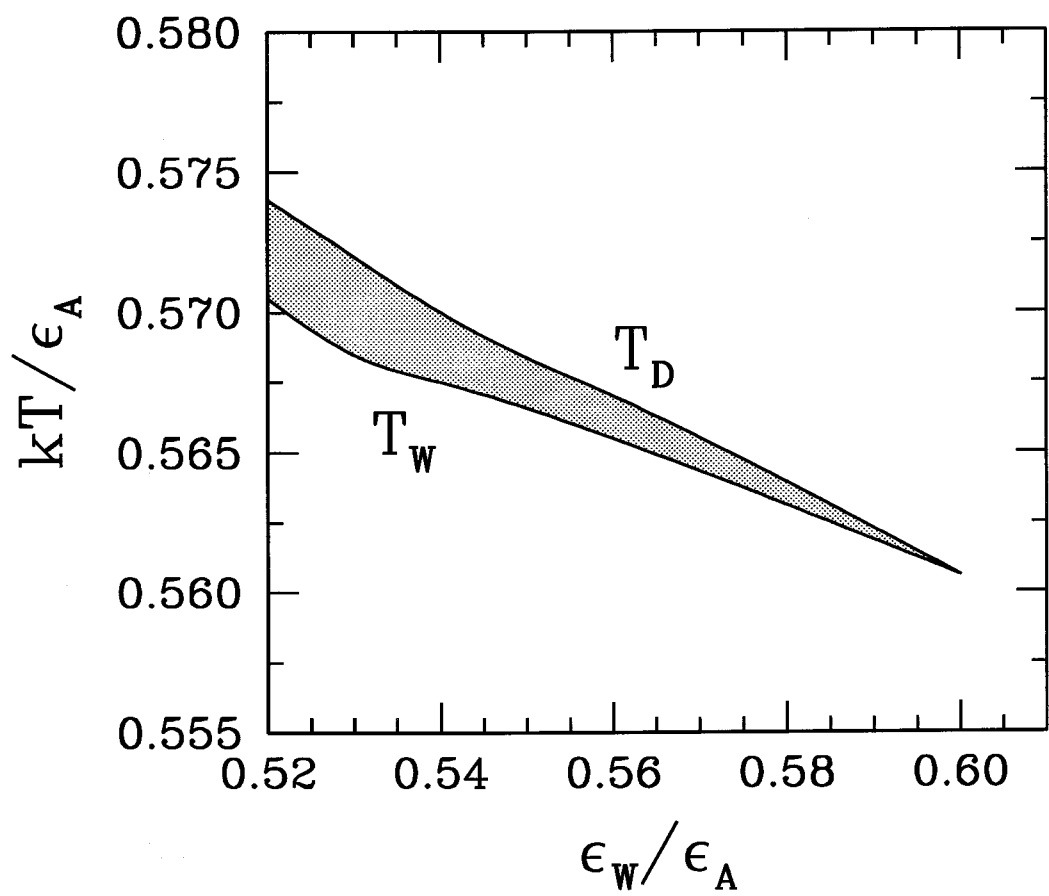


Figura 4.9: Efecto de la intensidad de la pared sobre el régimen de mojado

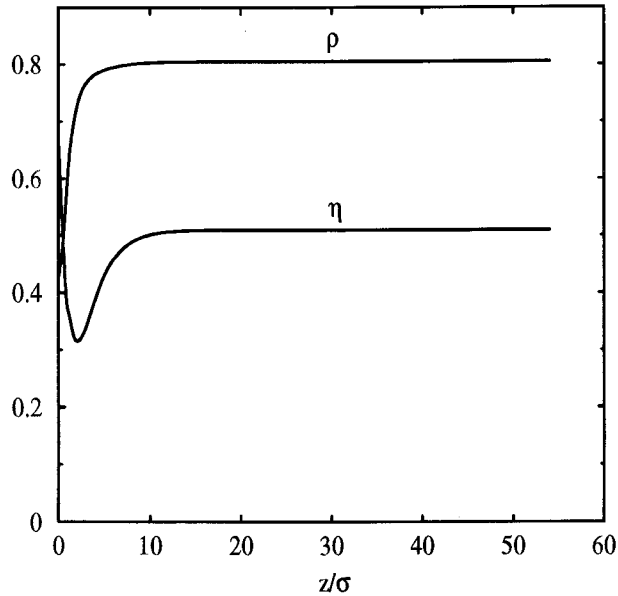


Figura 4.10: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden extrínseco ( $\eta$ ,  $\sigma = \nu = 0$ ) a la temperatura  $T_{NI} = 0.574$ . De ello se deduce el valor  $\psi = 0^\circ$  en la fase nemática.  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

Para comprender lo que ocurre, estudiemos los perfiles de equilibrio que corresponden al estados donde se rompe el régimen de mojado total. La figura 4.10 recoge los perfiles en densidad y parámetros de orden extrínsecos con  $T = 0.574$  donde  $\cos \theta < 1$ . Respecto al perfil densidad, éste toma el valor de *bulk* mucho más rápidamente que en los casos de mojado total ( $\rho_b = 0.805$ ). Por otro lado, sólo existe un parámetro de orden distinto de cero,  $\eta$ , indicando que las moléculas se orientan perpendicularmente al sustrato, es decir, adoptan la configuración favorecida por la pared ( $\psi = 0^\circ$ ). Nótese que este nuevo valor del *tilt* es coherente con la desaparición del régimen de mojado total. De otro modo, se incumpliría la condición sobre el *tilt* de equilibrio impuesta por el término  $\epsilon_C$  para el caso del nemático frente a una interfase isotropa.

#### 4.1.2 Transición orientacional

Como se ha ilustrado anteriormente, la interacción con el sustrato ha inducido una transición desde estados de mojado parcial a estados de mojado total. Sin embargo, también se ha mostrado como el régimen de mojado total se ve interrumpido por la aparición de una transición orientacional conducida por variaciones de temperatura. El director, definido lejos de la interfase con el sustrato, varía de la forma

$$\psi(T) = \begin{cases} 90^\circ & : T < T_D \\ 0^\circ & : T > T_D \end{cases}$$

siendo  $T_D$  la temperatura donde se localiza el cambio orientacional. Como se ha mencionado, la transición orientacional llega como resultado de la competencia entre los términos que acompañan a los campos  $\epsilon_W$  y  $\epsilon_C$ . De esta competencia surge los distintos estados orientacionales de equilibrio que el sistema puede adoptar. Esto lo ilustra la figura 4.11, que muestra la tensión superficial frente al *tilt* para diferentes temperaturas ( $T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ ). Todas las curvas presentan dos mínimos claramente diferenciados por la presencia de una barrera de energía. Los dos mínimos corresponden a estados de equilibrio

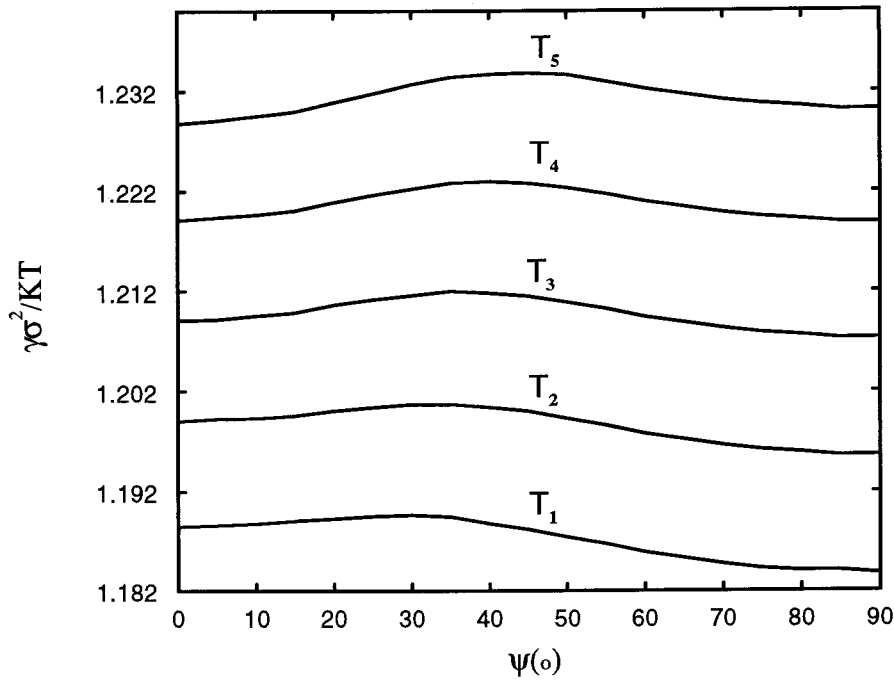


Figura 4.11: Tensión superficial frente al ángulo de *tilt* para las isotermas  $T_1 = 0.570$ ,  $T_2 = 0.571$ ,  $T_3 = 0.572$ ,  $T_4 = 0.573$  y  $T_5 = 0.574$ . A la temperatura  $T_4$  dos estados orientacionales con  $\psi = 0^\circ$  y  $\psi = 90^\circ$ , respectivamente, coexisten.  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

*homeotrópico* y *planar*, respectivamente. Se observa como a  $T_1$ , que corresponde a un estado en régimen de mojado total, la tensión superficial presenta su valor mínimo con  $\psi = 90^\circ$  (estado *planar* estable). No obstante, esto no impide que un mínimo menos profundo localizado en  $\psi = 0^\circ$  empiece a surgir (estado *homeotrópico* metaestable). Aumentando la temperatura, y aún en régimen de mojado total, el mínimo con  $\psi = 0^\circ$  empieza a tomar más peso, hasta que con  $T \sim T_4$  a ambos mínimos le corresponden un mismo valor de la tensión superficial, es decir, a esa temperatura dos estados orientacionales coexisten, uno correspondiente a un nemático *planar* y otro correspondiente a un nemático *homeotrópico*.

Si tradicionalmente se caracteriza un estado nemático por la temperatura, densidad (o potencial químico) y cantidad de orden orientacional, se tiene que a los dos nemáticos que coexisten le corresponden un mismo punto en el diagrama de fases. Lo que diferencia a ambos estados es únicamente el director de la fase. Esto hace que se refiera a esta transición orientacional no como una transición de fase sino como una transición estructural.

La figura 4.12 presenta los perfiles de densidad y parámetro de orden uniaxial de los dos estados orientacionales que coexisten a la temperatura  $T_D = 0.5732$ . Como se observa, ambos estados orientacionales convergen a los valores del fluido uniforme lejos de la pared. El estado con  $\psi = 90^\circ$  presenta régimen de mojado total, como lo demuestra la existencia de una capa gruesa isótropa. No obstante, en las cercanías del sustrato los perfiles de ambas configuraciones toman de nuevo los mismos valores, indicando que la única cantidad que distingue a los fluidos nemáticos es el valor del *tilt*.

Aumentando la temperatura el estado *planar* se vuelve metaestable y el estado *homeotrópico* estable. Así pues, variaciones de temperatura inducen en el sistema una *transición de anchoring* entre un estado *homeotrópico* y un estado *planar*. En principio cualquier otra configuración orientacional hubiera sido posible, es decir, que el *tilt* tomase ángulos intermedios entre los valores  $(0^\circ, 90^\circ)$ , sin embargo esto no sucede. Ello puede ser debido

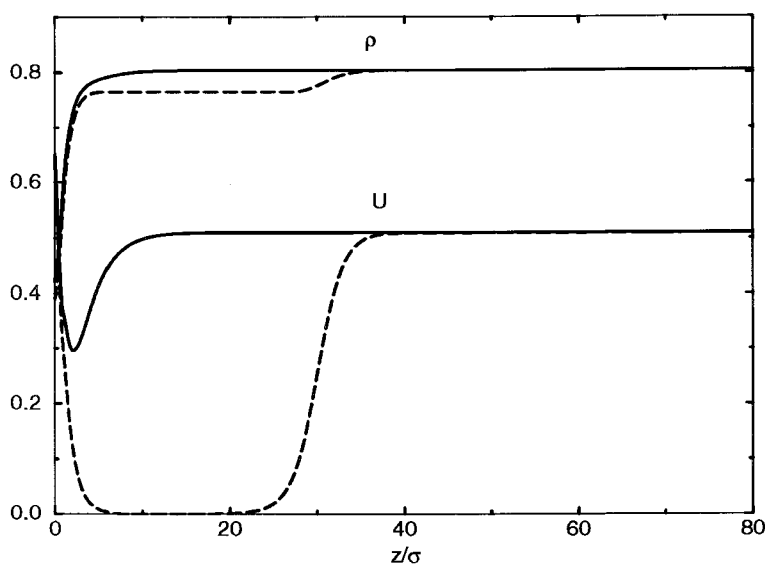


Figura 4.12: Las líneas continuas corresponden a los perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden uniaxial ( $U$ ) para el estado *homeotrópico*. Las líneas discontinuas corresponden a los perfiles densidad y parámetro de orden uniaxial del estado *planar*. Ambos se presentan en coexistencia a la temperatura  $T = 0.5732$ .

$\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

a la dependencia angular en las expresiones de los potenciales. Por otro lado, el orden de la transición es claramente de primer orden, como indica la existencia de una barrera de energía que separa los dos estados orientacionales.

La forma más rigurosa de confirmar el carácter de primer orden de la transición es estudiando la variación de la tensión superficial con una variable termodinámica. Para ello, la figura 4.13 muestra la variación de la tensión con la temperatura. La curva detalla lo que ocurre cerca de la zona de transición, donde se distinguen dos ramas, una asociada a estados *planar* y otra, a altas temperaturas, asociada a estados *homeotrópicos*. También se muestran estados metaestables que confirman el carácter discontinuo de la transición. Las variaciones de energía alrededor de la zona de transición son relativamente pequeñas, es decir, el cambio orientacional mantiene un comportamiento en la tensión superficial prácticamente monótono con la temperatura, por lo que el calor latente en la transición es muy pequeño. Esto anima a pensar que bajo otras formas de los potenciales superficiales esta transición pueda darse de forma continua.

Se ha mostrado como la presencia de una pared anisótropa ha afectado al fluido, no sólo localmente en la vecindad del sustrato donde la interacción es más fuerte, sino su efecto se ha hecho notar también lejos del sustrato. Éste, básicamente ha consistido en una transición orientacional del director, inducida por cambios de temperatura. Es de resaltar, que este fenómeno es un comportamiento que no se ha de considerar anómalo pero sí poco habitual. La gran mayoría de estudios interfaciales en CL han observado como cambios en la temperatura supone desviaciones del estado de *bulk*, pero localizadas en las cercanías de la interfase. Sólo teorías fenomenológicas han descrito como se pueden inducir estas variaciones a todo el



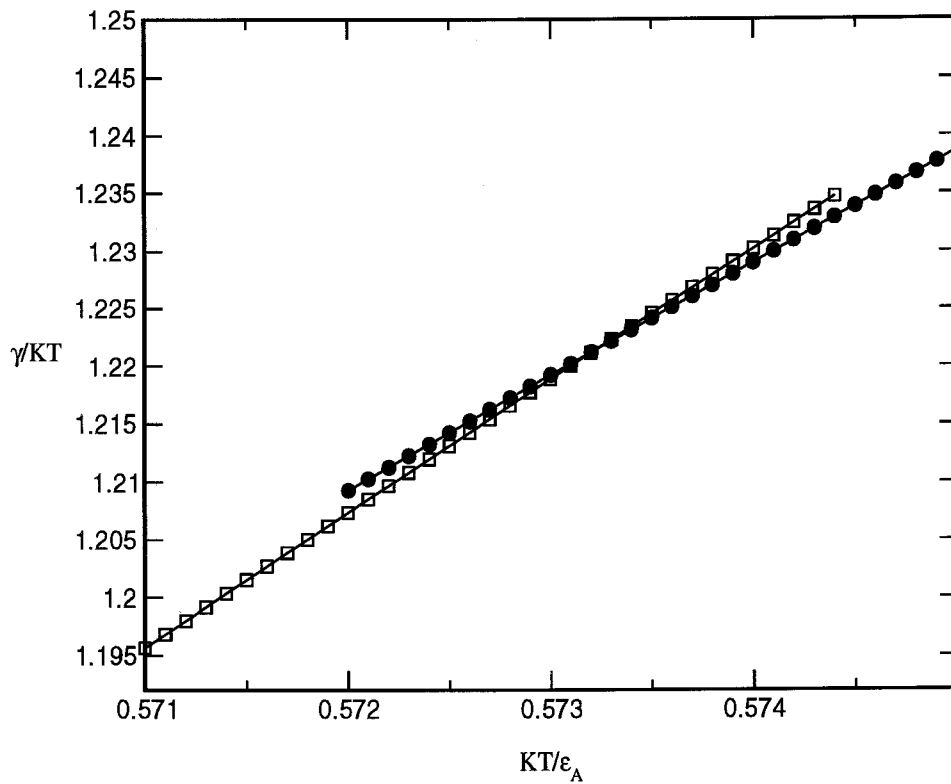


Figura 4.13: Tensión superficial frente a la temperatura alrededor de la zona de transición. Los cuadrados blancos corresponden a estados con  $\psi = 90^\circ$  y los círculos negros a estados con  $\psi = 0^\circ$ .  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ .

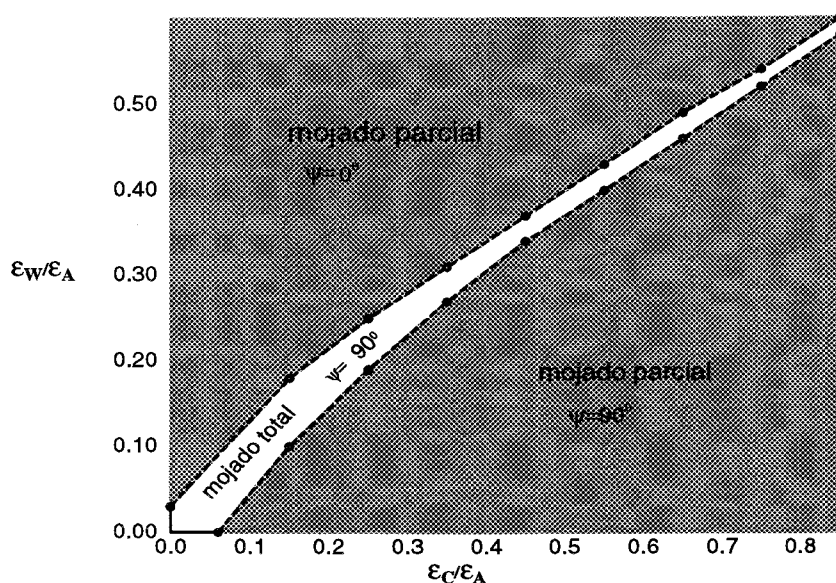


Figura 4.14: Diagrama de fases superficial en términos de los parámetros interfaciales  $\epsilon_W$  y  $\epsilon_C$ , para el caso de un nemático en la línea de coexistencia a la temperatura  $T = 0.57$ .

fluido. Sin embargo, este problema es un caso donde un estudio microscópico del problema, ha llevado a tales resultados.

Para completar el estudio del *anchoring* se ha investigado de forma general como la competencia entre los términos  $\epsilon_W$  y  $\epsilon_C$  influyen en la configuración de equilibrio. Esto lo ilustra el diagrama superficial dado por la figura 4.14, donde se resume el efecto de mojado y la transición de *anchoring* para distintos valores de los campos interfaciales a la temperatura  $T = 0.57$ . Como se observa, dado un valor de  $\epsilon_C$  (fijar el nematógeno en cuestión), para valores crecientes de  $\epsilon_W$ , el fluido nemático pasa de régimen de mojado parcial, con sus moléculas alineadas paralelamente al sustrato, a un estado de mojado parcial, con las moléculas orientadas perpendicularmente al sustrato. Esta transición orientacional viene precedida por una transición de mojado, donde para valores intermedios de  $\epsilon_W$ , el nemático atraviesa estados en régimen de mojado total por isotropo, y por tanto, con las moléculas de la fase nemática orientadas paralelamente a la interfase. La transición mojado parcial-mojado total del nemático en estado *planar* se presenta muy débilmente de primer orden o casi continua. Si tenemos en cuenta que la interacción es de corto alcance (tipo Yukawa) y la relación  $\lambda_C/\lambda_W = 1.75$ , el carácter débilmente de primer orden es coherente con lo que se encuentra para los fluidos simples con similares valores en los decaimientos de los potenciales.

En este apartado, la fenomenología se ha desarrollado para el caso donde el nemático se encontraba en la línea de coexistencia con el isotropo en *bulk* ( $T = T_{NI}$  y  $\rho = \rho_b$ ). Esto puede llevar a pensar que existe una relación entre el régimen de mojado total y la transición orientacional (como sugiere el diagrama 4.14).

## 4.2 Nematógeno fuera de la línea de coexistencia

El régimen de mojado total sólo puede ser alcanzado en la línea de coexistencia, esto es  $\rho = \rho_b$  y  $T = T_{NI}$ . Ello es debido a que en condiciones de mojado total, existe una capa macroscópica de fluido isotropo estable coexistiendo con la fase nemática. En estas condiciones, el sustrato no introduce ninguna desviación de las propiedades termodinámicas respecto del estado de *bulk*, y por tanto, se puede considerar a ambas fases homogéneas y corresponde a un estado situado en la línea de coexistencia.

El diagrama superficial 2.14 revelaba como previamente a la transición de *anchoring*, el sistema atraviesa estados de mojado total. Esto nos conduce a la siguiente pregunta: ¿están estos dos fenómenos relacionados? Para contestarla es preciso estudiar el caso en que estas condiciones de mojado total no se cumplen, es decir, considerar un nemático cuyos parámetros termodinámicos lo sitúan lejos de la transición *NI*.

La figura 4.15 presenta la transición de *anchoring* sobre el diagrama de fases de *bulk*. En concreto se han dibujado los casos con  $\epsilon_W = 0.52, 0.53, 0.54$  y  $0.60$  manteniendo  $\epsilon_C = 0.75$ . Se muestra como para cada valor de  $\epsilon_W$ , dada una temperatura, existe una curva que separa una zona donde las moléculas se orientan de forma paralela a la interfase y que está cerca de las líneas de coexistencia *NV* y *NI*, de una zona donde las moléculas se orientan perpendicularmente a la interfase. A esta curva que localiza las transiciones orientacionales se le denomina *línea de anchoring*. Esta curva tiene los extremos en las coexistencias *NV* y *NI*, acercándose a esta última de forma tangencial (véase zoom en la figura 4.15). Este comportamiento asintótico a la línea de coexistencia *NI* es muy interesante porque supone un mecanismo de conseguir la *reentrada* de un estado orientacional, esto es, se recobra la orientación inicial después de una transición inducida por el aumento de la temperatura. En este caso, a densidad de *bulk* constante y aumentando la temperatura, el nemático pasa de una configuración *planar* a la *homeotrópica* (transición a bajas temperaturas) para volver después a retomar la *planar* poco antes de llegar a la línea de coexistencia en  $T_D$  (transición a altas temperaturas). Este comportamiento puede asociarse a resultados experimentales donde se describen fenómenos de reentrada en el director de la fase nemática con variaciones de temperatura [72]. El acercamiento tangencial de la *línea de anchoring* a la línea de coexistencia *NI* se debe al régimen de mojado total que existe para  $T < T_D$ . Como se mostraba en la figura 2.9, valores altos de  $\epsilon_W$  reducían el número de estados con mojado total, en concreto se anulaba para  $\epsilon_W = 0.6$ . Es por ello, que la *línea de anchoring* asociada a este valor no presenta el comportamiento asintóticamente tangencial cerca de la transición *NI*.

En este sentido, la *línea de anchoring* cerca del punto  $T_W$  se comporta de la misma forma que la línea de premojado en los fluidos simples. Experimentalmente, también se ha observado como los estados orientacionales reentrantes están asociados a la aparición de una capa líquida desordenada entre el sustrato y la fase nemática, antes de que ocurra la transición a la fase isotropa [72]. Así pues, el problema considerado presenta en un mismo modelo la relación entre estados reentrantes en la transición orientacional con el fenómeno de mojado [60].

En la figura 4.15 también se aprecia la reducción monótona de la zona con  $\psi = 90^\circ$  conforme el campo superficial aumenta. Ese es el caso con  $\epsilon_W = 0.6$  donde la región con nemático *planar* queda reducida a las cercanías del punto triple. También ocurre que para temperaturas por debajo del punto triple  $T_{NIV}$ , los estados con  $\psi = 90^\circ$  sólo son posibles muy cerca de la línea de transición *NV*, donde en la interfase isotropa *NV* favorece esta configuración orientacional (influencia del término  $\epsilon_C > 0$ ).

De este análisis resulta que para intensidades de la pared suficientemente altas, el ne-

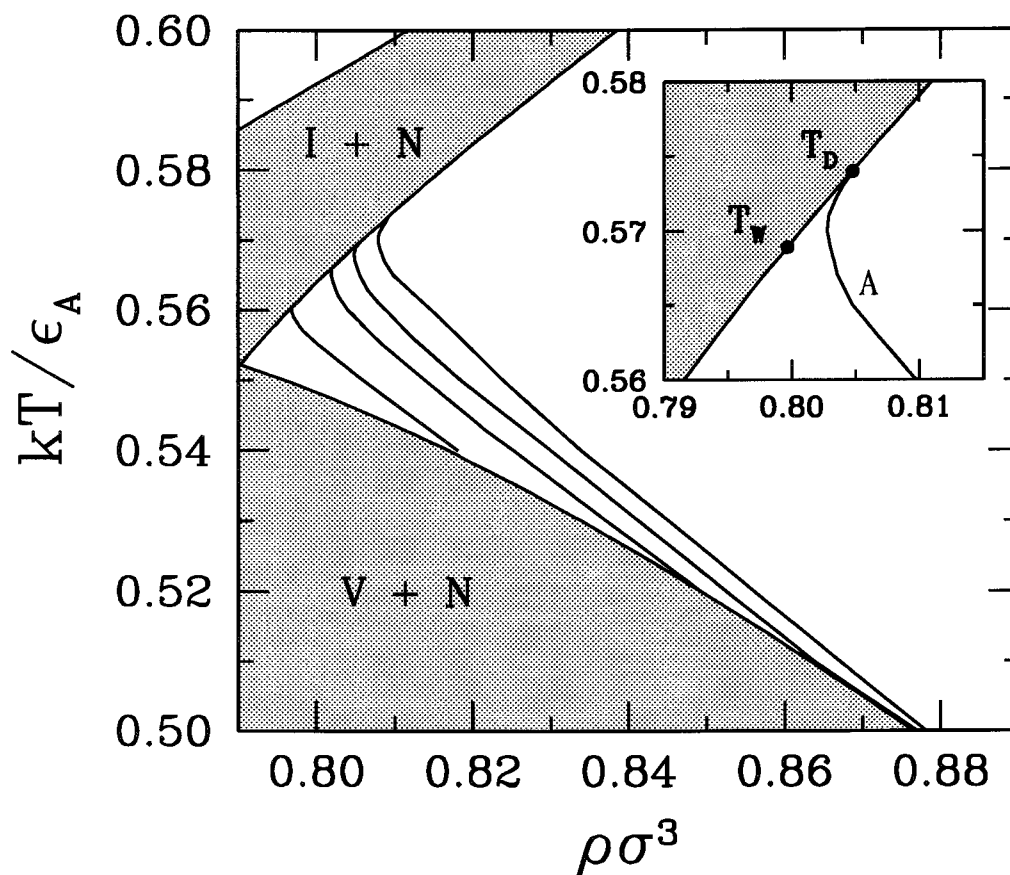


Figura 4.15: Líneas de transiciones orientacionales llamadas *líneas de anchoring* sobre el diagrama de fases de *bulk*. Se han representado los casos  $\epsilon_W = 0.52, 0.53, 0.54$  y  $0.60$ .  $\epsilon_C = 0.75$  en todos ellos. La figura *zoom* presenta un detalle de la *línea de anchoring* para el caso con  $\epsilon_W = 0.52$ .

