

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

OPD. FISICA ATOMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

FACULTAD DE FÍSICA

18. MARZO 1999

9. ABRIL 1999

T.S_166

de 1999

EL DIRECTOR DE

Universidad de Sevilla
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear.

R. 10.661

SIMULACION POR ORDENADOR DE UN MODELO DE CRISTAL LIQUIDO DIPOLAR

UBS

1193712

Tesis presentada por:
Mohammed Houssa

Director: Luis F. Rull

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Sevilla, a los 16 días del mes de Marzo de 1999.
al folio 89 número 22 del libro

16 MAR. 1999

Sevilla,

El Jefe del Negociado de Tesis



D. 10.661

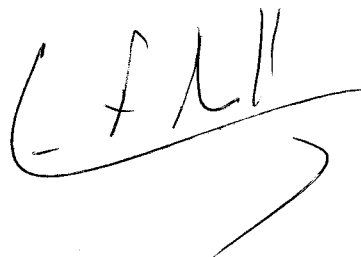
Universidad de Sevilla
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear.

SIMULACION POR ORDENADOR DE
UN MODELO DE CRISTAL LIQUIDO
DIPOLAR

Tesis presentada por:
Mohammed Houssa



Director: **Luis F. Rull**



*a Maria del Carmen,
a Rachid*

Agradecimientos

Resulta difícil, casi imposible, agradecer a quienes me han acompañado a lo largo de estos últimos años el haber estado a mi lado. Todos ellos saben cuánto les debo. Sin embargo, me gustaría dedicar unas palabras a quienes han vivido conmigo el día a día.

En primer lugar, quiero expresar mis agradecimientos al director de mi tesis **Luis F. Rull** por su apoyo constante, por lo mucho que me ha enseñado y por su paciencia para realizar este trabajo. En el plan personal, toda mi gratitud por haberle tenido como compañero en los momentos de fatiga. Solo puedo decir, en definitiva, que muy difícilmente hubiera encontrado un director de tesis mejor. Muchas gracias.

La elaboración de la tesis doctoral ha sido un largo trabajo. Durante todo ese tiempo, muchas son las personas que me han ayudado, Quisiera agradecer a todas aquellas personas que han ayudado para la realización de esta tesis.

Mención aparte merece mi familia toda. Mi tío **Mohamed Benzaida**, mi madre, mi padre y mis hermanos han contribuido a este trabajo tanto como yo y desde antes que yo y han llenado todos los años de mi vida de alegría con su profunda confianza en mí.

A todos los amigos, amigas y a todos los compañeros de despacho, en particular a **J. M. Romero Enrique** con él siempre había física por detrás de los datos.

Índice General

1	Introducción	2
2	Métodos de simulación en Ordenador	12
2.1	Simulación por Dinámica Molecular (DM)	13
2.1.1	El algoritmo "Leap - frog"	16
2.2	Simulación por el método de Monte Carlo	20
2.2.1	Método de simulación en el colectivo NpT	22
3	Simulación de las interacciones dipolares en un modelo de Cristal	
	Líquido	30
3.1	Introducción	30
3.2	Modelo de potencial Gay-Berne	33
3.3	Interacción dipolo-dipolo	35
3.3.1	Calculo de las fuerzas	43
3.3.2	Expresión de los momentos	45
3.4	Detalles de la simulación	46
3.5	Resultados	47
3.5.1	Isoterma $T^* = 1.25$	47
3.5.2	Comparación entre los métodos	59
3.5.3	Altas temperaturas	69
4	Efecto del momento dipolar central	78
4.1	Introducción	78
4.2	Anisotropia $\kappa = 3$	80
4.3	Anisotropia $\kappa = 4$	95

5	Efecto del momento dipolar terminal	106
5.1	introducción	106
5.2	Resultados	107
5.2.1	$T^* = 1.25$	107
5.2.2	$T^* = 2.00$	114
5.2.3	Influencia del momento dipolar	121
5.2.4	$T^* = 1.00$	130
6	Conclusiones	135
A	Método del Campo de reacción y Suma de Ewald	140
A.1	Introducción	140
A.1.1	La suma de Ewald	144
A.1.2	El campo de reacción	148

Índice de Figuras

3.1	Geometría molecular de una partícula según el modelo de Gay-Berne .	34
3.2	Potencial intermolecular con dipolo central y sin dipolo para varias configuraciones que pueden dar lugar a la formación de mesofases. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.0$	37
3.3	Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo central localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$. .	38
3.4	Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo terminal localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$. .	39
3.5	Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo terminal localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$. .	40
3.6	Potencial GB más una interacción dipolar terminal localizada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y en la dirección paralela al eje principal de la partícula.	41
3.7	Proyecciones en el plano $z=0$ de las superficies equipotenciales de moléculas GB con dipolo central en una configuración antiparalela para distintos valores de la intensidad del momento dipolar (a) $\mu^* = 0.0$, b) $\mu^* = 0.5$, c) $\mu^* = 1.0$ y d) $\mu^* = 1.5$).	42

3.8	Isoterma $T^* = 1.25$ de un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolos $\mu^* = 0.0$ y $\mu^* = 2.5$. Los resultados se obtuvieron por DM-NVT para la fase isotrópica y nemática y MC-NpT para la fase esmética B en el caso de dipolo $\mu^* = 0.0$, mientras que para el caso del dipolo $\mu^* = 2.5$, los resultados se obtuvieron por MC-NpT utilizando el método del campo de reacción. Todos los resultados sin dipolos se han obtenido comprimiendo el sistema mientras que los de dipolo de las dos formas.	49
3.9	Los círculos representan el parámetro de orden de polarización (P_1) y los triángulos son los valores del parámetro de orden nemático (S) obtenidos por simulación MC-NpT con el método del campo de reacción a lo largo de la isoterma $T^* = 1.25$ y a dipolo $\mu^* = 2.5$	50
3.10	Función $g_{ }(r_{ })$ de un sistema de 256 moléculas GB con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolo $\mu^* = 0.0$ a temperatura $T^* = 1.25$. Los resultados de simulación se obtuvieron por MC-NpT.	51
3.11	La proyección en el plano perpendicular al director de la función de distribución par de un sistema de 256 partículas GB con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolo $\mu^* = 0.0$ a temperatura $T^* = 1.25$. Los resultados de simulación se obtuvieron por MC-NpT.	52
3.12	Los valores del parámetro de orden S , densidad, ρ^* y energía potencial por partícula, U^* obtenidos a $T^* = 1.25$ y $p^* = 3.7$ mediante el método MC-NpT-CR por compresión del sistema desde una fase isotrópica a $p^* = 3.5$. La intensidad de dipolo fué $\mu^* = 2.5$	57
3.13	Los valores del parámetro de orden S , densidad, ρ^* y energía potencial por partícula, U^* obtenidos a $T^* = 1.25$ y $p^* = 2.5$ mediante el método MC-NpT-CR por expansión del sistema desde una fase esmética B a $p^* = 2.65$. La intensidad de dipolo fué $\mu^* = 2.5$	58
3.14	La proyección de la función de distribución par en el plano a) paralelo al director $g_{ }(r_{ })$ del sistema que se encuentra en fase isotrópica a presión $p^* = 3.5$ (línea discontinua) y esmética a $p^* = 3.7$ (línea discontinua)	60

3.15	La función de distribución $g_1(r^*)$ del sistema 256 partículas en la fase isotropa a $p^* = 3.5$ (línea discontinua) y SmB a $p^* = 3.7$ (línea continua).	61
3.16	La proyección de la función de distribución par en el plano perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 256 partículas GB. La continúa corresponde a la fase SmB a $p^* = 3.7$ mientras que la línea discontinua es la misma función del sistema en la fase isotrópica a $p^* = 3.5$	62
3.17	Imagen representativa de una capa del sistema al final de la simulación MC-NpT a $p^* = 3.7$ de un sistema de 256 partículas GB con dipolo $\mu^* = 2.5$ y a temperatura $T^* = 1.25$. El color rojo representa una dirección del dipolo y el azul representa la dirección opuesta.	63
3.18	La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de un sistema de 256 partículas GB con y sin interacciones dipolares a densidad ≈ 0.38 .	64
3.19	La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema de 256 partículas GB con y sin interacciones dipolares a densidad ≈ 0.38 .	65
3.20	Representación de los valores de las propiedades termodinámicas obtenidos por simulación para $T^* = 1.25$ con distintos métodos (SE y CR) de un sistema de 256 partículas de un fluido GB polar. a) Parámetro de orden, b) presión y c) energía total por partícula.	67
3.21	Propiedades estructurales de 256 del fluido GB polar obtenidas por simulación con el método del campo de reacción y Suma de Ewald para las fases encontradas (isótropa a presión $p^* = 3.5$ y esméctica B a $p^* = 5.5$). a) $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, b) $g_{\perp}(r_{\perp})$ y c) $g_1(r)$.	68
3.22	Isotermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC-NpT-CR.	72
3.23	Parámetro de orden nemático a lo largo de las isotermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC-NpT-CR.	73
3.24	Parámetro de orden de polarización a lo largo de las isotermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC-NpT-CR.	74

3.25	Diagrama de fases aproximado del fluido Gay-Berne dipolar con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ y $\mu^* = 2.5$. La zona sombreada corresponde a la región de coexistencia de las dos fases, los diamantes son el límite alto de la fase isotrópica, los cuadrados son la coexistencia con la fase nemática, los triángulos son las altas densidades de la fase nemática y los círculos las bajas densidades de la fase esméctica B.	75
4.1	Isoterma $T^* = 1.25$ de un sistema de 256 partículas GB con dipolo central para a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$	81
4.2	Variación del parámetro de orden nemático (Triángulos negros), de la polaridad P_1 (Círculos blancos) para a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$	86
4.3	Función de correlación orientacional de segundo orden para un fluido GB polar en las transiciones de fases I-N y N-SmB. La figura representa los distintos valores de dipolos igual que la Figura 4.1.	89
4.4	La proyección de la función de distribución radial par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para los estados del sistema en la transición N-SmB para el mismo sistema que la Figura 4.1.	90
4.5	Imagen representativa de un fluido GB dipolar a $T^* = 1.25$, $p^* = 9.0$ y $\mu^* = 1.5$ en la fase esméctica B. La misma configuración representada desde diferentes perspectivas: a) desde el lado donde se ven las capas esmécticas y b) del lado en que se ve la fuerte correlación translacional entre capas sucesivas. Los colores indican la dirección del dipolo y el tamaño de las partículas ha sido reducido para ver la imagen con claridad.	91
4.6	La proyección en el plano perpendicular al director de la función de distribución radial par $g_{\perp}(r_{\perp})$ en la zona de transición N-SmB. Las cuatro figuras corresponden a los distintos valores de μ^* , (Igual que la Figura 4.1).	92
4.7	Comportamiento de la función de correlación orientacional de primer orden obtenida mediante simulación MC-NpT de 256 fluido GB con dipolo central. a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$ para la temperatura reducida $T^* = 1.25$	93

4.8	Densidades de transición isotropo-nemático y nemático-esméctico B de un sistema de GB dipolar con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ en función de la intensidad del dipolo μ^* . Los resultados han sido obtenidos mediante simulaciones MC-NpT a temperatura reducida $T^* = 1.25$. Los cuadros indican la densidad de transición I-N y los triangulos las densidades de transición N-SmB	94
4.9	La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 1.5$ y para $T^* = 1.25$	97
4.10	La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 2.0$ y para $T^* = 1.25$	98
4.11	La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 2.5$ y para $T^* = 1.25$	99
4.12	Imagen representativa de un sistema de 500 partículas GB dipolares con $\kappa = 4$ y $\kappa' = 5$ en un estado de fase esméctica B para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$, presión $p^* = 2.5$ y temperatura $T^* = 1.25$. Los colores indican la dirección del dipolo y el tamaño de las prtículas ha sido reducido para que se ve la imagen con claridad.	101
4.13	Funciones de distribución para un sistema de 500 partículas GB con dipolo central en la fase esméctica B. los mismos puntos del estado presentados en la Imagen representativa del sistema de la Fig. 4.11. a) $g_1(r^*)$, b) $g_2(r^*)$, c) $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y d) $g_{\perp}((r_{\perp})$	102
5.1	Isotermas $T^* = 1.25$ y $T^* = 2.00$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal, las isoterma se ha obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	109

5.2	Función de de correlación orientacional de segundo orden, $g_2(r^*)$, de un sistema GB con una interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$	110
5.3	Función de correlación orientacional de segundo orden, $g_2(r)$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$	111
5.4	Proyección de la función de de correlación de pares en el plano perpendicular al director , $g_{\perp}(r_{\perp})$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$	112
5.5	Función de de correlación orintacional de primer orden, $g_1(r)$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$	113
5.6	Parámetro de orden nemático, S, y de polarización P_1 de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	118
5.7	$g_2(r^*)$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	119
5.8	$g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	120
5.9	$g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	121

5.10	Isoterma $T^* = 2.00$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para distintos valores de la intensidad del dipolo μ^*	123
5.11	Parámetros de orden nemático, S , y de polarización, P_1 , obtenidos a lo largo de la isoterma $T^* = 2.00$ mediante simulaciones MC en el colectivo NpT de un sistema de 256 partículas GB con un dipolo terminal de intensidad $\mu^* = 1.50$	124
5.12	Igual que la figura 5.11 para una intensidad dipolar de $\mu^* = 2.50$. . .	125
5.13	$g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.50$	126
5.14	$g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.50$	127
5.15	$g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.50$	128
5.16	$g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.50$	129
5.17	Perfil de densidad de un sistema de 1000 partículas GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.00$ obtenido utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$. Los puntos representan los centros de masas y los vectores la dirección del dipolo terminal. . . .	132
5.18	Imagen representativa de un sistema de 1000 partículas GB con interacción dipolar terminal situada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y de dirección paralela al eje principal de la partícula. La temperatura reducida es $T^* = 1.00$ y los resultados han sido obtenidos utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$. Los puntos representan los centros de masas y los vectores la dirección del dipolo terminal.	133

5.19 Imagen representativa de de un sistema de 1000 partículas GB con interacción dipolar terminal situada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y de dirección paralela al eje principal de la partícula. La temperatura reducida es $T^* = 1.00$ y los resultados han sido obtenidos utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$	134
---	-----

Índice de Tablas

3.1	Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB sin interacción dipolar en la transición N-SmB para $T^* = 1.25$	48
3.2	Resultados de simulación MC- NpT para un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a $T^* = 1.25$. la intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.5$	55
3.3	Resultados de simulación DMNVT utilizando el método de la suma de Ewald para un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a $T^* = 1.25$. la intensidad del del dipolo es $\mu^* = 2.5$, presión, energía potencial por partícula y densidad estan en unidades reducidas S indica el parámetro de orden	56
3.4	Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB con intercciones dipolares centrales para un sistema de 256 partículas, a temperatura $T^* = 1.50$	70
3.5	Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB con intercciones dipolares centrales para un sistema de 256 partículas, a temperatura $T^* = 2.00$. El valor de la intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.5$	71
3.6	Presiones y densidades de transición para un fluido GB dipolar para una intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método de simulación MCNpT. Los parámetros del potencial son: $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$. La temperatura reducida es T^* , P_{IN} es la presion de transición de la fase isotropa a la fase nemática, P_{NSmB} es la misma propiedad para la transición N-SmB; ρ_{IN} son las densidades de coexistencia I-N y ρ_{NSmB} son las mismas para las transiciones N-SmB. El tamaño del sistema es $N = 256$	71

4.1	Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares centrales, para la temperatura reducida $T^* = 1.25$ y para el dipolo $\mu^* = 0.5$	82
4.2	Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 1.0$	83
4.3	Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 1.5$	84
4.4	Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 2.0$	85
4.5	Las presiones y densidades de transición para las transiciones I-N y N-SmB de un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a temperatura reducida $T^* = 1.25$	88
4.6	Resultados de simulación MC-NpT obtenidos para un sistema de $N = 500$ partículas de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ para $T^* = 1.25$, μ^* es la intensidad reducida del momento dipolar, ρ^* la densidad reducida, p^* corresponde a la presión reducida, B parámetro de orden de enlace, S parámetro de orden nemático y P_1 el parámetro de orden de polarización.	96
4.7	Resultados de simulación de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ a temperatura $T^* = 1.25$ y variando la presión reducida. El valor del momento dipolar reducido es $\mu^* = 2.0$. B el parámetro de orden de enlace, S el parámetro de orden nemático y P_1 es la polaridad del sistema. El tamaño del sistema es $N = 500$	103
4.8	Resultados de simulación de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ a presión reducida $p^* = 1.5$. T^* es la temperatura reducida y ρ^* es la densidad reducida. El valor del momento dipolar reducido es $\mu^* = 2.5$. B el parámetro de orden de enlace, S el parámetro de orden nemático y P_1 es la polaridad del sistema. El tamaño del sistema es $N = 500$	104
5.1	Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 1.25$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$	108

5.2	Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.5$	116
5.3	Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para el dipolo $\mu^* = 2.0$	117
5.4	Resultados de simulación MC NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$	122
5.5	Propiedades termodinámicas obtenidas por simulación MC en el colectivo NpT para el valor de dipolo terminal $\mu^* = 2.00$. N es el número de partículas del sistema.	131

Capítulo 1

Introducción

Un cristal líquido o mesofase es un estado de la materia intermedio entre un sólido y un líquido isótropo y exhibe propiedades de ambos, es decir, sus moléculas pueden difundirse como las de un líquido pero se puede observar orden de largo alcance en alguno de los grados de libertad. Tienen en comun con los sólidos una distribución anisótropa de las orientaciones pero son capaces de fluir como los líquidos. La gran variedad de fases hacen del estudio de los cristales líquidos una de las áreas más interesantes de la Física Molecular.

Las fases de cristal líquido pueden clasificarse dependiendo de los diferentes niveles de orden orientacional y de los diferentes grados de libertad posicional. Podemos dividir los diferentes mesofases en cuatro principales categorías: nemática (N), esméctica (E), columnar (C) y colestéricas (Ck) (aunque este último grupo puede ser considerado como parte del grupo de nemáticos).

En los líquidos que nos encontramos frecuentemente (agua, vino, aceite, etc ...) las moléculas no tienen orden orientacional ni posicional de largo alcance y la fase se denomina isótropa. Por supuesto, incluso estos fluidos isótropos tienen orden posicional de corto alcance, el cual se refleja, desde el punto de vista microscópico, en la estructura de la función de distribución radial $g(r)$, que mide la probabilidad de encontrar a una distancia r una partícula desde otra fijada en el sistema. La función de correlación orientacional par $g_2(r)$, que mide como varia la orientación con la distancia puede tambien mostrar correlaciones de corto alcance entre partículas en la fase desordenada. En un fluido isótropo estas correlaciones no persisten más allá

de unos pocos diámetros moleculares, mientras que en las mesofases las correlaciones llegan a ser de largo alcance sin que el fluido tenga que pasar a una fase cristalina. La fase de un cristal líquido más simple es la nemática, en esta fase las partículas no tienen ninguna preferencia posicional, pero el eje molecular principal se alinea en una cierta dirección. Esta fase es la menos ordenada de las mesofases, en consecuencia tiene una más baja viscosidad y en muchos aspectos se comporta más cercana de un "líquido normal" que las demás mesofases. El eje con el que las moléculas se alinean se denomina "director" y se representa por el vector unitario \hat{n} y el grado de alineamiento se mide utilizando el parámetro de orden nemático S , definido como

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (1.1)$$

donde θ es el ángulo entre el eje molecular principal y el director, P_2 es el polinomio de Legendre de segundo orden y los corchetes significan una media normalizada sobre todas las partículas del sistema. En la fase isótropa, como resultado de la distribución uniforme de θ , $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ y por lo tanto $S = 0$. En un sistema perfectamente ordenado, donde $\theta = 0$ ó π , $\cos\theta = 1$ ó -1 y $\cos^2\theta = 1$ para cada partícula, dando un valor de $S = 1$.

Si la fase nemática esta formada por moléculas quirales, la estructura puede adoptar una torsión a lo largo de una dirección normal al director, el resultado es conocido como fase colestérica. Una buena representación de esta fase, así como información experimental de la estructura helicoidal se puede encontrar en el libro de Chandrasekar [1].

Un nivel superior de orden lo forman el grupo de esmécticos. Además del orden orientacional de la fase nemática, esta fase ha desarrollado orden translacional en una dirección, formandose una estructura de capas. En el caso más simple, la fase esméctica A, las partículas se organizan en capas que son perpendiculares al director. La función de distribución radial proyectada a lo largo del director exhibe una variación sinusoidal que es característica de esta fase. En la fase esméctica A, las moléculas presentan un desorden posicional dentro de las capas y el sistema en cada capa se comporta como un líquido bidimensional. Si dentro de la capa el orden bidimensional corresponde a una distribución de moléculas que muestra comportamiento de fase hexática, esta fase se denomina esméctica B. Se denomina una fase como esméctica C cuando el plano de las capas no es perpendicular al

director, y en este caso el espacio entre capas es menor que la longitud molecular, consecuentemente corresponde a más altas densidades.

Existen en la clasificación de los cristales líquidos mas categorías de fases esmécticas (se denominan con letras desde la D a la K), que en general reciben el nombre de esmécticos exóticos. Mas recientemente han aparecido nuevas fases de cristal líquido como los polimórficos de esméctico A [5], los azules (Colestéricos con paso de hélice muy pequeño) [6] y las columnares, formadas por moléculas de estructura plana [2].

Desde un punto de vista teórico podemos considerar que el estudio de cristales líquidos comenzó con el trabajo de Onsager [3] de varillas rígidas duras, en el que demuestra que en el límite de varillas infinitamente largas y en un sistema infinitamente diluido, presenta una transición orientacional de primer orden desde una fase isotropa a otra nemática. Con posterioridad Maier y Saupe [4] analizaron la transición orientacional con un modelo cuyas moléculas interactuaban solo a través de potenciales atractivos y anisótropos, independientemente de la forma de la molécula.

En estos modelos teóricos, y en todos los desarrollados posteriormente, las fuerzas atractivas y repulsivas pueden ser tratadas separadamente. En los sistemas reales ambas fuerzas estan presentes. No obstante en algunos casos, como en sistemas de cristales líquidos coloidales (por ejemplo el virus de mosaico del tabaco), las fuerzas atractivas tienen una influencia casi despreciable y las transiciones de fase son casi enteramente explicadas por efectos de volumen excluido.

Pero estos sistemas son excepcionales, en todos los materiales que presentan comportamiento de cristal líquido, las fuerzas atractivas juegan un papel fundamental en la estabilización de las mesofases.

Frecuentemente los sistemas reales que presentan comportamiento de cristal líquido poseen fuertes grupos dipolares. De hecho, uno de los primeros intentos de explicar el comportamiento de estos sistemas atribuyó la formación de mesofases a la presencia de interacciones dipolares [15]. En la actualidad parece que consideraciones relacionadas con el empaquetamiento molecular, debido a la anisotropía de las moléculas, son las razones primarias para el alineamiento espontáneo de ellas, pero no obstante, el diagrama de fases se enriquece con la inclusión de dipolos en las moléculas mesogénicas. Con mucha frecuencia, la formación de varias

fases esmécticas es atribuida directamente a las fuerzas dipolares. Los dipolos en los sistemas mesogénicos reales son el resultado de una separación parcial de las cargas entre átomos de diferente electronegatividad. Un dipolo puntual es una representación teórica de esta interacción, donde por conveniencia matemática, la separación de las capas es extrapolada a cero. Esta aproximación proviene de la electrostática, donde el potencial en cualquier punto, debido a distribución de carga estática, puede ser desarrollado en serie de Taylor alrededor de este origen y la energía electrostática puede escribirse como suma de las cargas puntuales, dipolos puntuales y multipolos puntuales, localizados en este punto.

En las moléculas reales el dipolo adopta diferentes orientaciones relativas al eje de la molécula y está localizado en una gran variedad de posiciones, cada una de estas puede afectar al comportamiento de la fase de forma cualitativamente diferente. Nuestro estudio se concentrará en la influencia de las fuerzas dipolares centradas longitudinalmente.

La dificultad del tratamiento teórico mecanico-estadístico de modelos que pueden explicar el comportamiento de fases de cristales líquidos, ha hecho que la simulación en ordenador sea un instrumento muy útil. Así las dos posibilidades mencionadas anteriormente relacionadas con la necesidad de fuerzas atractivas para estabilizar la mesofase fué resuelta mediante simulación en ordenador de sistemas de cuerpos duros no-esféricos. La primera evidencia de la presencia de mesofases en cuerpos duros fue encontrada mediante simulación Monte Carlo de elipses duras por Vieillard-Baron [7] pero fué Frenkel y colaboradores ([8]-[14]) quienes analizaron exhaustivamente el diagrama de fases de elipsoides duros de revolución, oblatos y prolatos, y esferocilindros (cilindros rematados por cápsulas semiesféricas). Encontraron un muy rico diagrama con fases nemáticas, esmécticas y columnares, dependiendo del tamaño y la forma del modelo molecular.

Estos hallazgos reforzaron las ideas de Onsager de que la forma anisotrópica de las moléculas es la principal conductora en la formación de mesofases.

Parece por lo tanto probado que los cuerpos duros pueden explicar el comportamiento de las fases de cristal líquido. Pero una cuestión muy distinta es sí en las sustancias reales es este el mecanismo y no otro el responsable de la existencia de mesofases. Parece por lo tanto necesario el análisis de las fuerzas atractivas (Van

der Waals, multipolares, dispersion, etc.) en la formación de las mesofases.

Probablemente, el modelo de cristal líquido más simple que incorpora tanto fuerzas repulsivas como atractivas anisótropas, y por lo tanto el más estudiado, es el modelo de Gay-Berne. Dependiendo de la elección de los parámetros que lo caracterizan puede representar moléculas oblatas o prolatas. Ya que la mayoría de los cristales líquidos reales están formados por moléculas alargadas, es a este tipo de moléculas a las que más atención se les ha dedicado y lo mismo se hace en esta Memoria. Aunque una descripción más detallada del modelo será dada en el Capítulo 3, resaltemos aquí que en la expresión analítica del potencial hay dos parámetros κ y κ' que determinan la anisotropía geométrica y energética respectivamente. Así κ es la elongación molecular, y se define como la razón de los dos ejes principales del elipsoide de revolución que define las fuerzas repulsivas, mientras que κ' es la razón de las profundidades de los pozos de potencial de las configuraciones "side by side" y "end to end". Estudios de este modelo con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ han probado que las fases isotrópica, nemática y esméctica B y fases cristalinas pueden formarse a lo largo de diferentes isoterms [17]-[20].

Al crecer la elongación de la molécula (para $\kappa \geq 3.4$) la fase SmA aparece entre las fases nemática y esméctica B para ciertas temperaturas [27]. Estos resultados al compararlos con su equivalente de elipsoides duros de revolución, que lógicamente no presentan fases esmécticas, confirmaron que en este caso de cuerpo geométrico la estabilidad de fases esmécticas está directamente relacionada con la presencia de fuerzas atractivas intermoleculares.

En las últimas décadas se han hecho varios estudios del efecto de las interacciones dipolares en los modelos que presentan fases de cristales líquidos. Weis, Levesque y Zarragoicochea [21]-[24] han examinado en una serie de artículos cómo influye la presencia de fuerzas dipolares en la estructura de las mesofases presentadas por varios modelos de cuerpos duros. Estos autores seleccionaron unos pocos puntos del estado correspondiente a varias fases y mediante simulación por el método de Monte Carlo en el colectivo NVT (número de partículas, volumen del sistema y temperatura constante) y utilizando el método de la suma de Ewald para corregir el largo alcance del potencial, han podido mostrar que el dipolo central da lugar a la formación de

capas mientras que un desplazamiento del dipolo a una distancia del centro de la molécula tiene un menor efecto en la estructura de fases de cristales líquidos. Pocas conclusiones se podieron sacar ya que el estudio se hizo para un número muy limitado de puntos del estado. Recientemente, McGrother *et al.* [25] utilizando el método de Monte Carlo en el colectivo NpT y aplicando el método del campo de reacción han podido construir varias isothermas para distintos modelos dipolares con esferocilindros. Para un dipolo central y cuando el momento dipolar es débil, se forma un cierto orden orientacional de muy corto alcance en la fase isotrópica, este orden hace más difícil la transición hacia las mesofases mientras que para momentos dipolares muy fuertes, la fase isotrópica experimenta una transición directamente hacia fases cristalinas. Se observó un mayor grado de histéresis en la transición I-N para el caso del dipolo central comparado con los sistemas de esferocilindros duros sin dipolos. Los resultados obtenidos son aún más significativos cuando el dipolo está en el centro de la molécula y en dirección longitudinal o transversal, los autores observaron que la fase SmA es cada vez más estable a densidades y presiones más bajas en comparación con el mismo modelo sin dipolo mientras que cuando el dipolo está desplazado del centro de la molécula [26], el modelo presenta un comportamiento distinto, la fase SmA es menos estable y la transición N-SmA ocurre a densidades y presiones más altas que en el caso del dipolo central mientras que la fase N es cada vez más estable. Se observó también casos de histéresis en la transición I-N. En ningún caso de modelos dipolares estudiados por McGrother *et al.* aparecieron fases ferroeléctricas.

Satoh *et al.* [30] han estudiado algunos puntos del diagrama de fases con el modelo de Gay-Berne dipolar utilizando los parámetros $\nu = 2$, $\mu = 1$, $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a densidad $\rho^* = \rho/\sigma_0^3 = 0.30$, variando la temperatura y mediante el método de Monte Carlo en el colectivo NVT con el método del campo de reacción. Estos autores han observado que para el dipolo central, la temperatura de transición de la fase isotrópica a la nemática, T_{I-N}^* , no se ve afectada con la intensidad del dipolo mientras que la temperatura de transición N-SmA aumenta con el aumento de la intensidad del momento dipolar mientras que la fase SmA es cada vez más estable, no afecta a las fases cristalinas y la temperatura de cristalización tampoco se ve afectada con el aumento del dipolo central. En la estructura de la fase esméctica se observó una mayor resolución en las capas de la fase SmA a bajas temperaturas.

Para el dipolo terminal, T_{I-N}^* aumenta con el aumento de la intensidad del momento dipolar $\mu^* = (\mu^2/\epsilon_0\sigma_0^3)^{1/2}$ donde σ_0 es la distancia de contacto, ϵ_0 , es la energía (sin dipolo) de un par de moléculas GB en la configuración *side by side*. la temperatura de transición nemática-esméctica A, T_{N-SmA}^* se vé afectada de la misma manera que T_{I-N}^* aumentando la intensidad del momento dipolar terminal [31].

Fases más interesantes fueron encontradas por Berardi *et al.* [28] cuando el dipolo longitudinal esta tanto en la posición central como terminal. Ellos enfocaron sus estudio en las fases esmécticas utilizando el método de MC-NVT de un sistema de $N = 8000$ partículas GB y seleccionando tres temperaturas para una densidad fija $\rho^* = 0.30$ que corresponden a fases I, N y SmA, en los tres casos la presencia del dipolo de intensidad $\mu^* = 2.00$ origina un ligero aumento del orden orientacional. Para el caso del dipolo central, la fase esméctica presenta una estructura de capas sin ningun orden ferroeléctrico pero al cambiar la ubicación del dipolo al extremo de la molécula, la fase SmA viene caracterizada por una estructura en la cual las partículas en cada capa presentan orden localmente ferroeléctricos, es decir, los dipolos apuntan todos a la misma dirección y la dirección de la polarización alterna entre sucesivas capas.

Gwózdź *et al.* [29] han estudiado la influencia de dipolos centrales sobre el diagrama de fase. Para dipolos de momento dipolar relativamente pequeño encontraron que la transición nemático-esméctico A es independiente de la presencia del dipolo. La unica distinción entre el caso polar y no-polar es el alto grado de orden pretransicional en el sistema dipolar y con mayor orden posicional en la fase esméctica. Los autores reportan orden esméctico C en el caso dipolar pero el angulo de giro es pequeño y desaparece muy rapidamente cuando aumenta la densidad.

En esta memoria abordamos el estudio, utilizando simulación en ordenador de la influencia de las interacciones dipolares en la formación y estabilización de fases de cristal líquido. Se ha utilizado el modelo de Gay-Berne, el cual ha sido estudiado extensamente en el grupo de Investigación donde se ha desarrollado este trabajo. La organización de esta Memoria es la siguiente. En el Capítulo 2 se describen los metodos de simulación en ordenador utilizados para la simulación. En el Capítulo 3 se presenta el modelo de interacción dipolar. Debido a que la interacción dipolar entre moleculas puede ser considerada de largo alcance, las condiciones de contorno

periódicas utilizadas normalmente en simulación en ordenador han de modificarse. Así en la literatura encontramos dos aproximaciones diferentes para tratar estas interacciones, el método del campo de reacción y la denominada suma de Ewald. Ambas aproximaciones son analizadas en este Capítulo (detalles de ambos métodos se dan también en el Apéndice A) y son aplicadas a una isoterma que en ausencia de interacción dipolar presenta fases isotrópica, nemática y esméctica B. Este Capítulo nos permite la elección de un método de simulación adecuado. Esta elección no es trivial ya que el tratamiento de las interacciones dipolares alarga sustancialmente los tiempos de simulación cuando se los compara con los obtenidos en la ausencia de interacciones dipolares. El método elegido es de Monte Carlo en conjunto isotérmico-isobárico con el método del campo de reacción.

En todas las simulaciones realizadas, el momento dipolar se ha colocado paralelo al eje molecular, no obstante esta limitación, hemos realizado simulaciones localizando el momento dipolar en el centro geométrico de la molécula y un punto desplazado del centro geométrico en el eje molecular. Los resultados de estas simulaciones son mostradas en los Capítulos 4 y 5.

Así en el Capítulo 4 estudiamos el efecto del momento dipolar ubicado en el centro de la molécula para diferentes elongaciones e intensidades del momento dipolar. Hemos mencionado que dependiendo de la elongación, el modelo de Gay-Berne (sin interacción dipolar) presenta diferentes fases de cristal líquido (nemático, esméctico A y esméctico B), veremos como dependiendo de la intensidad del momento dipolar se modifica el diagrama de fases.

En el Capítulo 5 se ha considerado el mismo modelo pero el momento dipolar está desplazado del centro de la molécula en un punto del eje molecular y manteniendo paralelo a este. Nuevas fases han aparecido en estas simulaciones que muestran la importancia de la interacción dipolar.

Las principales conclusiones de esta memoria se resumen en el Capítulo 6.

Bibliografía

- [1] S. Chandrasekhar, en *Liquid Crystals*, (Cambridge, University Press, 1977), p 10–13.
- [2] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva y K. A. Suresh, em *Pramana J. Phys.* **9**, 471 (1977).
- [3] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [4] W. Maier y A. Saupe, *Z. Naturf. A* **13**, 564 (1958).
- [5] J. Prost y P. Barois, *J. Chem. Phys.* **80**, 65 (1983).
- [6] D. C. Wright y N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 385 (1989)
- [7] J. Vieillard-Born, *J. Chem. Phys.* **56**, 4729 (1972).
- [8] D. Frenkel, *Mol. Phys.* **92**, 3280 (1988a).
- [9] D. Frenkel, *Monte Carlo Simulations* (Van't Hoff Laboratory, University of Utrecht), (1988b).
- [10] D. Frenkel, *Mol. Phys.* **65**, 493 (1988c).
- [11] D. Frenkel, *Liq. Crist.* **5**, 929 (1989a).
- [12] D. Frenkel y R. Eppenga, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1089 (1982).
- [13] D. Frenkel y R. Eppenga, *Phys. Rev. A* **31**, 1776 (1985).
- [14] D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker y A. Stroobants, *Nature* **332**, 822 (1988).

- [15] M. Born, *Sits. Phys. Math.* **25**, 614 (1916), *Ann. Phys.*, **55**, 221 (1918).
- [16] J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [17] L. F. Rull. *Physica A* **200**, 113-139 (1995).
- [18] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam, K. E. Gubbins and F. van Swol, *Mol. Phys.* **72**, 593 (1991).
- [19] E. de Miguel, L. F. Rull and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **74**, 405 (1991).
- [20] E. de Miguel, L. F. Rull and K. E. Gubbins, *Physica A* **177**, 174 (1991).
- [21] J. J. Weis, D. Levesque y G. J. Zarragoicoechea, *Phys. Rev. A* **46**, 7783 (1992).
- [22] D. Levesque, J.J. Weis y G. J. Zarragoicoechea, *Phys. Rev. E* **47**, 496 (1993).
- [23] G. J. Zarragoicoechea, D. Levesque y J. J. Weis, *Molec. Phys.* **75**, 989 (1992); **74**, 629 (1991).
- [24] G. J. Zarragoicoechea, D. Levesque y J. J. Weis, *Molec. Phys.* **78**, 1475 (1993)
- [25] S. C. McGrother, A. Gil-Villegas and G. Jackson *Mol. Phys.* **95**, 657 (1997).
- [26] S. C. McGrother, A. Gil-Villegas, and G. Jackson *J. Phys.: Cond. Matt.* **8**, 9649 (1996).
- [27] J. T. Brown, M. P. Allen, E. M. del Rio and E. de Miguel, *Phys. Rev. E* **57**, 6685 (1998).
- [28] R. Berardi, S. Orlandi, C. Zannoni, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 357-362 (1996).
- [29] Gwózdź, E. Bródka, A. and Pasterny K., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 557 (1997).
- [30] K. Satoh, S. Mita and S. Kondo, *Liq. Cryst.* **20**, 757 (1996).
- [31] K. Satoh, S. Mita and S. Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 99 (1996).

Capítulo 2

Métodos de simulación en Ordenador

En general, para simular en ordenador un sistema de N partículas, se toman medias haciendo el promedio sobre las configuraciones (posiciones, velocidades de las partículas y/u orientaciones) que se generan durante la simulación. Este promedio se relaciona con el cálculo de las cantidades macroscópicas utilizando dos aproximaciones bien establecidas, el método de Dinámica Molecular y el de Monte Carlo. En la simulación por la Dinámica Molecular, (DM), se genera una serie de configuraciones de acuerdo con las ecuaciones clásicas del movimiento que permiten medir los promedios temporales. En el denominado método de Monte Carlo, (MC), las configuraciones se generan de acuerdo con la densidad de probabilidad apropiada. Se realiza una simulación por ordenador empleando uno de los conjuntos siguientes: microcanónico (N , volumen V y energía E , constantes), canónico (numero de partículas N , V y temperatura T , constantes), gran canónico (V , el potencial químico μ y T , constantes) o conjunto isotérmico-isobárico (presión p , T y N , constantes). En esta Memoria, se han utilizado en particular el método de Dinámica Molecular a volumen constante (en lo que sigue se denominará DM-NVT) y el método de Monte Carlo en colectivo isotérmico-isobárico (en lo que sigue se denominará MC-NpT).

En este Capítulo presentamos las ideas básicas de la simulación en ordenador que se han utilizado en esta Memoria. Existen ya en la literatura científica libros de

texto [3], [4] que pueden ser consultados para una más extensa información de estas nuevas técnicas.

2.1 Simulación por Dinámica Molecular (DM)

La Dinámica Molecular es una aproximación clásica que implica resolver las ecuaciones del movimiento de Newton, y como consecuencia para observar efectos reales, como las transiciones de fase o fenómenos de transporte, estas deben ser resueltas respectivamente con las posiciones y momentos actualizadas en cada paso de tiempo. Claramente esto es un ejercicio intensivo de computación. La ventaja de la DM es la utilización del tiempo real, permitiendo al simulador medir fácilmente un efecto observable, la duración para cual se conoce el experimento es tratable en una razonable longitud de tiempo de simulación. Otra ventaja de la DM es que nos proporciona información tanto de las propiedades dinámicas como de la estáticas del sistema.

En principio, el estudio de la dinámica de un sistema cualquiera es un problema mecánico-cuántico de gran complejidad. Por este motivo, es necesario recurrir en primer lugar a la aproximación de Born-Oppenheimer y suponer que la dinámica de los núcleos está rígida por el campo que crean a su alrededor los electrones. En un segundo nivel de aproximación, se supone que dicha dinámica se puede describir mediante la Mecánica Clásica. Es sabido que este último supuesto es razonable siempre y cuando la longitud de onda térmica de de Broglie:

$$\lambda = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

sea del mismo orden que el tamaño de las partículas estudiadas.

Bajo estas suposiciones, el método de simulación por ordenador de la Dinámica Molecular consiste en resolver numéricamente las ecuaciones del movimiento de un sistema de muchas, N , partículas. Como requisito previo a la simulación, es necesario conocer la forma del potencial de interacción entre dichas partículas. Generalmente, esto no es posible ni tan siquiera para los sistemas reales más sencillos. como primera aproximación, se supone que la energía potencial total del sistema, U , es una suma de términos pares, U_{ij} , dependientes únicamente de la posición de

dos partículas, i y j , de tal manera que:

$$U = \sum_{i \neq j}^N U_{ij} \quad (2.2)$$

Esta aproximación exige calcular $N(N-1)/2$ veces el valor de U_{ij} en cada instante, lo cual resulta muy costoso y supone la mayor limitación a la hora de escoger el valor de N , que suele ser un número entre la decena y el millar. Una vez determinadas las características del sistema y su potencial no queda más que resolver las ecuaciones del movimiento. Con este fin, se puede aplicar cualquiera de los formalismos de la Mecánica Clásica, aunque en general se utilizan las ecuaciones de Newton.

Como es sabido, no existe una solución exacta para el problema de N cuerpos, por lo que se hace necesario aplicar algún método de resolución numérica. El método general más comúnmente utilizado es el de las diferencias finitas. La idea consiste en discretizar el segmento de tiempo a estudiar en n pequeños trozos, de longitud δt , de tal manera que si se conoce la velocidad y posición de las partículas en un tiempo t , la integración numérica aproxima \mathbf{r} y \mathbf{v} un tiempo $t + \delta t$ posterior. La aplicación sucesiva del método da como resultado una estimación del estado dinámico del sistema en el tiempo $t + n\delta t$.

Antes de entrar en los detalles del algoritmo utilizado, conviene tener en cuenta ciertos resultados generales de la Mecánica que serán de gran utilidad.

En primer lugar, se recordará que la formulación más general del principio de conservación de la energía, indica que la energía total de cualquier sistema cuyo Hamiltoniano sea explícitamente independiente del tiempo, es constante. De esta manera, si se fija el volumen, V , de la caja central, la energía total, E y el número de partículas, N , resultará que la simulación se lleva a cabo en el colectivo NVE , o colectivo microcanónico. En la práctica resulta mucho más conveniente escoger la densidad en lugar del volumen, por lo que el estado del sistema se especifica mediante las variables $N\rho E$. Esta consideración es útil para especificar el estado termodinámico del sistema, pero resulta además fundamental para comprobar el buen funcionamiento del programa. Si una simulación de Dinámica Molecular no conserva la energía es síntoma de que existe un error en la programación del código.

Por otra parte, si el Hamiltoniano del sistema es invariante a una translación en una dirección cualquiera del espacio, entonces se conserva el momento total en dicha

dirección. Este es el caso de una caja cúbica en cualquiera de las tres direcciones perpendiculares de sus caras, por lo que se concluye que el momento total del sistema también es constante. No se conserva en cambio, el momento angular total, ya que una caja cúbica no es invariante a la rotación.

Haciendo uso de la anterior propiedad, se suele escoger un marco de referencia para el cual el sistema esté en reposo. De esta manera, el momento de cada partícula es debido únicamente a la agitación térmica y se puede estimar la temperatura en base al Principio de Equipartición de la Energía. En particular, para los grados de libertad traslacionales se cumple que :

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3Nk_B T}{2} \quad (2.3)$$

donde aquí el promedio habitual sobre el colectivo se construye por un promedio en el tiempo, en la base de la hipótesis ergódica.

La presión se puede calcular utilizando el Teorema del Virial, con lo que se obtiene:

$$pV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (2.4)$$

Donde W es el llamado virial interno. Si se supone que \mathbf{f}_i es la fuerza que ejerce el resto del sistema sobre la molécula i , entonces:

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (2.5)$$

Es posible expresar esta ecuación de una forma que sea explícitamente independiente del sistema de referencia, con lo que se obtiene:

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (2.6)$$

donde \mathbf{f}_{ij} es la fuerza que ejerce la molécula j sobre i , mientras que $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia interparticular.

Finalmente, como última propiedad de las ecuaciones del movimiento, se mencionará la reversibilidad frente al tiempo. Supóngase que una partícula ha llevado a cabo una trayectoria desde un punto, M_1 , a otro, M_2 , en un intervalo de tiempo,

Δt . Si a continuación se cambia de sentido su velocidad sin alterar nada más y se la deja evolucionar, volverá de nuevo al punto M_1 en un intervalo de tiempo igual al anterior y tomando exactamente la misma trayectoria pero de sentido contrario. Este es el llamado Principio de Reversibilidad Microscópica.

De las consideraciones anteriores y de otras, evidentes, se deducen las siguientes cualidades a buscar un algoritmo de integración:

- Debe ser rápido y utilizar poca memoria.
- Debe permitir el uso de un diferencial, δt , lo más grande posible. Cuanto mayor sea δt , más grande será el tiempo de simulación, lo que resultará en una mejora de la estadística.
- Debe conservar lo mejor posible la energía y el momento. Un algoritmo que cumpla estas condiciones se dice que es estable.
- Debe originar trayectorias reversibles.

En función de los objetivos del estudio, la valoración de cada uno de estos puntos puede variar. El algoritmo que se escoja finalmente será un compromiso que permita la elección de un δt suficientemente grande y a la vez que se conserve la energía de forma razonable.

2.1.1 El algoritmo "Leap - frog"

El movimiento de un cuerpo rígido en el espacio se puede decomponer en dos partes. Una de translación del centro de masas y otra, de rotación alrededor de un sistema de referencia fijo en dicho centro [2]. En este apartado se expone el algoritmo "Leap - frog" utilizado para describir estos dos tipos de movimiento, aplicado a un sistema formado por moléculas GB.

El algoritmo "Leap - frog" es un método para la resolución de las ecuaciones del movimiento, en el cual las trayectorias que genera son reversibles y además es estable [3].

Supóngase que $\mathbf{r}(t)$ es la posición de centro de masas de una partícula en el tiempo t y $\mathbf{v}(t - \delta t/2)$ su velocidad en el instante $t - \delta t/2$. Según el algoritmo

"Leap - frog", la posición, $\mathbf{r}(t + \delta t)$ y la velocidad $\mathbf{v}(t + \delta t/2)$, de dicha partícula un tiempo δt posterior serán [3]:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) \cdot \delta t \quad (2.7)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\delta t}{2}) + \boldsymbol{\gamma}(t) \cdot \delta t \quad (2.8)$$

donde $\boldsymbol{\gamma}(t)$ es la aceleración que ejercen el resto de las partículas en el tiempo t .

El nombre del algoritmo se debe a que en cada paso de integración, es necesario que las velocidades, \mathbf{v} , "salten" sobre las posiciones para poder determinar estas posteriormente. El error cometido en la estimación de las posiciones es del orden de δt^4 , mientras que en las velocidades es de δt^3 .

Como las Eq. (2.28) y (2.29) no permiten conocer nunca \mathbf{v} y \mathbf{r} simultáneamente, no es posible determinar directamente la energía total del sistema, ya que la contribución del potencial está asociada a \mathbf{r} , mientras que la contribución cinética está asociada a \mathbf{v} , por ello, se hace una estimación de $\mathbf{v}(t)$ como:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) + \mathbf{v}(t - \frac{\delta t}{2}) \right] \quad (2.9)$$

Debido a que en esta Memoria estamos interesados en simulación de moléculas no esféricas que sean capaces de describir comportamiento de cristal líquido y para describir la rotación de estas, se define un vector unitario, $\hat{\mathbf{e}}$, paralelo al eje molecular y referido a un sistema de coordenadas con orientación constante y centrado en \mathbf{r} .

Supóngase que $\boldsymbol{\tau}_i$ es el par sobre la molécula i . Naturalmente, $\boldsymbol{\tau}_i$ es la suma de las contribuciones de cada una de las $N - 1$ moléculas restantes. La fuerza \mathbf{f}_{ij} actúa sobre un punto de i , cuya distancia al centro de masas es d_{ij} . A esta distancia se le puede asociar un vector, $\mathbf{d}_{ij} = d_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i$. En este caso, el par sobre i será:

$$\boldsymbol{\tau}_i = \sum_j^N \mathbf{d}_{ij} \times \mathbf{f}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i \times \sum_j^N d_{ij} \mathbf{f}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i \times \mathbf{g}_i \quad (2.10)$$

La fuerza efectiva de giro, \mathbf{g}_i^\perp , será la componente perpendicular del vector \mathbf{g}_i y viene dada por:

$$\mathbf{g}_i^\perp = \mathbf{g}_i - (\mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \hat{\mathbf{e}}_i \quad (2.11)$$

Teniendo esto en cuenta, las ecuaciones del movimiento rotacional se pueden escribir de la siguiente forma [5]:

$$\dot{\hat{e}}_i = \hat{u}_i \quad (2.12)$$

$$\dot{\hat{u}}_i = \mathbf{g}_i^\perp / I + \lambda(t)\hat{e}_i \quad (2.13)$$

Como se puede ver, la segunda ecuación tiene forma familiar de la aceleración del movimiento curvilíneo, $\gamma = \gamma_N + \gamma_T$ donde γ_T es una aceleración tangencial y γ_N una aceleración normal a la trayectoria descrita por la cabeza del vector \hat{e} [6]. El término \mathbf{g}_i^\perp / I es responsable del cambio en la magnitud de su velocidad, mientras que el término $\lambda(t)\hat{e}$ lo restringe a moverse sobre la superficie de una esfera de radio unidad, es decir, obliga a la distancia de enlace a mantenerse constante.