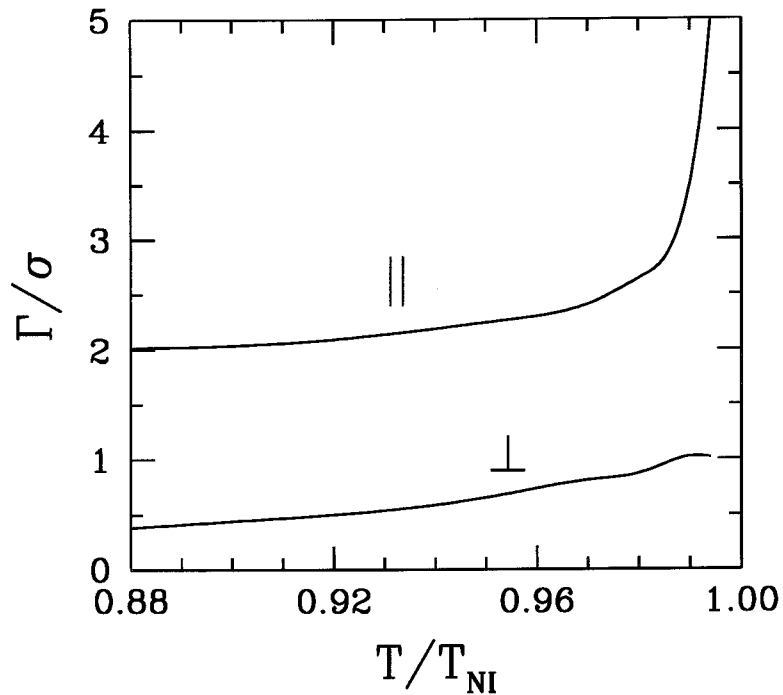


Figura 4.16: Adsorción calculada a lo largo de la *línea de anchoring* correspondiente a  $\epsilon_W = 0.52$  y  $\epsilon_C = 0.75$ . La temperatura reducida es  $T/T_{NI}$ , siendo  $T_{NI}$  la temperatura en la coexistencia NI.

matógeno adopta la configuración *homeotrópica* independientemente de los valores termodinámicos  $\{T, \rho_b\}$ , de modo que, la transición orientacional en el fluido deja de ocurrir. Este resultado puede relacionarse con estudios experimentales donde se manifiesta la dependencia de la transición con la fuerza de la interacción sustrato-fluido. Se ha observado como las transiciones de *anchoring* vienen determinadas por el carácter débil de la interacción con el sustrato.

Volviendo a la pregunta que introducía este apartado, del diagrama superficial 4.15 se desprende como la transición de *anchoring* no viene restringida a la línea de coexistencia sino también fuera de ella donde el régimen de mojado total no está permitido. Para ilustrar este aspecto, por continuidad con el estudio en la sección anterior, se ha calculado la adsorción para el caso con  $\epsilon_W = 0.52$ .

La figura 4.16 presenta el valor de la adsorción en los estados *homeotrópicos* y *planar* que coexisten en la *línea de anchoring*. Como se muestra, la adsorción que corresponde al estado *homeotrópico* es mucho más pequeña que la del estado *planar*, manteniéndose ambas básicamente constantes hasta cerca de la coexistencia NI, donde la adsorción del sistema *planar* toma valores crecientes y tendiendo asintóticamente a infinito justo en  $T_{NI}$ , como cabe esperar de la condición de mojado total.

De nuevo, la *línea de anchoring* recuerda a una *línea de premojado* donde dos capas de líquido isótropo coexisten: una gruesa, en coexistencia con el líquido nemático *planar* y otra

delgada, en coexistencia con el nemático *homeotrópico*. Aunque, la gran diferencia estriba en que esta *línea de premojado* no acaba en punto crítico, por razones de simetría.

Por otro lado, la curva de la adsorción que corresponde a  $\psi = 90^\circ$  varía de la forma

$$\Gamma \sim \ln \Delta T$$

siendo  $\Delta T = T_A/T_{NI} - 1$ , con  $T_A$  la temperatura donde ocurre la transición de *anchoring* (véase figura 4.17).

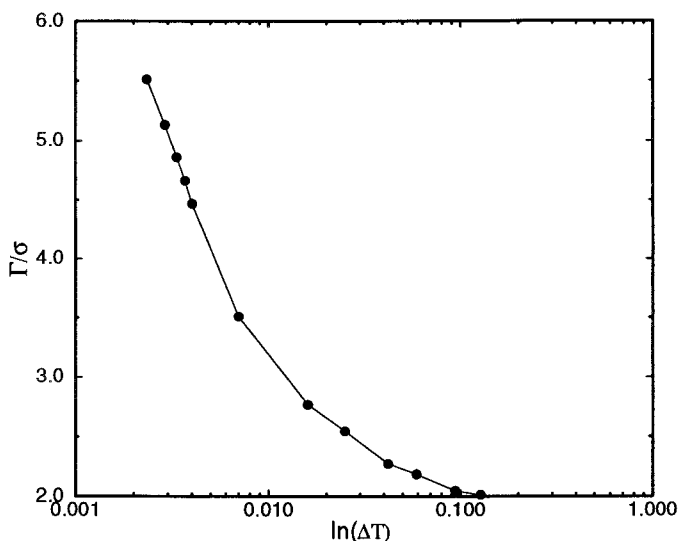


Figura 4.17: Adsorción  $\Gamma$  frente a  $\ln(\Delta T)$

Como se aprecia, la curva se acerca linealmente a  $T_A$  alejándose de este comportamiento a temperaturas alejadas de este valor. Esta dependencia lineal apoya el argumento de considerar esta línea como de *premojado*, ya que la dependencia logarítmica con la temperatura también se encuentra en la línea de premojado para fluidos simples, y está asociada al carácter de corto alcance de las interacciones.

Para ver esto consideremos un estado de la línea de *anchoring* donde una capa de líquido isotrópico de anchura  $h$  se introduce entre la fase nemática y la pared. En estas condiciones, la tensión superficial del sistema cerca de la temperatura donde existe régimen de mojado total ( $T_{NI}$ ) puede obtenerse a partir de la minimización de la siguiente forma aproximada de  $\gamma$  [5]

$$\gamma(T) \approx h\Delta\mu(T) + C \exp -h/\xi \quad (4.6)$$

siendo  $\xi$  la longitud de correlación del líquido isotrópico y  $C$  una constante. Por otro lado,  $\mu = \mu_N - \mu_I$ , con  $\mu_N$  el potencial químico de la fase nemática y  $\mu_I$  el potencial químico correspondiente a la fase isotrópica metaestable a la temperatura  $T$ . El término que acompaña a  $C$  es el coste energético que supone la formación de la capa isotrópica de anchura  $h$ . El mínimo de  $\gamma$  proporciona el valor de equilibrio  $h_0$

$$h_0 \sim \ln(\Delta T) \quad (4.7)$$

donde se ha tenido en cuenta que cerca de la transición  $NI$  donde existe mojado total se cumple que  $\Delta\mu \sim \left. \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} \right|_{T_{NI}} (T - T_{NI})$ .

Hasta ahora se ha estudiado el caso donde el nemático constituye un sistema semi-infinito. Esto supone que las distorsiones, bien en la densidad bien en el director, pueden propagarse indefinidamente sobre la fase nemática. A continuación se va a estudiar el problema donde esto ya no es posible, es decir, la fase nemática está confinada por dos sustratos.

## Capítulo 5

# Nematógeno confinado por paredes simétricas

Como se ha descrito en el capítulo anterior, la transición orientacional que el fluido nemático experimenta en presencia de una pared es un fenómeno superficial. Así, esta transición puede verse afectada cuando el nematógeno se encuentra confinado, que es como en la realidad se presentan estos sistemas.

Puesto que se va a estudiar confinamiento, el efecto de capilaridad estará presente. Tal como se discutió en el Capítulo 2, este fenómeno podrá venir afectado por el fenómeno de mojado. Puesto que nos vamos a centrar en las transiciones de fases dentro del poro, convendrá trabajar entonces con anchuras de poros grandes.

Confinemos el fluido por paredes simétricas, es decir, paredes separadas una distancia  $H$  que interaccionan con las partículas de fluido de la misma forma. Entonces la expresión de la energía libre por unidad de área queda

$$\frac{\Omega[\rho, \eta, \sigma, \nu]}{S} = \frac{F[\rho, \eta, \sigma, \nu]}{S} + \int_0^H \left( V_{ext}^l(z, \omega) + V_{ext}^r(z, \omega) - \mu \right) \rho(z) f(z, \omega) d\omega dz \quad (5.1)$$

donde

$$V_{ext}^l(z, \omega) = -\epsilon_W \exp\{-\lambda_W(z - \sigma)\} P_2(\cos \theta) \quad (5.2)$$

$$V_{ext}^r(z, \omega) = -\epsilon_W \exp\{-\lambda_W((z - \sigma) - H)\} P_2(\cos \theta) \quad (5.3)$$

La energía libre aparece como función de los parámetros independientes  $T$ ,  $\mu$  y  $H$ . De nuevo, valores con  $\epsilon_W$  positivo favorecen que las moléculas se orienten perpendicularmente con el sustrato, mientras que en una interfase isotropa, éstas se alinean paralelamente a la interfase.

Por otro lado, las adsorciones para el caso confinado se pueden definir como las cantidades medias de la densidad y del parámetro de orden uniaxial

$$\bar{\rho} = \frac{1}{H} \int_0^H \rho(z) dz \quad (5.4)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{H} \int_0^H U(z) dz \quad (5.5)$$

Se han escogido dos anchuras de poro grandes como son  $H = 40\sigma$  y  $H = 20\sigma$  y se ha estudiado si existe un comportamiento distinto al del caso semi-infinito.



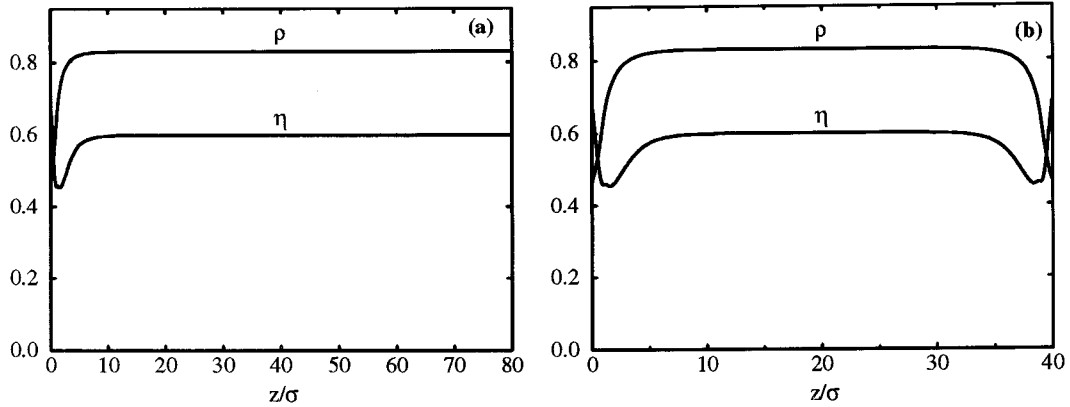


Figura 5.1: (a) perfiles de la densidad y parámetro de orden para el caso semi-infinito, configuración *homeotrópica*. (b) los perfiles densidad y parámetro de orden para el caso confinado con  $H = 40\sigma$ , como se aprecia la configuración orientacional sigue siendo la *homeotrópica*. En ambos casos  $T = 0.56$  y  $\rho_b = 0.83$ .

## 5.1 Efecto del confinamiento sobre la transición orientacional y la transición nemático-isótropo

Las figuras 5.1(a)-(b) presentan los valores de los parámetros de orden con  $T = 0.56$ ,  $\rho_b = 0.83$ ,  $\epsilon_W = 0.53$  y  $\epsilon_C = 0.75$  para el caso de una sola pared y el caso confinado con  $H = 40\sigma$ , respectivamente. En el problema semi-infinito un nematógeno con estas características se sitúa en la zona *homeotrópica* del diagrama de fases que se presentó en el Capítulo 4 (Fig. 4.15). Esto lo confirma los perfiles de equilibrio que recoge la figura 5.1(a). Esta configuración orientacional no se ve afectada para el caso confinado como se desprende de la figura 5.1(b), donde los perfiles en densidad y parámetros de orden extrínsecos corresponden, en medio del poro, a un líquido nemático con el director perpendicular a las interfaces ( $\eta \neq 0, \sigma = \nu = 0$ ). Además, para la anchura de poro elegida, lejos de los sustratos, los efectos por confinamientos son muy débiles, ya que no se aprecian desviaciones de los valores de los parámetros respecto a los que toman en el caso semi-infinito. Por lo que, no es de esperar que las transiciones de fases dentro del poro se vean afectadas de forma importante por el confinamiento.

Para analizar la transición orden-desorden estudiamos variaciones de las magnitudes integradas para un poro más pequeño, con  $H = 20\sigma$ .

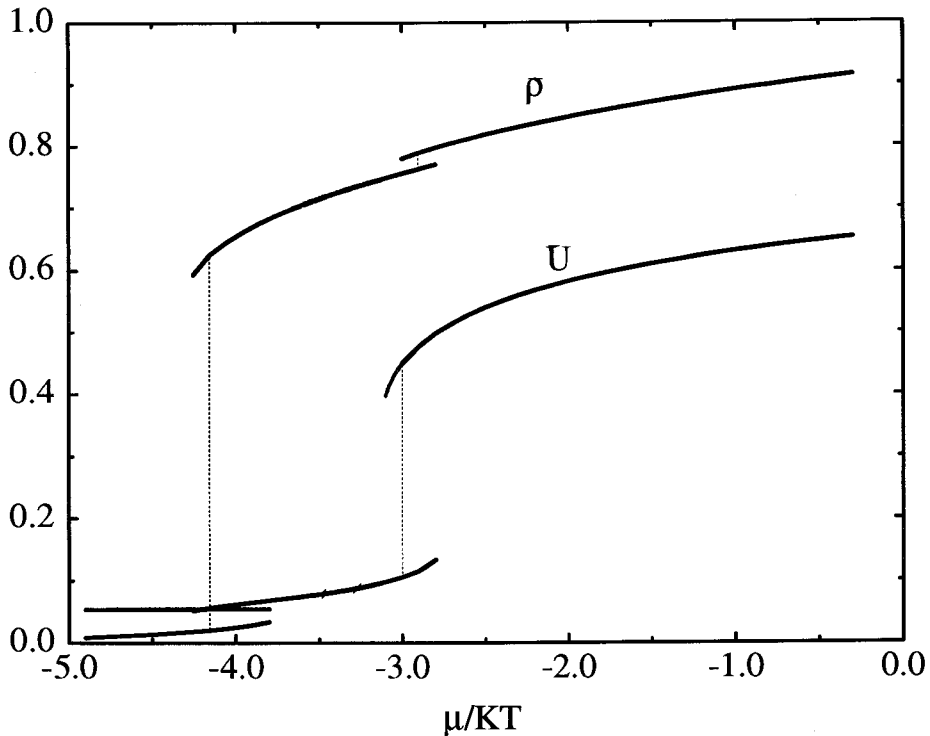


Figura 5.2: Densidad media y parámetro de orden medio con  $T = 0.59$  y  $H = 20\sigma$ . Las líneas punteadas localizan las transiciones dentro del poro.

Hasta ahora se había hecho referencia a la densidad de *bulk* ( $\rho_b$ ) como parámetro termodinámico, pero se entiende que para el caso confinado el potencial químico,  $\mu$ , es la cantidad idónea. Los valores del potencial químico vendrán adimensionalizados de la forma  $\mu = \mu/KT$ .

En la figura 5.2 se representa el potencial químico frente a las adsorciones para  $T = 0.59$ . Si nos fijamos en la densidad media se puede apreciar como aumentando el potencial químico existe un primer salto entre dos estados que corresponden a dos ramas distintas de la curva. Una rama para  $\mu$  pequeños donde el fluido se encuentra en un estado tipo gas y otra para valores mayores de  $\mu$  donde el fluido se encuentra en estados tipo líquido. Si vemos los valores que le corresponde del parámetro de orden medio, queda claro que ambos fluidos son isótropos, aunque en la fase líquida existe un mayor orden, esto es debido a la capa ordenada cerca de las paredes. El salto entre estos estados tipo gaseoso y tipo líquido isótropo se produce para  $\mu = -4.165$ . Ahí, los dos estados tienen la misma energía libre y se puede apreciar la existencia de estados metaestables que indican la naturaleza de primer orden de la transición<sup>2</sup>. Para valores crecientes de  $\mu$  una segunda transición surge entre dos estados líquidos (esto ocurre en el valor  $\mu = -3.003$ ). La discontinuidad en la densidad media no es muy significativa, indicando que ambos fluidos en el centro del poro son líquidos con densidad parecida, sin embargo el salto en el parámetro de orden revela que la transición se da entre un estado desordenado (líquido isótropo) y uno ordenado (líquido nemático). Esta transición corresponde a la transición isótropo-nemático en *bulk* que ocurriría a  $\mu_b = -3.002$ . Así pues, para  $H = 20\sigma$ , de nuevo ha habido un desplazamiento muy débil de la transición

<sup>2</sup>En las figuras solo se representan unos pocos estados metaestables. El modelo genera una gran histéresis, en parte ficticia debida a la aproximación de campo medio.

$NI$  por efectos de capilaridad,  $\mu - \mu_b = 0.001$ .

Siguiendo el mismo análisis, mantenemos el mismo valor de la anchura de poro y escogemos un valor de la temperatura cerca al valor del punto triple en *bulk*,  $T = 0.553$  (recuérdese que  $T_{NIV} = 0.5522$ ).

La figura 5.3 representa para esta isoterma las mismas cantidades medias. En este caso  $\bar{\rho}$  exhibe tres saltos para valores crecientes del potencial químico. De nuevo, el primer salto corresponde a una transición entre estados tipo gas y tipo líquido isotrópico en  $\mu = -4.51$ . Para valores mayores del potencial químico, la densidad media sufre otro salto que junto con el salto en el parámetro de orden medio, indican una transición entre una fase isotrópica y una nemática. Esta transición corresponde a la transición isotropo-nemático dentro del poro y ocurre para el valor  $\mu = -4.504$ . Aumentando el potencial químico una tercera transición se añade entre dos estados nemáticos donde el estado nemático con mayor valor de  $\mu$  parece estar más ordenado y algo más denso según indica el salto en el parámetro de orden medio y en la densidad media.

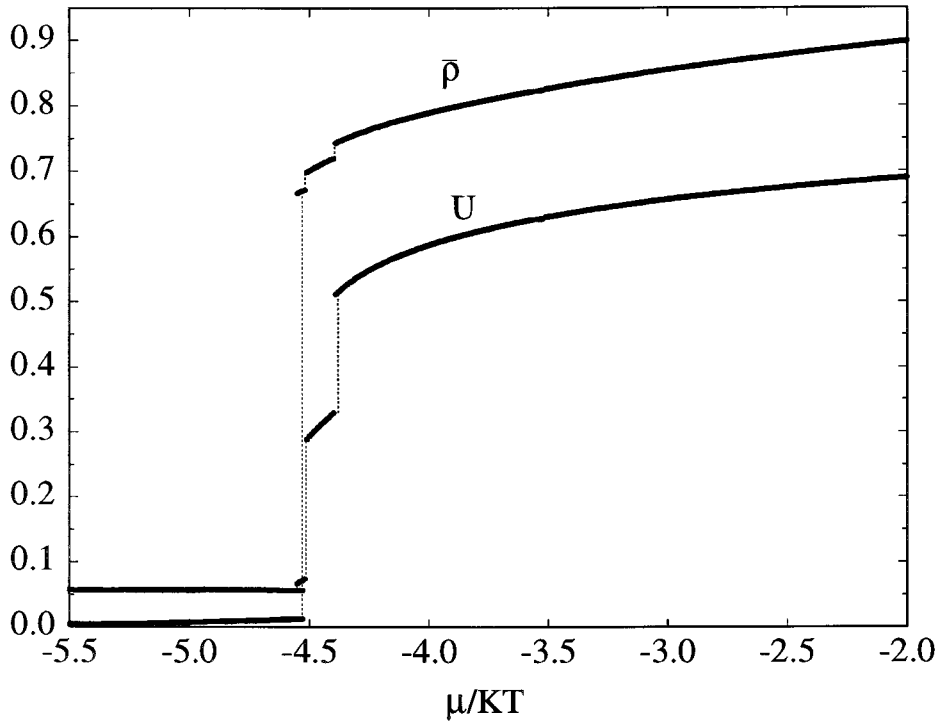


Figura 5.3: Densidad media y parámetro de orden medio con  $T = 0.553$  y  $H = 20\sigma$ . Las líneas punteadas localizan la transición dentro del poro.

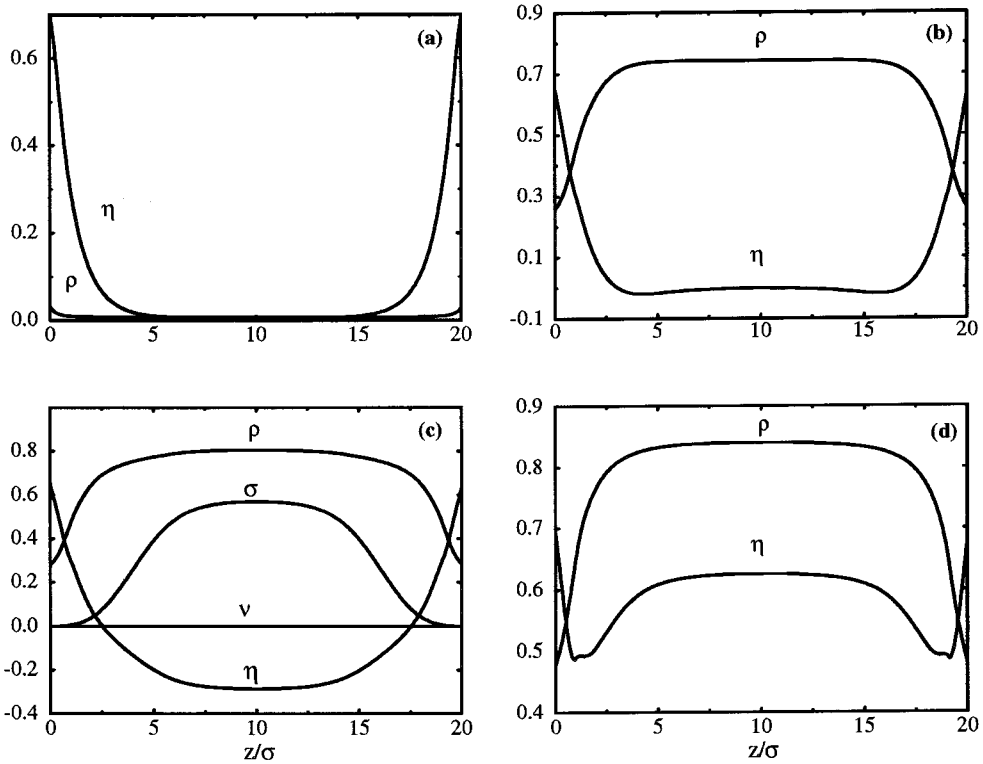


Figura 5.4: Densidad y parámetros de orden con  $T = 0.553$  y  $H = 20\sigma$ ; (a)  $\mu = -5$ , (b)  $\mu = -4.51$ , (c)  $\mu = -4.45$  y (d)  $\mu = -4$ . Descripción en el texto.

Para comprender que configuración de equilibrio adoptan los distintos estados estudiemos los perfiles correspondientes a cuatro de ellos situados en cada una de las ramas de la curva de la adsorción de la figura 5.3.

La figura 5.4(a) ilustra el estado tipo gas. Como se observa, cerca de las paredes hay una primera capa ordenada debido al carácter atractivo de las paredes. Aunque los valores del perfil densidad indican claramente la presencia de una fase de vapor en todo el poro.

La figura 5.4(b) corresponde a la fase tipo líquido isotropo como lo demuestra los valores de la densidad a lo largo del poro y los valores cercanos a cero de los parámetros de orden en medio del poro, de nuevo con las moléculas de la primera capa ordenadas perpendicularmente a la pared.

Aumentado el potencial químico, se llega a un estado situado en la tercera rama en la adsorción. Los perfiles vienen representados en la figura 5.4(c). Éstos ilustran el caso de un líquido nemático cuyo director en el centro del poro se orienta paralelamente a las interfases ( $\psi = 90^\circ$ ). Nótese, que el decaimiento de los parámetros de orden que separa la primera capa *homeotrópica* del nemático *planar* es el responsable del valor "más pequeño" de la adsorción  $\bar{U}$  respecto del valor que tendría en *bulk*.

Por último, la figura 5.4(d) presenta el caso asociado a la última transición donde el perfil del parámetro de orden indica que el director esta vez se sitúa perpendicularmente a los sustratos ( $\psi = 0^\circ$ ). Es decir, la última transición corresponde a una transición orientacional dentro del poro, ahora inducida por variaciones del potencial químico. Esta transición

corresponde a la transición de *anchoring* que aparecía en el problema semi-infinito, sólo que aquí, además se une el efecto capilar tal y como indican los saltos en densidad y parámetro de orden medios.