Existen varios procedimientos para determinar el valor del multiplicador, $\lambda(t)$, de tal manera que satisfaga la ligadura anterior. Uno de ellos consiste en exigir que \hat{u} sea siempre perpendicular a \hat{e} , es decir, $\hat{e}(t) \cdot \hat{u}(t) = 0$ y $\hat{e}(t) \cdot \mathbf{g}^\perp(t) = 0$, en cuyo caso se obtiene [5]:

$$\lambda(t)\delta t = -2\hat{u}(t - \frac{\delta t}{2}) \cdot \hat{e}(t) \quad (2.14)$$

Las ecuaciones del movimiento rotacional pueden ser resueltas utilizando los pasos siguientes:

$$\hat{e}(t + \delta t) = \hat{e}(t) + \hat{u}(t + \frac{\delta t}{2}) \cdot \delta t \quad (2.15)$$

$$\hat{u}(t + \frac{\delta t}{2}) = \hat{u}(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{g}(t) \cdot \delta t}{2I} - (\hat{u}(t - \frac{\delta t}{2}) \cdot \hat{e}(t))\hat{e}(t) \quad (2.16)$$

En este algoritmo no se hace nunca uso explícito de las magnitudes familiares para la descripción del movimiento rotacional, como la velocidad angular, el par o el momento angular. De hecho, lo que se hace es describir la rotación de la molécula como el movimiento curvilíneo de un punto material de masa I , situado en su extremo y sujeto a la fuerza \mathbf{g}^\perp . En ocasiones, sin embargo, es útil conocer la velocidad angular, ω . En este caso, se utiliza la relación

$$\omega = \hat{e} \times \hat{u} \quad (2.17)$$

En todo caso, para evaluar la energía cinética rotacional, basta con conocer $\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{u}}$, cumpliéndose, análogamente a \mathbf{v} , la relación:

$$\hat{\mathbf{u}}(t) = \frac{1}{2} \left[\hat{\mathbf{u}}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \hat{\mathbf{u}}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) \right] \quad (2.18)$$

Como se dijo anteriormente, el colectivo natural de una simulación de Dinámica Molecular es el NVE . Sin embargo, en la práctica suele ser mucho más útil definir el estado termodinámico mediante las variables NVT (colectivo canónico) o NpT (colectivo isotérmico-isobárico). Aunque en el Límite Termodinámico todos ellos son equivalentes, resulta muy complicado saber *a priori* que temperatura va a tomar un sistema simulado en NVE , ya que la temperatura que le corresponde se obtiene promediando durante la propia simulación. Por este motivo, resulta conveniente utilizar un dispositivo que permita llevar al sistema a la temperatura deseada perturbándolo lo menos posible. Esta clase de dispositivos reciben el nombre de termostatos, dados por:

$$\alpha_t = \left(\frac{T}{T_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

$$\alpha_r = \left(\frac{T}{T_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

donde T_t es la temperatura de translación y T_r es la temperatura de rotación. La temperatura total $T = T_t + T_r$ se obtendrá a partir de la energía cinética total

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \mathcal{K}_t + \mathcal{K}_r \\ &= \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N I \omega_i^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Siendo I el momento de inercia molecular. Dado que por el teorema de equipartición se verifica que

$$\mathcal{K} = \frac{f}{2} k_B T \quad (2.22)$$

k_B es la constante de Boltzmann y f el número de grados de libertad, la temperatura de translación, T_t , y de rotación, T_r , se obtienen a partir de:

$$\mathcal{K}_t = \frac{3}{2} k_B T_t \quad (2.23)$$

$$\mathcal{K}_r = \frac{2}{2} k_B T_r \quad (2.24)$$

Las nuevas velocidades de translación y de rotación se escalan por dichos factores

$$\mathbf{v}'_i = \alpha_t \mathbf{v}_i \quad (2.25)$$

$$\boldsymbol{\omega}'_i = \alpha_r \boldsymbol{\omega}_i \quad (2.26)$$

Siendo \mathbf{v}_i y $\boldsymbol{\omega}_i$ las velocidades antiguas de translación y de rotación, respectivamente, de la partícula i . Es fácil comprobar que a estas nuevas velocidades le corresponde una temperatura absoluta, T' igual a la temperatura deseada, T .

$$T' = \frac{2}{5K_B} \left(\frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}'_i{}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N I \boldsymbol{\omega}'_i{}^2 \right) = T \quad (2.27)$$

2.2 Simulación por el método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MC) es una aproximación que tiene sus fundamentos en la Mecánica Estadística, es una técnica más simple que la DM y más práctica para simular en diferentes colectivos. Este método solamente proporciona información de las propiedades estáticas del sistema. La mayoría de las simulaciones que se van a presentar en este trabajo están realizadas con el método de MC, por lo que vamos a centrar nuestra atención en los bases de este método. Simular por ordenador con el método de MC el promedio de una propiedad f ,

$$\langle f \rangle = \sum_m P_m f_m \quad (2.28)$$

tiene una importancia básica, ya que la probabilidad P_m de cualquier microestado m depende del colectivo elegido, en la simulación con las técnicas de MC ciertos parámetros termodinámicos tienen que estar fijos, lo cual corresponde a la elección del colectivo para el sistema. El colectivo más común es el canónico. El valor de cualquier función termodinámica en este colectivo es igual al promedio configuracional del valor de la función en cualquier microestado pesado por el factor de Boltzman,

$$\exp(-\beta U(r^N)) \quad (2.29)$$

de este estado, normalizado por la función de partición de dicho colectivo. En el caso del colectivo isotérmico-isobarico permanecen constantes la temperatura T , la presión p , y el número de partículas N , y en este caso el factor de Boltzman es

$$\exp(-\beta(U(r^N) + pV)) \quad (2.30)$$

Para estudiar con precisión el comportamiento de un sistema termodinámico, N tiene que ser del orden de 10^{23} . Claramente este número de partículas no es realizable en la práctica con la potencia de los ordenadores que existen en la actualidad. Se utiliza el método de MC para superar esta dificultad. Una propiedad observable experimentalmente f es el promedio temporal de valores instantáneos de esta propiedad

$$f_{obs} = \langle f \rangle_{tiempo} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t f(t) dt \quad (2.31)$$

En las simulaciones de MC, los promedios se hacen sobre las configuraciones en vez de temporales. La igualdad de estos dos promedios constituye la hipótesis ergódica

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle f \rangle_{tiempo} = \lim_{m \rightarrow \infty} \langle f \rangle_{colectivo} \quad (2.32)$$

donde m es el número de configuraciones generalizado. La forma más simple del MC se conoce como "brute force" y consiste en la generación de un gran número de configuraciones aleatorias para el cálculo de la integral,

$$\langle f(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\int f(\mathbf{r}^N) \exp(-U(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-U(\mathbf{r}^N)/kT) d\mathbf{r}^N} \quad (2.33)$$

la cual se reduce como una suma sobre todas las configuraciones,

$$\langle f(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^m f_i(\mathbf{r}_i^N) \exp(-\frac{U(\mathbf{r}_i^N)}{kT})}{\sum_{i=1}^m \exp(-\frac{U(\mathbf{r}_i^N)}{kT})} \quad (2.34)$$

El mayor inconveniente con este método es que a menos que el sistema esté a muy bajas densidades, en la configuración generalizada aleatoriamente es casi inevitable

que dos partículas esten muy cerca una de otra, tal configuración tiene una energía muy alta y esto produce una mala estadística, ya que las configuraciones de altas energías no contribuyen prácticamente nada a la suma .

Fué en 1953 cuando Metropolis *et. al* [7] desarrollaron un nuevo algoritmo para la generalización de la cadena de Markov de los estados. Empezando desde un estado m donde la configuración del sistema no presenta solapamiento.

En el conjunto canónico, se aplica el método de Metropolis de la siguiente manera:

- Se calcula la energía U_m de la configuración m .
- Una partícula se elige al azar, se mueve y se reorienta aleatoriamente para generar una nueva configuración n .
- Se calcula la energía U_n de esta nueva configuración.
- Se acepta el movimiento con una probabilidad

$$\min(1, \exp(\delta U_{mn}/k_B T)) \quad (2.35)$$

donde $\delta U_{mn} = U_n - U_m$. Si no se acepta el movimiento, el sistema no cambia de configuración.

2.2.1 Método de simulación en el colectivo NpT

El método de simulación Monte Carlo en el colectivo NpT fué propuesto por Wood [8], [9], [10]. En principio, el método fue utilizado con éxito para un fluido de esferas duras y discos duros. Posteriormente, ha sido también aplicado para potenciales continuos en estudios de mezclas Lennard-Jones [11], [13], simulación de fluidos monocomponentes [14] y simulación de transición de fases [?]. La idea central del método reside en que no pueden existir dos fases en coexistencia en la misma caja de simulación. En contraste con la simulación de las transiciones de fases en colectivo canónico, en el presente método las fluctuaciones en densidad permiten al sistema alcanzar con facilidad el equilibrio.

En el colectivo NpT , el promedio configuracional de una propiedad A viene dado por:

$$\langle A \rangle_{NpT} = \frac{\int_0^\infty dV \exp(-\beta pV) V^N \int ds A(\mathbf{s}) \exp(-\beta U(\mathbf{s}))}{\int dV \exp(-\beta pV) \int d\mathbf{r} \exp(-\beta U(\mathbf{r}))} \quad (2.36)$$

Donde V es el volumen del fluido y $\mathbf{s} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N)$ son las coordenadas escaladas que vienen dadas por :

$$\mathbf{s} = L^{-1} \mathbf{r} \quad (2.37)$$

donde L es la longitud de la caja. Se aplica el método de Metropolis generando una cadena de Markov cuyo limite es una distribución proporcional a

$$\exp(-\beta(pV + U(\mathbf{s})) + N \ln V) \quad (2.38)$$

Se genera un nuevo estado desplazando la molécula al azar y cambiando adecuadamente el volumen. una vez generado el nuevo estado n , se calcula la cantidad:

$$\delta H_{mn} = \delta U_{mn} + p(V_n - V_m) - N \ln(V_n/V_m)/k_B T \quad (2.39)$$

La probabilidad de aceptación de los desplazamiento viene dada por

$$\min(1, \exp(\delta H_{mn}/K_B T)) \quad (2.40)$$

Los valores de los desplazamientos máximos permitidos se eligen de forma que se acepte entre un 30 – 50% del total de los desplazamientos considerados. La probabilidad de que la fluctuación en el volumen sea aceptada viene dada por

$$\min(1, \exp(\delta H_{mn}/K_B T)) \quad (2.41)$$

El máximo cambio de volumen permitido se elige de forma de forma que se acepta 30 – 50% de los intentos de cambios de volumen efectuados en la simulación.

Los promedios estadísticos se obtienen por la generación de m configuraciones, donde m es del orden de $10^5 N$, los elementos claves de una simulación MC en el colectivo isotérmico-isobárico son :

- El cálculo comienza con un sistema en una configuración donde no hay solapamiento, la configuración más fácil es una red a baja densidad.

- Una partícula se elige al azar.
- Esta partícula se mueve y se reorienta aleatoriamente para generar una nueva configuración.
- Se calcula el cambio de energía que corresponde a este movimiento, el movimiento se acepta o no se acepta "apropiadamente".
- Se cambia el volumen del sistema, el cambio de volumen se acepta o no se acepta "apropiadamente".
- Los valores de las propiedades de interés serán acumuladas.
- Se calculan los promedios.

La función de distribución radial es una de las funciones de distribución que más información física proporciona del estado del sistema, en general la función de distribución de n-partículas viene dada por:

$$P^{(n)}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \left\langle \delta(\psi_1 - \psi'_1) \dots \delta(\psi_n - \psi'_n) \right\rangle \quad (2.42)$$

donde δ es la función de Dirac, y $\psi_i = \mathbf{r}_i, \Omega_i$, son la posición y orientación de la partícula i , respectivamente. A muy baja densidad, ρ , las fuerzas intermoleculares son poco significativas y la probabilidad de encontrar la partícula i en \mathbf{r}_i, Ω_i llega a ser independiente de las otras partículas, entonces, la función de distribución de las n-partículas se puede escribir como producto de las n funciones de distribución individuales

$$P^{(n)}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(1)}(\psi_1) \cdot P^{(2)}(\psi_2) \dots P^{(n)}(\psi_n) \quad (2.43)$$

Esta última ecuación se utiliza para introducir las funciones de correlación de n-partículas

$$g^n(\psi_n) = \frac{P^{(n)}(\psi_n)}{\prod_{i=1}^n P^{(1)}(\psi_i)} \quad (2.44)$$

La más importante de estas funciones de correlación es la función par

$$g^2(\psi_1, \psi_2) = \frac{P^{(2)}(\psi_1, \psi_2)}{P^{(1)}(\psi_1) \cdot P^{(1)}(\psi_2)} \quad (2.45)$$

Podemos promediar sobre la dependencia angular de esta función de correlación de pares para obtener $g(r)$, la función de distribución radial de pares

$$g(r) = g_{000}(r) = \langle g^2(\psi_1, \psi_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} \quad (2.46)$$

Con esta descripción podemos ver que $g(r)$ es una medida de como el sistema deja de ser ideal. Para un líquido isótropo, la función de distribución radial se escribe de la manera siguiente:

$$g(\mathbf{r}) = g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.47)$$

Donde $\rho = N/V$ es la densidad del sistema y $\delta(\dots)$ es la función delta de Dirac, normalizada tal que $\langle \delta(\mathbf{r}_i) \rangle = V^{-1}$, V es el volumen del sistema. En un sistema molecular, $\langle \dots \rangle$ significa el promedio sobre todas las orientaciones moleculares [12]. En la práctica, se mide la función $g(r)$ calculando un histograma de separaciones de pares con distancias $r \leq L/2$. Para cortas distancias, $g(r) \rightarrow 0$, debido al volumen excluido molecular, y a largas distancias $g(r) \rightarrow 1$ como consecuencia de que las posiciones no están correlacionadas. A distancias intermedias, las oscilaciones en la función $g(r)$ reflejan la presencia de correlaciones entre las moléculas vecinas.

Las otras funciones que se utilizan en nuestras simulaciones para determinar la estructura del sistema son:

- $g_{\parallel}(r_{\parallel})$: valor de $g(r)$ para distancias proyectadas a lo largo del director. Esta función distingue entre las fases nemáticas y esmécticas. En la fase nemática la función no presenta ninguna estructura pero en la fase esméctica muestra una variación sinusoidal.
- $g_{\perp}(r_{\perp})$: Promedio orientacional de la componente transversal de la función de distribución de pares, $g(r)$, para distancias proyectadas en ángulos perpendiculares al director, y mide las correlaciones entre pares de moléculas en la dirección perpendicular al director. Esta función de correlación es sensible a la existencia de orden translacional dentro de las capas.
- La función de correlación orientacional de primer orden, $g_1(r)$, definida como: del sistema

$$g_1(r) = \langle P_1(\hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) \rangle = \langle \cos \theta_{12} \rangle, \quad (2.48)$$

donde P_1 es el polinomio de Legendre de primer orden, $\hat{\mathbf{u}}_1$ y $\hat{\mathbf{u}}_2$ son los vectores axiales de la moléculas 1 y 2, respectivamente. θ_{12} es el ángulo entre $\hat{\mathbf{u}}_1$ y $\hat{\mathbf{u}}_2$. Esta función se calcula para ver el alcance del orden ferroeléctrico o antiferroeléctrico dentro del sistema.

- Se calcula también la función de correlación orientacional de segundo orden, $g_2(r)$, que indica como el grado de alineación decae con la distancia:

$$g_2(r) = \langle P_2(\hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{12} - 1}{2} \right\rangle \quad (2.49)$$

P_2 es el segundo polinomio de Legendre. La función $g_2(r)$ refleja el alcance del orden nemático dentro del sistema.

- Para analizar la presencia del orden orientacional y la posible polarización del sistema, se calculan dos parámetros de orden, S y P_1 . El primero es el parámetro de orden nemático y es la más importante medida del estado de cristal líquido y el que caracteriza las fases orientacionalmente ordenadas y se define como:

$$S = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_2(\hat{\mathbf{u}}_i, \mathbf{n}) \right\rangle \quad (2.50)$$

En la simulación en ordenador se requieren procedimientos especiales para calcular esta función ya que el director, \mathbf{n} , no es conocido "a priori". Se puede demostrar [16] que el parámetro de orden es el promedio del mayor de los autovalores del tensor de orden,

$$Q_{\alpha,\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3u_\alpha^i u_\beta^i - \delta_{\alpha\beta}}{2} \quad (2.51)$$

donde u_α^i representa la componente α del vector unitario a lo largo del eje de simetría de la molécula i , $\hat{\mathbf{u}}_i$. El vector director, \mathbf{n} , que define la dirección promedio de orientación molecular, se obtiene como el autovector correspondiente.

El segundo parámetro de orden, P_1 , es el parámetro de orden de polarización y viene dado como:

$$P_1 = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{n} \right|. \quad (2.52)$$

El parámetro P_1 toma valores alrededor de cero en las fases isotropas y puede tomar valores distintos de cero unicamente en estados donde haya más dipolos en una dirección que en otra.

El valor del parámetro de orden nemático, S , es cero en la fase isotropa y alcanza uno en las fases perfectamente alineadas pero ni este parámetro, ni el parámetro P_1 pueden dar información de la presencia del orden posicional en el sistema.

Para el analisis del orden posicional, se calcula el parámetro de orden orientacional de enlace definido como [?]:

$$\psi_6(r_i) = \frac{1}{6N} \left\langle \sum_{j=1}^6 \exp(6\phi_{ij}) \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^6 \cos(6\phi_{ij}) + i \sin(6\phi_{ij}) \right\rangle \quad (2.53)$$

La suma en la ecuación, es sobre los proximos vecinos a la partícula i que se sitúan dentro de un radio de corte $r_c \approx 1.2\sigma_0$ y el ángulo ϕ_{ij} es el ángulo entre la proyección del vector intermolecular en la dirección perpendicular al director y una dirección fija en el mismo plano que se toma como referencia. En esta memoria se han presentado unicamente los valores del primer termino de la ecuación (2.53), ya que el segundo termino tiende a cero en una fase hexática.

$$B = \frac{1}{6N} \left\langle \sum_{j=1}^6 \cos(6\phi_{ij}) \right\rangle \quad (2.54)$$

Bibliografía

- [1] M. P. Allen en *Observation, Prediction and Simulacion of Phase Transitions in Complex Fluids*, editado por M. Baus, L. F. Rull y J. P. Ryckaert, Series de NATO ASI (Kluwer, Durdrecht, 1995), p. 557-591.
- [2] L. D. Landau, E. M. Lipshitz, *Mecánica*, Vol 1 de *Curso de Física Teórica*, 2ª Edición, Ed Reverté, S.A, Barcelona, (1975)
- [3] M.P. Allen y D.J. Tildesley, en *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon, Oxford, 1987).
- [4] D. Frenkel y B. Smit, en *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to applications*, (Academic Press, San Diego, 1996).
- [5] D. Fincham, *Mol. Sim.* **11**, 79, (1983).
- [6] M. Alonso y E. J. Finn, *Mecánica*, Vol 1 de *Física*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, (1986).
- [7] N.Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [8] W. W. Wood, *Physics of simple liquids*. (ed. H. N. V. Temperly, J. S. Rowlinson, and G. S. Rushbrooke), p. 115-230. North Holland, Amsterdam (1968).
- [9] W. W. Wood, *J. Chem. Phys.* **48**, 415-34 (1968).
- [10] W. W. Wood, *J. Chem. Phys.* **52**, 729-41 (1970).
- [11] I. R. McDonald, *Chem Phys Lett.* **3**, 241-3 (1969).

- [12] C. Gray and K. E. Gubbins *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [13] I. R. McDonald. NpT -ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Mol. Phys.* **23**, 41-58 (1972)
- [14] Voronstov-Vel'Yaminov, P. N., El'y-Ashevich, A. M., Morgenshtern, L. A., and Chakovskikh, V. P. (1970). *High Temp. (USSR)*, **8**, 261,8.
- [15] F. F. Abraham, *Rep. Prog. Phys* **45**, 1113-61 (1982)
- [16] C. Zannoni, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, eds., G. R. Luckhurst and G.W. Gray (Academic Press, London, 1979), p. 191.

Capítulo 3

Simulación de las interacciones dipolares en un modelo de Cristal Líquido

3.1 Introducción

Se aborda en este capítulo los detalles de las simulaciones realizadas en este trabajo. Tal y como se ha mencionado anteriormente, se ha utilizado el modelo de interacción molecular propuesto por Gay-Berne [1] y que ha resultado muy satisfactorio para explicar las fases de cristal líquido. Este modelo, tal y como se verá más adelante, tiene varios parámetros ajustables que permiten por un lado elegir la elongación de la molécula que pretende simular y por otro modificar la parte atractiva del potencial. En todos los casos, lo que se puede denominar parte "dura" del potencial, representada por la parte repulsiva, corresponde a un elipsoide de revolución.

Merece la pena resaltar, ya que con frecuencia va a ser utilizado en esta memoria, los resultados encontrados en el Grupo de Investigación de Física Estadística de Líquidos de la Universidad de Sevilla [2]-[12] y [16].

En primer lugar para una elongación molecular caracterizada por un cociente entre los ejes moleculares igual a 3, se determinó de forma exacta las transiciones vapor-líquido isótropo [2] y líquido isótropo-nemático [3]. La primera de ellos utilizando la técnica de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs y la segunda la denominada "Integración Termodinámica" (utilizando simulaciones de Dinámica Molecular). La

transición nemática-esméctica B, fué determinada analizando el comportamiento de las funciones de correlación transversales y longitudinales $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y $g_{\perp}(r_{\perp})$ [4]. El estudio de la dinámica de este modelo, funciones de autocorrelación temporal y coeficientes de transporte fué realizado en las regiones de líquido isotrópico y nemático [7], [10] y [16]. Las propiedades interfaciales del equilibrio líquido-vapor son estudiadas en las referencias [11] y [12].

La influencia del parámetro que regula la parte atractiva del potencial, κ' , ha sido analizada recientemente [8]. Utilizando el método de Dinámica Molecular, se ha podido comprobar para el valor fijo de $\kappa = 3$ y variando κ' , que la fase esméctica aparece a densidades cada vez más bajas a medida que aumenta el valor de κ' . Para valores del parámetro $\kappa' < 5$, se estudió la región de coexistencia líquido-vapor con el método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs y Gibbs-Duhem, se encontraron evidencias de que para ciertos valores de este parámetro la región nemática se modifica de tal forma que puede encontrarse en equilibrio con la fase vapor por debajo del punto triple isotrópico-nemático-vapor para los valores de $\kappa' = 1$ y $\kappa' = 1.25$.

Variando el parámetro de anisotropía geométrica κ , el modelo de Gay-Berne presenta a partir del valor $\kappa = 3.4$, comportamiento de fase esméctica A [1]. Aumentando el valor de κ , el punto crítico de la coexistencia líquido-vapor se encuentra a temperaturas cada vez más bajas, hasta llegar a encontrarse por debajo de la línea de coexistencia isotrópico-esméctico B alrededor del valor de $\kappa = 3.4$, donde la coexistencia líquido-vapor es más difícil de establecer. Otro efecto de la variación de κ ha sido el encontrar una "isla" de esméctico A que se extiende a bajas y altas temperaturas cuando aumenta el valor de κ , este efecto viene acompañado de la disminución de las densidades y presiones de transición I-N para una temperatura dada, la temperatura más baja en la cual hay comportamiento de fase nemática no se ve afectada con la variación del parámetro de elongación molecular κ .

Menos información hay disponible para el caso en el que este modelo se le incorpora la interacción dipolar. Satoh *et al.* [14] han encontrado que en el caso de los mismos parámetros que los utilizados en la referencia [17] y con dipolos centrales longitudinales, la transición isotrópico-nemático no se modifica sustancialmente, aunque encuentran una transición nemático-esméctico A, cuya temperatura de transición

crece con el momento dipolar. Cuando el dipolo se coloca en la posición terminal, la formación de capas esméticas es mucho más pronunciada para bajas temperaturas.

Fases más interesantes fueron encontradas por Berardi *et al.* [15] cuando el dipolo longitudinal está tanto en la posición central como terminal. Ellos enfocaron sus estudio en las fases esméticas utilizando el método de MC-NVT de un sistema de $N = 8000$ partículas GB y seleccionando tres temperaturas para una densidad fija $\rho^* = \rho\sigma_0^3 = 0.30$, que corresponden a fases isotropa, nemática y esmética A, en los tres casos la presencia del dipolo de intensidad $\mu^* = (\mu^2/\epsilon_0\sigma_0^3)^{1/2} = 2.00$ origina un ligero aumento del orden orientacional. Para el caso del dipolo central, la fase esmética presenta una estructura de capas sin ningun orden ferroeléctrico, pero al cambiar la distancia del dipolo al centro de la molécula, la fase SmA viene caracterizada por una estructura en la cual las partículas en cada capa presentan orden localmente ferroeléctricos, es decir, los dipolos apuntan todos a la misma dirección y la dirección de la polarización alterna entre sucesivas capas.

Gwózdź *et al.* [18] han estudiado la influencia de dipolos centrales sobre el diagrama de fase. Para dipolos de momento dipolar relativamente pequeño encontraron que la transición nemático-esmético A es independiente de la presencia del dipolo. La única distinción entre el caso polar y no-polar es el alto grado de orden pretransicional en el sistema dipolar y con mayor orden posicional en la fase esmética. Los autores reportan orden esmético C en el caso dipolar pero el ángulo de giro es pequeño y desaparece muy rapidamente cuando aumenta la densidad.

La interacción dipolar, tal y como se verá más adelante decae con la distancia como r^{-3} , es decir mucho mas "lenta" que el modelo de Gay-Berne, que lo hace con r^{-6} . Este largo alcance y la obligatoria finitud del sistema, nos obliga en las simulaciones a considerar condiciones de contorno diferentes a las periódicas, comunmente utilizadas en simulación en ordenador. Esto es debido a que el alcance de potencial siempre debe ser menor que la mitad del tamaño de la caja y en el caso de estos potenciales, obliga a cortar el potencial a distancias demasiado pequeñas. Para resolver este problema presente también en las interacciones culombianas, existen en la literatura dos procedimientos, el método de la Suma de Ewald (SE) y el método del campo de reacción (CR).