De este análisis se desprende como la transición orientacional puede observarse no sólo cuando el CL está confinado en un poro de dimensiones macroscópicas sino también para casos de poros de tamaños mesoscópicos.

Retomemos la discusión sobre la transición *NI* dentro de poro. Como se ha mostrado para  $T = 0.553$ , esta transición ocurría con  $\mu = -4.504$ , mientras que en *bulk* sucede con  $\mu_b = -4.640$ . Es decir, se aprecia una notable desviación de la transición, sobre todo, teniendo en cuenta que para la isoterma  $T = 0.59$  esta desviación, como se mencionó, era casi nula. Si recordamos la ecuación de Kelvin para el caso de un fluido simple confinado, de ella no se desprendía una dependencia con la temperatura en la transición líquido-gas dentro del poro. Es decir, el desplazamiento de esta transición respecto del valor en *bulk* es el mismo para cualquier valor de la temperatura. Sin embargo, para el caso de CL que estamos considerando, vemos que esto no se cumple. Mientras que el desplazamiento  $\Delta\mu = \mu - \mu_b$  para  $T = 0.59$  era de  $\Delta\mu = 0.001$ , para la temperatura  $T = 0.553$  se aprecia el valor  $\Delta\mu = 0.1$ . Esta discrepancia con resultados previos sugiere hacer un estudio más general de la transición capilar. Para ello, se han calculado los valores de la transición *NI* para diferentes isoterma.

La figura 5.5 representa la transición *NI* como la transición de *anchoring* en términos del potencial químico y la temperatura, para los casos con  $H = 40\sigma$  y  $H = 20\sigma$ . Nótese que la línea de transición orientacional es muy insensible al confinamiento para los casos de anchura de poro estudiados. De nuevo, este resultado hace recordar la línea de premojado en el caso de fluidos simples, donde sólo el punto de corte con la línea de capilaridad es afectado por la anchura del poro ( $T_D^1$  para  $H = 40\sigma$  y  $T_D^2$  para  $H = 20\sigma$ ). Esto subraya el carácter *superficial* de la transición orientacional que presentaba el cristal líquido ya en el problema de una sola pared.

Respecto a la transición orden-desorden, para  $H = 40\sigma$  ésta ocurre para los mismos valores termodinámicos que en *bulk*. Sin embargo, con  $H = 20\sigma$  sí se aprecia un notable efecto de capilaridad, ya que la línea de transición *NI* es distinta a la correspondiente en *bulk*. Además, su desviación depende de la temperatura donde sólo coincide con la transición *NI* de *bulk* en  $T_0$ .

Así pues, la "condensación capilar" (en lenguaje de fluidos simples) depende claramente de la temperatura del sistema. De hecho, se cumple que en los casos con  $T < T_0$  la transición a la fase isótropa ocurre para valores menores del potencial químico con respecto del valor en *bulk* ( $\Delta\mu < 0$ ), mientras que para los casos con  $T > T_0$  esta transición ocurre para valores mayores de  $\mu$  ( $\Delta\mu > 0$ ). Merece la pena destacar, que este cambio en el signo de  $\Delta\mu$  no se encuentra en fluidos simples, ya que, fijado el carácter repulsivo (negativo) de las paredes, este desplazamiento es negativo (positivo) para toda temperatura.

La figura 5.5 también refleja como el efecto de confinamiento sobre la localización de la transición *NI* no es independiente del estado orientacional en el que se encuentra el fluido, como se discute a continuación.

Centrémonos en los estados de la línea *NI* con  $H = 20\sigma$ . Para  $T < T_D^2$ , a los estados les corresponden una configuración orientacional tipo *planar* y se aprecia un desplazamiento negativo de la transición *NI* respecto de la de *bulk* ( $\Delta\mu < 0$ ) y prácticamente constante con variaciones de temperatura. Sin embargo, para  $T > T_D^2$ , a los estados nemáticos les corresponden la configuración orientacional *homeotrópica* y se observa como el desplazamiento de los valores de transición respecto de los de *bulk* se va reduciendo con la temperatura, hasta

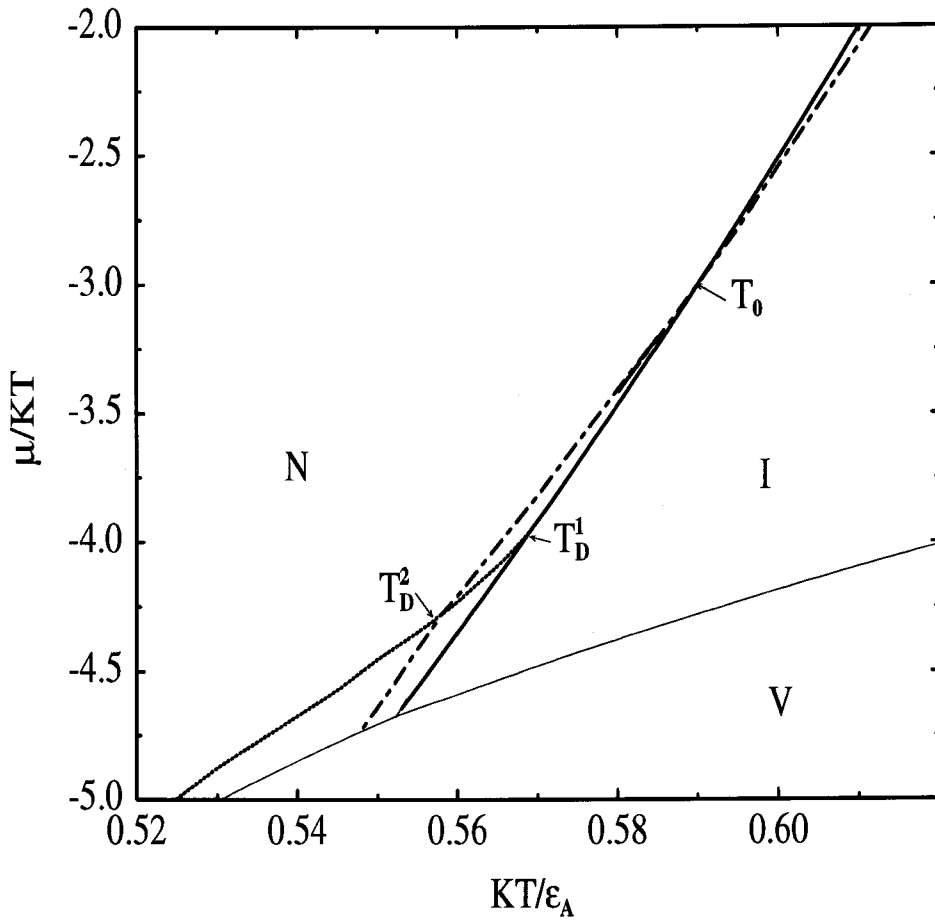


Figura 5.5: La línea continua y semi-continua representan la transición  $NI$  dentro de un poro con  $H = 40\sigma$  (que coincide con la de *bulk*) y con  $H = 20\sigma$ , respectivamente. La línea punteada corresponde a las líneas de transición orientacional en ambos poros.  $T_D^i$  indican los puntos de cortes de las líneas de transición  $NI$  con la *línea de anchoring*. También se ha representado la línea de coexistencia con el vapor en *bulk* para ayudar a situar la zona nemática.

coincidir en  $T_0$  con la línea de coexistencia  $NI$  en *bulk*. A partir de esta temperatura, el signo del desplazamiento se invierte pasando a ser positivo ( $\Delta\mu > 0$ ).

Es decir, parece haber una relación entre la transición capilar y el estado orientacional del fluido dentro del poro.

La explicación de por qué en los estados *planar* se da  $\Delta\mu < 0$  es la siguiente: en estas condiciones, en el poro existe una capa de líquido desordenando entre la fase nemática y las paredes *homeotrópicas*, como se ilustró en la figura 5.4(a). Esta capa isótropa, resultado de la interacción de las moléculas de CL con el sustrato, puede considerarse el "núcleo" de una fase isótropa, con lo que la transición al isótropo es favorecida por esta configuración. Dicho de otro modo, un sustrato que favorece una orientación *homeotrópica* sobre el CL que estamos considerando, es un sustrato que *induce desorden*.

Por otro lado, en los estados *homeotrópicos* cercanos a  $T_D^2$ , el decaimiento de la cantidad de orden alrededor de las interfases es menor, pero aún existe, por lo que persiste el valor  $\Delta\mu < 0$ . Para valores crecientes del potencial químico ( $T \gg T_D^2$ ) esta capa de menor orden termina por desaparecer debido al efecto de empaquetamiento (aumento del potencial químico), que junto al carácter atractivo que las paredes ejercen sobre las partículas de fluido, se desfavorece la aparición de una fase isótropa ( $\Delta\mu > 0$ ).

Este comportamiento viene ilustrado en las figuras 5.6(a)-(b) para un estado con  $T = 0.57$  y  $\mu = -3.810$  y un estado con  $T = 0.61$  y  $\mu = -2.036$ , donde  $\Delta\mu < 0$  y  $\Delta\mu > 0$ , respectivamente. En las figuras se representa el perfil densidad y del parámetro de orden.

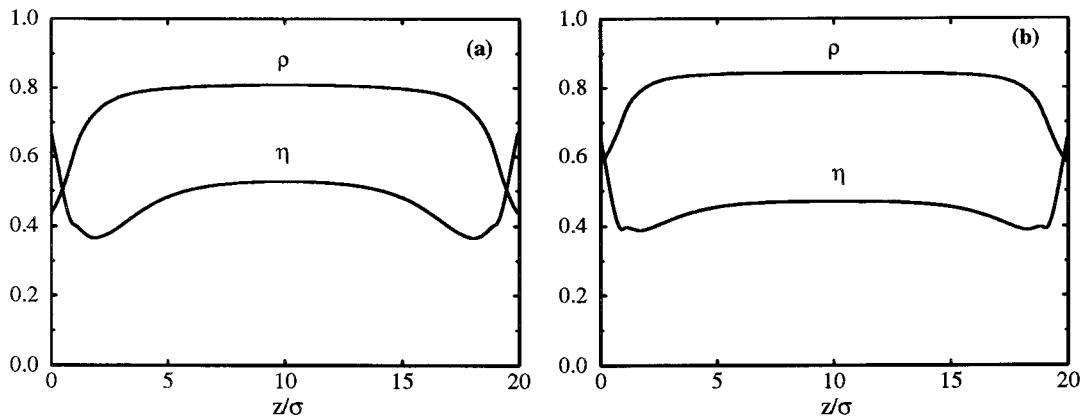


Figura 5.6: Densidad y parámetro de orden para ; (a) un estado con  $\Delta\mu < 0$  y (b) un estado con  $\Delta\mu > 0$ .

Como se observa en ambos casos la configuración orientacional es la *homeotrópica* ( $\eta \neq 0, \sigma = \nu = 0$ ). No obstante, mientras que en el estado con  $\Delta\mu < 0$  el valor del parámetro de orden sufre un decaimiento alrededor de las paredes con respecto del valor en el centro del poro, para el caso con  $\Delta\mu > 0$ , este decaimiento es muy débil.

Para resumir, en este capítulo se ha presentado el efecto que una transición superficial orientacional tiene sobre la transición capilar. Se ha mostrado como el valor de la transición de fase  $NI$  dentro de un poro depende del estado orientacional de la fase nemática. Por otro lado, la existencia de un estado orientacional preferente ha introducido una dependencia

con la temperatura en los valores de la transición, que se desvía de lo que se observa para fluidos simples.



## Capítulo 6

# Nematógeno confinado por paredes opuestas

En este capítulo se va tratar el caso de una fase nemática confinada por paredes que favorecen ángulos opuestos, es decir, las paredes favorecen la orientación *homeotrópica* y la *planar*, respectivamente. De modo que los potenciales de interacción de las paredes son

$$V_{ext}^l(z, \omega) = -\epsilon_W \exp\{-\lambda_W(z - \sigma)\} P_2(\cos \theta) \quad (6.1)$$

$$V_{ext}^r(z, \omega) = \epsilon_W \exp\{-\lambda_W((z - \sigma) - H)\} P_2(\cos \theta) \quad (6.2)$$

Así pues,  $V_{ext}^l(z, \omega)$  favorece que las moléculas se sitúen perpendicularmente al sustrato, mientras que  $V_{ext}^r(z, \omega)$  favorece que se orienten paralelamente. El valor de  $\epsilon_W$  se fija positivo y el mismo en ambos potenciales, es decir, igual intensidad en la interacción de ambas paredes con las moléculas del fluido. Por conveniencia, a la pared localizada en  $z = 0$  se le denominará *pared homeotrópica* y a la localizada en  $z = H$  *pared planar*.

En este nuevo escenario, el fluido nemático queda confinado por paredes que compiten en orientaciones (paredes opuestas). Esta competencia quedará claramente reflejada en el comportamiento del director a lo largo del poro.

Al igual que en capítulos anteriores, se pondrá especial atención al estudio de las transiciones orientacionales así como al efecto del confinamiento sobre la transición *NI*.

### 6.1 Transición Tilt Lineal-Tilt cuasi-Constante

Escogemos los siguientes valores de los parámetros en unidades reducidas que caracterizan a la fase nemática confinada

$$\begin{aligned} \epsilon_C &= 0.75 & \epsilon_B &= 0.847 \\ \mu &= -3.7 & T &= 0.57 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Los valores termodinámicos del fluido son tales que en *bulk* la fase nemática se encuentra muy lejos de la transición al líquido isótropo. Por otro lado, para fijar la interacción pared-fluido, tomamos el valor  $\epsilon_W = 0.7$  que sitúa a esta fase, para el caso de una sola pared con potencial  $V_{ext}^l$ , claramente en la zona *homeotrópica* del diagrama superficial (4.15). Es decir, el director se sitúa perpendicularmente al sustrato para todo  $z$ .

Para este valor de la intensidad de la pared, en el caso confinado que estamos considerando, se espera que el director adopte la configuración que cada sustrato favorece, es decir,  $\psi = 0^\circ$  cerca de la pared localizada en  $z = 0$  y  $\psi = 90^\circ$  cerca de la pared situada en  $z = H$ . Así pues, es de esperar una deformación del *tilt* dentro del poro, que como toda

deformación, supone un coste energético debido a las fuerzas elásticas. De modo, que las contribuciones superficial y elástica a la energía libre compiten entre sí para dar lugar al perfil del *tilt* de equilibrio.

Para los valores dados de los parámetros, la figura 6.1 presenta el valor del *tilt* en el fluido nemático confinado por un poro de anchura  $H = 20\sigma$ . Como se observa, a diferencia de lo que ocurría en el problema semi-infinito, el ángulo que el director molecular forma con el eje perpendicular al sustrato varía fuertemente con la variable espacial  $z$ . En el centro del poro, el *tilt* adopta un dependencia básicamente lineal, desviándose de este comportamiento cerca de las paredes donde se aproxima de forma constante a los valores favorecidos por los sustratos.

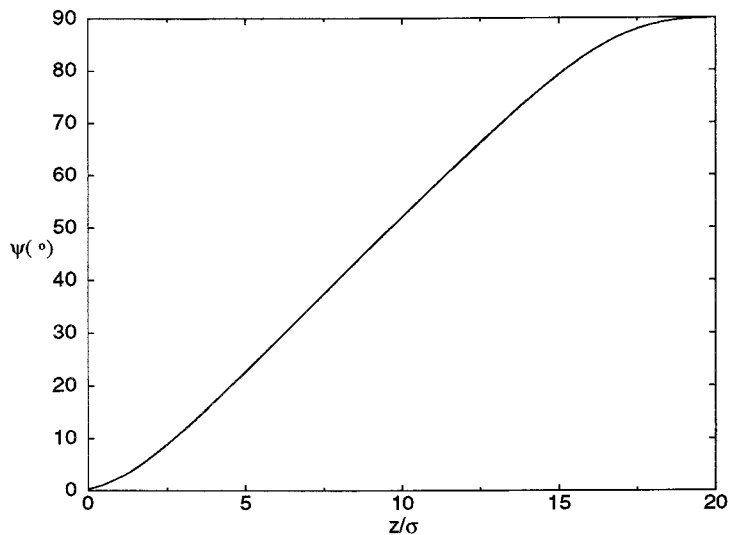


Figura 6.1: Tilt en la fase nemática confinada en un poro con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.7$ . Estado  $L$ .

Para conocer la estructura de esta nueva configuración orientacional es necesario referirse a los perfiles densidad y parámetros de orden. La figura 6.2 presenta los correspondientes perfiles densidad y parámetros de orden intrínsecos uniaxial ( $U$ ) y biaxial ( $B$ ).

Como se observa, todos los perfiles muestran un amplio *plateau* en medio del poro, es decir, lejos de los sustratos. En esa zona, los valores que les corresponden son prácticamente los que el fluido posee en *bulk* para las mismas condiciones termodinámicas ( $\rho_b = 0.82$ ,  $U_b = 0.556$ ). Sin embargo, alrededor de las interfaces los perfiles presentan fuertes desviaciones de los valores de *bulk*.

Respecto de la densidad, se aprecia un decaimiento cuya naturaleza ya se discutió para el caso de una pared. El parámetro  $U$  presenta diferentes comportamientos según se acerca a la *pared homeotrópica* o a la *planar*. En las cercanías de la pared localizada en  $z = 0$ , el perfil  $U$  toma valores mayores que los que toma en la zona del *plateau*. Esto es debido a la fuerte interacción entre las partículas de fluido y la pared, que se manifiesta a pesar del decaimiento en densidad en esa zona.

Por el contrario, en las proximidades de la pared localizada en  $z = H$ , el perfil  $U$  toma valores menores que los que toma en medio del poro. También en esa zona el parámetro biaxial  $B$  toma valores negativos, es decir, la anisotropía de la *pared planar* induce estructura biaxial en el orden nemático.

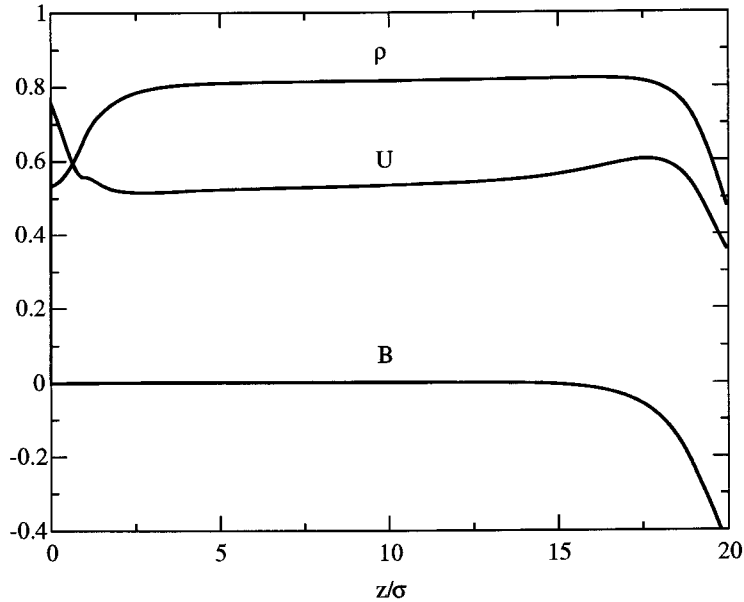


Figura 6.2: Perfiles densidad ( $\rho$ ), parámetro de orden uniaxial ( $U$ ) y parámetro de orden biaxial ( $B$ ) en el nemático confinado en un poro ( $H = 20\sigma$ ) con  $\epsilon_W = 0.7$ .

A continuación escogamos un valor más bajo del campo superficial  $\epsilon_W$ , y estudiemos como se ve afectada la configuración de equilibrio de la fase nemática dentro del poro.

La figura 6.3 presenta el *tilt* para  $\epsilon_W = 0.3$ . Como se observa el nuevo perfil corresponde al de una función salto entre estados con configuración *homeotrópica* cerca de la pared en  $z = 0$  y estados con configuración *planar* en el resto del poro.

Es decir, el *tilt* toma el valor que le favorece la *pared planar* y sólo lo pierde cerca de la pared que favorece  $0^\circ$ , pasando a esta configuración de forma abrupta.

De modo que el sistema sufre una transición de *anchoring* inducida por variaciones en la intensidad de las paredes. En el caso semi-infinito la transición se daba entre dos estados orientacionales pero ambos homogéneos, ahora en el sistema confinado por paredes opuestas, la transición viene dada por estados de *tilt* donde uno de ellos es claramente inhomogéneo. Esta transición entre una fase con director lineal (fase *L*) y una fase cuyo director es una función salto (fase *S*) la denominaremos transición *tilt lineal-tilt cuasi constante (LS)*, denotando con '*cuasi*' la existencia en la fase *S* de la interfase que separa la capa de moléculas orientada *homeotrópicamente* del resto del fluido con un director paralelo al sustrato.

Estudiemos la estructura del fluido en la fase *S*. Los perfiles de orden intrínsecos y el perfil densidad se presentan para este caso en la figura 6.4. De nuevo, también para este valor de la intensidad de la pared los perfiles solo se desvían de los valores de *bulk* cerca de los sustratos. Cerca de la *pared planar* los perfiles muestran el mismo comportamiento inhomogéneo que para el caso anteriormente descrito con  $\epsilon_W = 0.7$ . Sin embargo, alrededor del sustrato *homeotrópico*, los parámetros de orden presentan un comportamiento muy distinto al que se describió para la fase *L*.

En un entorno de  $z_1$ , donde ocurre el salto en el *tilt* (véase figura 6.3), se observa que los perfiles varían rápidamente con  $z$ . Sin embargo, esta variación es *continua*. Es decir, en

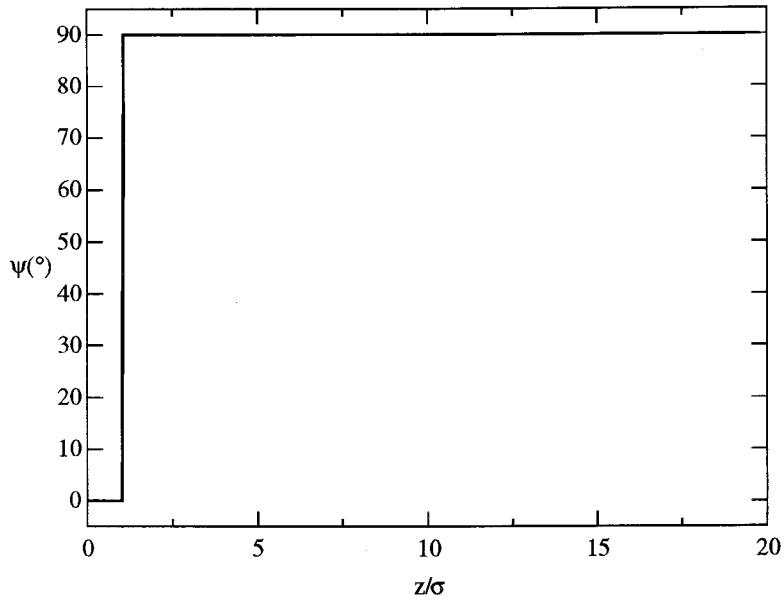


Figura 6.3: Tilt en la fase nemática confinada en un poro con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.53$ . Estado  $S$ .

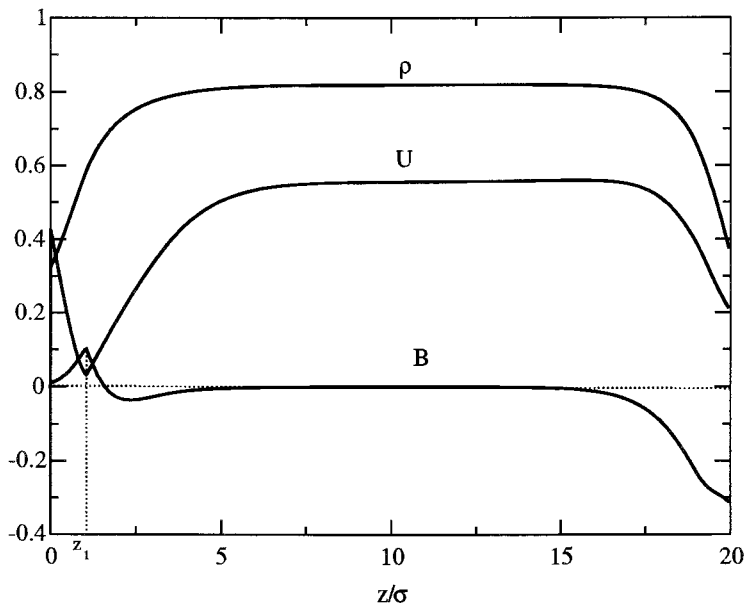


Figura 6.4: Perfiles densidad ( $\rho$ ), parámetro de orden intrínseco uniaxial ( $U$ ) y biaxial ( $B$ ) en la fase nemática confinada con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.3$

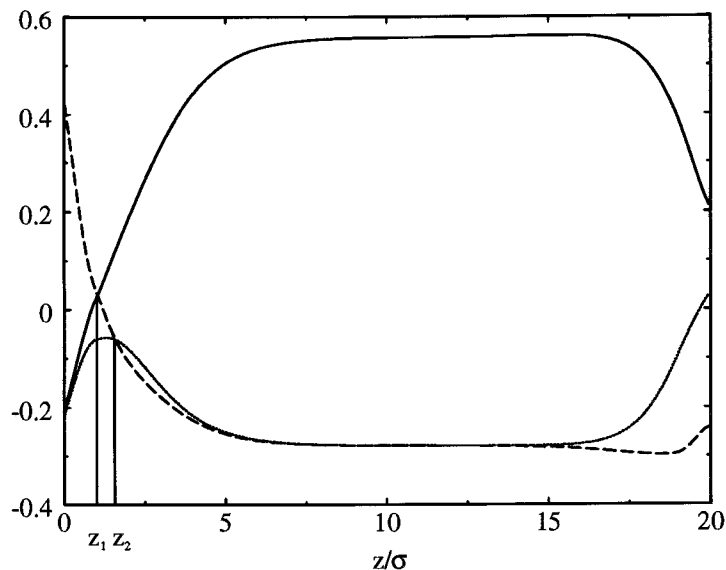


Figura 6.5: Perfiles de los autovalores del tensor de orden en la fase  $S$  dentro del poro con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.53$ ;  $Q_{33}$  línea discontinua,  $Q_{22}$  línea punteada y  $Q_{11}$  la línea continua.

esta zona, aunque existe un salto abrupto en el perfil  $\psi(z)$ , las partículas de fluido pasan *continuamente* desde la capa orientada *homeotrópicamente* (cerca de  $z = 0$ ) al nemático *planar*. El cambio del director da lugar a la aparición de una interfase estrecha donde los perfiles de los parámetros de orden presentan las inhomogeneidades.

Para entender el significado de las inhomogeneidades que se producen alrededor de las paredes es preciso hacer un estudio de los autovalores del tensor de orden, que es la cantidad que determina la estructura orientacional en el fluido.

Puesto que en la fase  $S$  el *tilt* varía entre los estados *homeotrópico* y *planar* donde en ambos casos  $\nu = 0$ , el tensor de orden queda de la forma

$$\bar{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\eta + \frac{3}{4}\sigma & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\eta - \frac{3}{4}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Así pues, la cantidad de orden viene determinada por los autovalores  $Q_{11}$ ,  $Q_{22}$  y  $Q_{33}$ , que tienen como autovectores las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente.

Como se discutió en el Capítulo 3, el mayor autovalor da cuenta de la cantidad de orden en la dirección del director que corresponde a su autovector y define el valor de  $U$ . Por el contrario, la diferencia de los autovalores menores es proporcional al parámetro biaxial,  $B$ , y da cuenta de la cantidad de orden en el plano perpendicular al director, definido por sus autovectores.

En la figura 6.5 se muestran los valores de los autovalores en la fase  $S$  en función de la variable espacial  $z$ .

Para valores de  $z$  comprendidos en el intervalo  $[0, z_1)$ , el mayor autovalor corresponde a  $Q_{33}$ , por lo que el director en esa región se alinea a lo largo del eje  $z$ ,  $\psi = 0^\circ$ . También dentro de esa región, el siguiente autovalor en magnitud es el  $Q_{11}$ , indicando que cierta fracción de partículas se orientan según un segundo director definido por la dirección  $x$  y que da lugar al valor positivo de  $B$  ( $B = 2/3(Q_{11} - Q_{22})$ ). Para valores con  $z > z_1$  esta situación se invierte, es decir, el director principal se orienta según la dirección  $x$  y el segundo director (o secundario) según la dirección  $z$ . Esta inversión la consigue el fluido a través de la formación de un estado *random* justo en  $z = z_1$ , donde  $Q_{11} = Q_{33}$ . Es en este punto donde en la fase  $S$  se localiza el salto en el *tilt* entre estados *homeotrópicos* y estados *planar*. Esta reestructuración en las orientaciones supone un decaimiento del grado de orden en esa zona, que justifica la depresión que muestra el perfil  $U$  en la figura 6.4.

Para  $z > z_2$ , aparecen estados biaxiales cuyo segundo director se sitúa en la dirección  $y$ , ya que  $Q_{22}$  pasa a ser el segundo autovalor mayor ( $B < 0$ ). Este orden biaxial desaparece con  $z$  hasta llegar a un fluido *planar* uniaxial en medio del poro ( $U = Q_{33}$  y  $B = 0$ ).

Cerca de la pared localizada en  $z = H$ , tanto para la fase  $S$  como para la fase  $L$ , se observa como de nuevo la estructura biaxial reaparece ( $B < 0$ ). En esa zona, el autovalor mayor sigue correspondiendo a  $Q_{11}$  que define el estado *planar* del fluido. No obstante, el valor de  $Q_{22}$  toma valores significativos, indicando que un segundo director se localiza en la dirección  $y$ .

Los mecanismos que originan esta estructura biaxial difieren de los que daban lugar a la aparición de la interfase estrecha en la fase  $S$  cerca de  $z = 0$ . Para entender lo que ocurre es preciso recordar la forma anisótropa del potencial  $V_{ext}^r$ . Este potencial favorece que las partículas de CL se orienten en un plano paralelo al sustrato ( $xy$ ). Esto significa que es igualmente probable que las partículas se alineen en la dirección del eje  $x$  como según la dirección del eje  $y$ . Sin embargo, en medio del poro, en la fase  $S$ , o en las cercanías de la *pared planar*, en la fase  $L$ , el director local del fluido se sitúa claramente según la dirección  $x$ . Por lo que, la interacción con la *pared planar* supone una pérdida de orden a lo largo del eje  $x$  (decaimiento del perfil  $U$ ) y cierto grado de orden según la dirección  $y$ , dando lugar a los valores negativos de  $B$ .

Para ilustrar la variación de las orientaciones preferentes de las partículas del fluido dentro del poro se han representado de forma cualitativa en la figura 6.6 el cambio del vector director principal y del director secundario con  $z$ , en la fase  $S$  confinada.

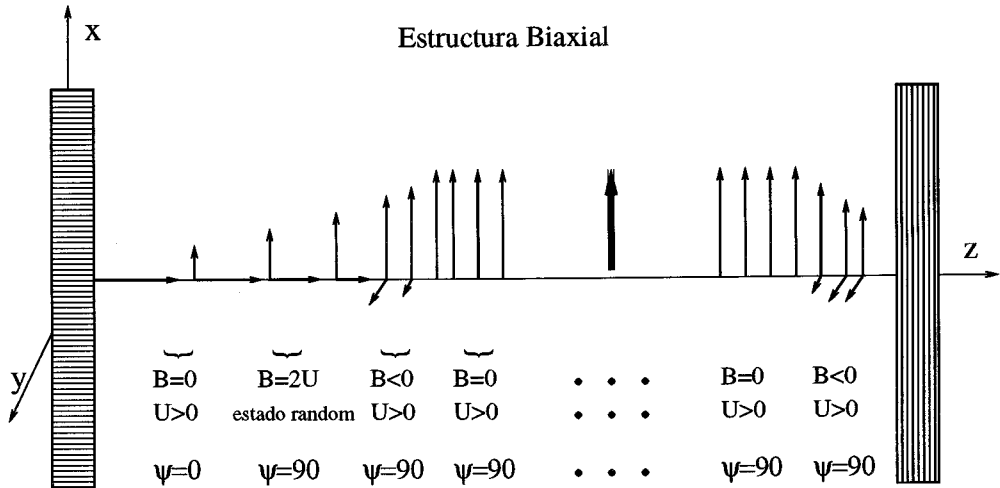


Figura 6.6: Esquema de la variación del director principal (vector de mayor módulo) y del vector director secundario (módulo menor) alrededor de la *pared homeotrópica* (izquierda) y de la *pared planar* (derecha), en la fase  $S$ .

Se ha mostrado como la interacción del fluido con las paredes han originado estructura biaxial local. La biaxialidad que aparece tanto alrededor de la *pared homeotrópica* como alrededor de la *pared planar* tiene su origen en la forma concreta de los potenciales de los sustratos. Otra dependencia angular en  $V_{ext}^l$  y/o  $V_{ext}^r$  podría afectar notablemente la estructura biaxial. Por otro lado, el rango espacial donde se extiende la zona biaxial está determinada por los decaimientos de los potenciales. Así pues, potenciales de pared de mayor alcance a los considerados en este trabajo podrían inducir zonas biaxiales más anchas a las que se encuentran. Sin embargo, puesto que la aparición de una fase biaxial es totalmente inestable en el modelo de CL que consideramos, esta capa biaxial no podrá crecer hasta tomar dimensiones mesoscópicas.

Veamos a continuación como las dimensiones del poro afectan al orden orientacional del fluido.

Para ello, se han calculado los perfiles de los parámetros intrínsecos con  $\epsilon_W = 0.70$  y distintos tamaños del poro.

La figura 6.7 muestra los perfiles con  $H = 7.5, 20, 30$  y  $40\sigma$ . Se comprueba que para los casos con  $H = 20, 30$  y  $40\sigma$  la fase  $L$  es la estable y los perfiles muestran el mismo comportamiento alrededor de las paredes. Sólo la zona biaxial en las cercanías de  $z = H$  aumenta de forma discreta conforme  $H$  decrece. Además, en el centro del poro, ya para  $H = 30\sigma$  el perfil  $U$  toma el valor que le corresponde en el estado homogéneo.

Es interesante notar que los perfiles cerca de la pared en  $z = 0$  (y respectivamente de la pared en  $z = H$ ) no se separan de los que les corresponden en el problema semi-infinito con una *pared homeotrópica* (respectivamente de los perfiles en el caso del fluido nemático en contacto con una *pared planar* localizada en  $z = H$ ). En concreto, se ha comprobado que los perfiles para el caso  $H = 40\sigma$  son los de equilibrio correspondientes a los casos semi-infinitos para los mismos valores de  $\epsilon_W$ ,  $\mu$  y  $T$ . Esto refuerza el carácter de fase homogénea que el fluido posee en medio del poro para estos valores de  $H$ .

Por otro lado, a los perfiles  $U$  y  $B$  con  $H = 7.5\sigma$  les corresponde el valor del *tilt* cuasi-constante, es decir, un estado  $S$ . Como se observa, para este valor de  $H$  no se presenta ningún *plateau* claro en el orden orientacional, sino que la estructura biaxial aparece básicamente

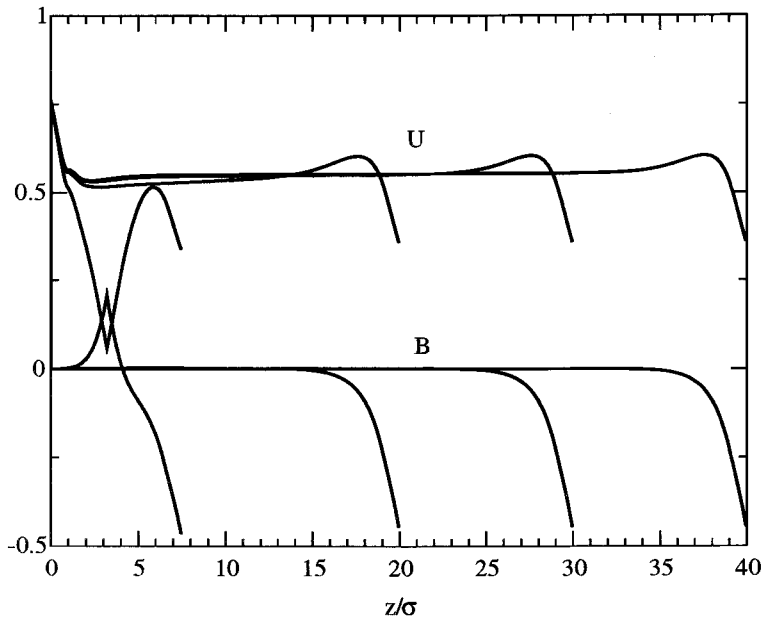


Figura 6.7: Parámetros uniaxial ( $U$ ) y biaxial ( $B$ ) para los casos con  $\epsilon_W = 0.7$  y  $H = 7.5, 20, 30$  y  $40\sigma$ .

en todo el poro. No obstante, cerca de  $z = 0$  sigue distinguiéndose una capa de partículas orientadas perpendicularmente a la pared y cerca de  $z = H$  una capa donde éstas se sitúan paralelamente al sustrato.

Así pues, se ha producido una transición  $LS$  en términos de  $H$ . A medida que el poro va siendo más estrecho la zona *planar* se va reduciendo hasta tomar las mismas dimensiones que la zona *homeotrópica* (puesto que el decaimiento de los potenciales de pared son iguales). Analizar este supuesto implica trabajar con poros del orden de unidades de  $\sigma$  que con una teoría local (LDA) como la empleada en esta memoria llevaría a resultados confusos.

Por otra parte, la contribución de la interacción tipo esfera dura del potencial entre las partículas de CL supone fuertes variaciones del perfil densidad en poros muy pequeños. Mejorar la aproximación LDA para dar una mejor descripción de estos perfiles no supone aportar mejor información a la fenomenología superficial de los CL, ya que la inclusión de la parte dura al potencial es totalmente circunstancial y por tanto, manteniendo el potencial de interacción no parece relevante ir más allá en la aproximación local.

Estudiemos a continuación el orden de la transición  $LS$  en el poro con  $H = 20\sigma$ . Para ello, se han calculado las energías libres para distintos valores de la intensidad de la pared. Esto viene reflejado en la figura 6.8 donde se presenta la energía libre por unidad de área en términos del campo superficial. En la figura se distinguen dos ramas que corresponden a los estados con *tilt* lineal y *tilt* cuasi-constante, respectivamente. La presencia de estados metaestables indica la naturaleza de primer orden de la transición orientacional. Estas dos ramas se cortan para un valor del campo superficial  $\epsilon_W^c$ , que es donde se produce la transición. Así pues, para valores por debajo de  $\epsilon_W^c$ , el perfil del *tilt* corresponde al denominado cuasi-constante y para valores por encima, el perfil del *tilt* de equilibrio corresponde al lineal.



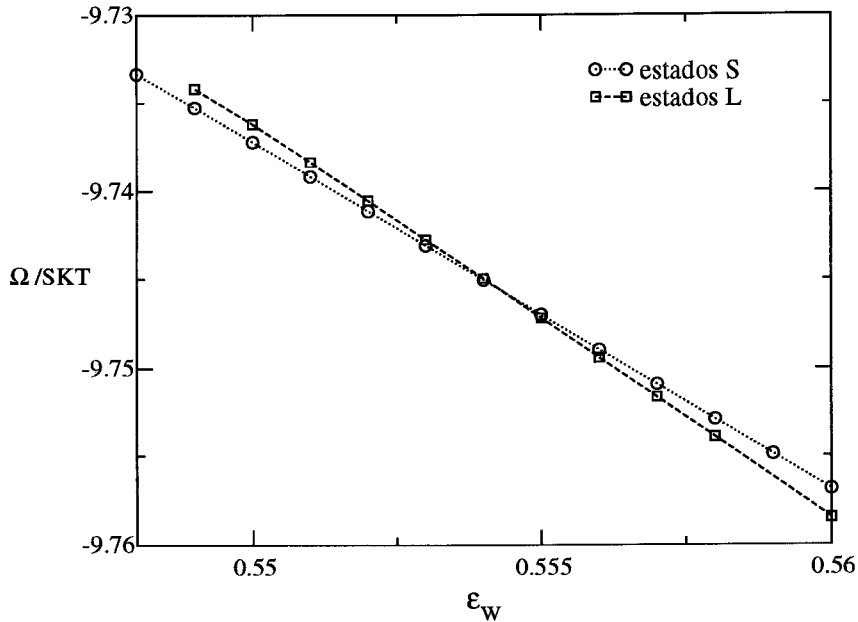


Figura 6.8: Energía libre por unidad de área frente al campo superficial,  $\epsilon_W$ .

Justo en este valor frontera ( $\epsilon_W^c = 0.554$ ) ambas configuraciones coexisten. Los perfiles del *tilt* para este valor en la intensidad de las paredes se representan en la figura 6.9. Como se aprecia, el perfil cuasi-constante se presenta con la misma forma al estudiado para casos con intensidades de la pared alejadas de la transición (recuérdese la figura 6.3), excepto a lo que se refiere a la posición del salto ( $z_1$ ), que se acerca a  $z = 0$  conforme se reduce  $\epsilon_W$ . No obstante, el perfil del *tilt* asociado a la fase *L* muestra cierta desviación respecto al que resulta con valores de la intensidad altos (recuérdese la figura 6.1). En el punto de transición, éste se aleja de un perfil perfectamente lineal en medio del poro y se presenta con una forma intermedia entre una función lineal y una función salto, aunque se aproxima más a la lineal.

La figura 6.10 representa los valores de transición en términos de la anchura del poro y del campo superficial, siempre para los mismos valores de la temperatura y el potencial químico. La curva separa una zona donde el director varía de forma lineal dentro del poro (fase *L*) de una zona donde el director varía según una función salto (fase *S*).

La línea de transición presenta dos comportamientos asintóticos, uno para  $H$  pequeños y otro para  $H$  grandes.

Conforme aumenta la anchura del poro la región de estabilidad de la fase *L* es mayor. Ello es debido a que la energía elástica asociada a las deformaciones del director van disminuyendo conforme el tamaño del poro aumenta. No obstante, esto no ocurre para la fase *S*, donde se muestra bastante insensible a variaciones de  $H$  en la región de poros grandes. De hecho, se comprueba que en límite de poros grandes ( $H \gg \sigma$ ) el valor asintótico de  $\epsilon_W$  corresponde al valor donde ocurre la transición de *anchoring* en el problema de una sola pared homeotrópica.

Por otro lado, para valores de  $H$  pequeños, el valor del campo superficial en la transición

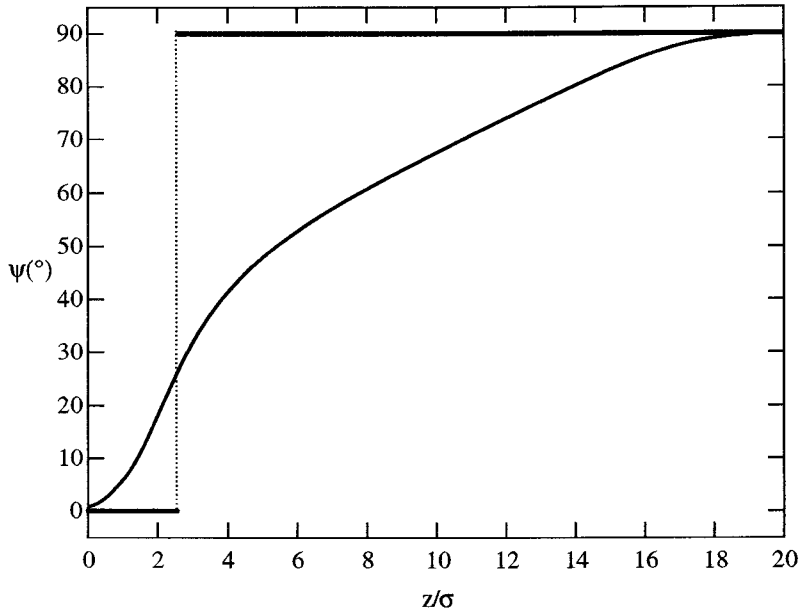


Figura 6.9: Perfiles del *tilt* para las fases S y L que coexisten con  $\epsilon_W^c$  y  $H = 20\sigma$ .

toma valores mucho más altos que en los casos de poros grandes. Es decir, para que la fase *L* sea estable se requiere de una intensidad de la pared suficientemente alta. Esto consigue que la contribución superficial compense a la contribución elástica, la cual aumenta conforme se reduce el tamaño del poro.

Para explicar estos comportamientos asintóticos y su relación con los problemas semi-infinitos se está recurriendo al balance entre la energía superficial y la energía elástica del sistema. Estas contribuciones están contenidas en la expresión de la energía libre que consideramos (Ec. 3.28). Sin embargo, la forma funcional de la expresión no permite distinguir *como* contribuyen.

Más ventajosa en este sentido se presenta una teoría fenomenológica donde implícitamente se asume que el exceso de energía libre ( $\Delta\Omega = \Omega + pV$ ) viene dado por dos contribuciones; una asociada a la energía libre elástica, debida a distorsiones del director en una escala macroscópica ( $\Delta\Omega^{el}$ ), y otra asociada con términos superficiales que incluyen las inhomogeneidades de los perfiles densidad y parámetros de orden a escala microscópica cerca de las interfases ( $\Delta\Omega_{z=0}^{su}$ ,  $\Delta\Omega_{z=H}^{su}$ ).

Así pues, es conveniente utilizar a continuación una teoría parecida a la Landau-Ginzburg pero donde se desarrolla la energía en gradientes del vector director de la fase. Esto supone que la aproximación es aplicable cuando el director varía en escalas mucho más grandes que los rangos de las interacciones pero más pequeñas que escalas macroscópicas.

Supongamos que permitimos variaciones suaves del director de la fase nemática contenidas en el plano  $xz$ , y que se tiene localmente como parámetros de orden los que corresponden en *bulk*. En estas condiciones, la energía libre elástica por unidad de área del sistema puede

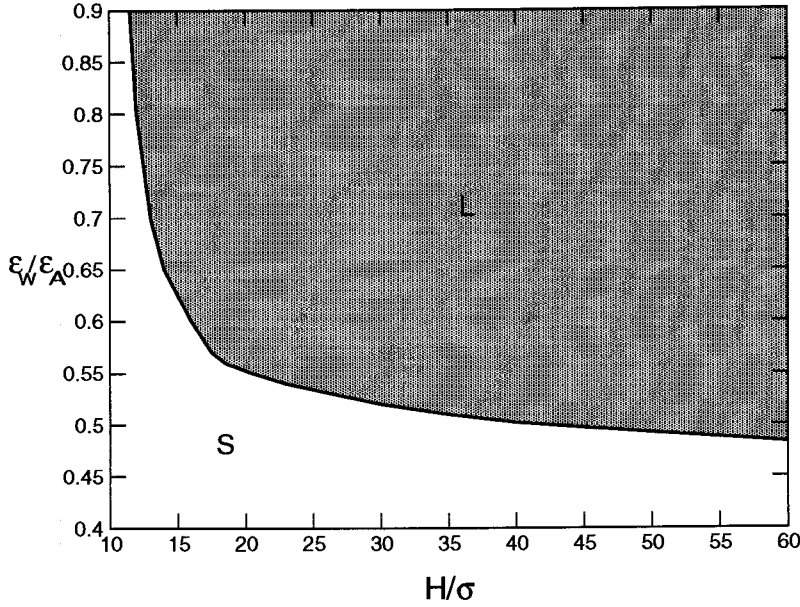


Figura 6.10: Valores del campo superficial ( $\epsilon_W$ ) y de la anchura de poro ( $H$ ) donde se produce la transición orientacional entre las fases L y S.

expresarse de la siguiente manera [62]

$$\Delta\Omega^{el} = \frac{K_{11}}{2}(\nabla \cdot \vec{n}) + \frac{K_{22}}{2}(\vec{n}\nabla \wedge \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2}(\vec{n} \wedge \nabla \wedge \vec{n})^2 \quad (6.5)$$

con  $\vec{n}$  el director del nemático  $\vec{n} = (\sin \psi(z), 0, \cos \psi(z))$ . La tensión superficial del sistema confinado ( $\gamma = \Delta\Omega/S$ ) tiene la forma (veáse Apéndice B)

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) + \gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^H \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 (K_{11} \sin^2 \psi + K_{33} \cos^2 \psi) dz \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde  $\psi' \equiv d\psi/dz$  y  $\psi(0)$ ,  $\psi(H)$  son los valores del *tilt* donde están localizadas las paredes. Las constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  y  $K_{33}$  se denominan constantes de Frank y dan cuenta de la respuesta de una sustancia a distintas deformaciones (veáse Apéndice B). En concreto, para deformaciones contenidas en un plano  $K_{22} = 0$ . Estas constantes pueden relacionarse con cantidades microscópicas, que para el problema que estamos considerando vienen dadas por la expresión (veáse Apéndice B)

$$K_{11} = K_{33} = -2\pi\rho_b^2 U_b^2 \int_0^\infty dr r^4 V_B(r) \quad (6.7)$$

con  $\rho_b$  y  $U_b$  los valores de *bulk* de la densidad y del parámetro de orden, respectivamente. Así, la tensión superficial tiene la siguiente forma final

$$\gamma = \gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) + \gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) + \frac{K_{33}}{2} \int_0^H dz (\psi'(z))^2 \quad (6.8)$$

Derivando funcionalmente la ecuación anterior se calcula el perfil  $\psi(z)$  de equilibrio

$$\psi(z) = \frac{\psi(H) - \psi(0)}{H}z + \psi(0) \quad (6.9)$$

Como se aprecia, este perfil puede ser lineal o constante dependiendo de los valores que toman las cantidades  $\psi(H)$  y  $\psi(0)$  que son introducidas a través de los términos superficiales.

Éstos pueden obtenerse microscópicamente con DFT a partir del problema semi-infinito del nemático junto a una pared.

Como se observó, para el caso de la *pared homeotrópica*, cerca de  $z = 0$  siempre se encontraba una primera capa de moléculas orientadas perpendicularmente a la interfase. Es decir, el *tilt* se acerca de forma asintótica a la pared con la forma  $\psi(0) + \psi'(0)z$ , en una región muy cercana al sustrato ( $\sigma \ll z \ll H$ ) (lo mismo ocurre para el problema con la *pared planar*). Por otro lado, se puede comprobar que  $\psi'(0) \ll \frac{1}{\sigma}$ , por lo que el efecto de la distorsión lejos del sustrato vendrá a ser una perturbación respecto al valor  $\psi' = 0$ . Así, se puede desarrollar  $\gamma_{z=0}^{su}$  alrededor del mínimo  $(\psi, \psi') = (\psi_0, 0)$  y la cantidad  $\gamma_{z=H}^{su}$  alrededor del mínimo  $(\psi, \psi') = (\frac{\pi}{2}, 0)$ <sup>1</sup>. Las expresiones truncadas en el primer orden son

$$\gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) = \gamma_{z=0}^{su}(\psi_0, 0) + \left. \frac{\partial \gamma_{z=0}^{su}}{\partial \psi} \right|_{\psi_0} (\psi - \psi_0) + \left. \frac{\partial \gamma_{z=0}^{su}}{\partial \psi'} \right|_0 (\psi' - 0) \quad (6.10)$$

$$\gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) = \gamma_{z=H}^{su}(\frac{\pi}{2}, 0) + \left. \frac{\partial \gamma_{z=H}^{su}}{\partial \psi} \right|_{\frac{\pi}{2}} (\psi - \frac{\pi}{2}) + \left. \frac{\partial \gamma_{z=H}^{su}}{\partial \psi'} \right|_0 (\psi' - 0) \quad (6.11)$$

con  $\psi_0 = 0$  y  $\frac{\pi}{2}$ , donde se ha tenido en cuenta en la expresión 4.10, que la tensión superficial del problema semi-infinito con una *pared homeotrópica* tiene dos mínimos locales correspondientes a  $\psi_0 = 0$  y  $\psi_0 = \frac{\pi}{2}$ .