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de simulación en ordena-

por con los diferentes procedimientos. En primer lugar se describirá el potencial de interacción elegido, esto es, modelo de Gay-Berne con interacción dipolar longitudinal. En segundo lugar y después de dar los detalles de la simulación, se compararán los resultados obtenidos en ambos tanto el método de la Suma de Ewald como el del campo de reacción. Estas simulaciones se realizaron para una isoterma que, en ausencia de interacción dipolar, presenta fases isotrópica, nemática y esméctica B.

3.2 Modelo de potencial Gay-Berne

En el modelo de GB [1], se consideran las moléculas como rígidas con una simetría axial, cada molécula i está representada por la posición del centro de masas, \mathbf{r}_i , y por el vector unitario en la dirección de eje de simetría, \mathbf{u}_i . La forma del potencial GB entre un par de moléculas (i, j) viene dada por:

$$U_{ij}^{GB}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = 4\varepsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) [\rho_{ij}^{12} - \rho_{ij}^6] \quad (3.1)$$

Donde

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

\mathbf{u}_i es el vector axial de la partícula i , $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ la distancia de separación entre los centros de masa de las partículas i y j . y $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ es el vector unitario a lo largo del vector centro-centro \mathbf{r}_{ij} . Los parámetros del potencial son $\sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)$ que representa la distancia (para una orientación dada de las moléculas i y j) a la cual el potencial intermolecular se anula, y viene dada por la expresión:

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

donde $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ y $(\kappa = \sigma_{ee}/\sigma_{ss})$. σ_{ee} representa la longitud molecular a lo largo del eje principal de simetría y $\sigma_{ss} = \sigma_0$ representa la longitud a lo largo del eje menor de simetría (Véase Fig. 3.1). Según esto, κ puede representar la relación entre la longitud y la anchura de la molécula y se denomina *parámetro de anisotropía geométrica*.

Los valores de $\kappa > 1$ son apropiados para describir moléculas prolatas y los valores $\kappa < 1$ corresponden a moléculas oblatas.

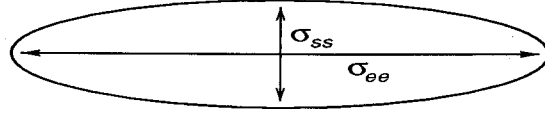


Figura 3.1: Geometría molecular de una partícula según el modelo de Gay-Berne .

La intensidad de las interacciones, ε , es también función de las orientaciones moleculares relativas y de la orientación de los ejes de simetría moleculares respecto del vector intermolecular y viene dada por:

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = \varepsilon_0 [\varepsilon_1(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)]^\nu \times [\varepsilon_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)]^\mu \quad (3.2)$$

con

$$\varepsilon_1(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = [1 - \chi^2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2]^{-1/2} \quad (3.3)$$

y

$$\varepsilon_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i + \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)^2}{1 + \chi'(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)^2}{1 - \chi'(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} \right] \quad (3.4)$$

donde $\chi' = (\kappa'^{1/\mu} - 1)/(\kappa'^{1/\mu} + 1)$ y $\kappa' = \varepsilon_{ss}/\varepsilon_{ee}$. ε_{ss} es el mínimo del potencial correspondiente a una configuración en la que las dos moléculas se orientan paralelas entre sí y el eje de simetría molecular es perpendicular al vector intermolecular (configuración "side by side"); ε_{ee} el mínimo para una configuración en la que los ejes de simetría (que se disponen paralelos entre sí) son paralelos al vector intermolecular (configuración "end to end"). Los parámetros μ y ν fueron obtenidos inicialmente ajustando el potencial GB a un potencial de 4 centros dispersivos tipo Lennard-Jones con una longitud total 3:1. Sus valores en el artículo original de Gay y Berne son $\mu = 2$ y $\nu = 1$ [1].

En todas las simulaciones, el potencial intermolecular GB ha sido cortado a una distancia $r_c = (\kappa + 1)\sigma_0$ y truncado de manera que $U_c^{GB}(r_{ij} = r_c) = 0$:

$$U_{simu}^{GB}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = U_{ij}^{GB}(r_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) - U_c^{GB}(r_c\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \quad (3.5)$$

donde U_{ij}^{GB} es el potencial Gay-Berne completo dado por la ecuación (3.1) y U_c^{GB} es el potencial Gay-Berne evaluado a la distancia de corte $r = r_c$.

Es directo comprobar que cuando $\epsilon = \epsilon_0$ y $\sigma = \sigma_0$, el potencial GB se reduce al potencial LJ. En el modelo de Gay-Berne tanto las contribuciones atractivas como repulsivas son anisótropas, este modelo es una representación realista de los cristales líquidos. En la práctica, se utilizaron magnitudes adimensionalizadas, considerando m , σ_0 y ϵ_0 como escalas de masa, longitud y energía, respectivamente. Así, se definen $r^* = r/\sigma_0$, $\rho^* = \rho\sigma_0^3$, $T^* = kT/\epsilon_0$, $U^* = U/(N\epsilon_0)$, $p^* = p\sigma_0^3/\epsilon_0$, $\mu^* = (\mu^2/\epsilon_0\sigma_0^3)^{1/2}$.

3.3 Interacción dipolo-dipolo

La interacción dipolo-dipolo está dada por:

$$U_{dd} = \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^3} \quad (3.6)$$

donde $\boldsymbol{\mu}_i = \mu \hat{\mathbf{u}}_i$, $\boldsymbol{\mu}_j = \mu \hat{\mathbf{u}}_j$ son los momentos dipolares de las moléculas i y j respectivamente. Estos dipolos son longitudinales, es decir, paralelos a los vectores unitarios que representan los ejes moleculares.

Mientras que el potencial GB, $U_{ij}^{GB}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)$ puede ser truncado y "elevado" para la distancia de corte, r_c , menor que $L/2$, siendo L la longitud de la caja de simulación, esto no es correcto para la interacción dipolar. Dos métodos se han diseñado para tratar este problema: el método de campo de reacción (CR) [19] y el de la suma de Ewald (SE) [20]-[26]. Ambos métodos se describen con más detalle en el apéndice A.

En el método del campo de reacción, el campo sobre un dipolo consiste en dos partes: la primera es una contribución de corto alcance de moléculas situadas dentro de una esfera de radio igual al radio de corte, r_c , y la segunda surge de las moléculas que están fuera de esa esfera y que se consideran como un medio dieléctrico continuo de constante dieléctrica ϵ_{RF} que produce un campo de reacción dentro de la cavidad. La energía de interacción entre dos dipolos se hace igual a [27]

$$U_{rf}^{\mu\mu} = \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^3} - \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_c^3} \quad (3.7)$$

para $r_{ij} < r_c$ y $U_{rf}^{\mu\mu} = 0$ para $r_{ij} > r_c$.

El segundo método es la Suma de Ewald, este método se desarrolló inicialmente en el estudio de sistemas cargados, pero su extensión a los sistemas dipolares es relativamente simple. Si se trata de dipolos, para un sistema con N partículas dipolares dentro de una caja cúbica simple, la energía potencial se puede escribir como

$$U_{ew}^{\mu\mu} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|^5} \right] \quad (3.8)$$

La suma sobre \mathbf{n} es la suma sobre todos los puntos de la red cúbica simple, $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, donde n_x, n_y y n_z son enteros y L es la longitud de la caja. \sum' indica que excluimos el término correspondiente a $i = j$ para $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Esta serie es condicionalmente convergente, es decir, que el resultado depende del orden en que se suman los términos. Para asegurar la convergencia se utiliza un factor de convergencia α (Vease Apéndice A).

En la suma de Ewald, cada dipolo se hace rodear por una distribución gaussiana de dipolos de anchura α , cuyo objeto es apantallar la interacción entre dipolos vecinos. Así, las interacciones *apantalladas* son de corto alcance, y el potencial *apantallado* total se calcula sumando sobre todas las moléculas de la caja central y todas sus imágenes en la red del espacio real de imágenes periódicas. Hay que considerar también una distribución de dipolos igual pero de signo contrario a la añadida artificialmente y se suma en el espacio recíproco.

El potencial dipolo-dipolo viene dado por [28]:

$$U_{ew}^{\mu\mu}(\epsilon_m \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|\mathbf{n}|}^{\infty'} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) B(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}) - (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}) \right) + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{\pi V} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{k}) \frac{4\pi^2}{k^2} \exp(-k^2/4\alpha^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - \sum_{i=1}^N \frac{2\alpha^3 \mu_i^2}{3\pi^{1/2}} \quad (3.9)$$

Donde

$$B(r) = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r^3} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \frac{1}{r^2}$$

$$C(r) = \frac{3\text{erfc}(\alpha r)}{r^5} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \left(2\alpha^2 + \frac{3}{r^2} \right) \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r^2}$$

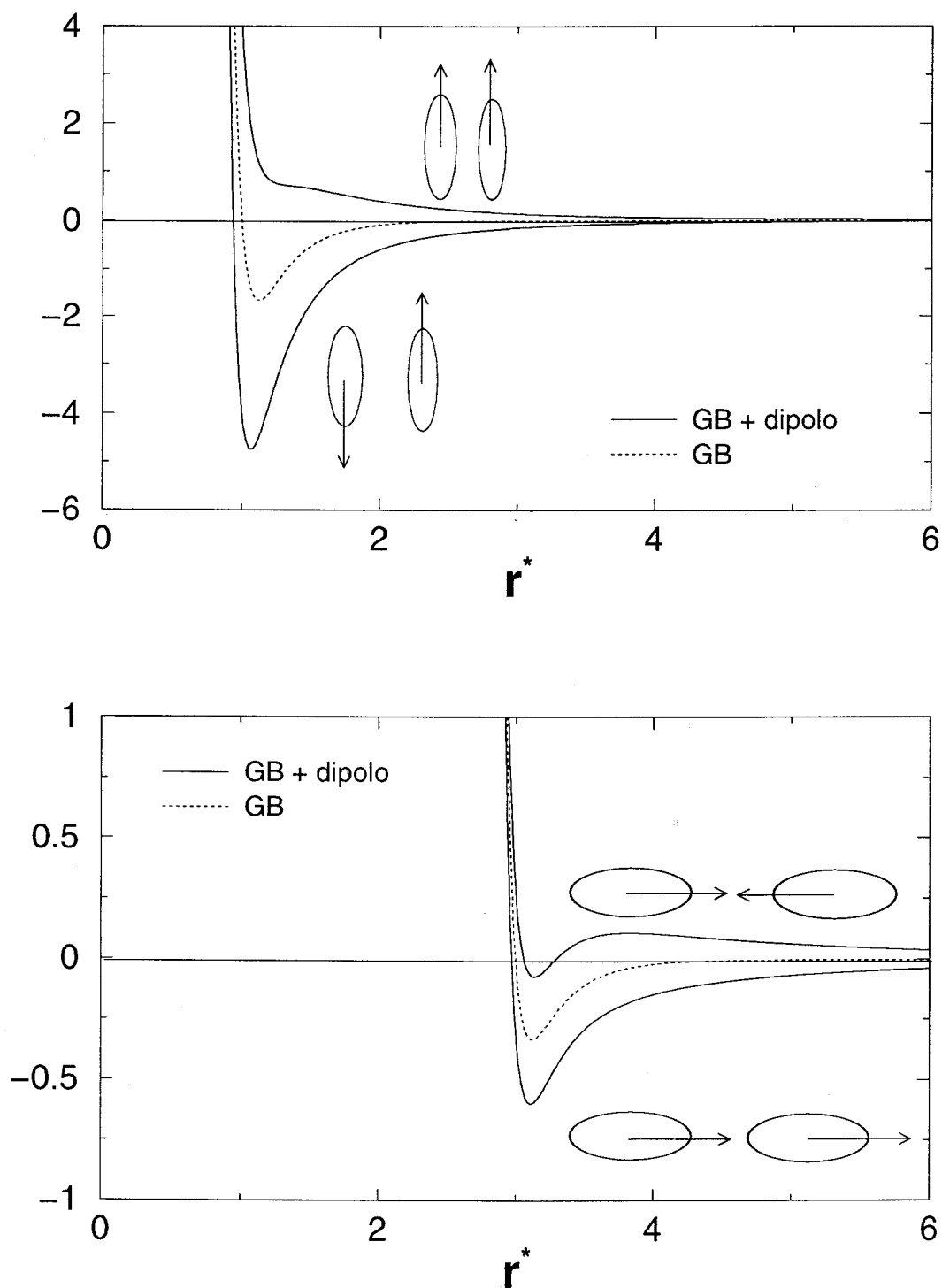


Figura 3.2: Potencial intermolecular con dipolo central y sin dipolo para varias configuraciones que pueden dar lugar a la formación de mesofases. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.0$.

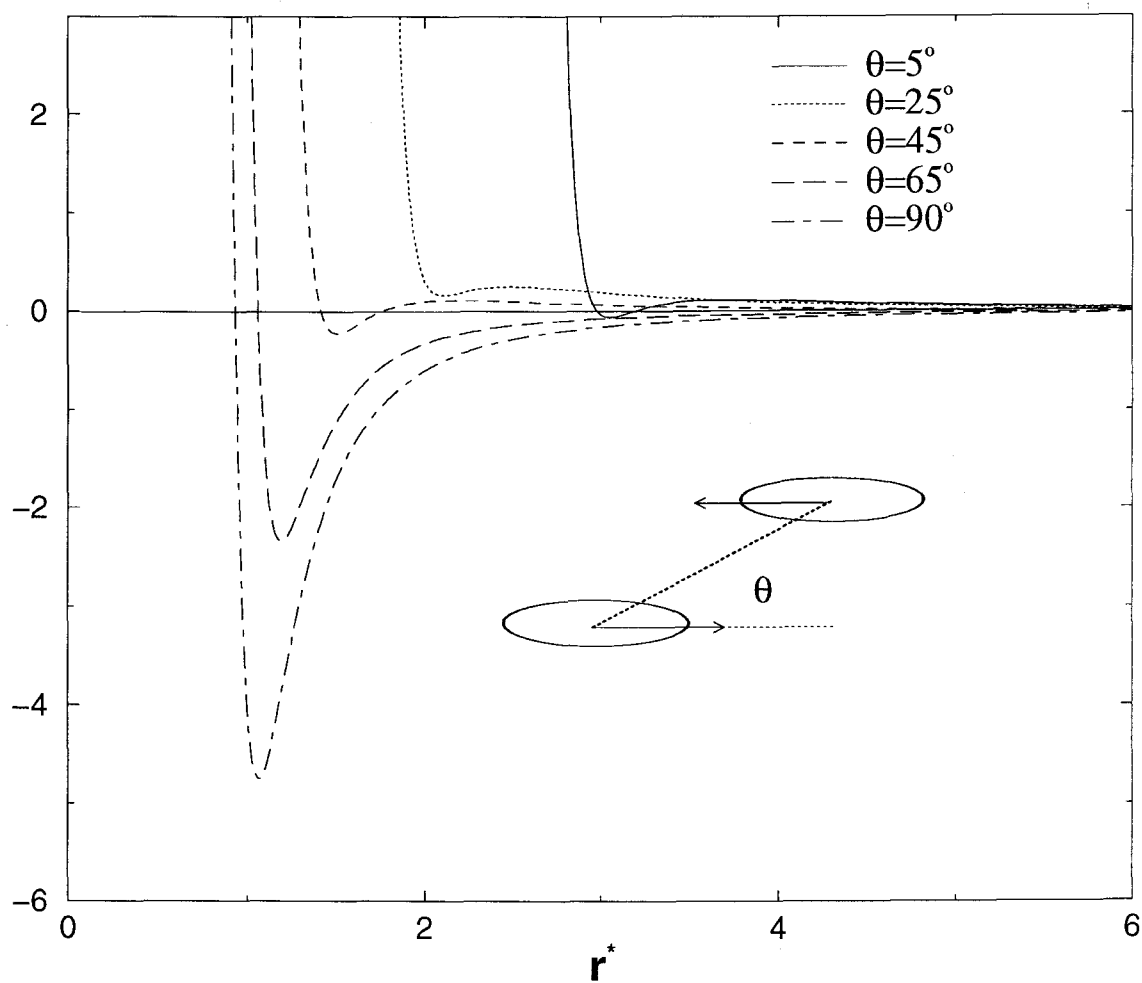


Figura 3.3: Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo central localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

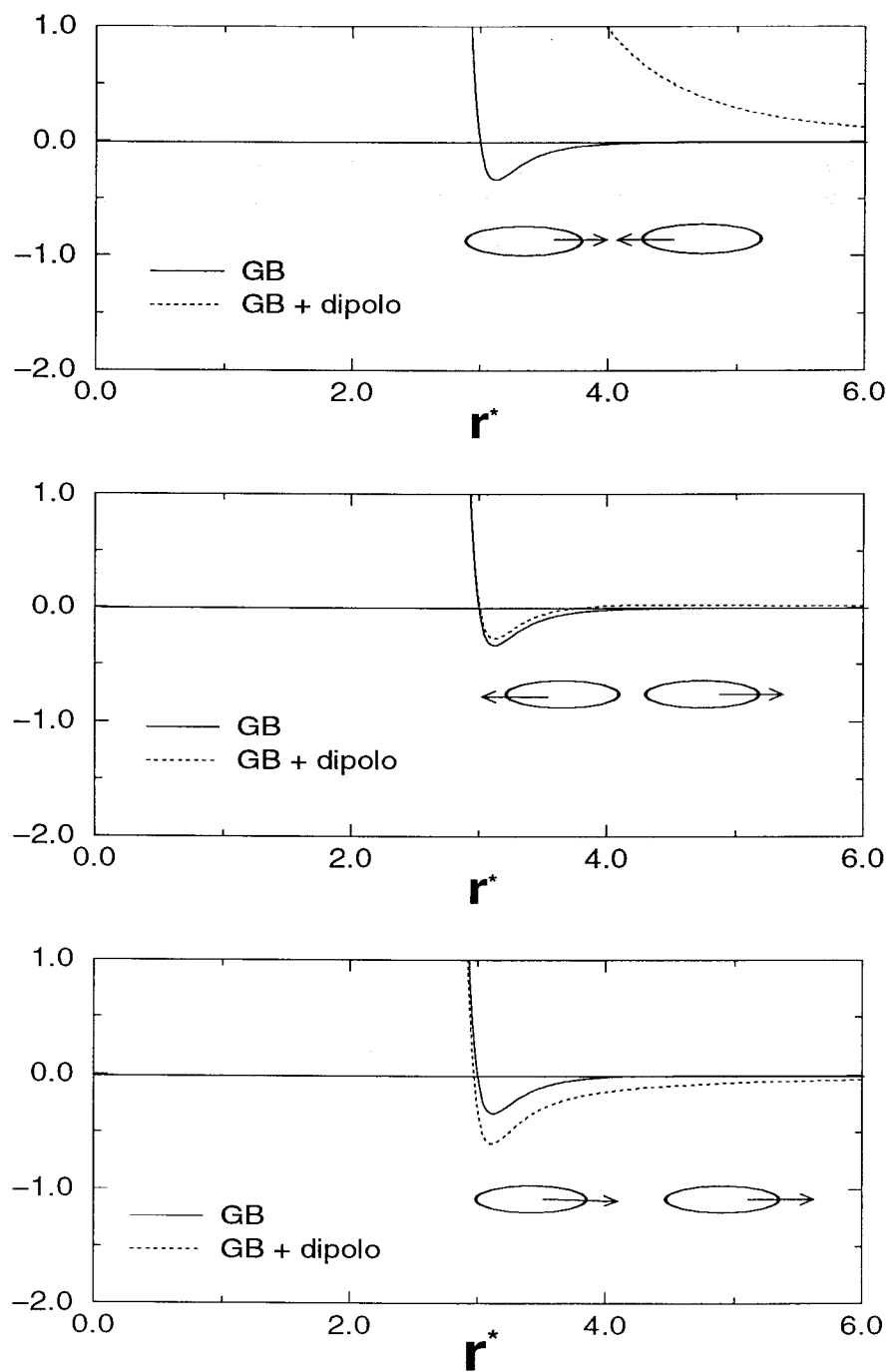


Figura 3.4: Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo terminal localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

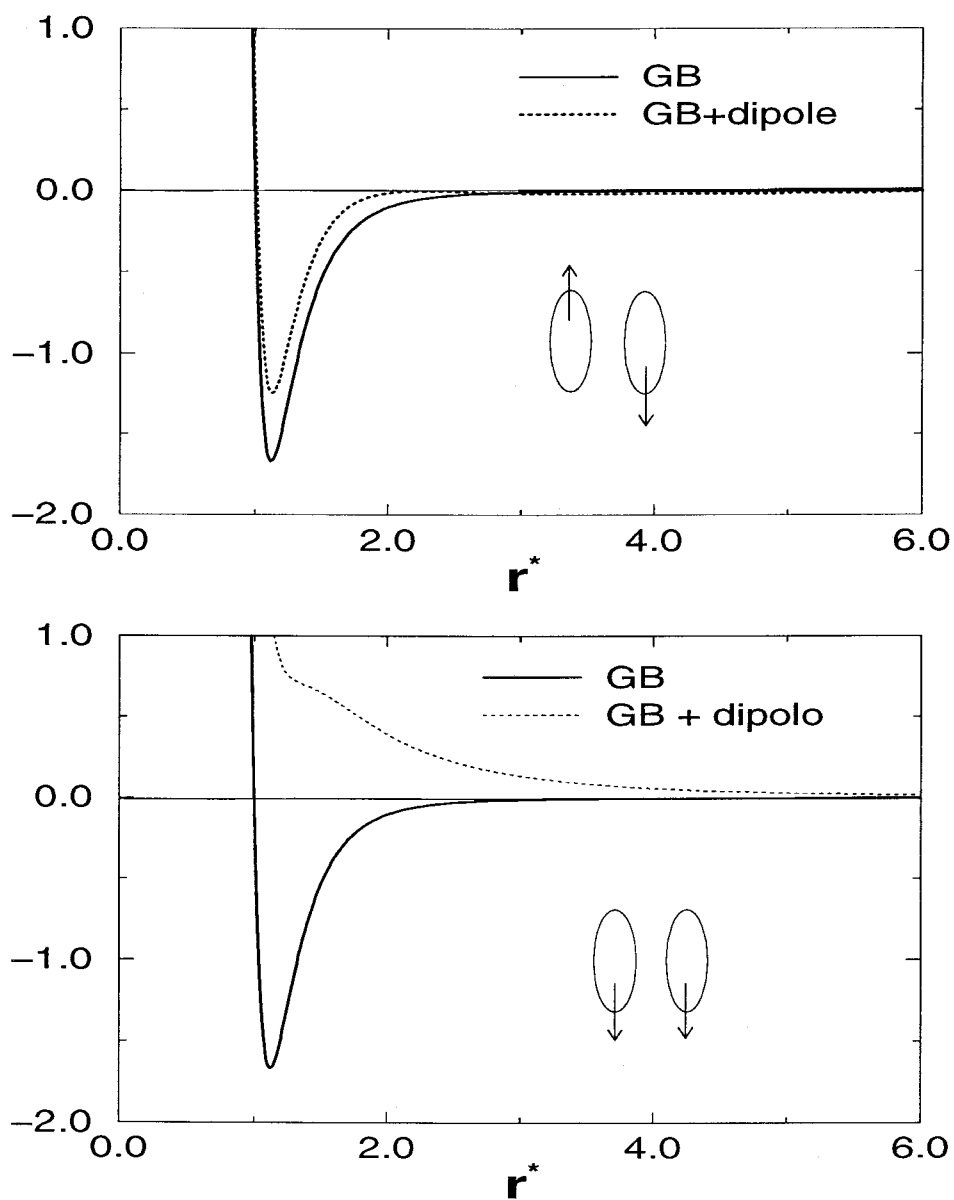


Figura 3.5: Potencial intermolecular sin dipolo y con un dipolo terminal localizado a una distancia σ_0 del centro de la molécula y de dirección paralela al eje mayor de la partícula. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

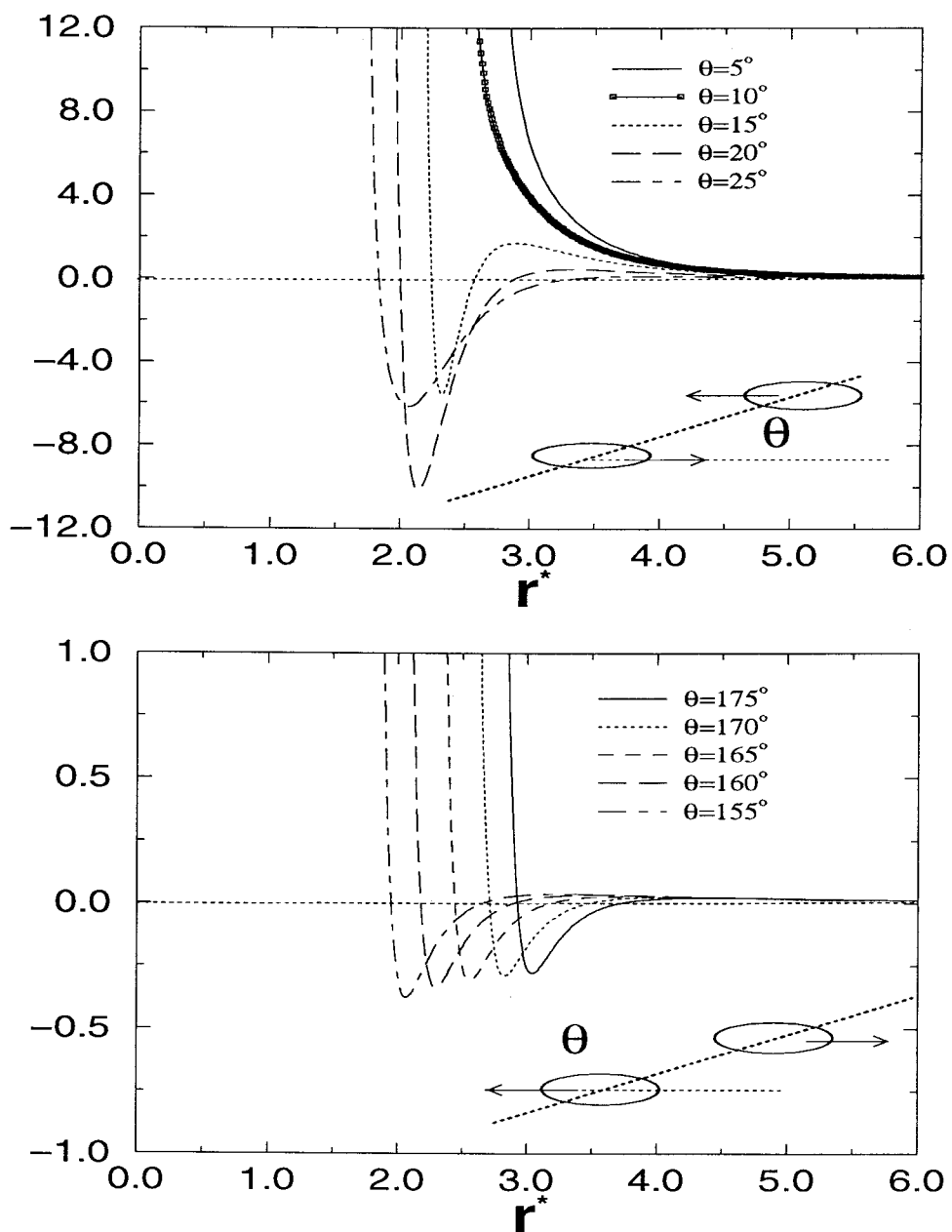


Figura 3.6: Potencial GB más una interacción dipolar terminal localizada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y en la dirección paralela al eje principal de la partícula.