Considerando las condiciones de mínimos de los estados 0 y  $\frac{\pi}{2}$  se tiene que los segundos términos del segundo miembro de las ecuaciones se anulan. Aún se pueden simplificar más las expresiones debido, por un lado, a la simetría del potencial, que es invariante frente rotaciones alrededor del eje  $z$  y por otro, a que las moléculas son apolares, es decir, poseen simetría respecto a una inversión del eje molecular. Entonces se llega a las expresiones para las contribuciones superficiales

$$\gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) \approx \gamma_{z=0}^{su}(\psi_0) \quad (6.12)$$

$$\gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) \approx \gamma_{z=H}^{su}(\frac{\pi}{2}) \quad (6.13)$$

Es decir, en el problema confinado por paredes opuestas, la tensión superficial de la pared localizada en  $z = H$  corresponde al valor de la tensión en el sistema semi-infinito de un nemático junto a una *pared planar*. Por el contrario, la tensión superficial de la pared localizada en  $z = 0$ , corresponde al valor de la tensión del problema semi-infinito con una *pared homeotrópica*, que como se vió en el Capítulo 4, el *tilt* de equilibrio, definido lejos del sustrato, será 0 o  $\frac{\pi}{2}$  dependiendo de los valores de los parámetros. Así pues, si éstos son tales que  $\psi_0 = 0$  entonces, sustituyendo en la expresión (6.9), resulta el perfil del *tilt* de equilibrio

$$\psi(z) = \frac{\pi}{2H}z \quad (6.14)$$

Por tanto lineal. Por el contrario si  $\psi_0 = \frac{\pi}{2}$  el perfil de equilibrio es

$$\psi = \frac{\pi}{2} \quad (6.15)$$

<sup>1</sup>Por estética nos referiremos en esta discusión a  $\psi$  en radianes.

Y por tanto, constante y corresponde a un nemático *planar*.

Sustituyendo las ecuaciones (6.9) y (6.12-6.13) en la expresión para la tensión (Ec. 6.8), resulta

$$\gamma = \gamma_{z=0}^{su}(\psi_0) + \gamma_{z=H}^{su}\left(\frac{\pi}{2}\right) + \frac{K_{33}}{2H}\left(\frac{\pi}{2} - \psi_0\right)^2 \quad (6.16)$$

En la escala donde la teoría es aplicable ( $H \gg \sigma$ ), la tensión superficial total del problema confinado por paredes opuestas,  $\gamma$ , presenta dos mínimos posibles. Uno que corresponde a un fluido cuyo *tilt* varía linealmente desde 0 en  $z = 0$  a  $\frac{\pi}{2}$  en  $z = H$  (fase *L*), y otro asociado a un estado homogéneo *planar*, esto es,  $\psi = \frac{\pi}{2}$  a lo largo de todo el poro (fase *S*)<sup>2</sup>.

Por tanto, la transición orientacional dentro del poro está controlada por el estado orientacional de equilibrio en el caso de una sola *pared homeotrópica*, ya que, de la ecuación (6.16) se tiene la dependencia explícita  $\gamma = \gamma(\psi_0)$ . El cálculo de la anchura del poro donde ocurre la transición *LS* viene dado por el balance energético  $\gamma(0) = \gamma(\frac{\pi}{2})$  de donde se obtiene el valor

$$H_t = \frac{\pi^2 K_{33}}{8(\gamma_{z=0}^{su}(\frac{\pi}{2}) - \gamma_{z=0}^{su}(0))} \quad (6.17)$$

Puesto que  $H_t > 0$  y  $K_{33}$  es un parámetro de *bulk* positivo, se debe de cumplir que  $\gamma_{z=0}^{su}(\frac{\pi}{2}) > \gamma_{z=0}^{su}(0)$ , lo que significa que la barrera de energía que separa los estados con *tilt* 0 y *tilt*  $\frac{\pi}{2}$  en el problema semi-infinito con *pared homeotrópica* caracteriza la naturaleza de primer orden de la transición *LS* del problema confinado. De modo que, para  $H > H_t$  la fase estable es la *L* y para  $H < H_t$  es la *S*.

De la expresión (6.16) está ahora claro por qué se presentan los comportamientos asintóticos que se describieron en la figura 6.10. Los dos primeros términos de la expresión son la contribución superficial a la energía libre (por unidad de área), mientras que el tercero es la contribución elástica. Ésta disminuye conforme el poro aumenta de tamaño, favoreciendo el desarrollo de una fase *L* en un rango amplio de los valores en los parámetros superficiales. Por el contrario, a medida que  $H$  decrece, la energía elástica aumenta y el perfil lineal deja de ser estable para favorecer la aparición de la fase *S*.

Este comportamiento que se ha demostrado cierto en poros grandes (a partir del uso de una teoría fenomenológica), se demuestra con la DFT que también sigue siendo cierto para tamaños de poro del orden molecular.

La figura 6.11 muestra el valor de la tensión superficial según la teoría fenomenológica y la predicción de la DFT, para el caso del poro confinado con  $\epsilon_W = 0.70$ . Para ello, se ha calculado el valor de la constante elástica de Frank (que se describe en el Apéndice B)  $K_{33} = 0.615$ . Como se aprecia, ambas curvas presentan el mismo comportamiento no sólo en el límite de poros grandes sino también para tamaños muchos más pequeños. Se han considerado los valores de  $H$  en donde la fase estable es la *L*, es decir, en todos los poros el perfil del *tilt* es lineal.

Es interesante notar, el buen acuerdo numérico entre ambas aproximaciones. En principio, cabría esperar que una descripción tipo Landau proporcionara valores de las tensiones

<sup>2</sup>Nótese que debido al carácter fenomenológico de la teoría, ésta es incapaz de describir la capa *homeotrópica* que aparecía en la fase *S* con el formalismo de DFT. La contribución a la energía de esta capa, que toma dimensiones del orden de la unidad de  $\sigma$ , viene dada en la expresión de  $\gamma_{z=0}^{su}$ , de forma que no se presenta ninguna singularidad en la tensión superficial total.

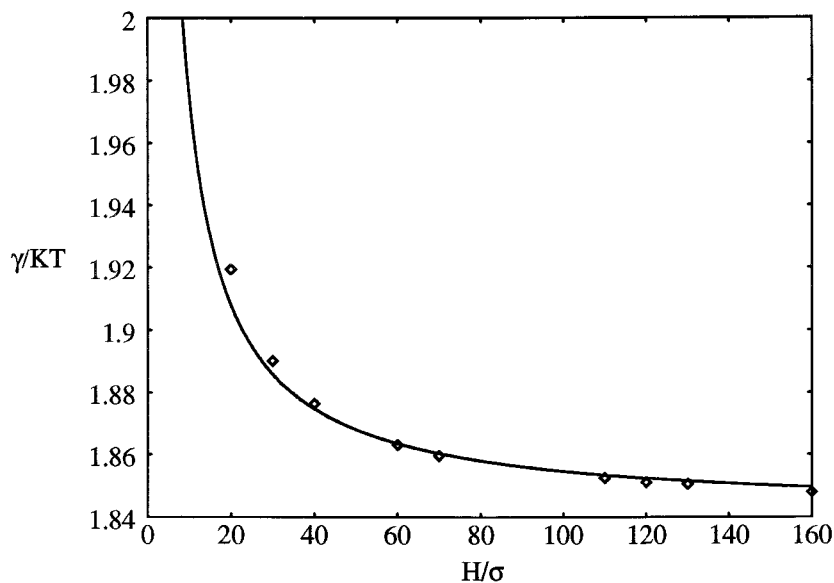


Figura 6.11: Tensión superficial según la aproximación microscópica (diamantes) y macroscópica (línea continua). Se considera el caso con  $\epsilon_W = 0.7$  cuyo *tilt* de equilibrio es lineal.

superficiales aún mayores que los que finalmente se obtienen, aunque la diferencia numérica entre ambas aproximaciones va aumentando conforme el tamaño del poro decrece.

El análisis que se ha desarrollado demuestra como la transición *LS* que aparece en el sistema confinado con paredes opuestas viene determinada por la transición de *anchoring* que se describió en el Capítulo 4 para el problema semi-infinito. Por tanto, el estudio de la fenomenología superficial que presenta el problema semi-infinito proporciona una información muy completa de lo que sucede en el problema confinado. Esto es intuitivo cuando el sistema toma dimensiones muy grandes, sistema macroscópico, sin embargo, en este capítulo se comprueba que también sucede en sistemas de escalas mesoscópicas e incluso microscópicas.

La transición *LS* ha sido observada experimentalmente a través de variaciones en la anchura del poro [35]. El sistema estudiado es el siguiente: se confina una película nemática de CL entre dos interfases, una corresponde a un sustrato sólido que orienta las moléculas paralelamente al sustrato y otra, una interfase libre (aire) donde las moléculas se orientan perpendicularmente. Por otro lado, el sustrato sólido se trata químicamente para que la interacción del sustrato con las partículas de CL sea más alta que su interacción con la interfase libre.

En estas condiciones se observa una anchura crítica ( $H_t \sim 0.5\mu m$ ) por debajo de la cual el director de la película nemática es homogéneo y se alinea paralelo al sustrato sólido. Sin embargo, para anchuras de poro mayores, se encuentra una dependencia lineal con la variable espacial  $z$ , eje perpendicular a las interfases. Así pues, existe un gran acuerdo cualitativo con los resultados teóricos descritos [64].

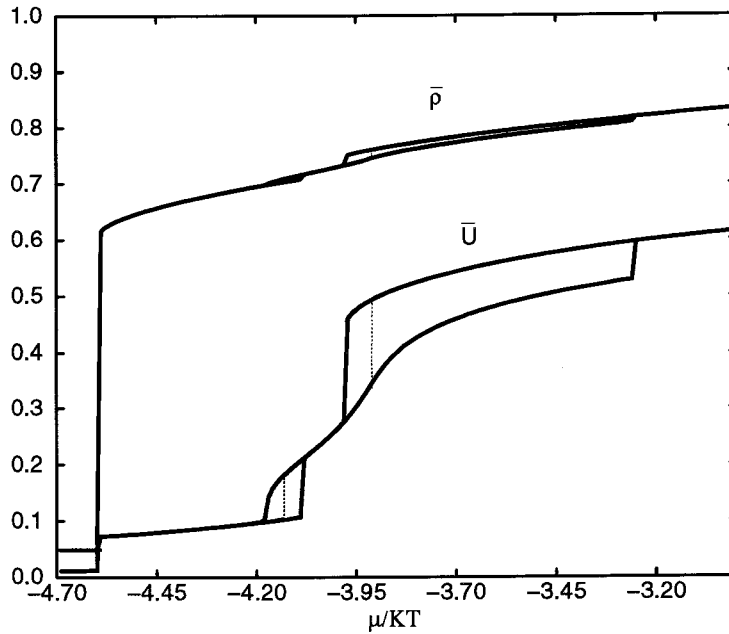


Figura 6.12: Valores medios ( $\bar{\rho}$ ,  $\bar{U}$ ) en un poro con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.7$ . Las líneas punteadas localizan las transiciones.

## 6.2 Transición nemático-isótropo

En este apartado se va a discutir como la transición entre una fase nemática y otra isotrópica se ve afectada por la interacción del CL con las paredes opuestas.

Fijamos un valor del tamaño de poro,  $H = 20\sigma$ , y del campo de pared,  $\epsilon_W = 0.70$ . La figura 6.12 representa en términos de las cantidades medias ( $\bar{\rho}$ ,  $\bar{U}$ ) y del potencial químico las distintas transiciones que se suceden en el poro. Se han presentado los estados de equilibrio que se obtienen aumentando el potencial químico y los estados que se obtienen disminuyendo el potencial químico, para reflejar el carácter discontinuo de las transiciones.

Se distinguen cuatro *fases* dentro del poro. Para valores de  $\mu$  pequeños se presenta una primera transición que corresponde a la transición vapor-líquido isotrópico. Esto lo demuestran los saltos desde estados con valores pequeños del parámetro de orden medio y valores cercanos a cero de la densidad media a estados con un valor pequeño del parámetro de orden (fase desordenada en medio del poro) pero con un valor significativo de la densidad media, que toma valores propios de una fase líquida.

Aumentando el potencial químico, se observa un nuevo salto, esta vez entre dos estados cuyas densidades medias corresponden a dos líquidos de densidades casi idénticas acompañado de un salto en el parámetro de orden medio, indicando que se trata de una transición entre un líquido isotrópico y un *líquido más ordenado*. Estos estados con valores de  $\bar{U}$  del orden de 0.25 lo denominaremos estados intermedios o semiordenados.

Para valores mayores de  $\mu$  una nueva transición aparece entre un *estado semiordenado* y un estado que corresponde claramente a un fluido nemático. Todas estas transiciones son de primer orden como indican los sucesivos saltos tanto en la densidad media como en el parámetro de orden medio. Así pues, la segunda transición (isótropo-semiordenado) ocurre

a  $\mu = -4.133$  y la tercera transición (semiordenado-nemático) a  $\mu = -3.914$ . Teniendo en cuenta que en *bulk* a la misma temperatura la transición *NI* ocurre para  $\mu_b = -3.918$ , parece indicarse que la transición semiordenado-nemático corresponde a la transición *NI* en *bulk*.

Por otro lado, nótese que a los estados semiordenados cerca de la transición a la fase isotrópica dentro del poro les corresponden valores de  $\bar{U}$  muy pequeños mientras que, a los estados intermedios cerca de la transición *NI* dentro del poro les corresponden un valor de  $\bar{U}$  más típicos de fases ordenadas.

Para aclarar la estructura de los diferentes estados es preciso referirnos a los perfiles de densidad y parámetros de orden del fluido. Las figuras 6.13(a)-(d) presentan los perfiles de densidad y parámetros de orden intrínsecos de cuatro estados localizados en cada una de las ramas descritas.

Los perfiles  $\rho$  y  $U$  en la figura 6.13(a) muestran claramente que para dicho valor del potencial químico el estado vapor corresponde al de equilibrio. Como se aprecia, los perfiles sólo se separan del estado homogéneo cerca de las paredes. A diferencia de lo que ocurría en el problema con paredes simétricas (expuesto en el Capítulo 5), en el estado vapor, el perfil  $U$  presenta distintos comportamientos según se encuentre cerca de la pared localizada en  $z = 0$  o  $z = H$ . Ello es debido a la interacción con una pared tipo *planar*, que sitúa a las moléculas aleatoriamente distribuidas en un plano paralelo al sustrato, dando lugar a una capa en estado *random*. Este carácter aleatorio supone una menor cantidad de orden en comparación con lo que sucede cerca de la *pared homeotrópica* donde la fuerte intensidad de la interacción sitúa a las moléculas perpendicularmente a la pared.

La figura 6.13(b) muestran los mismos perfiles para el caso donde el fluido se encuentra en un estado de líquido isotrópico en medio del poro. En esa zona, el perfil  $\rho$  presenta un extenso *plateau*, cuyo valor se aproxima al que le corresponde a la densidad en *bulk*. Cerca de las paredes, se observa como la forma del perfil  $\rho$  difiere ligeramente según se aproxime a la *pared homeotrópica* o a la *planar*, apreciándose un valor algo más pequeño cerca de la *pared planar* que de la *homeotrópica*. Respecto al parámetro de orden, su comportamiento no se desvía del descrito para la fase de vapor, es decir, la capa ordenada alrededor de  $z = H$  corresponde a un estado *random*.

La figura 6.13(c) ilustra un *estado semiordenado* situado en la tercera rama de la curva en adsorción. Como se observa los perfiles son más inhomogéneos que los hasta ahora descritos. En primer lugar, el comportamiento de *plateau* en medio del poro mostrados en los anteriores casos no aparece en este estado. Respecto al perfil de densidad, éste aparece con un suave salto continuo entre dos valores claros de densidad que dividen el poro. La densidad cerca de la *pared homeotrópica* tiene un valor menor que en la región cerca de la *pared planar* (salvando los decaimientos del perfil alrededor de ambas paredes).

Por otro lado, el parámetro de orden,  $U$ , varía fuertemente con la variable espacial. Dicho perfil toma un valor alto en  $z = 0$ , le sigue un fuerte decaimiento a valores cercanos a cero, vuelve a tomar valores propios de un sistema nemático y decae de nuevo muy cerca de  $z = H$ .



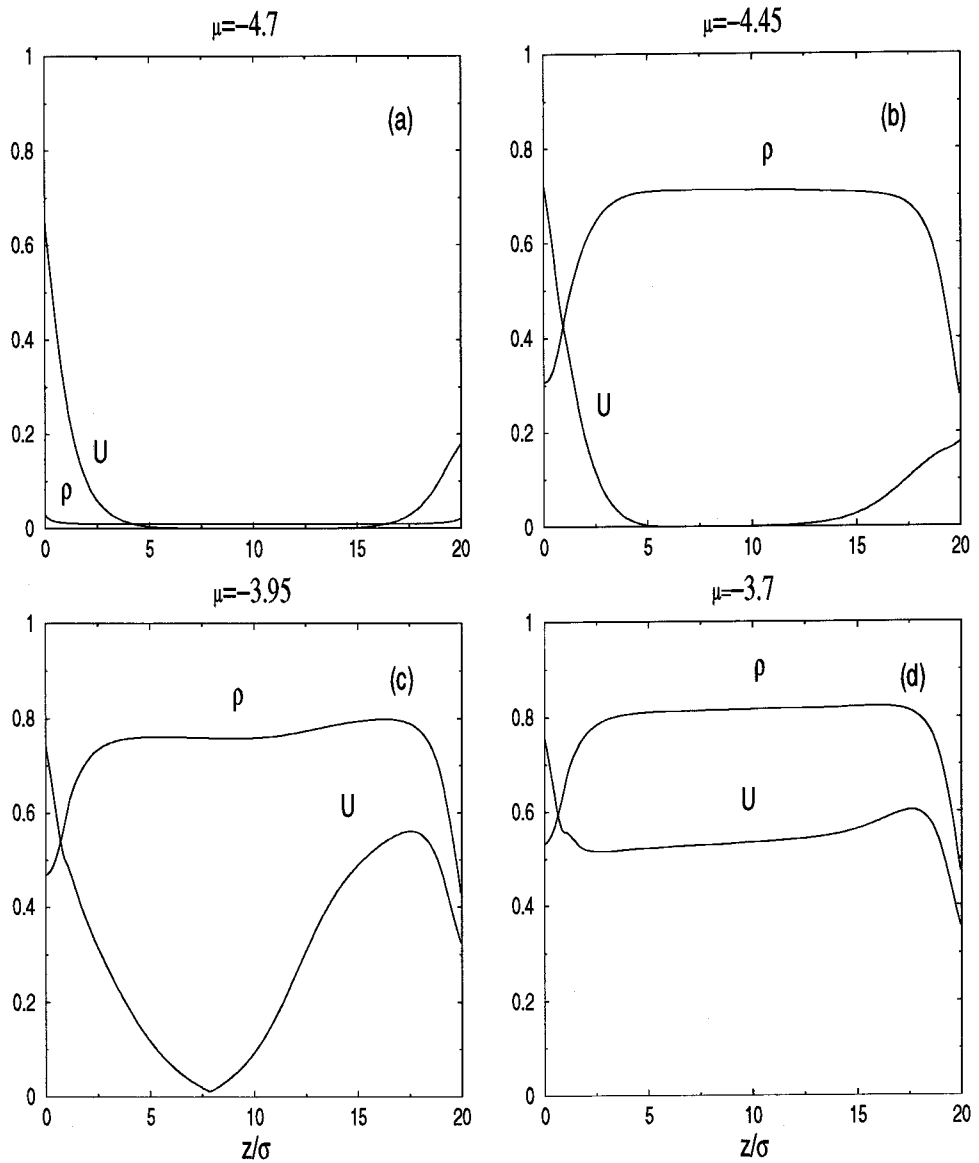


Figura 6.13: Perfiles densidad y parámetro de orden para los estados vapor (a), isotrópico (b), semiordenado (c) y nemático (d) con  $\epsilon_W = 0.7$  y  $H = 20\sigma$ .

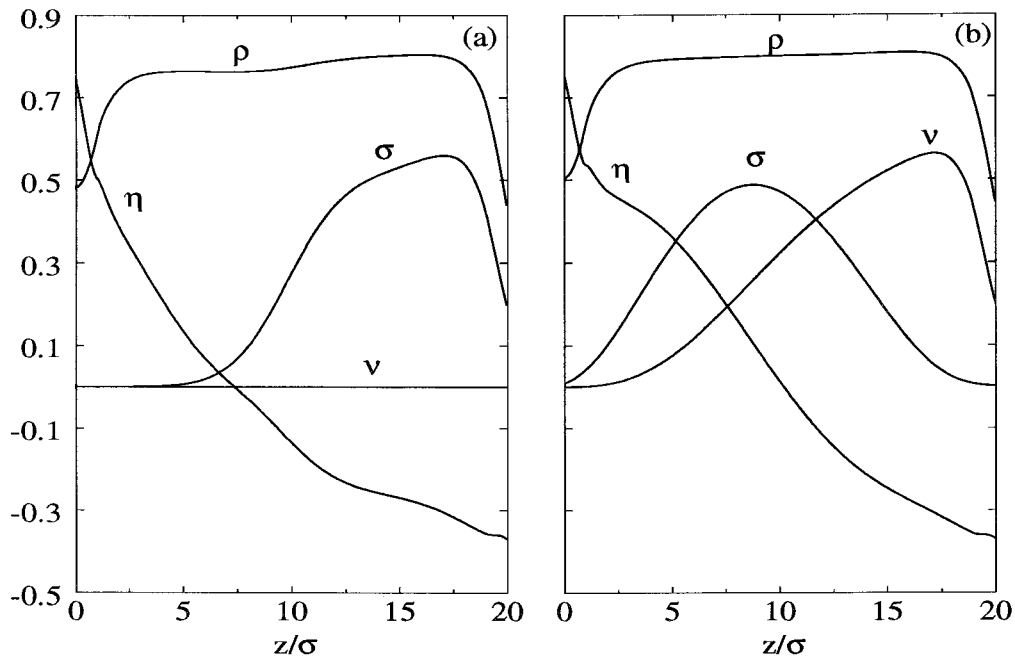


Figura 6.14: (a) valores de los perfiles densidad y parámetros de orden extrínsecos para el estado descrito en fig. 6.13(c). En (b) los respectivos perfiles para el caso descrito en fig. 6.13(d).

Centrémonos en las variaciones del perfil  $U$  lejos de las paredes. Éstas indican que el poro se puede dividir en una zona donde el fluido adopta una configuración desordenada, isotrópica (zona cerca de  $z = 0$ ), y una zona donde el fluido se presenta como un estado ordenado, nemático (cerca de  $z = H$ ). Es decir, se puede considerar este nuevo estado de equilibrio como el de coexistencia entre una capa isotrópica y una capa nemática dentro del poro.

Por último, la figura 6.13(d) presenta los perfiles característicos de una fase nemática. De nuevo se aprecia el comportamiento de *plateau* dentro del poro que caracteriza a una fase homogénea.

Así pues, el fluido ha pasado del estado isotrópico (figura 6.13(b)) al estado nemático (figura 6.13(d)) a través de un estado intermedio que se podría considerar de mojado<sup>3</sup> (figura 6.13(c)).

Los estados isotrópico y nemático se pueden definir como fases de *bulk*, el fluido es principalmente afectado por el confinamiento y por ello sus propiedades como la densidad y el parámetro de orden no se alejan mucho del sistema en ausencia de paredes para los mismos parámetros termodinámicos. Sin embargo, para el caso intermedio o de mojado esto no es así, sino que corresponde a una fase puramente superficial donde la naturaleza de los sustratos es responsable de la aparición de estos estados.

Ilustremos la estructura orientacional dentro del poro en las distintas fases ordenadas. Ésta se presenta en las figuras 6.14(a)-(b) donde se muestran los perfiles de los parámetros de orden extrínsecos para los estados correspondientes al estado de mojado (6.14(a)) y al

<sup>3</sup>Aunque estrictamente, el término mojado sólo tiene sentido en el problema de una sola pared.

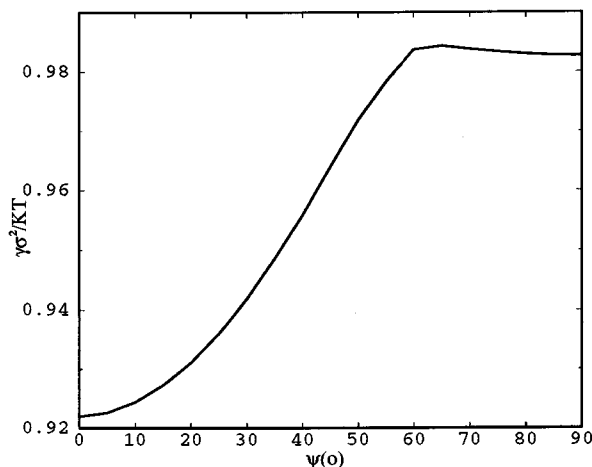


Figura 6.15: Tensión superficial y ángulo de *tilt* del problema semi-infinito para una fase nemática junto a una *pared homeotrópica* con  $\epsilon_W = 0.7$  a la temperatura de coexistencia  $T_{NI} = 0.57$ .

estado nemático (6.14(b)), respectivamente. Para el estado superficial, los valores de los parámetros dan lugar a un valor del *tilt*, que definido en la zona ordenada, sitúa a las moléculas paralelamente a los sustratos. Por otro lado, para el estado de *bulk*, los valores de los parámetros de orden reflejan una dependencia lineal en el valor del *tilt*, es decir, se trata de una fase *L*.

Así pues, la transición entre un estado superficial y un estado de *bulk* viene acompañada de la transición orientacional *LS* dentro del poro. Por otro lado, en el estado superficial, la naturaleza isótropa de la interfase creada entre la capa de fluido desordenado y la capa de fluido ordenado es responsable de la orientación *planar* de las moléculas (dado el signo de  $\epsilon_C$ ).

Para comprender el origen de los estados superficiales en el poro es necesario referirse a los problemas semi-infinitos. Para ello, se va a investigar que estado orientacional presenta el fluido nemático cuando se encuentra en presencia de una sola *pared homeotrópica* a la temperatura  $T = 0.57$ . La figura 6.15 muestra la tensión superficial como función del ángulo de *tilt*. La curva presenta el mínimo con  $\psi = 0^\circ$ , sin embargo, también se aprecia un mínimo metaestable con  $\psi = 90^\circ$ . Así pues, aunque en el caso semi-infinito la configuración orientacional es claramente *homeotrópica*, esto no impide que en el problema confinado la configuración para cierto rango de los potenciales químicos sea la *planar*. Por otro lado, veamos que régimen de mojado le corresponde al mínimo metaestable.

La figura 6.16 muestra la tensión superficial frente a la adsorción,  $\Gamma$ . La curva tiende de forma asintótica al mínimo que correspondería a una adsorción infinita, es decir, el estado *planar* es un estado de mojado total por isótropo.

Así pues, la zona de estados semiordenados localiza estados superficiales que son la reminiscencia de estados *planar* en régimen de mojado total en el caso semi-infinito. Por lo que, estados que en el problema semi-infinito son metaestables se convierten en estables en el problema confinado.

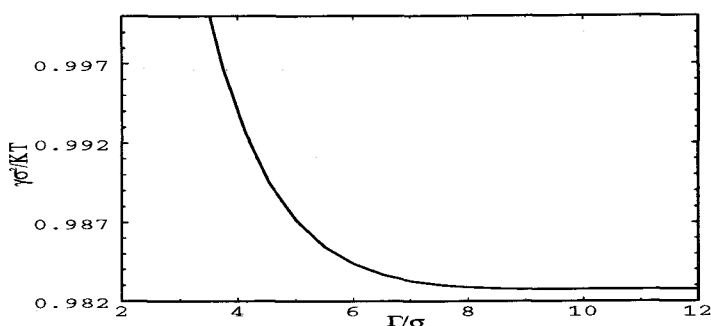


Figura 6.16: Tensión superficial y adsorción del problema semi-infinito para una configuración *planar* metaestable en una fase nemática junto a una *pared homeotrópica* con  $\epsilon_W = 0.7$  a la temperatura de coexistencia,  $T_{NI} = 0.57$ .

Centrémonos en la transición isotropo-semiordenado. Justo en la transición dos estados coexisten. Las figuras 6.17(a)-(b) muestran los perfiles en densidad y los parámetros de orden extrínsecos de cada uno de los estados. Como se ilustra, ambos corresponden a una fase isotrópica en medio del poro. Alrededor de la pared localizada en  $z = 0$  se distingue en ambos casos la capa *homeotrópica*, sin embargo, alrededor de  $z = H$  los perfiles de los parámetros de orden se comportan de forma muy distinta según el caso. En la figura 6.17(b) la capa ordenada es tipo *random* cuya naturaleza ya se discutió en la figura 6.13(b), mientras que la figura 6.17(a) muestra que esta capa corresponde a un líquido nemático *planar*. Así pues, aunque la fase dentro del poro es isotrópica, en el estado semiordenado esta fase isotrópica está acompañada de una capa nemática localizada cerca de  $z = H$ . La transición entre estas configuraciones se le llama *nematización* y ha sido recientemente observada con otro modelo teórico de cristal líquido [65].

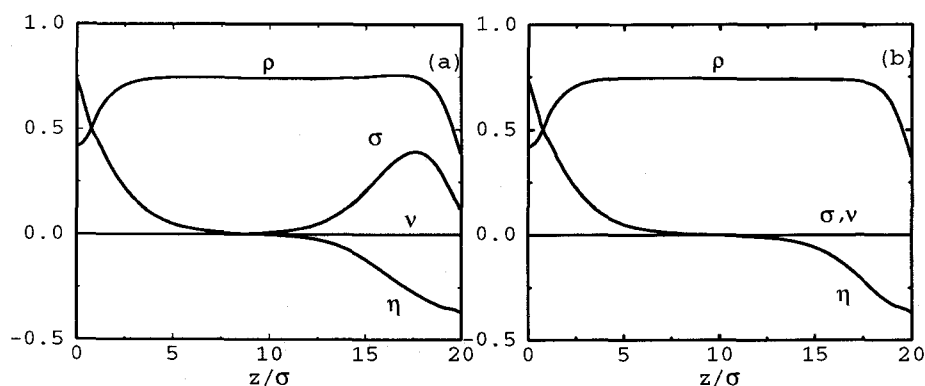


Figura 6.17: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ ) de los estados que coexisten en la transición isotropo-semiordenado con  $\mu = -4.133$  y  $\epsilon_W = 0.7$ . (a) fase isotrópica *nematizada*; (b) fase isotrópica.

Esta *nematización* de la fase isotrópica constituye un fenómeno superficial que ya se presenta en el problema semi-infinito donde una fase isotrópica interactúa con una *pared planar*. En estas condiciones, la figura 6.18 presenta la variación de la adsorción ( $\Gamma$ ) con

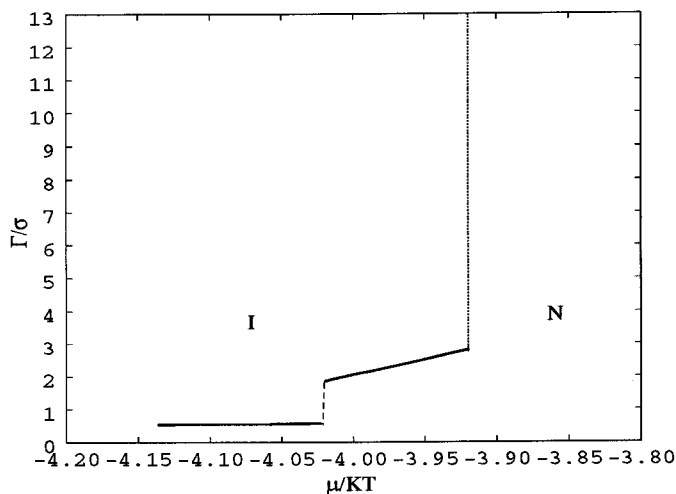


Figura 6.18: Adsorción ( $\Gamma$ ) frente al potencial químico ( $\mu$ ). Se considera el caso de una sola pared planar con  $\epsilon_W = 0.7$  y  $T = 0.57$ . La línea discontinua localiza la transición superficial de nematización, la punteada la transición  $NI$ .

el potencial químico para la temperatura  $T = 0.57$ . Como se observa existe un salto entre dos valores de  $\Gamma$  que indica la transición de *nematización* de la fase isótropa que precede la transición a la fase nemática. Dicha transición superficial se presenta de primer orden como ocurre también en el caso confinado. Además, la capa de nemático se muestra muy insensible a variaciones del potencial químico, por tanto, no se puede considerar como estados de mojado por nemático, sino que constituyen otro tipo de estados superficiales, que denominaremos *nematizados* o fase isótropa *nematizada*.

La figura 6.19 muestra el perfil densidad y parámetro de orden del estado isótropo *nematizado*. Como se muestra, cerca del sustrato los perfiles tienen el mismo comportamiento que el que se encuentra en el caso confinado.

Así pues, la zona de estados intermedios recoge los distintos estados superficiales que inducen sendas paredes; estados que son de mojado en el caso semi-infinito e inducidos por la *pared homeotrópica* y estados *nematizados* inducidos por la *pared planar*.

Escogamos a continuación un valor más bajo de la intensidad de la pared,  $\epsilon_W = 0.53$ .

La figura 6.20 presenta en términos de las cantidades medias y el potencial químico las distintas transiciones de fase dentro del poro.

Aumentando el potencial químico, la figura presenta un claro salto con  $\mu = -4.03$  en el parámetro de orden medio que separa estados de líquido isótropo de estados más ordenados, zona (a). Esta transición de primer orden también se ve corroborada por el pequeño salto en densidad y corresponde a la transición de *nematización* que se ha descrito anteriormente para el caso con  $\epsilon_W = 0.7$ .

Aumentando el potencial químico encontramos que  $\bar{U}$  varía de forma *continua* desde estados menos a más ordenados, zona (b), hasta llegar a una transición discontinua entre dos líquidos ordenados con  $\mu = -3.61$ , zona (c). El estudio de los parámetros de orden revela que la última transición discontinua corresponde a la transición de *anchoring LS* dentro del poro. De nuevo, la aparición de los estados intermedios hace difícil distinguir la

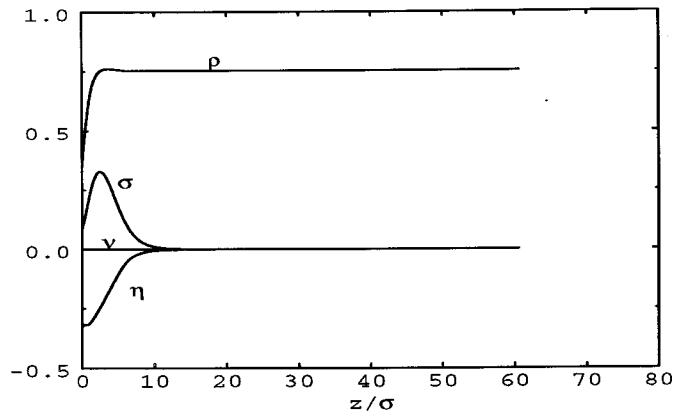


Figura 6.19: Densidad ( $\rho$ ) y parámetros de orden extrínsecos ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\nu$ ) de un estado isotrópico *nematizado* en el caso semi-infinito.

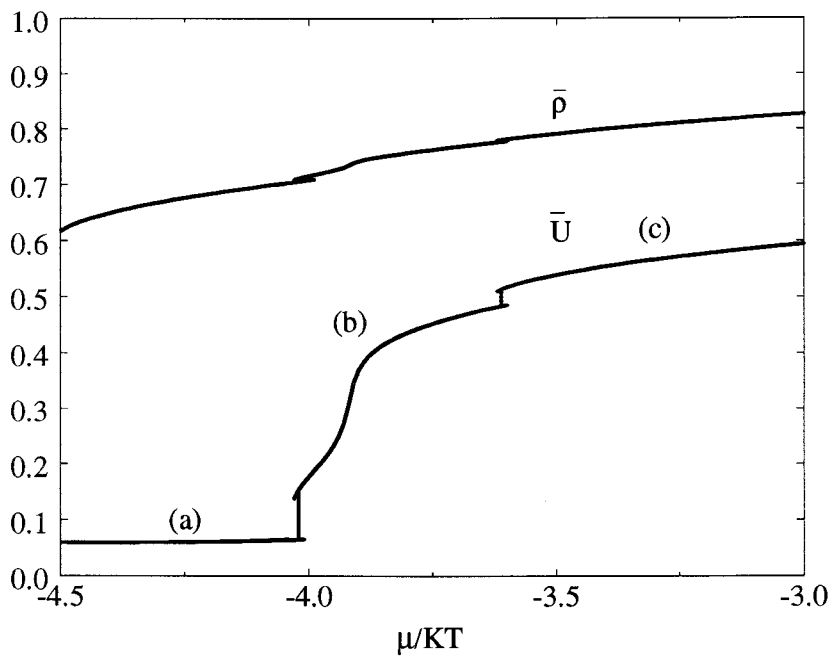


Figura 6.20: Valores medios ( $\bar{\rho}$ ,  $\bar{U}$ ) frente al potencial químico ( $\mu$ ) con  $H = 20\sigma$  y  $\epsilon_W = 0.53$ .

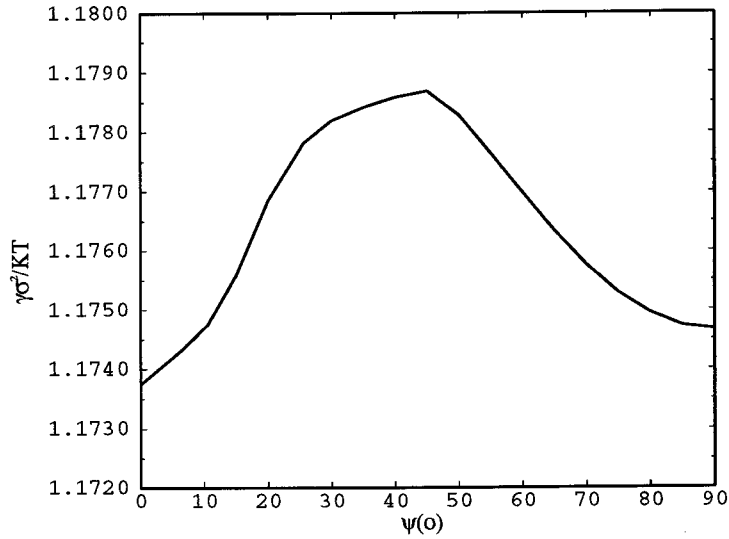


Figura 6.21: Tensión superficial y ángulo de *tilt* del problema semi-infinito para un fase nemática junto a una *pared homeotrópica* con  $\epsilon_W = 0.53$  a la temperatura de coexistencia,  $T_{NI} = 0.57$ .

transición NI dentro del poro.

Por otro lado, variaciones en la intensidad de la pared supone cambios en el comportamiento superficial dentro del poro. Si se estudia el caso semi-infinito con la *pared homeotrópica* con  $\epsilon_W = 0.53$ , se obtiene que a la temperatura escogida, el nemático se sitúa en la configuración *homeotrópica* aunque vuelve a tener un estado de mojado total por isótropo como estado metaestable. En la figura 6.21 se aprecia como el mínimo con  $\psi = 90^\circ$  se encuentra mucho más cercano al mínimo absoluto con  $\psi = 0^\circ$  que en el caso con  $\epsilon_W = 0.7$ . Ello supone que la zona (b) de la figura 6.20 sea mucho más extensa que la zona de estados intermedios que se presentó con  $\epsilon_W = 0.7$  (figura 6.12).

Por otro lado, la figura 6.22 confirma que el mínimo con  $\psi = 90^\circ$  corresponde a un estado metaestable de mojado total por isótropo.

Estudiemos los perfiles del parámetro de orden y de la densidad que corresponden a los estados de equilibrio definidos en la zona (b) y los perfiles en la transición isótropo-semiordenado (*nematización*) y en la transición *LS*. Como se observa, para valores altos del potencial químico, los perfiles en  $\rho$  y  $U$  presentan un *plateau* bien definido en medio del poro que corresponden a un fase nemática tipo *L*. Disminuyendo  $\mu$  los perfiles indican la transición a la fase *S* donde una capa de isótropo se ha introducido entre la *pared homeotrópica* y la fase nemática. Esta capa isótropa crece de forma lenta para hacerlo más rápidamente para valores intermedios de  $\mu$ , y varía otra vez lentamente hasta alcanzar un perfil de saturación, llegando a estar la capa nemática reducida a las cercanías de la *pared planar*. Un valor menor del potencial químico consigue la transición a la fase isótropa, donde el perfil  $U$  corresponde a una fase isótropa con una capa ordenada cerca de  $z = H$  en estado *random*, también se aprecia como el perfil densidad toma un valor en la zona del *plateau* cercano al que le corresponde en la coexistencia en *bulk*.

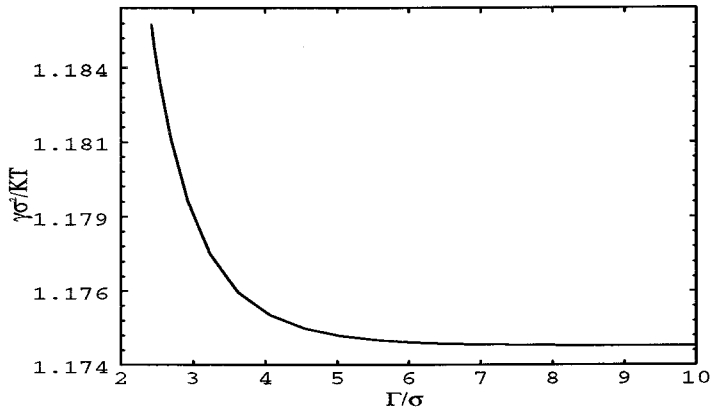


Figura 6.22: Tensión superficial y adsorción del problema semi-infinito para una configuración *planar* metaestable de una fase nemática junto a una *pared homeotrópica* con  $\epsilon_W = 0.53$  a la temperatura de coexistencia,  $T_{NI} = 0.57$ .

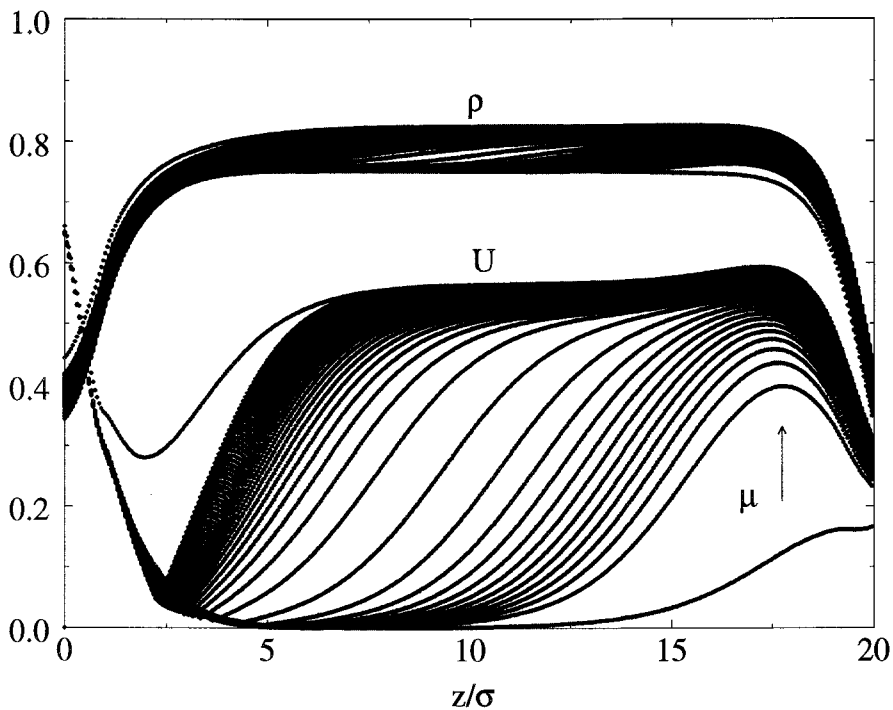


Figura 6.23: Perfiles densidad ( $\rho$ ) y parámetro de orden ( $U$ ) asociados a los estados localizados en el tramo  $\mu = [-4.02, -3.61]$  de la figura 6.20. Los valores de los extremos del intervalo localizan las transiciones isotropo-semiordenado y semiordenado-nemático, respectivamente.



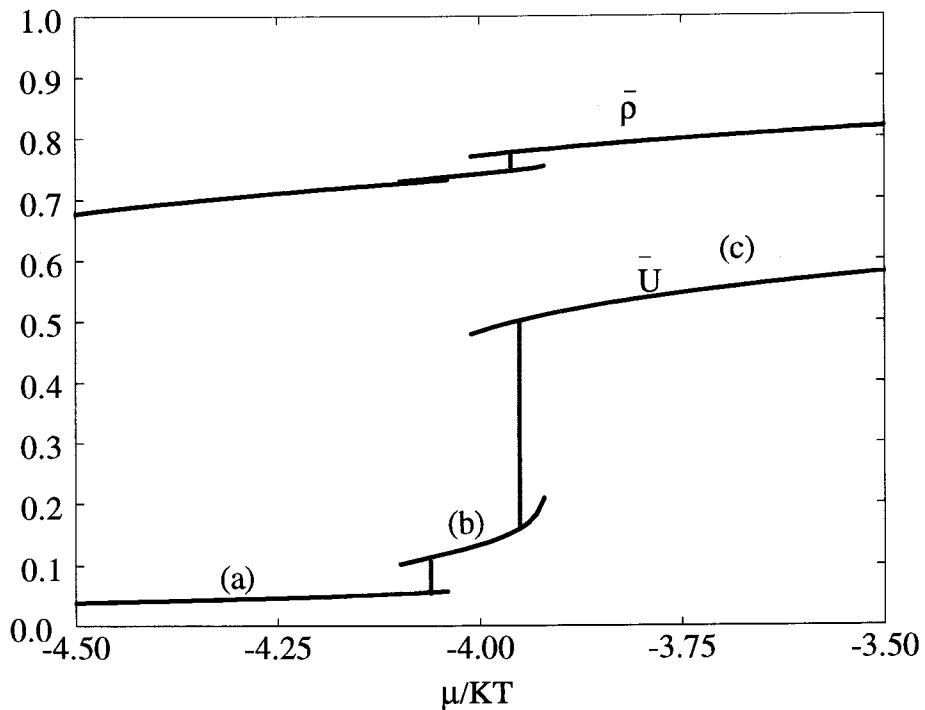


Figura 6.24: Densidad media ( $\bar{\rho}$ ) y parámetro de orden medio ( $\bar{U}$ ) con  $\epsilon_W = 0.7$  y  $H = 40\sigma$ .

El crecimiento de la capa isotrópica conforme  $\mu$  decrece es la reminiscencia del estado metaestable de mojado total por isotrópico que se observa en el problema con una sola *pared homeotrópica*. Como se observa, el efecto de tamaño finito impide que dicha capa crezca indefinidamente. Por otro lado, también se observan los estados superficiales que consisten en una fase isotrópica con una capa ordenada nemáticamente antes de alcanzar el perfil típico de una fase isotrópica. Es decir, se muestra la transición discontinua de *nematización* dentro del poro.

Como se expuso en el Capítulo 2, en los sistemas confinados el fenómeno de capilaridad y el de mojado son difíciles de distinguir. De tal forma, que para poros cada vez más pequeños ambos fenómenos están íntimamente relacionados. En este sentido, esto parece que es lo que ocurre para la anchura de poro  $H = 20\sigma$ , escogamos pues una anchura de poro mayor donde la transición capilar pueda ser claramente distinguible.

En la figura 6.24 se presenta de nuevo las cantidades medias para el caso con  $\epsilon_W = 0.7$  pero ahora con  $H = 40\sigma$ . En la figura se distinguen tres zonas (a), (b) y (c) para valores crecientes del potencial químico.

La zona (a) corresponde a estados en la fase líquida isotrópica, la fase (b) son los estados intermedios y la zona (c) corresponde a estados de fase nemática tipo *L*. Respecto al caso que se discutió con  $H = 20\sigma$  (veáse figura 6.12) se aprecia como el rango en el potencial químico donde los estados semiordenados son estables, disminuye conforme  $H$  crece.

El punto de transición isotrópico-semiordenado ocurre con  $\mu = -4.06$ . Por otro lado, la transición a la fase *L* se ve ligeramente afectada por el confinamiento, ya que ésta ocurre

para  $\mu = -3.95$  (recuérdese que para  $H = 20\sigma$  ésta ocurría para  $\mu = -3.914$ ). Este resultado es algo sorprendente, ya que la transición  $LS$  en el caso con  $H = 20\sigma$  estaba más próxima al valor de la transición  $NI$  en *bulk* que el valor que le corresponde para un poro de  $H = 40\sigma$ , donde dentro del poro aparece una fase nemática cuando en *bulk* existe una fase isotrópica. Por otro lado, nótese que la zona (b) corresponden a los estados *nematizados* que favorece la *pared planar* como lo demuestra el valor pequeño del parámetro de orden medio. Ello indica que la transición entre estados en la zona (c) a estados en la zona (b) es la transición capilar dentro del poro, aunque como se ha mencionado, muy desplazada del valor donde ocurre en *bulk*.

Comparando los diagramas con  $H = 40\sigma$  y  $H = 20\sigma$  se puede deducir que la transición capilar precede la transición  $LS$ , es decir, los estados intermedios que en el problema semi-infinito con la *pared homeotrópica* son estados metaestables de mojado total, mantienen dicha metaestabilidad en el caso del poro, dando lugar a la transición directa entre la fase  $L$  y la *fase isotrópica nematizada*. Por tanto, con  $H = 40\sigma$  se distingue la transición capilar de forma clara.

A continuación calculamos las mismas cantidades con  $\epsilon_W = 0.53$  y  $H = 40\sigma$ . La figura 6.25 presenta esta vez 4 zonas, (a), (b), (c) y (d). En la zona (a) la fase de equilibrio es la fase isotrópica. La zona (b) corresponde a estados intermedios donde existe una *fase isotrópica nematizada*. En la zona (c) la fase de equilibrio es la de un nemático tipo  $S$  y corresponde a los estados de mojado total por isotrópico en el caso de una sólo *pared homeotrópica*. Por último, en la zona (d) la fase de equilibrio es la  $L$ .

En este caso con  $\epsilon_W = 0.53$ , se presenta un comportamiento cualitativamente diferente al mismo caso con  $H = 20\sigma$  (véase figura 6.20). Con  $H = 20\sigma$  en la zona de estados intermedios, el paso desde estados *nematizados* a estos de mojado tipo  $S$  ocurría de forma suave. Sin embargo, para el caso con  $H = 40\sigma$  se aprecia como la variación entre los estados *nematizados* y los de mojado se consigue de forma abrupta aunque continua.

En concreto, se distingue un decaimiento logarítmico de  $\bar{U}$  desde los estados superficiales nemáticos  $S$  a los estados *nematizados*. Este comportamiento logarítmico es consistente con la existencia de estados metaestables de mojado total en el problema semi-infinito. En esta situación la adsorción varía de la forma  $\Gamma \sim \ln \Delta \mu$  con  $\Delta = (\mu - \mu_{NI}) / \mu_{NI}$ .

Por otro lado, para esta anchura del poro, la transición isotrópico-semiordenado ocurre con  $\mu = -4.03$ , es decir, no se desvía del valor que corresponde con  $H = 20\sigma$  lo que subraya el carácter superficial de la transición de *nematización*. No obstante, la transición  $LS$  parece venir más influenciada por el confinamiento, ya que ésta ocurre para el valor  $\mu = -3.80$  frente al valor  $\mu = -3.61$  donde ocurría con  $H = 20\sigma$ .

Para este caso, vemos que la transición capilar aún no está bien definida puesto que existen los estados superficiales en la zona (c), esto supone que se ha de considerar todavía mayores anchuras de poro para observar que la transición capilar (entre la zona (b) y la zona (d)) precede a la transición  $LS$  (entre la zona (c) y la zona (d)).

La fenomenología en el problema de paredes opuestas ha aparecido especialmente rica. Por un lado, se ha observado como existe una transición orientacional dentro del poro ( $LS$ ) que se relaciona con la transición orientacional que ocurre en el problema semi-infinito con una *pared homeotrópica*. Por otro lado, se ha presentado como fenómenos superficiales que se presentan en los problemas semi-infinitos afectan a la transición  $NI$  dentro del poro, de tal forma, que dependiendo de los parámetros, la transición  $NI$  puede ser difícil de distinguir. Esto también ocurría en los fluidos simples, pero en el caso de los CL, la transición capilar presenta una fuerte dependencia con fenómenos superficiales, ya para poros que se consideran *grandes* en fluidos simples.