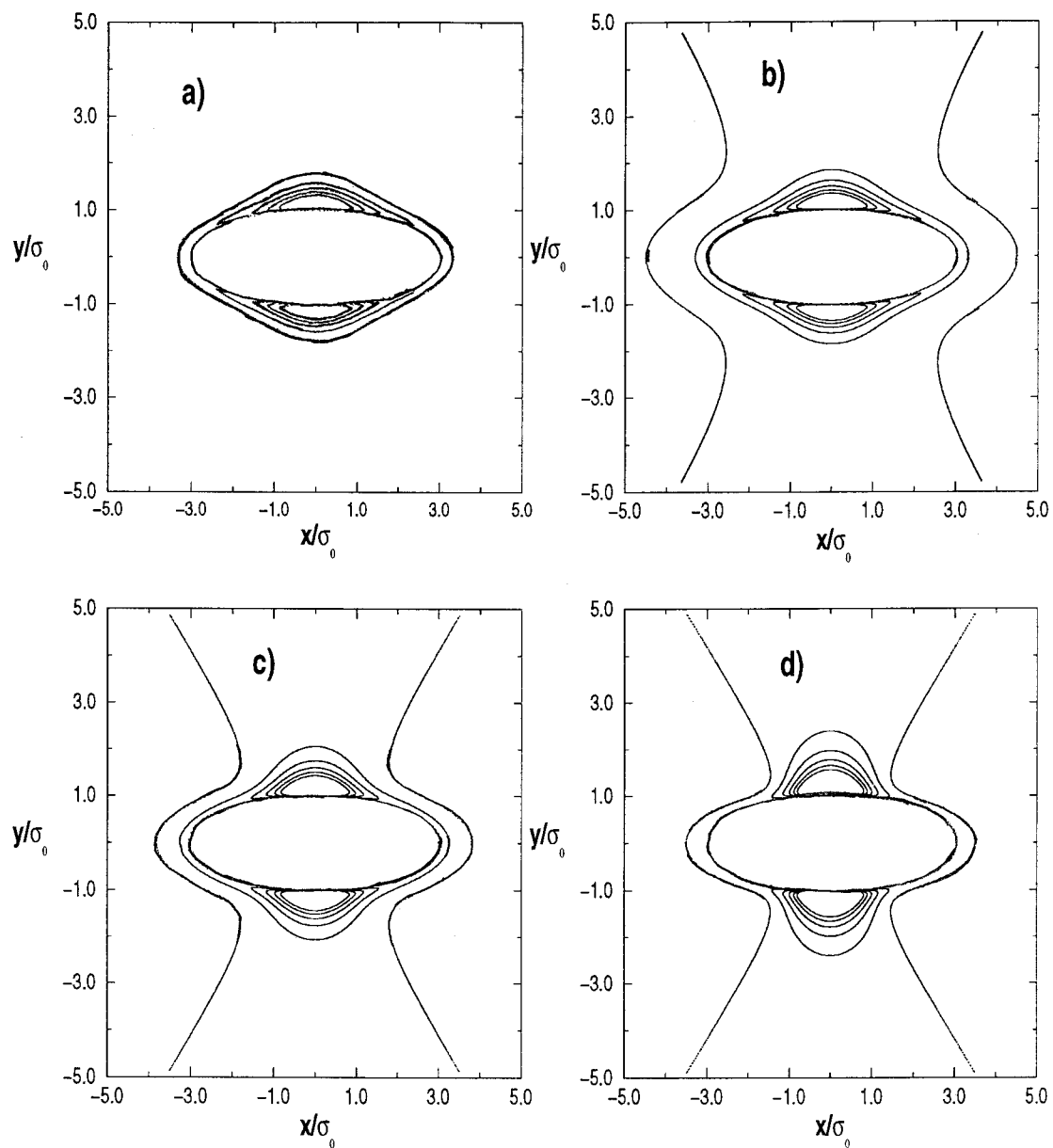


Figura 3.7: Proyecciones en el plano $z=0$ de las superficies equipotenciales de moléculas GB con dipolo central en una configuración antiparalela para distintos valores de la intensidad del momento dipolar (a) $\mu^* = 0.0$, b) $\mu^* = 0.5$, c) $\mu^* = 1.0$ y d) $\mu^* = 1.5$).

El mínimo de energía entre un par de moléculas con dipolo central corresponde a la configuración en la cual los ejes mayores de partículas son antiparalelos y perpendiculares al vector intermolecular tal y como se puede ver en la Fig. 3.2. En la Fig 3.3, se muestra como aumenta la profundidad del pozo de potencial frente a la distancia r^* variando el ángulo entre el vector unitario en la dirección del eje principal de una molécula y el vector intermolecular y como consecuencia se debe de esperar una estabilidad de las fases esmécticas con respecto a las demás mesofases ya que la configuración más estable es la que corresponde un valor del ángulo $\theta = 90$ (configuración antiparalela).

En la Fig. 3.4, se ve la variación del potencial dipolar terminal con la distancia para las distintas configuraciones de un par de moléculas paralelas al vector intermolecular y variando la dirección del dipolo, el potencial GB más el termino dipolar terminal es más atractivo cuando los dipolos están en la misma dirección. Para el dipolo terminal, la profundidad del pozo para la configuración antiparalela es de menos importancia que el de un par de moléculas GB sin dipolo mientras que para la configuración paralela, la interacción es repulsiva (Vease Fig. 3.5)

En la Fig. 3.6 se ve como variando el ángulo θ , la interacción entre un par de partículas GB más dipolo terminal es más atractiva cuando los valores del ángulo son alrededor de $\theta \approx 20^\circ$, para ángulos muy pequeños el potencial es repulsivo mientras que para ángulos $\theta > 20^\circ$, la profundidad del pozo es cada vez menor.

En la Fig. 3.7, se presentan las proyecciones en el plano $z = 0$ de las superficies equipotenciales de moléculas GB con dipolo central de una configuración antiparalela con valores de energía variando entre 0 y $-1\epsilon_0$. Esta figura demuestra el crecimiento de la anisotropía de las fuerzas atractivas de largo alcance que presenta el modelo al aumentar el valor de la intensidad del dipolo.

3.3.1 Cálculo de las fuerzas

En el caso de las simulaciones de DM es necesario calcular la fuerza que actúa sobre cada partícula para poder integrar las ecuaciones del movimiento. En esta sección deducimos explícitamente estas expresiones, claramente no necesarias en las simulaciones de MC.

Antes de describir las simulaciones realizadas vamos a dar explícitamente las expresiones de las fuerzas dipolares entre las moléculas que interaccionan entre si

mediante el potencial Gay-Berne mas el término de interacción dipolo-dipolo.

El potencial utilizado en las simulaciones viene dado por :

$$U = U_{simu}^{GB} + U^{\mu\mu} \quad (3.10)$$

U_{simu}^{GB} es potencial *GB* cortado a una distancia $r_{cutoff} = (\kappa + 1)\sigma_0$ y truncado de manera que $U^{GB}(r_{ij} \geq r_{cutoff}) = 0$ y $U^{\mu\mu}$ es el termino de la interacción dipolar utilizado en las simulaciones.

La fuerza que ejerce una molécula j sobre otra i interaccionando mediante el potencial GB más el término dipolo-dipolo puede escribirse en la forma

$$\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}^{GB} + \mathbf{f}^{\mu\mu} \quad (3.11)$$

donde \mathbf{f}^{GB} es la fuerza debida a la interaccion de Gay-Berne [9]

$$\mathbf{f}^{GB} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} U_{GB}(\mathbf{r}_{ij}, \cos\theta_i, \cos\theta_j, \cos\gamma_{ij}) \quad (3.12)$$

Siendo $\cos\theta_i$ el ángulo entre el vector intermolecular y el vector axial de la molecula i , $\cos\theta_j$ el ángulo entre el vector intermolecular y el vector axial de la molecula j y γ_{ij} el ángulo entre los vectores axiales de las dos moleculas.

Aplicando la regla de la cadena para obtener la fuerza debida a la interacción dipolo-dipolo [28].

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{ij}^{\mu\mu} = & -\left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial r_{ij}}\right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} r_{ij} - \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_i}\right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \cos\theta_i \\ & - \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_j}\right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \cos\theta_j - \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial \cos\gamma_{ij}}\right) \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \cos\gamma_{ij} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ya que el ángulo γ_{ij} es independiente de r_{ij} , se anula el último término. Utilizando

$$\cos\theta_i = \frac{(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}} \quad (3.14)$$

se obtiene

$$\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \cos\theta_i = -\cos\theta \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\hat{\mathbf{u}}_i}{r_{ij}} \quad (3.15)$$

La fuerza por lo tanto puede escribirse en la forma

$$\mathbf{f}_{ij}^{\mu\mu} = -\left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\right) \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial r_{ij}}\right) - \left(\frac{\hat{\mathbf{u}}_j}{r_{ij}} - \mathbf{r}_{ij} \frac{\cos\theta_i}{r_{ij}^2}\right) \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_i}\right)$$

$$-\left(\frac{\hat{\mathbf{u}}_i}{r_{ij}} - \mathbf{r}_{ij} \frac{\cos\theta_j}{r_{ij}^2}\right) \left(\frac{\partial U^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_j}\right) \quad (3.16)$$

A partir de la ecuación (3.16) es fácil comprobar que $\mathbf{f}_{ij}^{\mu\mu} = -\mathbf{f}_{ji}^{\mu\mu}$, la expresión final de la fuerza dipolo-dipolo entre un par de moléculas viene dada por [28]:

$$\mathbf{f}_{ij}^{\mu\mu} = -\mathbf{f}_{ji}^{\mu\mu} = \frac{3\mu^2}{r_{ij}^4} \left((\cos\gamma_{ij} - 5\cos\theta_i\cos\theta_j) \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\right) + \cos\theta_j\hat{\mathbf{u}}_i + \cos\theta_i\hat{\mathbf{u}}_j \right) \quad (3.17)$$

En el caso del método de la suma de Ewald la fuerza entre dos moléculas i y j es:

$$(\mathbf{f}_{ew}^{\mu\mu})^{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} U_{ew}^{\mu\mu} \quad (3.18)$$

Las derivadas de $U_{ew}^{\mu\mu}$ respecto a $\cos\theta_i$ y $\cos\theta_j$ vienen dadas por

$$\frac{\partial U_{ew}^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_i} = -\frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j} \cos\theta_j C(r_{ij}) \quad (3.19)$$

y

$$\frac{\partial U_{ew}^{\mu\mu}}{\partial \cos\theta_j} = -\frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j} \cos\theta_i C(r_{ij}) \quad (3.20)$$

Por otra parte

$$\frac{\partial U_{ew}^{\mu\mu}}{\partial \cos\gamma} = -\frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j} B(r_{ij}) \quad (3.21)$$

y

$$\frac{\partial U_{ew}^{\mu\mu}}{\partial r_{ij}} = \frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j} \left[\cos\gamma \frac{\partial B(r_{ij})}{\partial r_{ij}} - \cos\theta_i \cos\theta_j \frac{\partial C(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] + \frac{\partial U_F^{ij}}{\partial r_{ij}} \quad (3.22)$$

Donde

$$U_F^{ij} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\pi V} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{k}) (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{k}) \frac{4\pi^2}{\mathbf{k}^2} \exp(-k^2/4\alpha^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (3.23)$$

3.3.2 Expresión de los momentos

Sea $\Gamma \equiv \Gamma_{12}$ el momento que actúa sobre la molécula 1 debido a su interacción con la molécula 2. Actuando con el operador gradiente angular sobre el potencial, se tiene [28]

$$\Gamma \equiv \Gamma_{12} = -\hat{\mathbf{u}}_1 \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} U \quad (3.24)$$

Donde el operador $\nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1}$ actúa sobre el espacio de las variables angulares de la molécula 1.

De la misma manera que en el calculo de la fuerzas, aplicando la regla de la cadena, por

$$\begin{aligned} \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} U = & - \left(\frac{\partial U}{\partial r_{12}} \right) \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} \mathbf{r}_{12} - \left(\frac{\partial U}{\partial \cos\theta_1} \right) \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} \cos\theta_1 \\ & - \left(\frac{\partial U}{\partial \cos\theta_2} \right) \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} \cos\theta_2 - \left(\frac{\partial U}{\partial \cos\gamma_{12}} \right) \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_1} \cos\gamma_{12} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Tanto el primero como el tercer sumando son nulos ya que ni \mathbf{r}_{12} ni $\cos\theta_2$ dependen de $\hat{\mathbf{u}}_1$. Teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial \cos\theta_1}{\partial \hat{\mathbf{u}}_1} = \hat{\mathbf{r}}; \quad \frac{\partial \cos\gamma_{12}}{\partial \hat{\mathbf{u}}_1} = \hat{\mathbf{u}}_2 \quad (3.26)$$

Sustituyendo (3.26) en (3.25)

$$\Gamma_{12} = - \frac{\partial U}{\partial \cos\theta_1} (\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{r}}_{12}) - \frac{\partial U}{\partial \cos\gamma_{12}} (\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2) \quad (3.27)$$

3.4 Detalles de la simulación

En este capítulo hemos utilizado los parámetros $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ y exponentes $\mu = 2$ y $\nu = 1$ para el modelo de Gay-Berne, exactamente los mismos que en las referencias [2]-[12] y [16].

En el método de DM se ha tomado el paso de tiempo de integración de las ecuaciones del movimiento $\delta t = 0.0015\tau$, donde τ es la unidad de tiempo definido como $\tau = \sigma_0(m/\epsilon_0)^{1/2}$. Los resultados de la simulación serán expresados en unidades de longitud (σ_0), energía (ϵ_0) y masa m .

En el caso del método de MC-NpT, el máximo desplazamiento, los cambios de orientación de las moléculas y los cambios de volumen se ajustan para conseguir aceptaciones entre 30% y 40%. Estos valores son los adecuados para proveer un eficiente muestreo del espacio de fases. Un ciclo de MC consistió en N intentos de desplazamientos y de orientaciones y un intento de cambio de volumen.

El tamaño del sistema fué tomado $N=256$ e inicialmente las moléculas que forman el sistema fueron colocadas en los nudos de una red cúbica centrada en las caras (*f.c.c.*). La densidad inicial fue $\rho^* = 0.02$, garantizando con esta densidad que la

elección arbitraria de los ejes de simetría de las moléculas no implique solapamiento entre ellas, además con muy pocos pasos de tiempo (o ciclos en el caso del método de Monte Carlo), el sistema pierde todo el orden y rápidamente alcanza la fase isotrópica.

Las simulaciones consistieron en un periodo de equilibración, seguido de otro durante el cual los valores medios de todas las variables de interés se acumulan. La equilibración de los sistemas tomó del orden de 10^5 ciclos de MC ó 10^4 pasos de tiempo de DM. Las medias se acumulan sobre al menos $2 \cdot 10^5$ ciclos de MC ó $2 \cdot 10^4$ pasos de tiempo de DM. Estos ciclos, o pasos de tiempo, se aumentaron considerablemente, como explicamos a continuación, cerca de la región de transición.

Para obtener los valores de un sistema en una isoterma se procede de manera similar tanto en MC como en DM. En el caso de MC-NpT-CR o MC-NpT-SE se tomó la configuración inicial del sistema para cada presión a partir de la configuración anterior y empezando como se ha indicado más arriba desde una red a muy bajas densidades.

En el caso de las simulaciones de DM-NVT-SE se procedió exactamente igual pero en vez de la presión como dato de entrada se tomó la densidad. Con frecuencia a esta forma de "recorrer" una isoterma se le denomina compresión.

3.5 Resultados

3.5.1 Isoterma $T^* = 1.25$

Antes de estudiar la interacción dipolar de intensidad $\mu^* = 2.5$ de un sistema GB a temperatura reducida $T^* = 1.25$, es necesario que completemos los valores de la presión para esta isoterma en ausencia de interacción dipolar. En la referencia [4] fué localizada de forma exacta la transición isotrópica-nemática utilizando la denominada Integración Termodinámica a partir de los resultados de simulación con el método de Dinámica Molecular NVT. Aunque los autores realizaron simulaciones para muy altas densidades no pudieron encontrar evidencias de fase esméctica. El sistema permaneció atrapado en una región metaestable nemática. Se han realizado simulaciones similares pero en este caso utilizando el método de Monte Carlo NpT. Los resultados de simulación vienen dados en la tabla 3.1 y en la Fig. 3.8 se representa la ecuación del estado del sistema. Para la presión $p^* = 9.0$ la función $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ no mostraba ninguna modulación mientras que para $p^* = 9.5$, esta función

<i>N</i> ciclos	p^*	ρ^*	E^*	S	fase
200000	9.0	0.36866 ± 0.00145	0.39451 ± 0.05195	0.84865 ± 0.01864	N
200000	9.5	0.38017 ± 0.00139	-0.42667 ± 0.07725	0.92956 ± 0.00777	SmB
200000	10.0	0.38508 ± 0.00118	-0.51375 ± 0.06102	0.94244 ± 0.00489	SmB

Tabla 3.1: Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB sin interacción dipolar en la transición N-SmB para $T^* = 1.25$.

presenta el comportamiento característico de orden esméctico. (Vease Fig. 3.10). En la Fig. 3.11 se muestra la función de distribución proyectada en el plano paralelo al director, $g_{\perp}(r_{\perp})$ indicando que la fase encontrada es esméctica B. Se pone de manifiesto que el método de Monte Carlo NpT va a ser mucho más eficiente debido a que permite al sistema, utilizando las fluctuaciones en la densidad, no quedarse fácilmente atrapado en una región metaestable.

En el caso de que las moléculas interaccionan con el mismo potencial GB al que se ha añadido una contribución dipolar de intensidad $\mu^* = 2.5$, tal y como viene expresado por la ecuación (3.6), se ha estudiado de manera similar la isoterma $T^* = 1.25$ con MC- NpT -CR empezando desde una configuración a muy baja densidad y incrementando la presión del sistema, los resultados de las propiedades termodinámicas vienen dados en la tabla 3.2. En la Fig. 3.8 se representa la ecuación del estado del sistema a $T^* = 1.25$ con y sin interacciones dipolares. De acuerdo con el comportamiento de esta isoterma, se ve claramente una discontinuidad en los valores de densidad a presión mucho más baja en comparación con la discontinuidad presentada por el sistema sin dipolo, lo que indica que el fluido dipolar experimenta una transición de fase de primer orden. En la Fig. 3.9 se muestra el desarrollo del parámetro de orden nemático junto con los valores del parámetro de orden de polarización del sistema a lo largo de la isoterma $T^* = 1.25$, a partir de esta figura se puede ver que el sistema dejó de comportarse como fluido isótropo a presión $p^* = 3.7$ y también se puede comprobar que el sistema no presenta orden de polarización incluso a densidades muy altas en las cuales se ordena el sistema completamente, los valores de P_1 permanecen alrededor del valor cero. Un análisis más detallado de esta transición ha sido realizada con objeto de elegir el mejor procedimiento de simulación para estudiar y localizar las transiciones de fase.

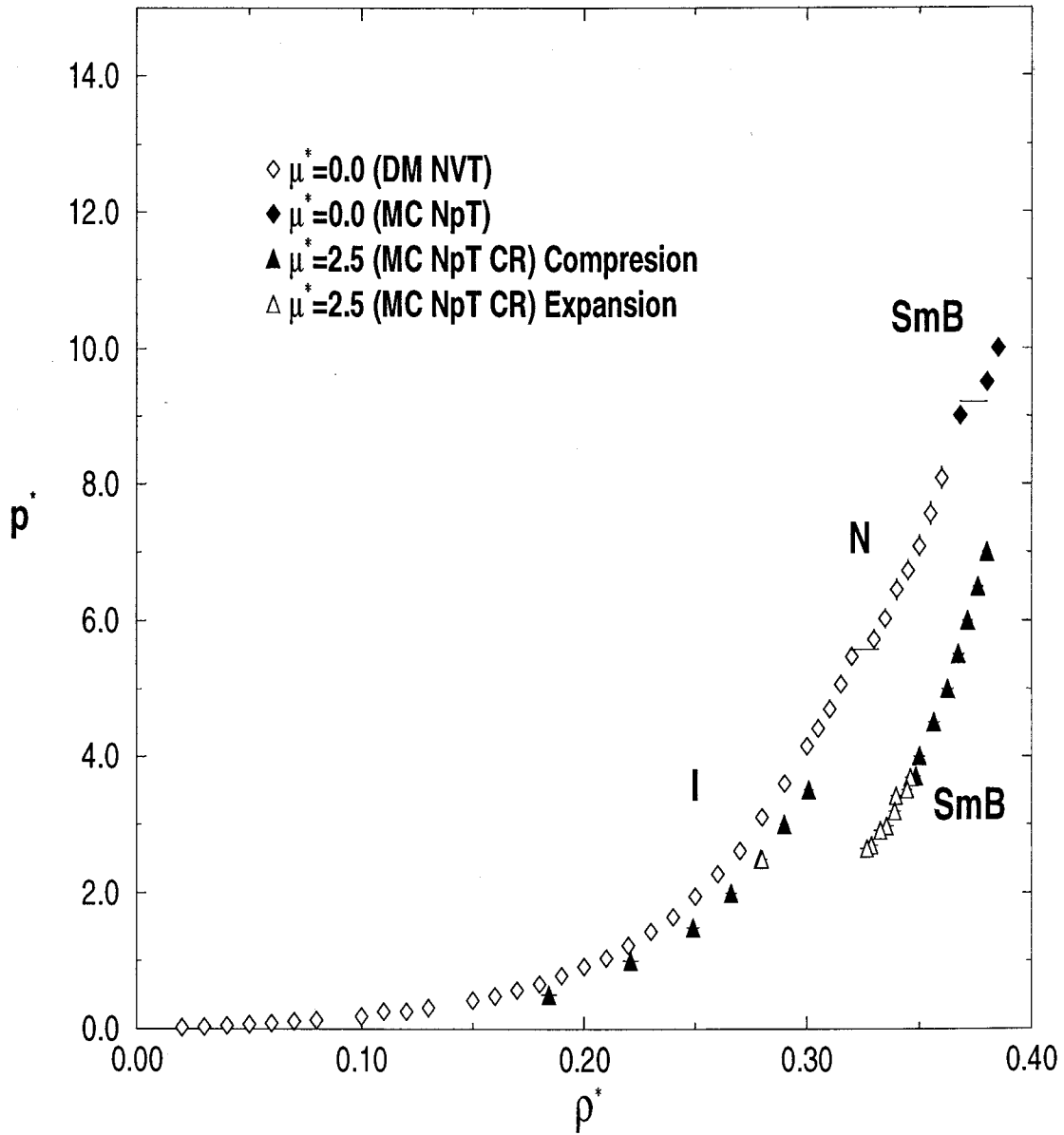


Figura 3.8: Isoterma $T^* = 1.25$ de un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolos $\mu^* = 0.0$ y $\mu^* = 2.5$. Los resultados se obtuvieron por DM-NVT para la fase isotrópica y nemática y MC-NpT para la fase esméctica B en el caso de dipolo $\mu^* = 0.0$, mientras que para el caso del dipolo $\mu^* = 2.5$, los resultados se obtuvieron por MC-NpT utilizando el método del campo de reacción. Todos los resultados sin dipolos se han obtenido comprimiendo el sistema mientras que los de dipolo de las dos formas.

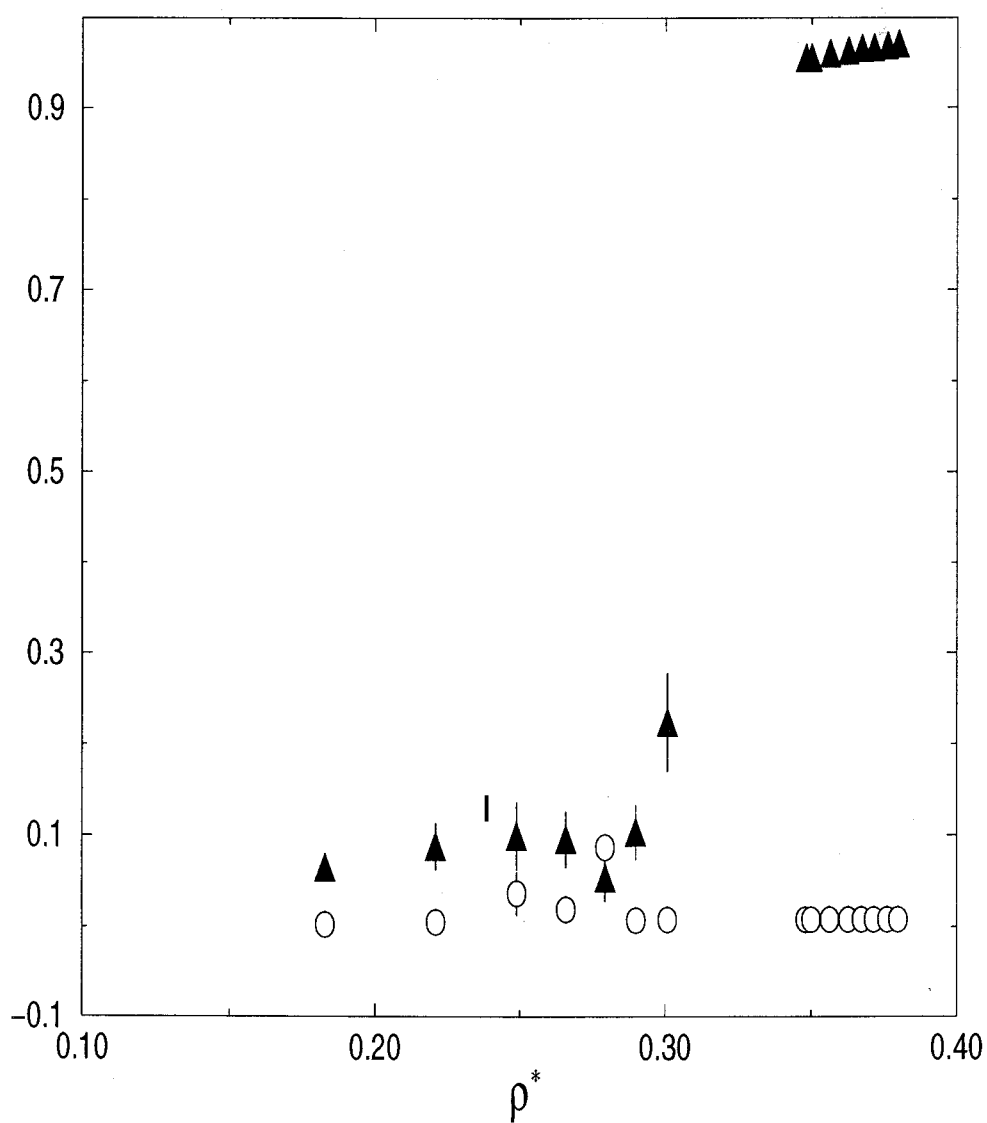


Figura 3.9: Los círculos representan el parámetro de orden de polarización (P_1) y los triángulos son los valores del parámetro de orden nemático (S) obtenidos por simulación MC- NpT con el método del campo de reacción a lo largo de la isoterma $T^* = 1.25$ y a dipolo $\mu^* = 2.5$.

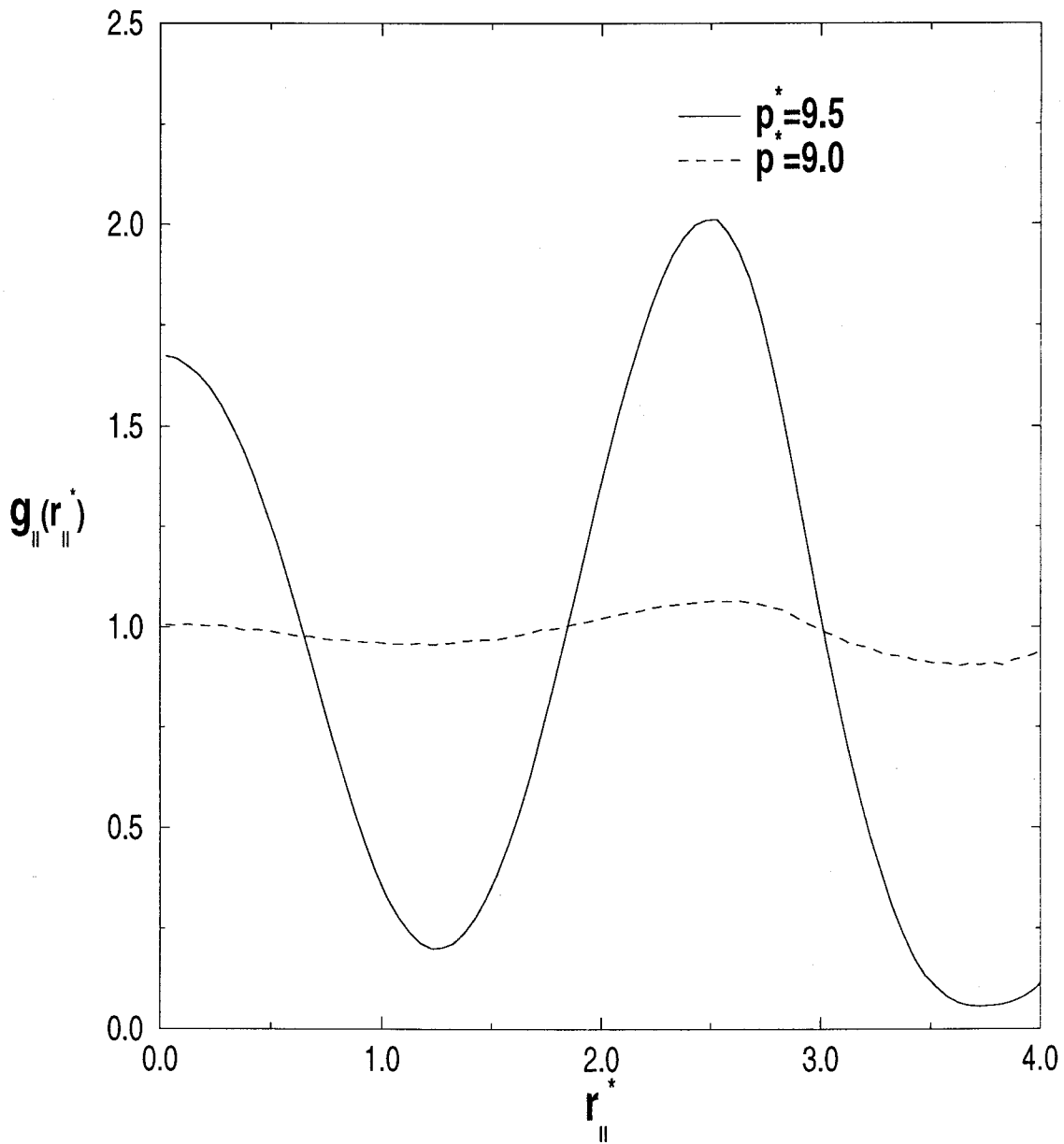


Figura 3.10: Función $g_{||}(r_{||}^*)$ de un sistema de 256 moléculas GB con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolo $\mu^* = 0.0$ a temperatura $T^* = 1.25$. Los resultados de simulación se obtuvieron por MC-NpT.

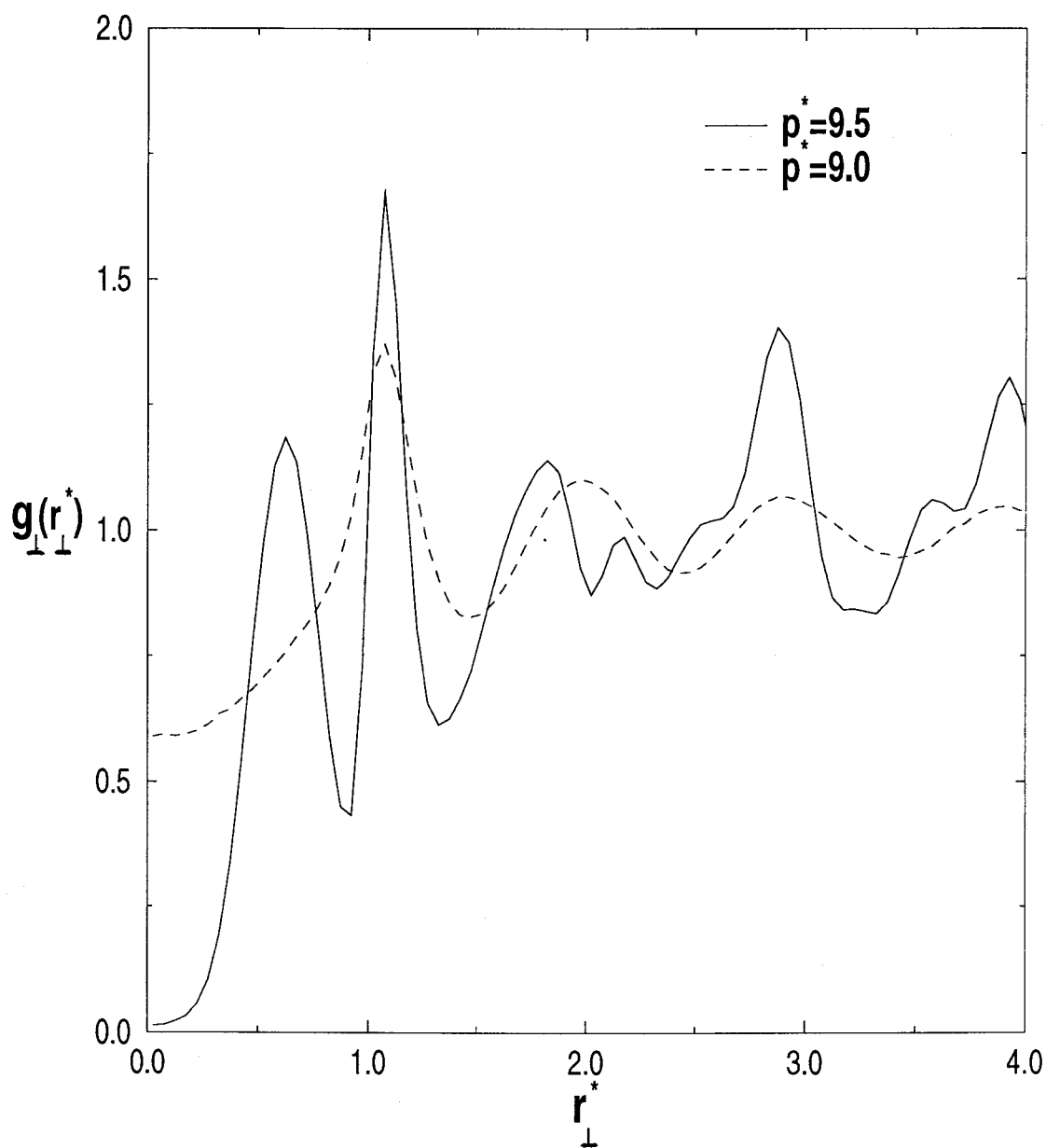


Figura 3.11: La proyección en el plano perpendicular al director de la función de distribución par de un sistema de 256 partículas GB con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ para dipolo $\mu^* = 0.0$ a temperatura $T^* = 1.25$. Los resultados de simulación se obtuvieron por MC-NpT.

Utilizando el método MC-NpT-CR y a presión $p^* = 3.7$, se han desarrollado simulaciones muy largas debido a las fluctuaciones obtenidas en los valores del parámetro de orden nématico en los primeros $5 \cdot 10^5$ ciclos (vease Fig. 3.12 (a)). Los resultados de la simulación obtenidos por este método de simulación para el sistema a $p^* = 3.7$ se muestran en las Fig 3.12. Se ve claramente que el sistema experimentó un salto en los valores de la densidad (Fig. 3.12 (b)), este cambio viene acompañado de un considerable aumento en los valores del parámetro de orden, lo que pone de manifiesto la existencia de una transición desorden-orden orientacional.

Durante aproximadamente $6 \cdot 10^5$ ciclos el sistema permaneció en la fase isotrópica, tal y como puede verse en la Fig 3.12 (a) por el comportamiento del parámetro de orden. De forma espontánea el sistema evolucionó directamente a una fase ordenada, aumentando considerablemente su densidad. A pesar de los valores altos que experimentó el parámetro de orden y del salto en los valores de la densidad que presentó el sistema entre los ciclos $9 \cdot 10^5$ y $1.5 \cdot 10^6$ podría pensarse que se había alcanzado una fase ordenada y estable, incluso una inspección de $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y $g_{\perp}(r_{\perp})$ mostraba evidencias claras de la existencia de una fase esméctica B, pero la energía no permaneció constante y seguía disminuyendo, por lo que se decidió seguir la simulación durante más ciclos hasta que la densidad, energía y parámetro de orden mostraran valores tales que pudiera considerarse que el sistema había alcanzado una fase estable. Efectivamente el sistema mostró comportamiento estable en las variables termodinámicas y el parámetro de orden, tal y como puede verse en la Fig. 3.12. En la Fig 3.14, se muestra la estructura de capas presentadas en el sistema una vez alcanzó la estabilidad que se refleja en la fuerte modulación de la función $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ mientras que en la Fig 3.16 se representa la función $g_{\perp}(r_{\perp})$ y a partir de la cual se ve claramente la presencia de un cierto orden hexático dentro de las capas, por lo que se puede decir que se ha producido una transición desde la fase isotrópica a la esméctica B.

Además del análisis detallado de esta transición y para comprobar la presencia de casos de histéresis, se desarrollaron simulaciones bajando la presión desde el valor $p^* = 3.7$ lo cual corresponde a un estado de fase esméctica B. El sistema perdió todo tipo de orden (translacional y posicional) a la presión $p^* = 2.5$ y empezó a comportarse como fluido isotrópico, los resultados de simulación a $p^* = 2.5$ vienen

presentados en la Fig. 3.13, para presiones más altas que esta presión, el sistema premaneció en la fase esméctica B incluso para simulaciones de $2 \cdot 10^6$ ciclos de MC.

El comportamiento de la función $g_1(r)$ (Fig. 3.15) muestra que tanto en la fase isotrópica como en la fase esméctica B, el orden antiferroeléctrico persiste a muy pocas distancias de la posición de una molécula dada por lo que podemos confirmar que el sistema no presentó casos ni de ferroelectricidad ni de antiferroelectricidad.

Un segundo conjunto de simulaciones se realizaron con el método DM-NVT-SE, se partió de una red *f.c.c.* a la densidad $\rho^* = 0.02$ y el sistema fue comprimido hasta densidad $\rho^* = 0.37$. En la tabla 3.2 se presentan los resultados de simulación a lo largo de $T^* = 1.25$ con el método de la suma de Ewald. Los resultados utilizando este método confirmaron la existencia de una transición orden-desorden, pero presentando un comportamiento completamente diferente de los resultados obtenidos con MC-NpT-CR en la región de transición. La histéresis observada es un ejemplo claro de como el sistema, incluso para presiones $p^* > 3.7$ aún presenta comportamiento de fase isotrópica y solo para presiones $p^* > 4.1$ aparece claramente la fase ordenada. A la densidad $\rho^* = 0.32$, el sistema presentó una ligera disminución en el valor de la presión, lo que pone de manifiesto la existencia de una transición de fase en el sistema. Este hecho se corrobora por el evidente aumento que experimenta el parámetro de orden orientacional, S , en esta región.

Con respecto a la estructura dentro de las capas, estará definida por la función de correlación par transversal, $g_{\perp}(r_{\perp})$. Una fase esméctica A vendrá determinada por un comportamiento similar al de la función de correlación de un fluido isotrópico, esto es, desorden posicional. Mostramos en la Fig 3.16 el comportamiento de esta función antes y después de la transición que estamos analizando. Como ha sido discutido anteriormente, si esta fase es una fase de cristal (cristal B) o una fase hexática B es un problema difícil de resolver. En una fase cristalina el orden posicional normal a las capas es de largo alcance, mientras que en una fase hexática es de casi largo alcance. Esta cuestión está relacionada con la existencia de fases cristalinas en dos dimensiones. En nuestras simulaciones es imposible diferenciar estas fases debido a la pequeñez del sistema. En cada capa hay del orden de 70 a 80 moléculas y para observar este comportamiento de largo alcance serían necesarias más de 10000

N_{ciclos}	p^*	ρ^*	E^*	S	Método	fase
50000	0.5	0.18420±0.00331	-0.58327±0.09999	0.08838±0.02858	CR	I
50000	1.0	0.22537±0.00296	-1.32002±0.08937	0.09270±0.04686	CR	I
100000	1.5	0.24917±0.00252	-1.72434±0.09766	0.11758±0.04076	CR	I
50000	2.0	0.26602±0.00234	-1.96629±0.10436	0.09555±0.03042	CR	I
50000	2.5	0.27942±0.00193	-2.17587±0.09435	0.05365±0.02525	CR	I
50000	3.0	0.28981±0.00181	-2.24533±0.07571	0.10317±0.02955	CR	I
250000	3.5	0.30081±0.00197	-2.46780±0.09200	0.22399±0.05365	CR	I
2060000	3.7	0.34807±0.00203	-6.10600±0.11024	0.95522±0.00430	CR	SmB
100000	3.7	0.34497±0.00218	-5.95627±0.11160	0.94812±0.00555	SE	SmB
150000	3.9	0.34280±0.00411	-5.45005±0.27157	0.93260±0.01232	CR	SmB
100000	4.0	0.34999±0.00235	-6.13905±0.09425	0.95557±0.00403	CR	SmB
100000	4.0	0.34497±0.00218	-6.06365±0.09848	0.95240±0.00404	SE	SmB
100000	4.5	0.35635±0.00242	-6.23571±0.09146	0.96007±0.00392	CR	SmB
100000	4.5	0.35671±0.00183	-6.20620±0.08590	0.95898±0.00377	SE	SmB
100000	5.0	0.36258±0.00241	-6.29403±0.08281	0.96310±0.00360	CR	SmB
100000	5.0	0.36205±0.00171	-6.25770±0.08052	0.96249±0.00336	SE	SmB
100000	5.5	0.36737±0.00233	-6.34396±0.07795	0.96598±0.00293	CR	SmB
100000	5.5	0.36745±0.00155	-6.31154±0.06408	0.96451±0.00302	SE	SmB
100000	6.0	0.37142±0.00208	-6.33555±0.07261	0.96655±0.00293	CR	SmB
100000	6.5	0.37607±0.00208	-6.34467±0.07403	0.96865±0.00295	CR	SmB
100000	7.0	0.37992±0.00182	-6.35195±0.07461	0.97075±0.00237	CR	SmB

Tabla 3.2: Resultados de simulación MC- NpT para un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a $T^* = 1.25$. la intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.5$.

N_{ciclos}	ρ^*	E^*	p^*	S	f_{ase}
12000	0.020	2.48482± 0.05154	0.02284± 0.00237	0.05468± 0.02288	I
12000	0.030	2.21153± 0.06065	0.03306± 0.00375	0.05235± 0.01697	I
12000	0.040	1.92907± 0.04216	0.04394± 0.00630	0.05267± 0.01546	I
12000	0.050	1.63114± 0.08566	0.05565± 0.00849	0.05538± 0.02084	I
12000	0.060	1.47668± 0.06247	0.06924± 0.01174	0.05598± 0.01833	I
12000	0.070	1.35130± 0.06132	0.08507± 0.01302	0.06054± 0.02085	I
12000	0.080	1.07822± 0.07040	0.09898± 0.01704	0.07255± 0.02156	I
12000	0.090	0.94880± 0.07576	0.12013± 0.01788	0.06091± 0.02060	I
12000	0.100	0.80224± 0.06738	0.13792± 0.02216	0.06203± 0.01887	I
12000	0.110	0.57251± 0.06752	0.16346± 0.02757	0.06771± 0.02473	I
12000	0.120	0.48202± 0.08417	0.19042± 0.02882	0.06050± 0.02063	I
12000	0.130	0.29466± 0.07923	0.2242±5 0.03552	0.06996± 0.02969	I
12000	0.140	0.12201± 0.07385	0.25976± 0.04264	0.06978± 0.02129	I
12000	0.150	0.00064± 0.07308	0.31385± 0.03930	0.06616± 0.02098	I
12000	0.160	-0.16417± 0.08523	0.36608± 0.04818	0.06853± 0.02401	I
12000	0.170	-0.36206± 0.10706	0.42754± 0.05567	0.07554± 0.02606	I
12000	0.180	-0.50879± 0.07671	0.49222± 0.06270	0.06206± 0.01713	I
12000	0.190	-0.73780± 0.08374	0.58063± 0.06899	0.06331± 0.02126	I
12000	0.200	-0.92688± 0.07365	0.68701± 0.07204	0.08078± 0.03424	I
12000	0.210	-1.07411± 0.08573	0.82267± 0.07388	0.07624± 0.02269	I
12000	0.220	-1.27129± 0.07787	0.94540± 0.08771	0.09060± 0.03874	I
12000	0.230	-1.45503± 0.07579	1.12677± 0.07774	0.05448± 0.02447	I
12000	0.240	-1.62429± 0.10269	1.33953± 0.09204	0.10580± 0.03031	I
12000	0.250	-1.72701± 0.09146	1.62329± 0.09850	0.08929± 0.03128	I
12000	0.260	-1.91564± 0.09711	1.85838± 0.10544	0.09887± 0.03049	I
12000	0.270	-2.04003± 0.10962	2.23404± 0.12864	0.09662± 0.02688	I
12000	0.280	-2.22345± 0.10968	2.61353± 0.13882	0.14339± 0.03049	I
20000	0.290	-2.36909± 0.07966	3.08568± 0.14343	0.10406± 0.03278	I
20000	0.300	-2.53127± 0.08646	3.60781± 0.13699	0.09827± 0.01917	I
80000	0.310	-2.64672± 0.11611	4.11067± 0.18341	0.24655± 0.06591	I
80000	0.315	-2.89516± 0.13801	4.10209± 0.22649	0.52383± 0.08631	I
80000	0.320	-3.76266± 0.14549	3.70078± 0.18817	0.80151± 0.01770	SmB
80000	0.340	-5.09567± 0.15782	4.06841± 0.21634	0.91529± 0.00807	SmB
80000	0.355	-6.08604± 0.09854	4.55622± 0.19674	0.95607± 0.00394	SmB
80000	0.360	-6.20081± 0.09028	4.91304± 0.19077	0.96000± 0.00343	SmB
80000	0.365	-6.29296± 0.08839	5.35191± 0.20058	0.96335± 0.00304	SmB
80000	0.370	-6.31861± 0.08256	5.89364± 0.19341	0.96560± 0.00286	SmB

Tabla 3.3: Resultados de simulación DMNVT utilizando el método de la suma de Ewald para un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a $T^* = 1.25$. la intensidad del del dipolo es $\mu^* = 2.5$, presión, energía potencial por partícula y densidad estan en unidades reducidas . S indica el parámetro de orden

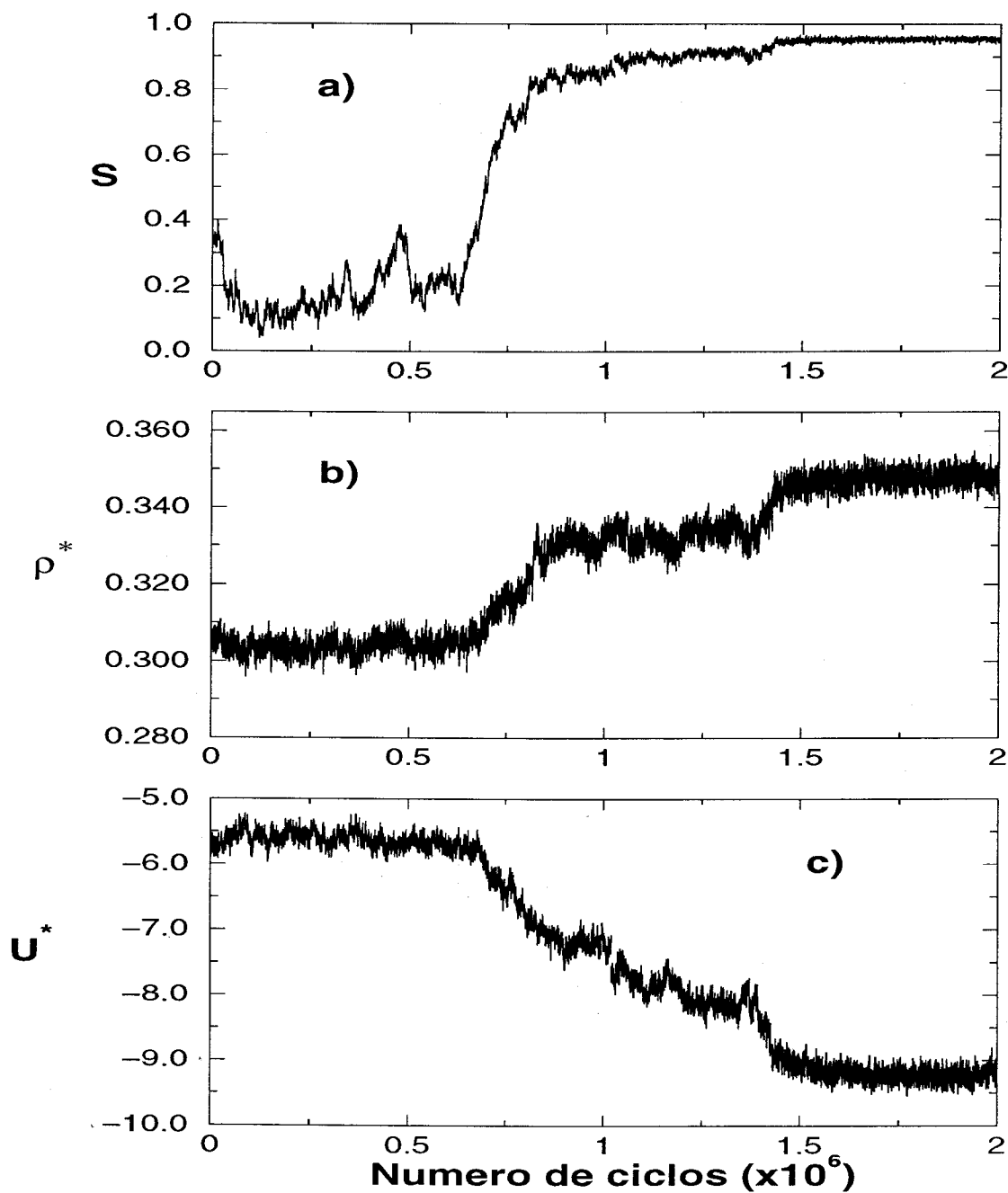


Figura 3.12: Los valores del parámetro de orden S , densidad, ρ^* y energía potencial por partícula, U^* obtenidos a $T^* = 1.25$ y $p^* = 3.7$ mediante el método MC-NpT-CR por compresión del sistema desde una fase isotrópica a $p^* = 3.5$. La intensidad de dipolo fué $\mu^* = 2.5$.