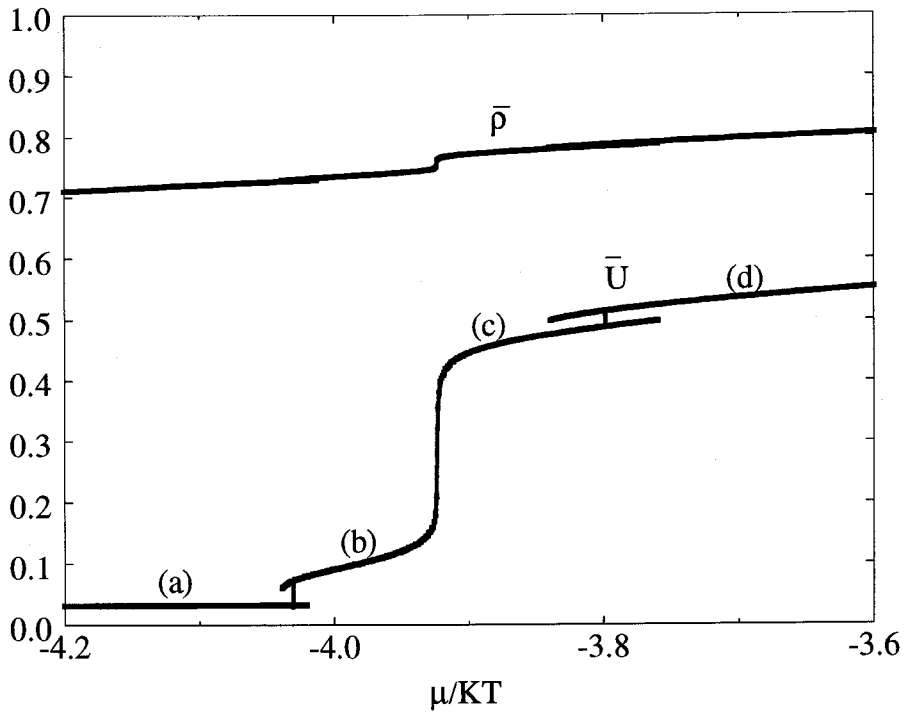


Figura 6.25: Densidad media ( $\bar{\rho}$ ) y parámetro de orden medio ( $\bar{U}$ ) con  $\epsilon_W = 0.53$  y  $H = 40\sigma$ .

## Capítulo 7

# Conclusiones

En esta memoria se ha desarrollado el estudio de la fenomenología interfacial que se presenta en los cristales líquidos en interacción con sustratos anisótropos. Especialmente se ha puesto la atención en las transiciones orientacionales y en el efecto de confinamiento sobre la transición nemático-isótropo (NI).

A continuación se exponen los resultados más relevantes de este estudio y algunos interrogantes que aún quedan abiertos y que abren futuras líneas de trabajo.

- El formalismo del Funcional de la Densidad en su aproximación local ha permitido describir cualitativamente de forma acertada el fenómeno de *anchoring* en los cristales líquidos. La competencia entre la interacción sustrato-fluido y la interacción fluido-fluido determinan el estado orientacional de una fase nemática, no sólo en las cercanías de la interfase sino en todo el fluido. En particular, se ha tratado el problema donde el sustrato favorece que las moléculas de CL se alineen de forma perpendicular a la superficie (*pared homeotrópica*), mientras que en interacción con una interfase isótropa éstas se orientan paralelamente a la interfase.
- Se ha estudiado como el estado orientacional del fluido nemático viene afectado por comportamientos de mojado en el sistema. En concreto, se ha observado como la desaparición del régimen de mojado total es inducida por una transición de *anchoring* entre el estado favorecido por el sustrato y el estado favorecido por una interfase isótropa. Por otro lado, la existencia de régimen de mojado total explica el fenómeno de reentrada que se ha observado experimentalmente cerca de la transición a la fase isótropa.
- En el problema de la fase nemática confinada por paredes simétricas, se encuentra que el signo del desplazamiento de la transición NI dentro del poro respecto del sistema homogéneo depende de la temperatura. Esta dependencia explícita, que no se encuentra en los fluidos simples, está íntimamente relacionada con el estado orientacional del fluido dentro del poro.
- El estudio de una fase nemática confinada por paredes que favorecen orientaciones antagónicas (paredes opuestas) ha presentado la existencia de una transición orientacional entre una fase nemática cuyo director varía linealmente con la variable espacial dentro del poro (fase L) a una fase cuyo director varía según una función salto (fase S). En este último estado existe una interfase estrecha que separa una capa de moléculas orientadas perpendicularmente a la interfase y localizada en las cercanías de la *pared homeotrópica* del resto del fluido con las moléculas orientadas paralelamente a la

interfase. Esta transición se relaciona con la transición de *anchoring* en el problema semi-infinito.

- También, en este problema confinado se ha encontrado como la transición a la fase nemática desde la fase isotrópica se consigue a través de una transición superficial de primer orden entre la fase isotrópica y un estado superficial caracterizado por un fluido isotrópico en medio del poro pero con una capa de líquido nemático en estado *planar*. Esta transición se encuentra también en el caso semi-infinito y se denomina de *nematización*.
- Por otra parte, este problema confinado ha permitido presentar la relación entre el fenómeno de mojado y el de capilaridad dentro de un poro. Esta relación aparece fuertemente determinada por el valor del campo superficial que define la interacción sustrato-fluido y de la anchura del poro. Se encuentra, que para poros de anchura  $20\sigma$  y valores del campo superficial suficientemente bajos la aparición de fenómenos superficiales provoca la desaparición de la transición capilar. Dicha fenomenología superficial está íntimamente relacionada con lo que ocurre en los problemas semi-infinitos.
- A través del análisis del problema de paredes opuestas con una teoría fenomenológica se ha permitido poner de manifiesto como el balance entre las contribuciones superficiales y la energía elástica determina el estado orientacional de equilibrio del sistema y su conexión con los problemas semi-infinitos. Sin embargo, el carácter fenomenológico de la teoría la hace inadecuada para describir la interfase que se encuentra en la fase S, por lo que, se manifiesta la necesidad de aplicar teorías microscópicas en estos problemas inhomogéneos.
- La riqueza en la fenomenología que estos problemas inhomogéneos presentan sugiere que aún hay muchos aspectos que merecen ser estudiados. Por ejemplo, sería muy útil obtener un diagrama superficial de las transiciones dentro del poro de paredes opuestas donde queden reflejadas las transiciones de fases y de mojado con la existencia de puntos críticos. Conseguir este diagrama supondría tener una información muy completa acerca de las relaciones entre las transiciones y los parámetros microscópicos.

Por otro lado, es de interés estudiar si los decaimientos de los potenciales afectan al orden de las transiciones de la misma forma que en el caso de fluidos simples. Una cuestión importante en este sentido es como se situaría una línea de premojado en el diagrama superficial.

Respecto a la transición de *nematización*, ésta se presenta de primer orden, sin embargo, resultados teóricos previos la caracterizan de segundo orden. Así pues, sería interesante estudiar este aspecto con más profundidad, es decir, como el orden de la transición depende de los parámetros del problema o de las aproximaciones teóricas realizadas en el cálculo de la energía libre.

Por último, sería conveniente tratar el problema del nemático confinado en poros más pequeños que los tratados en esta memoria. Una descripción más detallada de las inhomogeneidades permitiría estudiar el efecto que capilares pequeños tiene sobre la estructura orientacional del fluido, así como sobre la transición NI.

Para resumir, se destacaría que la principal aportación de esta tesis se refiere a la descripción microscópica de las transiciones orientacionales que se dan en un fluido nemático

en presencia de sustratos anisótrpos y como éstas están relacionadas con fenómenos superficiales. Además, se propone la Teoría Funcional de la Densidad como una herramienta más adecuada que teorías puramente fenomenológicas para el estudio de problemas inhomogéneos en los cristales líquidos.

## Apéndice A

# Cálculo de la energía atractiva y entropía rotacional

En esta sección damos más detalles del cálculo de la energía atractiva y de la entropía rotacional expuestas en el Capítulo 3.

En primer lugar, nos referimos a la contribución a la energía libre del potencial atractivo. Es decir,

$$F_{atr} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \rho(z_1) \rho(z_2) f(z_1, \omega_1) f(z_2, \omega_2) U_p(\vec{r}, \omega_1, \omega_2) \quad (\text{A.1})$$

donde

$$U_p(\vec{r}, \omega_1, \omega_2) = -\epsilon_A V_A(r) - \epsilon_B V_B(r) P_2(\omega_1 \cdot \omega_2) + \epsilon_C V_C(r) [P_2(\omega_1 \cdot \omega_r) + P_2(\omega_2 \cdot \omega_r)] \quad (\text{A.2})$$

con  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  la distancia intermolecular,  $\omega_1, \omega_2$  las direcciones de los ejes moleculares de las partículas 1 y 2, respectivamente. Y  $\omega_r$  el vector unitario que une el centro de masas de dos partículas,  $\omega_r = \vec{r}/r$ . Es conveniente redefinir las funciones como desarrollos en armónicos esféricos de la forma

$$f(z, \omega) = \sum_{lm} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} f_{lm}(z) Y_{lm}^*(\omega) \quad (\text{A.3})$$

$$U_p(\vec{r}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{l_1 l_2 l} V_{l_1 l_2 l}(r) \times \sum_{m_1 m_2 m} C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) Y_{l_1 m_1}(\omega_1) Y_{l_2 m_2}(\omega_2) Y_{lm}^*(\omega_r) \quad (\text{A.4})$$

Haciendo uso del teorema de adición

$$P_2(\omega_1 \cdot \omega_2) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}(\omega_1)^* Y_{lm}(\omega_2) \quad (\text{A.5})$$

y de propiedades de los armónicos esféricos [87] las contribuciones al potencial  $U_p$  se pueden poner de la forma

$$\epsilon_A V_A(r) = \epsilon_A V_A(r) (4\pi)^{3/2} C(000; 000) Y_{00}(\omega_1) Y_{00}(\omega_2) Y_{00}^*(\omega_r) \quad (\text{A.6})$$

$$\epsilon_B V_B(r) P_2(\omega_1 \cdot \omega_2) = \epsilon_B V_B(r) \frac{(4\pi)^{3/2}}{\sqrt{5}} \sum_m C(220; \underline{m}m0) Y_{2\underline{m}}(\omega_1) Y_{2m}(\omega_2) Y_{00}^*(\omega_r) \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} & \epsilon_C V_C(r) [P_2(\cos \theta_{1r}) + P_2(\cos \theta_{2r})] = & (A.8) \\ & \epsilon_C V_C(r) \frac{(4\pi)^{3/2}}{5} \left[ \sum_m C(202; m0m) Y_{2m}(\omega_1) Y_{00}(\omega_2) Y_{2m}^*(\omega_r) + \right. \\ & \left. \sum_m C(022; 0mm) Y_{00}(\omega_1) Y_{2m}(\omega_2) Y_{2m}^*(\omega_r) \right] \end{aligned}$$

Comparando los términos con las expresiones A.3-A.4 se deduce

$$f_{lm}(z) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int d\omega f(z, \omega) Y_{lm}(\omega) \quad (A.9)$$

$$V_{000}(r) = \epsilon_A (4\pi)^{3/2} V_A(r) \quad (A.10)$$

$$V_{220}(r) = \epsilon_B \frac{(4\pi)^{3/2}}{\sqrt{5}} V_B(r) \quad (A.11)$$

$$V_{202}(r) = \epsilon_C \frac{(4\pi)^{3/2}}{5} V_C(r) \quad (A.12)$$

Por otro lado, sustituyendo A.3-A.4 en la energía atractiva (ecuación (A.1)) queda

$$\begin{aligned} F_{at}/S &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l} \sqrt{\frac{2l_1+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2l_2+1}{4\pi}} \sum_{m_1 m_2 m} C(l_1 l_2 l; m_1, m_2 m) \times & (A.13) \\ & \int dz_1 \int dz_2 \rho(z_1) \rho(z_2) f_{l_1 m_1}(z_1) f_{l_2 m_2}(z_2) \int d\vec{R} V_{l_1 l_2 l}(R, |z_1 - z_2|) Y_{lm}^*(\omega_r) \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta la condición de ortogonalidad de los armónicos esféricos

$$\int d\omega Y_{l'm'}^*(\omega) Y_{lm}(\omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (A.14)$$

De la ecuación (A.13) se desprende que sólo los términos con  $m = 0$  contribuyen al sumatorio. Por otro lado, dado la forma exacta del potencial (A.6)-(A.8) y las propiedades de simetría de los armónicos esféricos sólo se han de considerar los términos  $l_1 l_2 l = 000, 220, 202$ . Así pues, teniendo en cuenta las siguientes relaciones

$$f_{20}(z) \equiv \eta(z) \quad (A.15)$$

$$f_{21}(z) + f_{2-1}(z) \equiv -2\sqrt{\frac{3}{8}} \nu(z) \quad (A.16)$$

$$f_{22}(z) - f_{2-2}(z) \equiv 2\sqrt{\frac{3}{8}} \sigma(z) \quad (A.17)$$

$$\bar{V}_A(|z_1 - z_2|) \equiv \int_0^\infty d\vec{R} V_A(R, |z_1 - z_2|) Y_{00}^*(R, z_1, z_2) \quad (A.18)$$

$$\bar{V}_B(|z_1 - z_2|) \equiv \int_0^\infty d\vec{R} V_B(R, |z_1 - z_2|) Y_{00}^*(R, z_1, z_2) \quad (A.19)$$

$$\bar{V}_C(|z_1 - z_2|) \equiv \int_0^\infty d\vec{R} V_C(R, |z_1 - z_2|) Y_{20}^*(R, z_1, z_2) \quad (A.20)$$

donde  $R^2 = x^2 + y^2$ , y  $f_{2m} = (-1)^m f_{2m}$  puesto que se considera que el director está en el plano  $xz$ , se llega a la expresión de la energía libre por unidad de área dada en el Capítulo



3

$$\begin{aligned}
F[\rho, \eta, \sigma, \nu]/S &= \int dz f_{HS}(\rho(z)) + \int dz \rho(z) \ln(\Lambda^3 \rho(z)) + KT \int dz \rho(z) S_{rot}(z) \\
&+ \int dz_1 \rho(z_1) \int dz_2 \rho(z_2) \{ -\epsilon_A \bar{V}_A(|z_1 - z_2|) - \epsilon_B \bar{V}_B(|z_1 - z_2|) [\eta(z_1)\eta(z_2) + \frac{3}{4}\sigma(z_1)\sigma(z_2) \\
&+ \frac{3}{4}\nu(z_1)\nu(z_2)] + \epsilon_C \bar{V}_C(|z_1 - z_2|) [\eta(z_1) + \eta(z_2)] \} \quad (A.21)
\end{aligned}$$

De la expresión de la energía libre A.13 se deriva que, bajo de la aproximación de campo medio utilizada, el término (202) no contribuye en *bulk* y por tanto ese estado es independiente del valor de  $\epsilon_C$ . Esto se comprueba si vemos que la contribución de este término a la energía libre es de la forma

$$\propto \rho_b^2 \int \int d\omega_1 d\omega_2 Y_{2m_1}(\omega_1) Y_{20}(\omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2) \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 Y_{2m}^*(\omega_r) V_{202}(r) \quad (A.22)$$

Ahora bien, las integrales espaciales bajo un simple cambio de variables se pueden expresar como

$$\sim \int d\vec{r}_1 \int dr r^2 V_{202}(r) \int d\omega_r Y_{2m}^*(\omega_r) \quad (A.23)$$

cuya contribución es nula por la propiedad de ortogonalidad de los armónicos esféricos. Así, basta dar valores de  $\epsilon_A$  y  $\epsilon_B$  para la configuración del diagrama de fases.

- Entropía Rotacional

Nos centramos ahora en el cálculo de  $S_{rot}$ . Formalmente la entropía rotacional queda definida de la forma

$$S_{rot} \equiv \int d\omega f(z, \omega) \ln(4\pi f(z, \omega)) \quad (A.24)$$

donde en el equilibrio,  $f$  se obtiene resolviendo la ecuación de Euler  $\frac{\delta \Omega[\rho, f]}{\delta f(z, \omega)} = -\lambda$  de donde resulta la expresión para la distribución orientacional

$$f(z, \omega) = \frac{\exp\{-v_{ef}(z, \omega)/KT\}}{\int d\omega \exp\{-v_{ef}(z, \omega)/KT\}} \quad (A.25)$$

$v_{ef}(z, \omega)$  es un potencial efectivo definido de la forma

$$\begin{aligned}
v_{ef}(z_1, \omega_1) &= \epsilon_A \int dz_2 \rho(z_2) \bar{V}_A(|z_1 - z_2|) + \epsilon_B \int dz_2 \rho(z_2) \bar{V}_B(|z_1 - z_2|) \times \\
&[\eta(z_1) P_2(\cos \theta_1) + \frac{3}{4}\nu(z_2) \sin 2\theta_1 \cos \phi_1 + \frac{3}{4}\sigma(z_2) \sin^2 \theta_1 \cos 2\phi_1] + \\
&\epsilon_C \int dz_2 \bar{V}_C(|z_1 - z_2|) [\eta(z_2) + P_2(\cos \theta_1)] \quad (A.26)
\end{aligned}$$

Los términos se pueden reagrupar dando lugar a la ecuación

$$v_{ef}(z, \theta, \phi) = G_0(z) + G_1(z) P_2(\cos \theta) + G_2(z) \sin 2\theta \cos \phi + G_3(z) \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (A.27)$$

con  $G_i$  las funciones

$$G_0(z) \equiv \epsilon_A \int dz' \rho(z') \bar{V}_A(|z - z'|) + \epsilon_C \int dz' \bar{V}_C(|z - z'|) \eta(z') \quad (\text{A.28})$$

$$G_1(z) \equiv \epsilon_B \int dz' \rho(z') \bar{V}_B(|z - z'|) \eta(z') + \epsilon_C \int dz' \bar{V}_C(|z - z'|) \quad (\text{A.29})$$

$$G_2(z) \equiv \frac{3}{4} \epsilon_B \int dz' \rho(z') \bar{V}_B(|z - z'|) \nu(z') \quad (\text{A.30})$$

$$G_3(z) \equiv \frac{3}{4} \epsilon_B \int dz' \rho(z') \bar{V}_B(|z - z'|) \sigma(z') \quad (\text{A.31})$$

Así, la función de distribución orientacional toma la forma general

$$f(z, \omega) = \frac{\exp\{H_1 P_2(\cos \theta) + H_2 \sin 2\theta \cos \phi + H_3 \sin^2 \theta \cos 2\phi\}}{\int d\omega \exp\{H_1 P_2(\cos \theta) + H_2 \sin 2\theta \cos \phi + H_3 \sin^2 \theta \cos 2\phi\}} \quad (\text{A.32})$$

que junto con el sistema de ecuaciones

$$\eta(z) = \int d\omega P_2(\cos \theta) f(z, \omega) \quad (\text{A.33})$$

$$\sigma(z) = \int d\omega \sin \theta \cos 2\phi f(z, \omega) \quad (\text{A.34})$$

$$\nu(z) = \int d\omega \sin 2\theta \cos \phi f(z, \omega) \quad (\text{A.35})$$

nos permite calcular la función de distribución orientacional y por consiguiente  $S_{rot}$ . En el cálculo numérico el procedimiento es el siguiente, dado una terna de valores  $\{\eta, \sigma, \nu\}$  se resuelve el sistema de tres ecuaciones (A.33)-(A.35) dando como soluciones los valores  $\{H_1, H_2, H_3\}$  que una vez obtenidos definen  $f(z, \omega)$  a través de la ecuación (A.32), y por tanto  $S_{rot}$ .

## Apéndice B

# Descripción Fenomenológica y Conexión con los parámetros microscópicos

El comportamiento macroscópico de un nematígeno uniaxial está determinado por el director,  $\vec{n}(\vec{R})$ , que se define como la orientación media de los ejes axiales de las moléculas localizadas en un entorno de la posición  $\vec{R}$ .

Variaciones espaciales de esta cantidad suponen un aumento de energía respecto al estado con director homogéneo, que corresponde al de equilibrio en ausencia de campos externos o interfaces. Este coste energético (energía de exceso), se denomina energía elástica y para casos de variaciones lentas y suaves del director, puede venir expresado como un desarrollo en términos del operador gradiente, que truncado hasta segundo orden toma la forma [88]

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \int d\vec{R} \Omega_{elástica}(\vec{R}) \\ &= \int d\vec{R} [\Omega_b(\vec{n}, \partial\vec{n}) + \Omega_{24}(\vec{n}, \partial\vec{n}) + \Omega_{13}(\vec{n}, \partial\vec{n}, \partial^2\vec{n})] \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

donde las densidades de energía tienen las expresiones

$$\Omega_b = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \wedge \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \wedge \nabla \wedge \vec{n})^2 \quad (\text{B.2})$$

$$\Omega_{24} = -\frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \wedge \nabla \wedge \vec{n}) \quad (\text{B.3})$$

$$\Omega_{13} = K_{13}\nabla \cdot (\vec{n}\nabla \cdot \vec{n}) \quad (\text{B.4})$$

con  $\nabla$  el operador gradiente y las constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ ,  $K_{24}$  y  $K_{13}$  se denominan constantes de Frank.

La expresión (B.1) es válida para nemáticos uniaxiales, no polares y no enantiómeros. En la gran mayoría de casos, la contribución más importante viene dada por el término  $\Omega_b$  que describe los tres tipos de distorsiones más característicos en sustancias nematógenas. El término que acompaña a  $K_{11}$  da cuenta de distorsiones tipo *splay*, el que acompaña a  $K_{22}$  describe distorsiones tipo *twist* y  $K_{33}$  deformaciones del director tipo *bend*. Estas deformaciones vienen esquematizadas en la figura B.1. Los términos  $K_{13}$  y  $K_{24}$  describen distorsiones intermedias entre las tres principales.

Los valores de las constantes elásticas se pueden obtener experimentalmente y en general se observa dependencia con la temperatura. Por ejemplo, el cálculo de  $K_{11}$  y  $K_{33}$  se obtiene

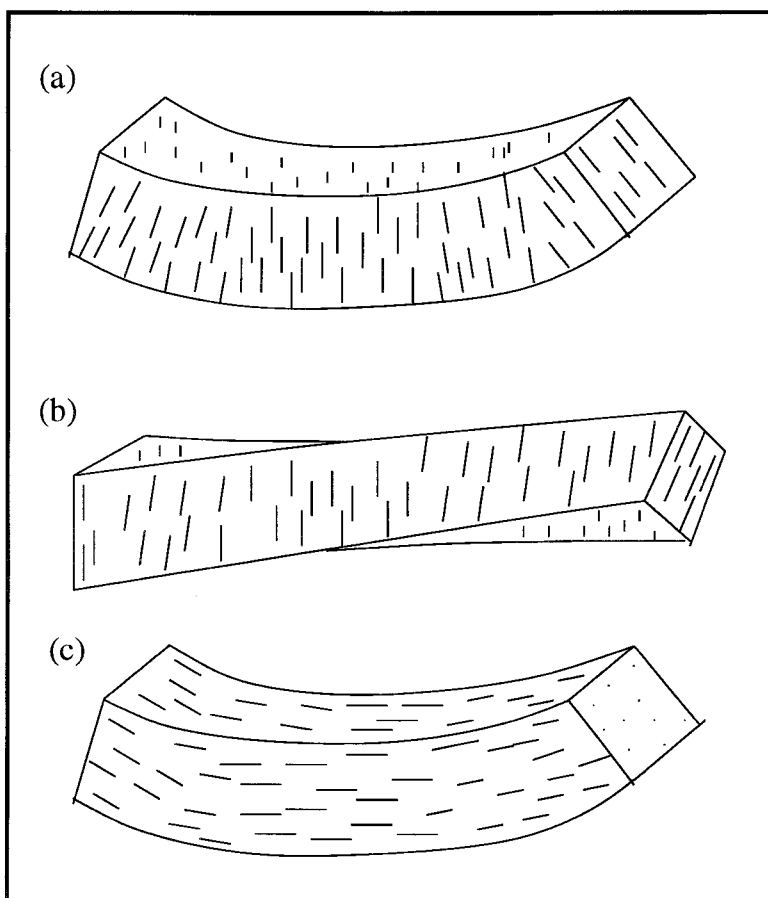


Figura B.1: Las tres deformaciones más típicas en CL: (a) *splay*, (b) *twist*, (c) *bend*.

a partir de medidas de la variación de la birrefringencia que se manifiesta a través de la incidencia normal de luz polarizada sobre una muestra de nemático sometida a la acción de un campo magnético. Medir  $K_{22}$  es algo más complicado. El *twist* está definido según una dirección, que provoca una gran birrefringencia del medio a lo largo de esta dirección. Así por ejemplo, si el director se encuentra paralelo a la interfase y se ilumina perpendicularmente con luz polarizada, el rayo emergente tiene una polarización que es independiente del estado de *twist* que tiene el nemático. De todas formas, existen técnicas basadas en la conoscopía algo más sofisticadas y que se utilizan para el cálculo de esta cantidad. Para el caso del MBBA a la temperatura de  $22^\circ$  se tienen los siguientes valores

$$K_{11} = 5.3 \pm 0.510^{-7} \text{ din} \quad (B.5)$$

$$K_{22} = 2.2 \pm 0.710^{-7} \text{ din} \quad (B.5)$$

$$K_{33} = 7.45 \pm 1.110^{-7} \text{ din} \quad (B.6)$$

En general, puesto que tienen dimensiones de energía por unidad de longitud, se puede obtener un valor aproximado de estas cantidades. Si suponemos que  $K \approx U/\sigma$  siendo  $U$  la una energía típica entre moléculas ( $2Kcal/mol$ ) y  $\sigma$  la dimensión de la molécula ( $\sim 14\text{\AA}$ ) se obtiene  $K_i \approx 10^{-6} \text{ din}$ .

Los términos  $\Omega_{24}$  y  $\Omega_{13}$  surgen cuando se considera que la contribución de términos lineales en el gradiente cuadrado del director tienen el mismo peso en la energía elástica que términos cuadráticos en el gradiente. Sin embargo, estos términos no contribuyen al estado de *bulk*, ya que, al hacer la integral en volumen en el cálculo de la energía, éstos se transforman en los términos superficiales

$$\int f_{24} d\vec{R} \sim \int d\sigma (\vec{n} \nabla \vec{n} + \vec{n} \wedge \nabla \wedge \vec{n}) \quad (B.7)$$

$$\int f_{13} d\vec{R} \sim \int d\sigma \vec{n} (\nabla \vec{n}) \quad (B.8)$$

donde  $\int d\sigma$  corresponde a la integral extendida a una superficie.

Así pues,  $K_{13}$  y  $K_{24}$  son difícilmente medibles experimentalmente y sólo hay algunos datos para casos de nematics en presencia de sustratos que interaccionan débilmente con las moléculas de CL. Aunque debido a la utilización de sustratos, su medida bien podría contener otras cantidades superficiales que entran en juego cuando se trata de distorsiones producidas por superficies reales.