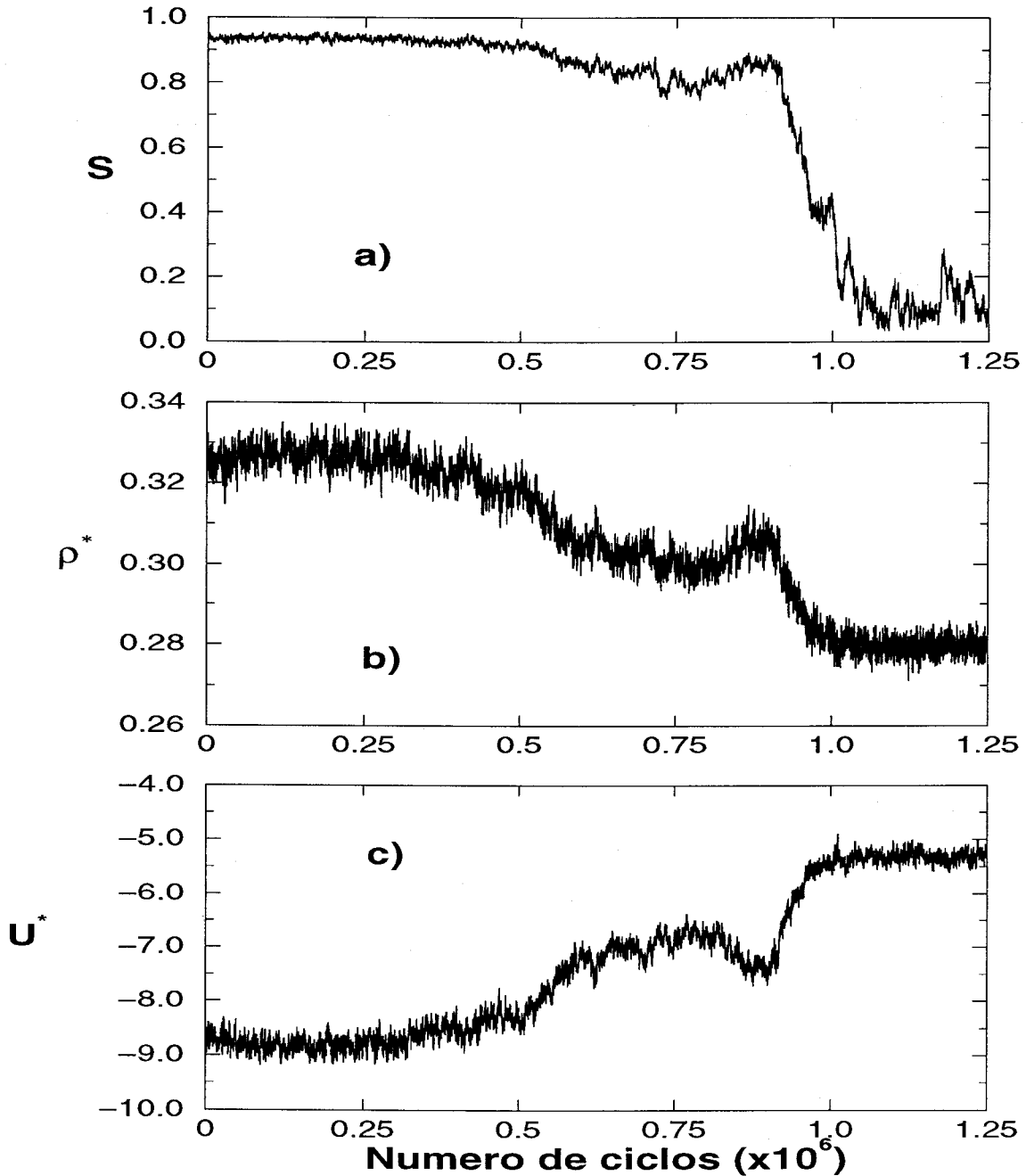


Figura 3.13: Los valores del parámetro de orden S , densidad, ρ^* y energía potencial por partícula, U^* obtenidos a $T^* = 1.25$ y $p^* = 2.5$ mediante el método MC-NpT-CR por expansión del sistema desde una fase esméctica B a $p^* = 2.65$. La intensidad de dipolo fué $\mu^* = 2.5$.

partículas, teniendo en cuenta la densidad en la que aparece esta fase.

No obstante, es de resaltar que con ambos métodos de simulación (MC-NpT y DM-NVT) el sistema evolucionó desde una fase isotrópica a una esméctica B.

Para estudiar claramente la estructura de la formación de capas, merece la pena destacar los resultados obtenidos de la función $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de la fase esméctica B para dos sistemas con y sin interacción dipolar. En la Fig. 3.18 mostramos esta función para dos estados con la misma densidad $\mu^* = 2.5$, $p^* = 7.0$, $\rho^* \approx 0.379$ y $\mu^* = 0.0$, $p^* = 10.0$, $\rho^* \approx 0.38$. Debido al método de simulación utilizado (MC-NpT), la densidad es una variable de salida en la simulación y no se puede *a priori* conocer su valor. No obstante, estos valores de la densidad están lo suficientemente próximos para que se puedan comparar. La existencia de la interacción dipolar presenta unos picos mucho más agudos que en ausencia de dipolos.

Una imagen representativa de la proyección en el plano perpendicular al director de los centros de masas de las partículas que forman una de las capas del sistema y que se muestra en la Fig. 3.17, se ve claramente como la capa está formada por sólido bidimensional con estructura de red triangular de corto alcance característica de la fase esméctica B. En esta figura se confirma también la ausencia de la polarización dentro de las capas ya que en la dirección del dipolo es completamente aleatoria por lo que podemos decir que para el dipolo central las capas no forman orden ferroeléctrico ni tampoco orden antiferroeléctrico dentro de las capas.

Un análisis más detallado de la función $g_{\perp}(r_{\perp})$ presentada en la Fig. 3.19 indica que el mayor pico que surge de las correlaciones con las partículas en la siguiente capa se encuentra a una distancia $r_{\perp}^* = 0.6$ para el caso de $\mu^* = 2.5$ mientras que para $\mu^* = 0.0$, el pico mayor está a una distancia $r_{\perp}^* = 1.1$, lo que muestra que dentro de las capas la organización molecular es también fuertemente ordenada.

3.5.2 Comparación entre los métodos

Otro de los objetivos de este trabajo, ha consistido en la comparación de los dos procedimientos que tradicionalmente se están utilizando para el tratamiento de las fuerzas de largo alcance. Se ha utilizado el método de la suma de Ewald en las simulaciones MC-NpT y en DM-NVT y el método del campo de reacción con las simulaciones de MC-NpT. Ambos métodos, discutidos anteriormente, requieren la

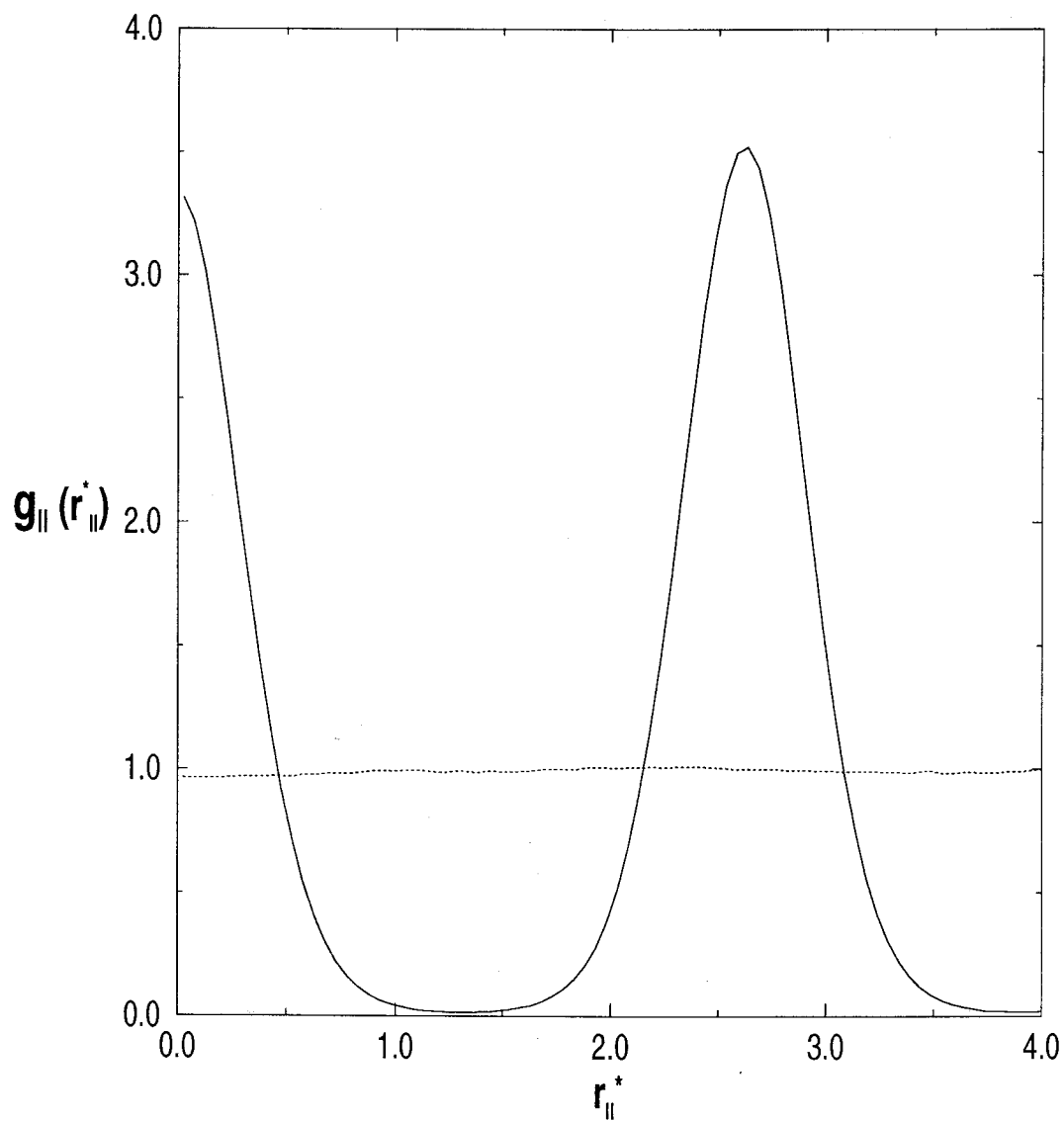


Figura 3.14: La proyección de la función de distribución par en el plano a) paralelo al director $g_{||}(r_{||})$ del sistema que se encuentra en fase isotropa a presión $p^* = 3.5$ (línea discontinua) y esméctica a $p^* = 3.7$ (línea discontinua)

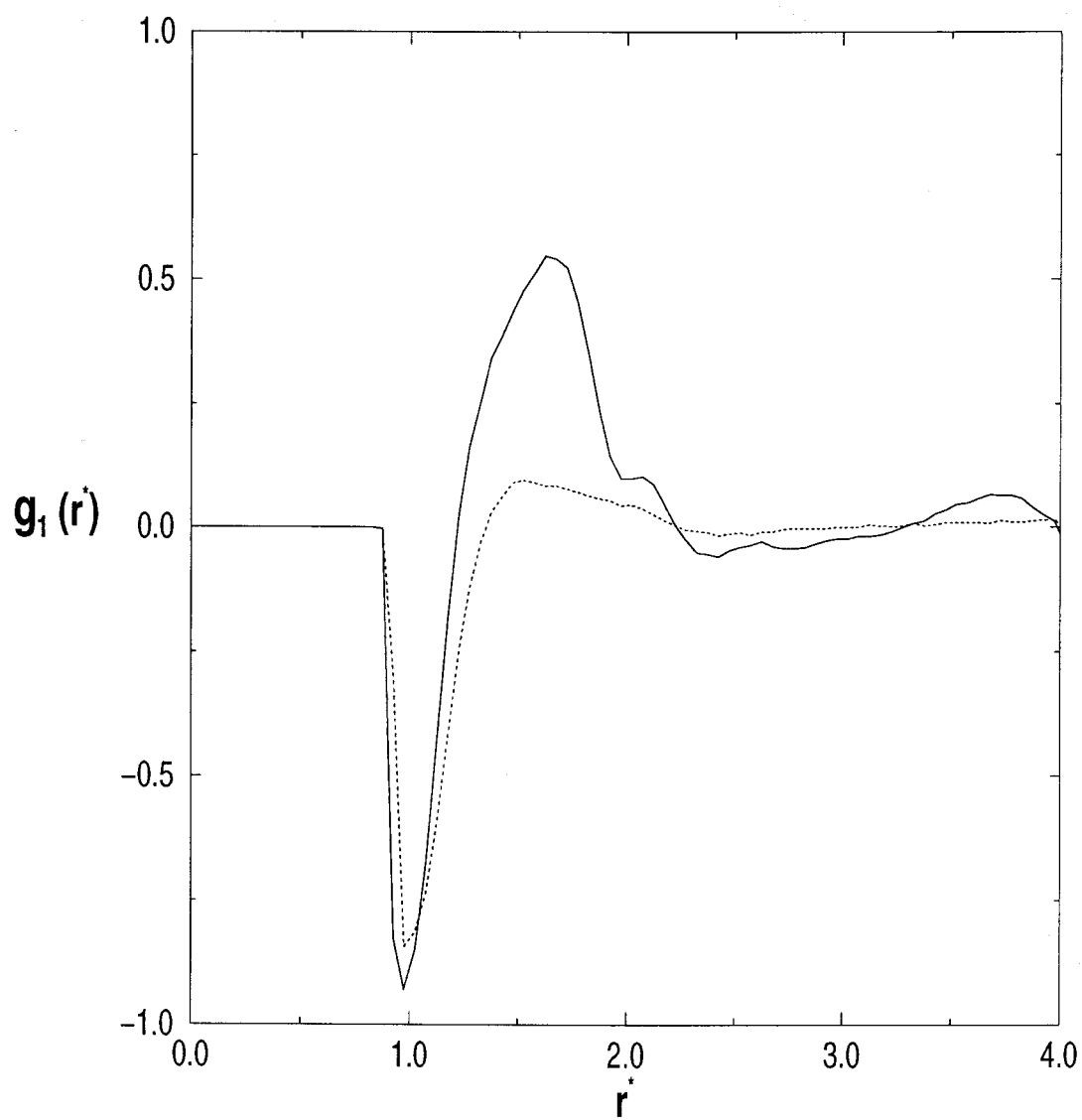


Figura 3.15: La función de distribución $g_1(r^*)$ del sistema 256 partículas en la fase isotropa a $p^* = 3.5$ (línea discontinua) y SmB a $p^* = 3.7$ (línea continua).

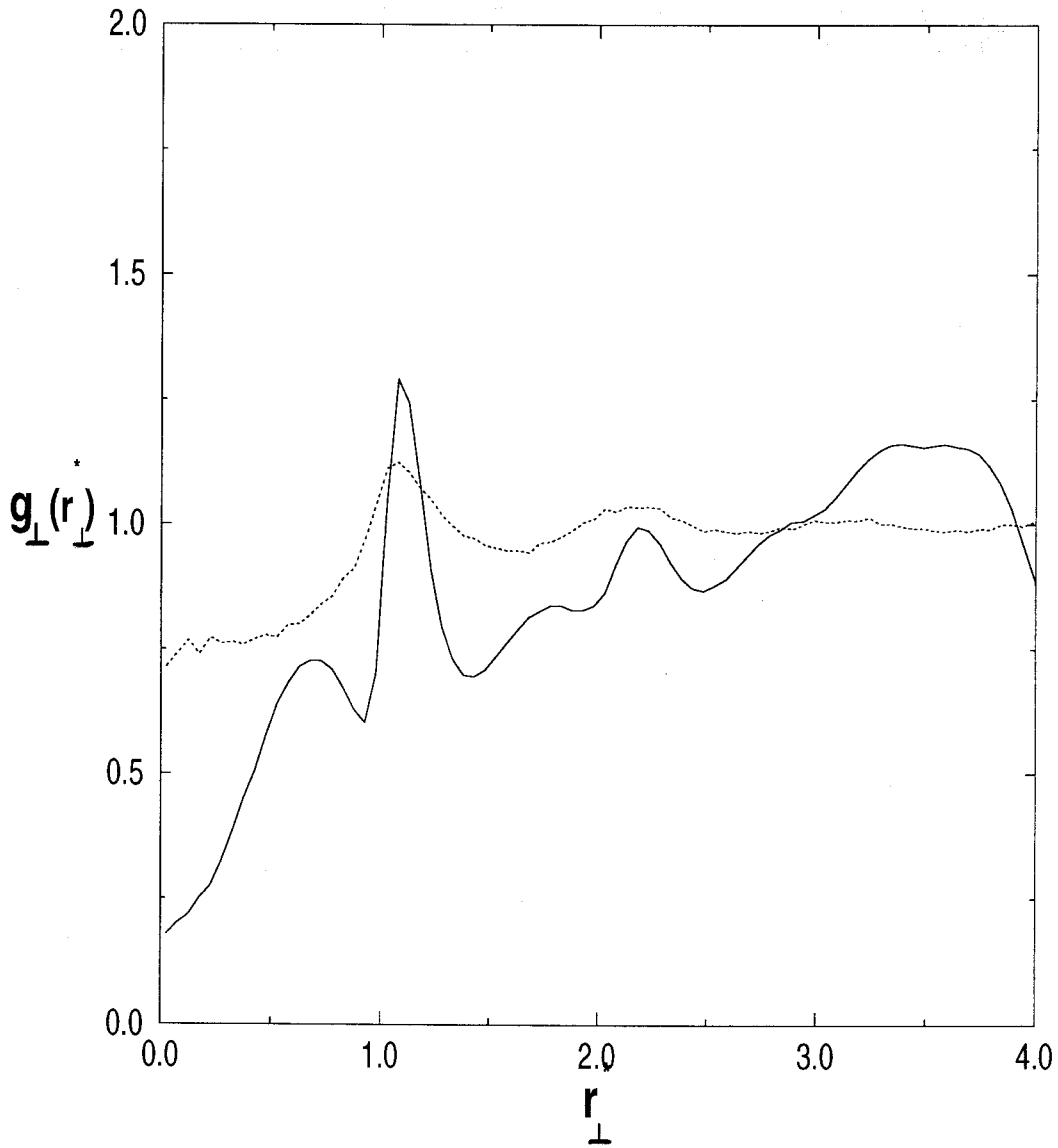


Figura 3.16: La proyección de la función de distribución par en el plano perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 256 partículas GB. La continúa corresponde a la fase SmB a $p^* = 3.7$ mientras que la línea discontinua es la misma función del sistema en la fase isótropa a $p^* = 3.5$

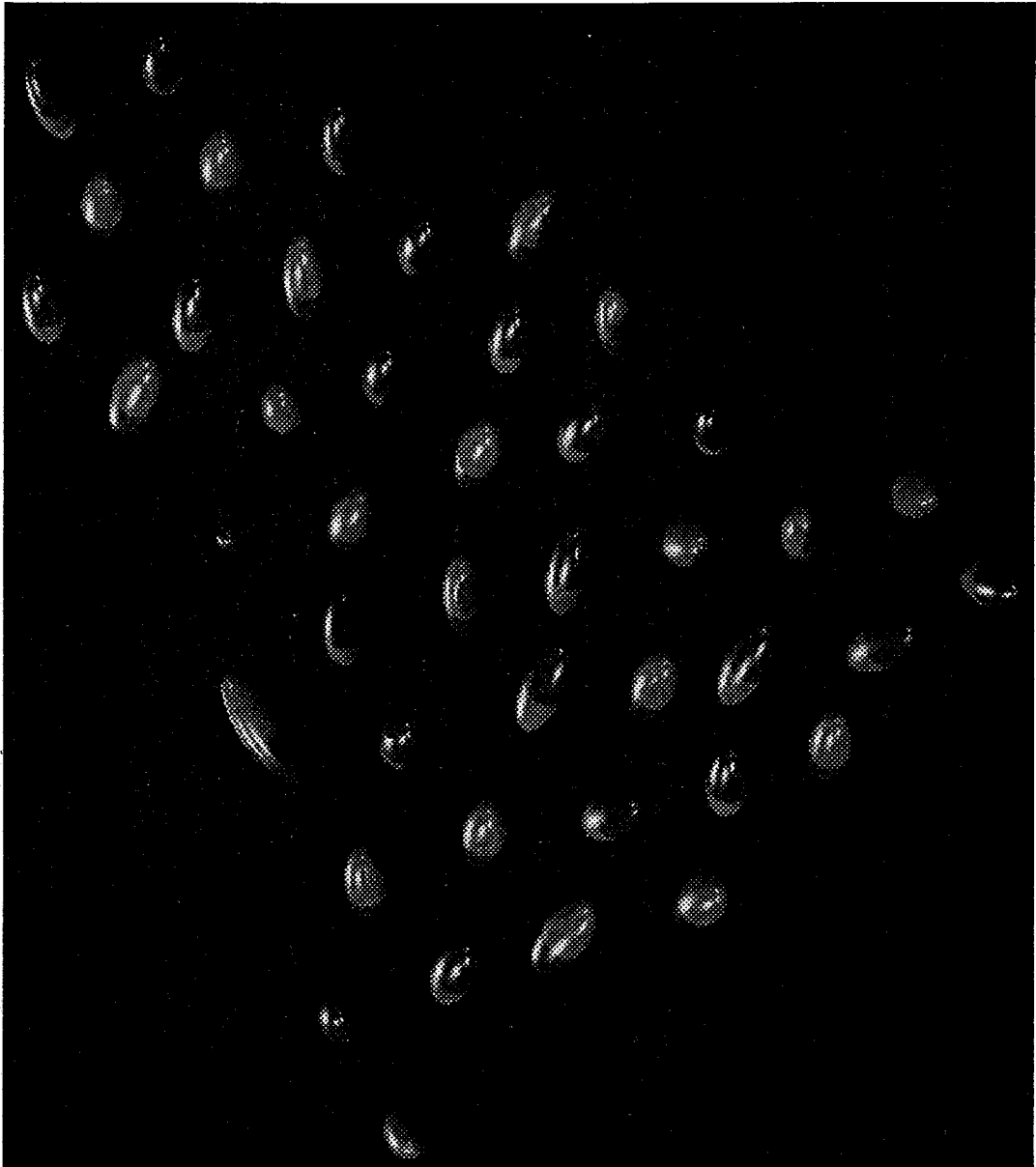


Figura 3.17: Imagen representativa de una capa del sistema al final de la simulación MC-NpT a $p^* = 3.7$ de un sistema de 256 partículas GB con dipolo $\mu^* = 2.5$ y a temperatura $T^* = 1.25$. El color rojo representa una dirección del dipolo y el azul representa la dirección opuesta.