Desde un punto de vista matemático, el cálculo de la constante  $K_{13}$  ha supuesto cierta controversia entre los físicos teóricos [89–94]. Su inclusión en la expresión (B.1) ha presentado un problema que se denomina como *la paradoja de  $K_{13}$* . Una forma de presentar esta paradoja es la siguiente: supongamos que la deformación del director en un nemático está controlada por su amplitud ( $a$ ) y su longitud de onda ( $\lambda$ ) como se describe en la figura B.2. De un análisis de los términos dominantes en las densidades de energías se deduce que  $\Omega_{13}$  contribuye de la forma  $a\lambda^{-2}$ , mientras que  $\Omega_b \approx \Omega_{24} \approx a^2\lambda^{-2}$ . Si tomamos el régimen de una distorsión infinitesimal ( $a \rightarrow 0$ ) se tendría que el término  $\Omega_{13}$  es dominante frente al resto de contribuciones. Si suponíamos el estado sin distorsiones ( $a \rightarrow 0$ ) como de menor energía, ahora se presenta un estado superficial como estado fundamental en el problema en *bulk* ! De modo que se ha llegado a una contradicción y es por ello el nombre de paradoja de  $K_{13}$ . Diferentes autores han intentado dar respuesta a esta cuestión, aunque aún no está claro si este término debe o no existir, es decir, si tiene significado físico.

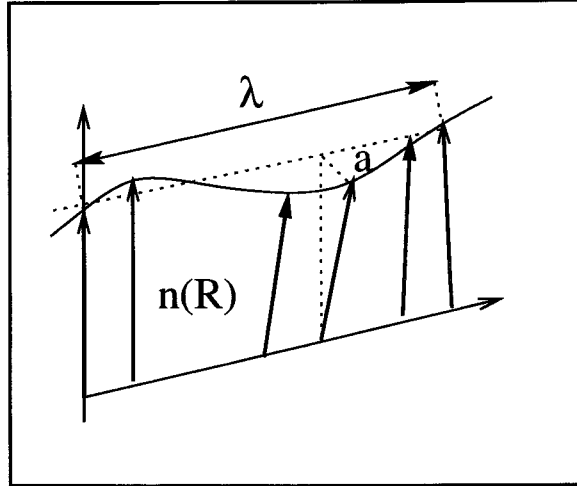


Figura B.2: Esquema de la deformación orientacional en un nematogeno.

Para casos donde el vector director varía en un plano ( $xz$ ), se tiene la parametrización  $\vec{n} = (\sin \psi(z), 0, \cos \psi(z))$  y entonces, las densidades de energía  $\Omega_b$ ,  $\Omega_{24}$  y  $\Omega_{13}$  toman la forma

$$\Omega_b = \frac{1}{2} \left[ K_{11} \sin^2 \psi(z) + K_{33} \cos^2 \psi(z) \right] \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 \quad (\text{B.9})$$

$$\Omega_{13} = \frac{K_{13}}{2} \frac{d}{dz} \left[ \sin(2\psi(z)) \right] \frac{d\psi}{dz} \quad (\text{B.10})$$

$$\Omega_{24} = 0 \quad (\text{B.11})$$

Así pues, aunque la constante  $K_{24}$  no presenta ningún problema desde el punto de vista matemático y parece aceptada la idea de que tiene significado físico y por tanto sujeta de ser medible, su contribución es cero por considerar deformaciones unidimensionales. También  $K_{22} = 0$  debido a que deformaciones tipo *twist* no están contenidas en un plano.

En el problema confinado la tensión superficial total del sistema es

$$\gamma = \gamma_{z=0}^{su} + \gamma_{z=H}^{su} + \frac{1}{2} \int_0^H \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 (K_{11} \sin^2 \psi + K_{33} \cos^2 \psi) dz + \left. \frac{K_{13}}{2} \sin(2\psi_0) \frac{d\psi}{dz} \right|_{\psi_0} - \left. \frac{K_{13}}{2} \sin(2\psi_H) \frac{d\psi}{dz} \right|_{\psi_H} \quad (\text{B.12})$$

donde  $\psi_0 \equiv \psi(0)$  y  $\psi_H \equiv \psi(H)$  son los ángulos que forma el director en las paredes localizadas en  $z = 0$  y  $z = H$ , respectivamente. Por otro lado, las contribuciones de las paredes a la tensión superficial son  $\gamma_{z=0}^{su}$  y  $\gamma_{z=H}^{su}$ . Bajo una descripción macroscópica definir explícitamente estos términos no está muy claro, aunque sí se puede obtener una forma general. Para variaciones de energía muy cerca de las paredes, entendiendo por cerca, distancias  $z$  a los sustratos menores que los rangos de las fuerzas responsables de la fase nemática, las contribuciones superficiales toman las expresiones [89]

$$\gamma_{z=0}^{su} = \gamma_{z=0}^{su}(z; \psi(0)) + g_0(z; \psi(0)) \delta_0 \psi(z) \quad (\text{B.13})$$

$$\gamma_{z=H}^{su} = \gamma_{z=H}^{su}(z; \psi(H)) + g_H(z; \psi(H)) \delta_H \psi(z) \quad (\text{B.14})$$

donde  $\delta_0 \psi(z) = \psi(z) - \psi(0)$ ,  $\delta_H \psi(z) = \psi(z) - \psi(H)$  y

$$g_0(\psi_0) = \left. \frac{d\gamma_{z=0}^{su}}{d\psi} \right|_{\psi_0} \quad (\text{B.15})$$

$$g_H(\psi_H) = \left. \frac{d\gamma_{z=H}^{su}}{d\psi} \right|_{\psi_H} \quad (\text{B.16})$$

En el límite homogéneo estas funciones tienen los comportamientos asintóticos

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \gamma_{z=0}^{su}(z; \psi(0)) = \text{constante} \quad (\text{B.17})$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \gamma_{z=H}^{su}(z; \psi(H)) = \text{constante} \quad (\text{B.18})$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} g_0(z, \psi(0)) = 0 \quad (\text{B.19})$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} g_H(z, \psi(H)) = 0 \quad (\text{B.20})$$

Si suponemos una variación lineal cerca de los sustratos:

$$\delta_0 \psi(z) = \left. \frac{d\psi}{dz} \right|_0 z \quad (\text{B.21})$$

$$\delta_H \psi(z) = \left. \frac{d\psi}{dz} \right|_H (z - H) \quad (\text{B.22})$$

se concluye las siguientes expresiones superficiales asociadas a las interfases

$$\gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) = \gamma_{z=0}^{su}(z; \psi(0)) + g_0(z; \psi(0))\psi'(0)z \quad (\text{B.23})$$

$$\gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) = \gamma_{z=0}^{su}(z; \psi(H)) + g_H(z; \psi(H))\psi'(H)(z - H) \quad (\text{B.24})$$

con  $\psi'(i) = \left. \frac{d\psi}{dz} \right|_i$ .

Para el problema concreto de un nemático confinado entre paredes opuestas, se tiene que  $\psi(0) = 0$  y  $\psi(H) = \pi/2$  y se da lugar al valor  $K_{13} = 0$ . Por lo que la expresión final de la tensión superficial queda

$$\begin{aligned} \gamma = & \gamma_{z=0}^{su}(\psi(0), \psi'(0)) + \gamma_{z=H}^{su}(\psi(H), \psi'(H)) + \\ & \frac{1}{2} \int_0^H \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 (K_{11} \sin^2 \psi + K_{33} \cos^2 \psi) dz \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

Que corresponde a la ecuación 4.6 utilizada en el Capítulo 4.

- Cálculo Microscópico de las Constantes de Frank

Las constantes elásticas pueden venir dadas en función de parámetros microscópicos. Poniewierski y Stecki [95] derivaron una expresión que relaciona las constantes elásticas de Frank con la función de correlación directa del fluido,  $C(\vec{r} - \vec{r}', \omega, \omega')$ . El cálculo detallado viene en la referencia [95], aquí, sólo decir, que con DFT la energía elástica viene dada como el coste energético que supone distorsionar el fluido homogéneo con perfil  $\rho_b(\omega)$  de la forma

$$\begin{aligned} \Delta\Omega = & \frac{KT}{2} \int d\vec{r} d\omega \int d\vec{r}' d\omega' C(\vec{r} - \vec{r}', \omega, \omega') [\rho(\vec{r}, \omega) - \rho_b(\omega)] [\rho(\vec{r}', \omega') - \rho_b(\omega')] + \\ & \frac{KT}{2} + \int d\vec{r} d\omega \frac{[\rho(\vec{r}, \omega) - \rho_b(\omega)]^2}{\rho(\vec{r}, \omega)} + O([\rho(\vec{r}, \omega) - \rho_b(\omega)]^3) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Supongamos que la distorsión supone básicamente una rotación del director de la forma

$$\rho(\vec{r}, \omega) = \rho_b f(\omega \cdot n(\vec{r})) \quad (\text{B.27})$$

esto equivale a decir que la estructura local de un nemático distorsionado es indistinguible de la que le corresponde al fluido homogéneo con el mismo director. Esto es cierto, si suponemos deformaciones lentas del director.

Entonces, la expresión de la energía elástica coincide con la ecuación (B.1) (donde  $\Omega_{elástica} = \Omega_b$ ) si

$$K_{11} = \frac{1}{2}KT\rho_b^2 \int x_{12}^2 C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) f'(\cos \theta_1) f'(\cos \theta_2) \omega_{1x} \omega_{2x} d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_{12} \quad (B.28)$$

$$K_{22} = \frac{1}{2}KT\rho_b^2 \int x_{12}^2 C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) f'(\cos \theta_1) f'(\cos \theta_2) \omega_{1y} \omega_{2y} d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_{12} \quad (B.29)$$

$$K_{33} = \frac{1}{2}KT\rho_b^2 \int z_{12}^2 C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) f'(\cos \theta_1) f'(\cos \theta_2) \omega_{1x} \omega_{2x} d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_{12} \quad (B.30)$$

donde  $\omega_i$  hace referencia a la componente  $i$  del vector  $\omega$ ,  $\theta$  el ángulo que forma el eje molecular con el director de la fase nemática y  $f'(\cos \theta)$  es la derivada de la función  $f$  respecto a su argumento. Por otro lado, la función correlación directa se define a partir de su expresión en el equilibrio

$$C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = -\frac{\delta F^{exc}/KT}{\delta \rho(\vec{r}_1, \omega_1) \delta \rho(\vec{r}_2, \omega_2)} \quad (B.31)$$

que en la aproximación de campo medio toma la forma

$$C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = -U_p(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)/KT \quad (B.32)$$

El potencial atractivo se puede reexpresar de la siguiente manera (véase Apéndice A)

$$U_p(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = -(4\pi)^{-3/2} V_{000}(r) - \frac{\sqrt{5}}{(4\pi)^{3/2}} V_{220}(r) P_2(\omega_1 \cdot \omega_2) + \quad (B.33)$$

$$\frac{5}{(4\pi)^{3/2}} V_{202}(r) [P_2(\omega_1 \cdot \omega_r) + P_2(\omega_2 \cdot \omega_r)]$$

con  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ,  $\omega_r = \vec{r}_{12}/r_{12}$  y

$$\omega_{ix} = \sin \theta_i \cos \phi_i \quad (B.34)$$

$$\omega_{iy} = \sin \theta_i \sin \phi_i \quad (B.35)$$

Se puede comprobar fácilmente que el término  $V_{000}$  no contribuye en ninguna de las integrales (B.28)-(B.30) ya que su contribución viene acompañada de la integral angular

$$\int d\omega_1 f'(\cos \theta_1) \omega_{1x} = 0 \quad (B.36)$$

debido a la integración sobre la variable azimutal. Por otro lado, es conveniente definir las coordenadas espaciales a través de armónicos esféricos, tomando las expresiones

$$x_{12}^2 = \frac{1}{3}r_{12}^2 \sqrt{4\pi} Y_{00}(\omega_r) - \frac{1}{3}r_{12}^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\omega_r) + r_{12}^2 \sqrt{\frac{2\pi}{15}} [Y_{22}(\omega_r) + Y_{2\bar{2}}(\omega_r)] \quad (B.37)$$

$$z_{12}^2 = \frac{1}{3}r_{12}^2 \sqrt{4\pi} Y_{00}(\omega_r) + r_{12}^2 \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_{20}(\omega_r) \quad (B.38)$$

Así pues, se tiene que las coordenadas  $\{x_{12}, z_{12}\}$  vienen dada por los armónicos esféricos  $Y_{00}$ ,  $Y_{20}$  y  $Y_{2\pm 2}$ .



Sin embargo, teniendo en cuenta que el teorema de adición (Ec. A.5) junto con la regla de ortogonalidad de los armónicos esféricos,

$$\int d\omega Y_{lm}(\omega) Y_{l'm'}(\omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

resulta que sólo los términos isótropos de  $x_{12}$  y  $z_{12}$  contribuyen. Dada las expresiones de  $K_{11}$  y  $K_{33}$  ello supone:  $K_{11} = K_{33}$ . Además, también se deduce que sólo el término  $V_{220}$  en la expresión de  $C(\vec{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$  tiene una contribución no nula en el cálculo de las constantes elásticas.

Por otro lado, en la expresión de  $K_{22}$  la única dependencia en el ángulo azimutal  $\phi$  contribuye de la forma  $\int \omega_{iy} d\omega_i = 0$  y por lo tanto  $K_{22} = 0$  como cabía esperar por el tipo de distorsiones que se están considerando (no *twist*).

Así pues, para el modelo microscópico de CL que se utiliza en esta memoria, las únicas constantes de Frank distintas de cero vienen expresadas de la forma

$$K_{11} = K_{33} = \frac{1}{6(4\pi)^{1/2} \rho_b^2} \int r_{12}^2 d\vec{r}_{12} \left[ -V_{220}(r_{12}) \sum_m Y_{2m}^*(\omega_1) Y_{2m}(\omega_2) \right] \quad (B.39)$$

$$\times f'(\cos\theta_1) f'(\cos\theta_2) \omega_{1x} \omega_{2x} d\omega_1 d\omega_2$$

También las coordenadas angulares pueden venir dadas en función de armónicos esféricos

$$\omega_{ix} = \sin\theta_i \cos\phi_i = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left[ Y_{11}(\omega_i) - Y_{1\bar{1}}(\omega_i) \right] \quad (B.40)$$

donde se ha tenido en cuenta que

$$Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l\bar{m}} \quad (B.41)$$

Al realizar la integración azimutal en la ecuación (B.40) resulta que del sumatorio  $\sum_m$  sólo los términos con  $m = 1, -1$  contribuyen a la integral. Por lo que, la expresión que resulta es

$$K_{11} = K_{33} = \frac{4\pi^{3/2}}{9} \rho_b^2 \int dr_{12} r_{12}^4 \left( -V_{220}(r_{12}) \right) \times$$

$$\left[ \int d\omega_1 Y_{2\bar{1}}^*(\omega_1) Y_{1\bar{1}}(\omega_1) f'(\cos\theta_1) \right]^2 \quad (B.42)$$

Por otro lado, la forma de  $f(\cos\theta)$  viene dada por la expresión (véase Capítulo 3)

$$f(\cos\theta) = \frac{\exp\{-v_{ef}(z, \omega)/KT\}}{\int d\omega \exp\{-v_{ef}(z, \omega)/KT\}} \quad (B.43)$$

Que en *bulk* toma la forma simplificada

$$f(\cos\theta) = \frac{\exp\{-\int d\vec{r} V_{220}(r) P_2(\cos\theta)\}}{\int_1^{-1} d(\cos\theta) \exp\{-\int d\vec{r} V_{220}(r) P_2(\cos\theta)\}} \quad (B.44)$$

Teniendo en cuenta que  $f' = f \ln f$  y sustituyendo (B.45) en la ecuación (B.40), se tiene la forma final de las constantes elásticas de Frank en función de parámetros microscópicos del modelo de CL

$$K_{11} = K_{33} = -2\pi \rho_b^2 \eta_b^2 \int dr r^4 V_B(r)$$

$$= 2\pi \rho_b^2 \eta_b^2 \epsilon_B \int_{\sigma}^{\infty} dr r^3 \exp\{-\lambda_B(r - \sigma)\}$$

# Bibliografía

- [1] M. Houssa, A. Oualid y L. F. Rull, *Molec. Phys.*, **94**, 439 (1998); M. Houssa, L. F. Rull y S. McGrother, *J. Chem. Phys.* **109**, 9529 (1998).
- [2] S. C. McGrother, A. Gil-Villegas y G. Jackson. *Molc. Phys.* **95**, 3, 657.
- [3] M. J. Stephen y J. P. Stranley, "Physics of Liquid Crystals", *Rev. Mod. Phys.* **46**, 617 (1974).
- [4] D. Pohl y W. Goldberg, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1111 (1982).
- [5] M. R. Moldover y J. W. Cahn, *Science* **207**, 1073 (1980).
- [6] J. S. Rowlinson y B. Widom, "Molecular Theory of Capillarity", (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [7] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
- [8] D. E. Sullivan y M. M. Telo da Gamma, "Fluid Interfacial Fenomena", (C. A. Croxton. Wiley, New York, ).
- [9] R. Evans y P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **80**, 587 (1984).
- [10] C. Ebner, *Phys. Rev. A* **22**, 2776 (1980).
- [11] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, J. M. J. van Leeuwen y E. O. Vossack, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 98 (1987).
- [12] J. M. J. van Leeuwen, M. J. P. Nijmeijer y C. Bruin, *Phys. Scrip.* **T25**,
- [13] P. G. Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
- [14] J. O. Indekeu, *Physica A* **183**, 439 (1992).
- [15] C. Ebner y W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
- [16] J. E. Finn y P. A. Monson, *Phys. Rev. A* **39**, 6402 (1989).
- [17] H. Kellay, D. Bonn y J. Meunier, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1975 (1992).
- [18] Véase las gráficas experimentales presentadas en el artículo de por R. Evans y M. Chan, *Physics World*, Abril 1996.
- [19] P. Tarazona y R. Evans, *Mol. Phys.* **48**, 799 (1983).
- [20] H. Nakanishi y M. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1565 (1982).
- [21] H. Nakanishi y M. Fisher, *J. Chem. Phys.* **78**, 3279 (1980).

- [22] W. F. Saam y M. W. Cole, *Phys. Rev. B* **11**, 1086 (1975).
- [23] R. Evans y U. M. B. Marconi, *Chem. Phys. Lett.* **114**, 415 (1985).
- [24] R. Evans y U. M. B. Marconi, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 7138 (1987).
- [25] R. Lipowsky y G. Gomper, *Phys. Rev. B* **29**, 5213, (1984).
- [26] K. E. Gubbins, "Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications", (J. Fraissard y Kluwer, Dordrecht, 1996).
- [27] D. H. Everett y J. M. Haynes, "Colloids Science", (Chemical Society, London, 1973).
- [28] R. Evans y U. M. B. Marconi, *Phys. Rev. A* **32**, 3187 (1985).
- [29] R. Evans y P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **80**, 587 (1984).
- [30] R. Evans, U. M. B. Marconi y P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **84**, 2376 (1986).
- [31] P. Tarazona y R. Evans, *Mol. Phys.* **48**, 799 (1983).
- [32] T. J. Sluckin y A. Poniewiersky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 349 (1979).
- [33] B. Alkhalifa, H. Allinson, N. Boden, S. D. Evans y J. R. Henderson, *Phys. Rev. E* **59**, 3033 (1999).
- [34] G. P. Crawford, R. J. Ondris-Crawford, J. W. Doane y S. Žumer, *Phys. Rev. E* **53**, 3647 (1996).
- [35] M. M. Witterbrood, Th. Rasing, S. Stallinga y I. Muševič, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1232 (1998).
- [36] B. Zalar, S. Žumer y D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 4866 (2000).
- [37] H. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **84**, 1023 (1988).
- [38] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1059 (1976).
- [39] A. Poniewiersky y T. J. Sluckin, *Liq. Cryst.* **2**, 281 (1987).
- [40] M. M. Telo da Gama, P. Tarazona, M. P. Allen y R. Evans, *Mol. Phys.* **71**, 801 (1990).
- [41] P. Chiarelli, S. Faetti y L. Frozoni *J. Phys. (Paris)*, **44**, 1061 (1983).
- [42] A. K. Sen y D. E. Sullivan, *Phys. Rev. A* **35**, 1391 (1987).
- [43] R. Seidin, R. M. Hornreich y D. W. Allender, *Phys. Rev. E* **55**, 4302 (1997).
- [44] A. Poniewierski y A. Samborski, *Liqu. Cryst.* **27**, 1285 (2000).
- [45] G. Barbero y R. Barberi, *J. Physique* **44**, 609 (1983).
- [46] E. Martín del Río, M. M. Telo da Gama, E. de Miguel y L. F. Rull, *Europhys. Lett.* **35**, 189 (1996); *ibid.* *Phys. Rev. E* **52**, 5028 (1995).
- [47] M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* **52**, 585 (1984).
- [48] P. I. C. Teixeira, *Phys. Rev. E* **55**, 2876 (1997).
- [49] R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1575 (1982).

- [50] R. Evans, 'Fundamental of Inhomogeneous Fluids', D. Henderson. New York, 1992.
- [51] P. Tarazona, U. M. B. Marconi y R. Evans, *Mol. Phys.* **60**, 573 (1987).
- [52] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **31**, 2672 (1985).
- [53] P. Tarazona y B. Evans, *Mol. Phys.* **52**, 843 (1984).
- [54] P. Tarazona, *Mol. Phys.* **52**, 81 (1984).
- [55] C. Rascón, L. Mederos y G. Navascúes, *Phys. Rev. E* **53**, 5698 (1996).
- [56] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [57] W. Maier y A. Saupe, *Z. Naturforsch* **13 a**, 882 (1959).
- [58] M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* **52**, 585 (1984).
- [59] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, 'Numerical Recipes', segunda edición. Cambridge University Press, New York, 1992.
- [60] I. Rodríguez-Ponce, J.M Romero-Enrique, E. Velasco, L. Mederos y L. F. Rull, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2697 (1999).
- [61] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, E. Velasco, L. Mederos y L. F. Rull, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A367 (2000).
- [62] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [63] R. van Roij, M. Dijkstra y R. Evans, *Europhys. Lett.*, **49**, 350 (2000).
- [64] I. Rodríguez-Ponce, J.M Romero-Enrique y L. F. Rull, enviado a *Phys. Rev. E*.
- [65] V. Palermo, F. Biscarini y C. Zanoni, *Phys. Rev. E.* **57**, 2519 (1998).
- [66] M. P. Allen, *J. Chem. Phys.* **112**, 5447 (2000).
- [67] D. Adrienko, G. Germano y M. P. Allen, *Phys. Rev. E* **62**, 6688 (2000).
- [68] M. P. Allen, *Mol. Phys.* **96**, 1391 (1999).
- [69] G. D. Wall y D. J. Cleaver, *Phys. Rev. E* **56**, 4306 (1997).
- [70] N. Priezjev y A. Pelcovits, *Phys. Rev E* **62**, 6734 (2000).
- [71] P. Pieranski y B. Jérôme, *Phys. Rev. A* **40**, 317 (1989).
- [72] G. Ryschenkow y M. J. Kleman, *J. Chem. Phys.* **64**, 404 (1976).
- [73] J. S. Patel y H. Yokoyama, *Nature* **362**, 525 (1993).
- [74] M. Monkade, M. Boix y G. Durand, *Europhys. Lett.* **5**, 697 (1988).
- [75] M. Yokoyama, "Handbook of Liquid Crystal Research", (NY: Oxford University Press, 1984).
- [76] R. Barbieri, M. Giocondo, M. Iovane, I. Dozov y E. Polossat, *Liq. Cryst.* **25**, 23 (1998).
- [77] M. M. Witterbrood, D. H. Luijendijk, S. Stallinga y Th. Rasing, *Phys. Rev. E* **54**, 5232 (1996).



- [78] G. S. Iannacchione y D. Finotello, Phys. Rev. Lett. **69** 2094 (1992).
- [79] F. N. Braun, T. J. Sluckin y E. Velasco, J. Chem. Phys. **16**, 2741 (1996).
- [80] P. I. C. Teixeira y T. J. Sluckin, J. Chem. Phys. **97**, 1510 (1992).
- [81] P. Sheng, Phys. Rev. A. **26**, 1610 (1982).
- [82] J. Quintana y A. Robledo, Physica A **248**, 28 (1998).
- [83] B. Tjjipto-Margo, A. K. Sen, L. Mederos y D. E. Sullivan, Mol. Phys. **67**, 601 (1989).
- [84] T. Qian, X. Zhuang y Y. R. Shen, Phys. Rev. R **59**, 1873 (1999).
- [85] M. M. Telo da Gama, Mol. Phys. **52**, 611 (1984).
- [86] A. Šarlah y S. S. Žumer, Phys. Rev. E **60**, 1821 (1999).
- [87] C. G. Gray y K. E. Gubbins, 'Theory of Molecular Fluids', Clarendon. Oxford, 1984.
- [88] J. Nehring y A. Saupe, J. Chem. Phys. **54**, 337 (1971).
- [89] G. Barbero y S. Ponti, Phys. Lett. A **239**, 267 (1998).
- [90] V. M. Pergamenshchik y S. Žumer, Phys. Rev. E **59**, 2531 (1999).
- [91] S. Faetti, Phys. Lett. A **255**, 165 (1999).
- [92] V. M. Pergamenshchik, Phys. Rev. E **58**, 16 (1998).
- [93] H. Yokoyama, Phys. Rev. E **55**, 2938 (1997).
- [94] A. M. Somoza y P. Tarazona, Mol. Phys. **72**, 991 (1991).
- [95] A. Poniewierski y J. Stecki, Mol. Phys. **39**, 1931 (1979).

## UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Sevilla, 8 de JUNIO 2007

Revisado el expediente presentado por los señores firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. M. INMACULADA RODRIGUEZ PONCE  
sobre ESTUDIO TEÓRICO DE LAS TRANSICIONES  
ORIENTALES EN UN CRISTAL LÍQUIDO  
NEMÁTICO EN PRESENCIA DE SUSTRATOS  
con la calificación de SOBRESALIENTE CON  
LAUDE POR UNANIMIDAD

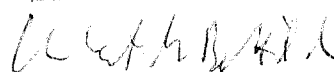
El Vocal.



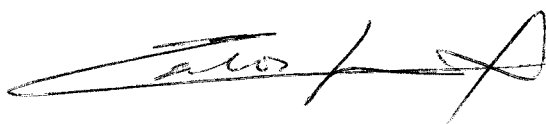
El Presidente



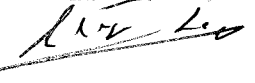
El Vocal.



El Secretario.



El Vocal.



El Doctorado.