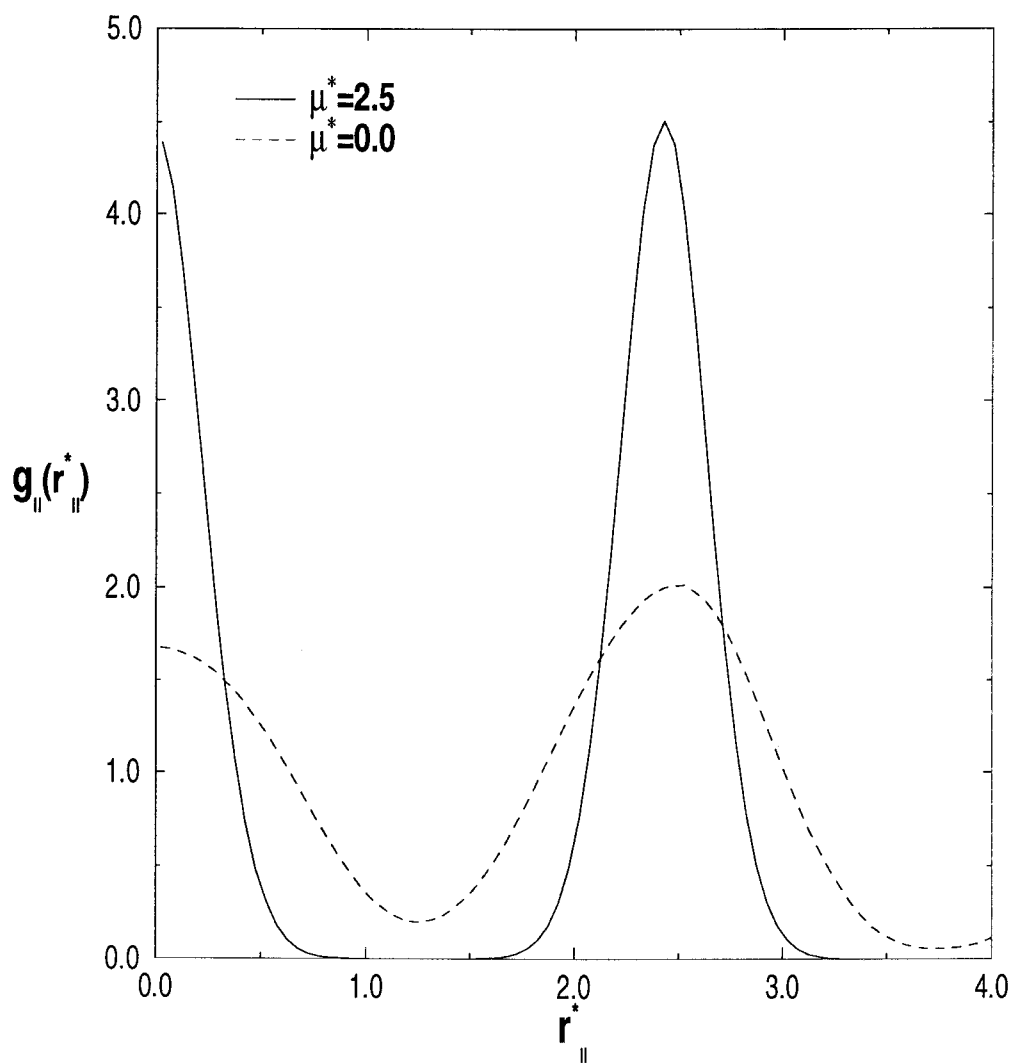


Figura 3.18: La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de un sistema de 256 partículas GB con y sin interacciones dipolares a densidad ≈ 0.38 .

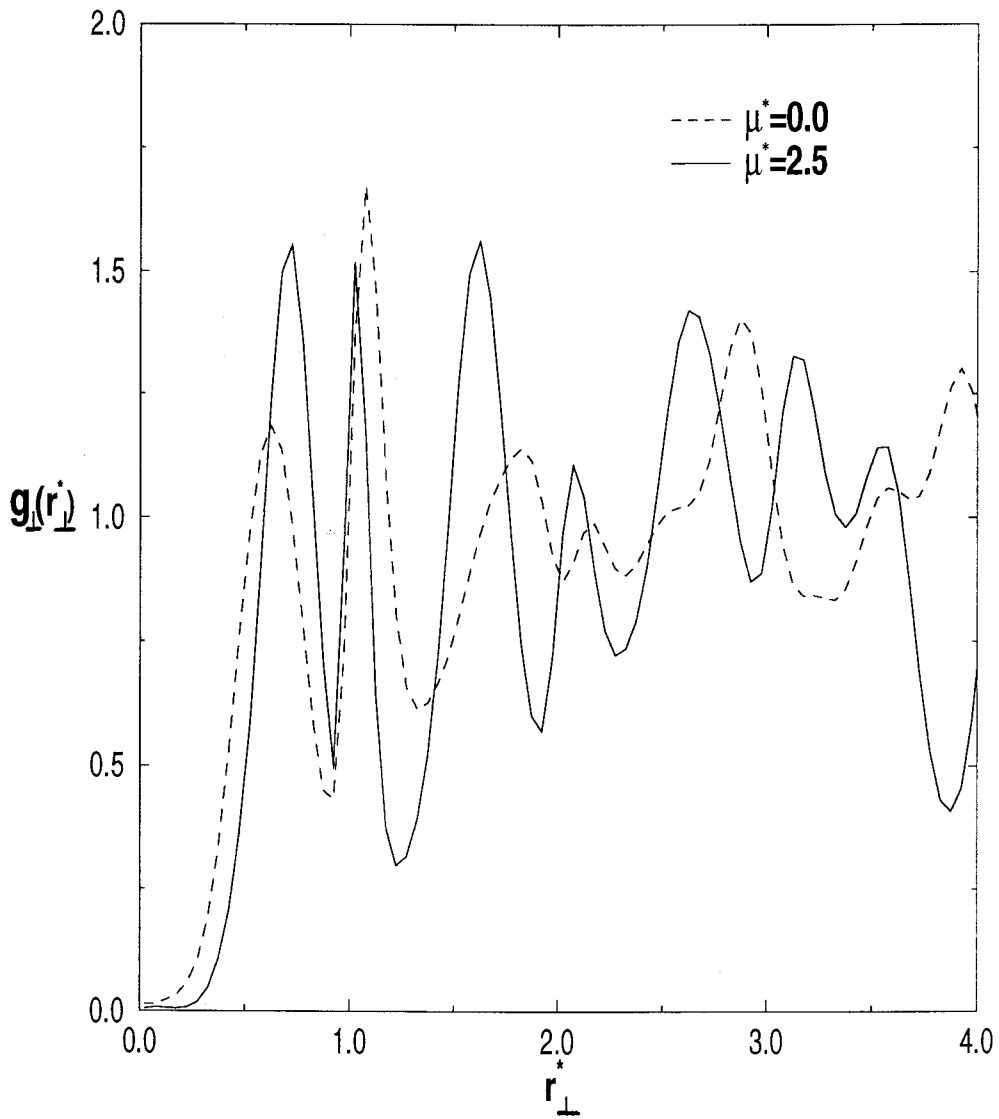


Figura 3.19: La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema de 256 partículas GB con y sin interacciones dipolares a densidad ≈ 0.38 .

utilización de parámetros que deberían optimizarse durante el curso de una simulación. En el método del campo de reacción, los parámetros son el radio de la cavidad r_c y el valor de la constante dieléctrica ϵ . Para poder utilizar el método del CR con las condiciones de contorno periódicas (CCP), la cavidad esférica debe estar contenida dentro del volumen de la celda de simulación, en nuestro caso consideramos la cavidad con un volumen máximo, $r_c = L/2$, donde L es el lado de la caja cúbica de simulación.

En el caso del método de Ewald, los parámetros son α , factor de convergencia, el radio, \mathbf{k}_{max} , de la esfera en el espacio recíproco, y la constante dieléctrica ϵ del medio que rodea el sistema. Los dos primeros no son independientes, el radio \mathbf{k}_{max} depende de la anchura de la nube de la carga apantallada, esto es, cuando el valor de α aumenta, esta anchura disminuye y así se necesitan más vectores \mathbf{k} en la suma de Fourier para describir el efecto de desapantallar la nube de la carga correctamente. La constante dieléctrica, ϵ , se puede fijar en un valor arbitrario, en nuestro trabajo se toma el valor $\epsilon = \infty$ debido a la reducción de la expresión del término dipolo-dipolo en la energía de interacción. En todas las simulaciones con el método de Ewald se toma el valor $|\mathbf{n}_{max}| = 5$ que describe con precisión la suma de Fourier. Hemos hecho simulaciones de 256 partículas con un valor de $\alpha = 5.6$, un valor que garantiza la truncación de la suma del espacio real al primer término.

Para hacer una comparación entre el método de Ewald y el método del campo de reacción, se han hecho simulaciones de un sistema GB con interacción dipolar a intensidad $\mu^* = 2.5$ donde se calculan las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema. Para ello se han realizado simulaciones con DM-NVT-SE y MC-NpT-CR tanto en la fase isotrópica como en la fase SmB y MC-NpT-SE en la fase ordenada orientacionalmente (esméctica B). Los resultados son mostrados en la Fig. 3.20 y en la tablas 3.2-3.4.

Se ve claramente que los valores de la energía total por partícula, el parámetro de orden nemático, la densidad y la presión obtenidos por el método de Ewald y el método del campo de reacción son idénticos dentro del error estadístico de las simulaciones.

Varias funciones de correlación han sido calculadas para poder comparar la es-

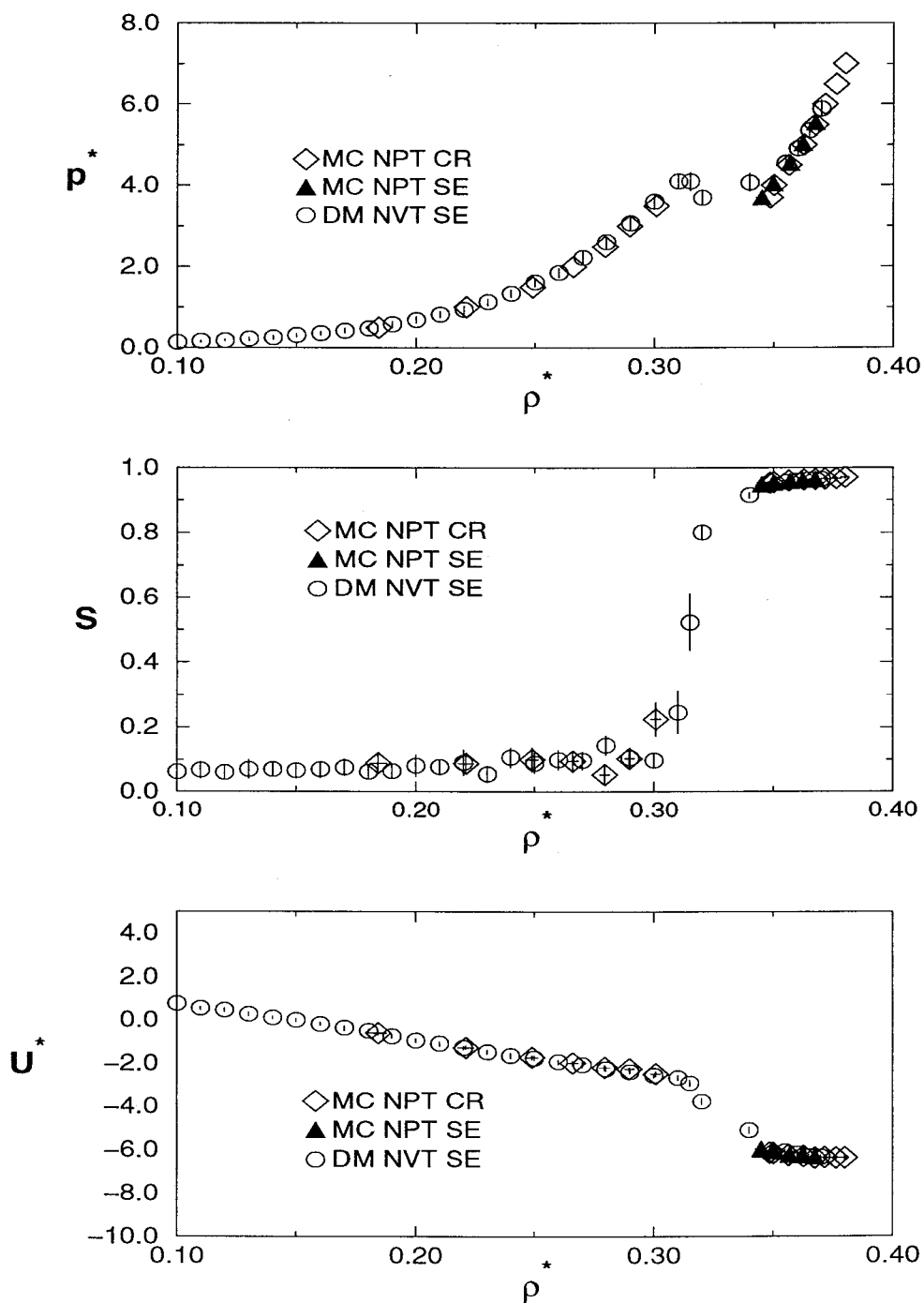


Figura 3.20: Representación de los valores de las propiedades termodinámicas obtenidos por simulación para $T^* = 1.25$ con distintos métodos (SE y CR) de un sistema de 256 partículas de un fluido GB polar. a) Parámetro de orden, b) presión y c) energía total por partícula.

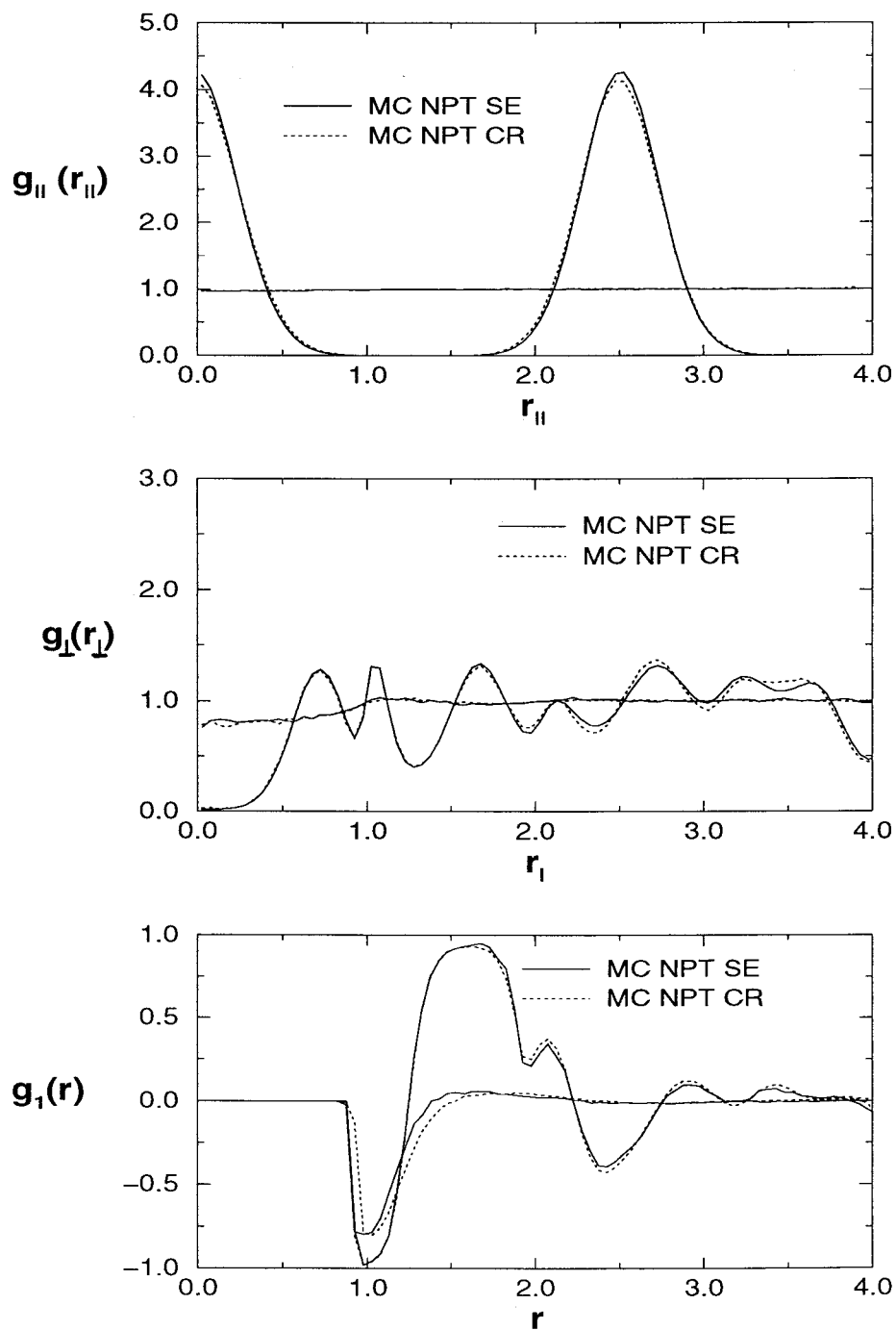


Figura 3.21: Propiedades estructurales de 256 del fluido GB polar obtenidas por simulación con el método del campo de reacción y Suma de Ewald para las fases encontradas (isótropa a presión $p^* = 3.5$ y esméctica B a $p^* = 5.5$). a) $g_{||}(r_{||})$, b) $g_{\perp}(r_{\perp})$ y c) $g_1(r)$.

estructura del sistema con la suma de Ewald y con el campo de reacción. En la Fig. 3.21 se muestran las funciones $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$, $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$ y $g_1(r^*)$, estas funciones indican que con los dos métodos utilizados en nuestras simulaciones se puede hacer una buena aproximación del tratamiento de las fuerzas de largo alcance en simulación, ya que tanto los resultados de las propiedades termodinámicas como estructurales coinciden dentro del error estadístico, merece la pena mencionar que el tiempo de simulación con el método de Ewald es casi 3 veces mayor que el tiempo que tarda una simulación con el campo de reacción. Por esta razón y ya que las simulaciones a presión constante no permiten la co-existencia de dos fases en la caja de simulación debido a las fluctuaciones en densidad del sistema, se han elegido el método del campo de reacción en el colectivo NpT .

3.5.3 Altas temperaturas

Se ha comprobado que para la temperatura $T^* = 1.25$, la fase isotrópica experimenta una transición de fase directamente hacia la fase SmB, la fuerte intensidad del momento dipolar ha hecho desaparecer totalmente la fase nemática. Sin embargo, a temperatura $T^* = 1.50$, el sistema GB dipolar muestra una región de indudable comportamiento nemático en el intervalo de presiones $5.5 \lesssim p^* \lesssim 8$ como se muestra en la Fig. 3.22. En esta zona de presiones, el parámetro de orden tomaba valores ≈ 0.70 (Vease Fig. 3.23), ligeramente inferiores a los que se obtenían para la fase esméctica B. Esta región corresponde a un intervalo de densidad $0.339 < \rho^* < 0.358$.

En este intervalo de densidades, la componente longitudinal, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, no mostraba modulación indicando ausencia de ordenamiento translacional en la dirección del director. El rango de la densidad en que se presenta la fase nemática creció notablemente para la temperatura $T^* = 2.00$ tal y como se puede ver en la Fig. 3.22. Esta figura muestra como tanto el intervalo de densidad como de presión aumentan con la temperatura.

Se observa una clara dependencia de las presiones y densidades de transición con el aumento de la temperatura. Tanto la densidad como la presión en la que el líquido isotrópico llega a ser inestable decrece con la disminución de la temperatura. La Fig. 3.23 presenta el valor del parámetro p_1 para las tres temperaturas, una vez más se ve claramente que en ningún caso el sistema presentó fases ferroeléctricas.

<i>N</i> ciclos	p^*	ρ^*	U^*	S^*	P_1	<i>fase</i>
100000	0.50	0.16007(313)	-2.93671(9059)	0.05516(1868)	0.02692(1949)	I
100000	1.00	0.20553(298)	-3.72408(9998)	0.08688(3539)	0.02285(1507)	I
100000	1.50	0.23101(252)	-4.13149(9619)	0.09040(4077)	0.02403(1853)	I
100000	2.00	0.24931(242)	-4.38674(9691)	0.10665(3580)	0.02009(1806)	I
100000	2.50	0.26363(205)	-4.58198(9351)	0.08472(1909)	0.02345(1574)	I
100000	3.00	0.27537(215)	-4.73240(9886)	0.10148(3634)	0.02514(2296)	I
100000	3.50	0.28560(209)	-4.89484(11112)	0.12576(3699)	0.02144(1625)	I
100000	4.00	0.29606(213)	-5.00939(8972)	0.28004(5126)	0.07186(3203)	I
400000	4.50	0.30269(194)	-5.04640(10354)	0.20544(4512)	0.03935(2282)	I
400000	5.00	0.31210(218)	-5.20812(11491)	0.38405(8225)	0.06736(3751)	I
400000	5.50	0.33494(196)	-6.61975(13377)	0.83319(1475)	0.00637(401)	N
400000	6.00	0.34079(193)	-6.63883(12874)	0.84390(1542)	0.00741(322)	N
400000	6.50	0.34695(197)	-6.79622(14679)	0.85988(1273)	0.00220(176)	N
400000	7.00	0.35156(182)	-6.80021(12493)	0.86136(1272)	0.00744(311)	N
400000	7.50	0.35827(192)	-7.07130(17046)	0.88793(1032)	0.00670(243)	N
250000	8.00	0.37350(172)	-8.08138(9626)	0.94433(583)	0.00759(140)	SmB
200000	8.50	0.37631(181)	-7.94056(9660)	0.94793(644)	0.00764(127)	SmB

Tabla 3.4: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares centrales para un sistema de 256 partículas, a temperatura $T^* = 1.50$.

Basándonos en los resultados de simulación realizados para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$ podemos dibujar un diagrama de fases esquemático en el plano temperatura-densidad alrededor del punto triple isotropo-nemático-esméctico B para este sistema. En la Fig. 3.24, se presenta este diagrama de fases, donde se muestran las distintas fases identificadas en este estudio. Ignoramos la posibilidad de la coexistencia líquido-vapor y no pretendemos predecir el límite de temperatura cero y temperatura infinita. La extrapolación de nuestros datos indican que el punto triple isotropo-nemático-esméctico B corresponde al valor de $T^* \approx 1.35$.

N_{ciclos}	p^*	ρ^*	U^*	S^*	P_1	fase
200000	2.00	0.22273(262)	-3.37801(9956)	0.07364(2991)	0.02482(1785)	I
100000	2.50	0.23833(255)	-3.57198(9964)	0.07462(2720)	0.02867(1669)	I
100000	3.00	0.25091(242)	-3.71050(10238)	0.07351(3160)	0.02289(1551)	I
100000	3.50	0.26175(240)	-3.80839(10442)	0.08289(3231)	0.02424(1793)	I
100000	4.00	0.27153(203)	-3.91902(10010)	0.09517(3039)	0.02002(1645)	I
100000	4.50	0.27972(209)	-3.96915(10412)	0.07977(2264)	0.03738(2849)	I
100000	5.00	0.28714(193)	-3.98822(10492)	0.08501(2289)	0.04622(2326)	I
300000	5.50	0.29414(227)	-4.05741(12763)	0.10935(3226)	0.03757(2018)	I
100000	6.00	0.30048(196)	-4.06795(11086)	0.12282(2640)	0.02501(1667)	I
100000	6.50	0.30595(191)	-4.07345(10293)	0.11015(3094)	0.01675(1104)	I
100000	7.00	0.31150(183)	-4.10023(11038)	0.17910(4386)	0.03236(1669)	I
200000	7.50	0.31624(179)	-4.07522(10391)	0.12119(4829)	0.02896(1874)	I
200000	8.00	0.32197(194)	-4.13413(11828)	0.25114(7146)	0.01945(1415)	I
400000	8.50	0.33288(210)	-4.39631(11860)	0.58850(3454)	0.08502(3176)	N
200000	9.00	0.33985(211)	-4.54481(12512)	0.66823(3909)	0.03034(1774)	N
200000	9.50	0.34351(185)	-4.46343(11230)	0.66488(2763)	0.04800(929)	N
250000	10.00	0.34936(212)	-4.54540(13041)	0.72809(3250)	0.04195(1068)	N
150000	10.50	0.35372(204)	-4.56957(13133)	0.73181(2487)	0.05980(945)	N
100000	11.00	0.35813(182)	-4.57792(11149)	0.76560(2518)	0.05735(689)	N
200000	11.50	0.36570(169)	-4.56794(12298)	0.78756(1591)	0.05987(391)	N
600000	12.00	0.37185(182)	-4.98619(20157)	0.84878(1518)	0.06466(356)	N
400000	12.50	0.38319(251)	-6.10353(21104)	0.91282(1209)	0.06050(183)	SmB

Tabla 3.5: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares centrales para un sistema de 256 partículas, a temperatura $T^* = 2.00$. El valor de la intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.5$.

T^*	P_{IN}	ρ_{IN}	P_{NSmB}	ρ_{NSmB}
1.25			3.70(I,SmB)	0.300, 0.348(I,SmB)
1.50	5.49	0.312, 0.334	7.99	0.358, 0.373
2.00	8.50	0.332, 0.339	12.50	0.371, 0.383

Tabla 3.6: Presiones y densidades de transición para un fluido GB dipolar para una intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método de simulación MCNpT. Los parámetros del potencial son: $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$. La temperatura reducida es T^* , P_{IN} es la presión de transición de la fase isotrópica a la fase nemática, P_{NSmB} es la misma propiedad para la transición N-SmB; ρ_{IN} son las densidades de coexistencia I-N y ρ_{NSmB} son las mismas para las transiciones N-SmB. El tamaño del sistema es $N = 256$.

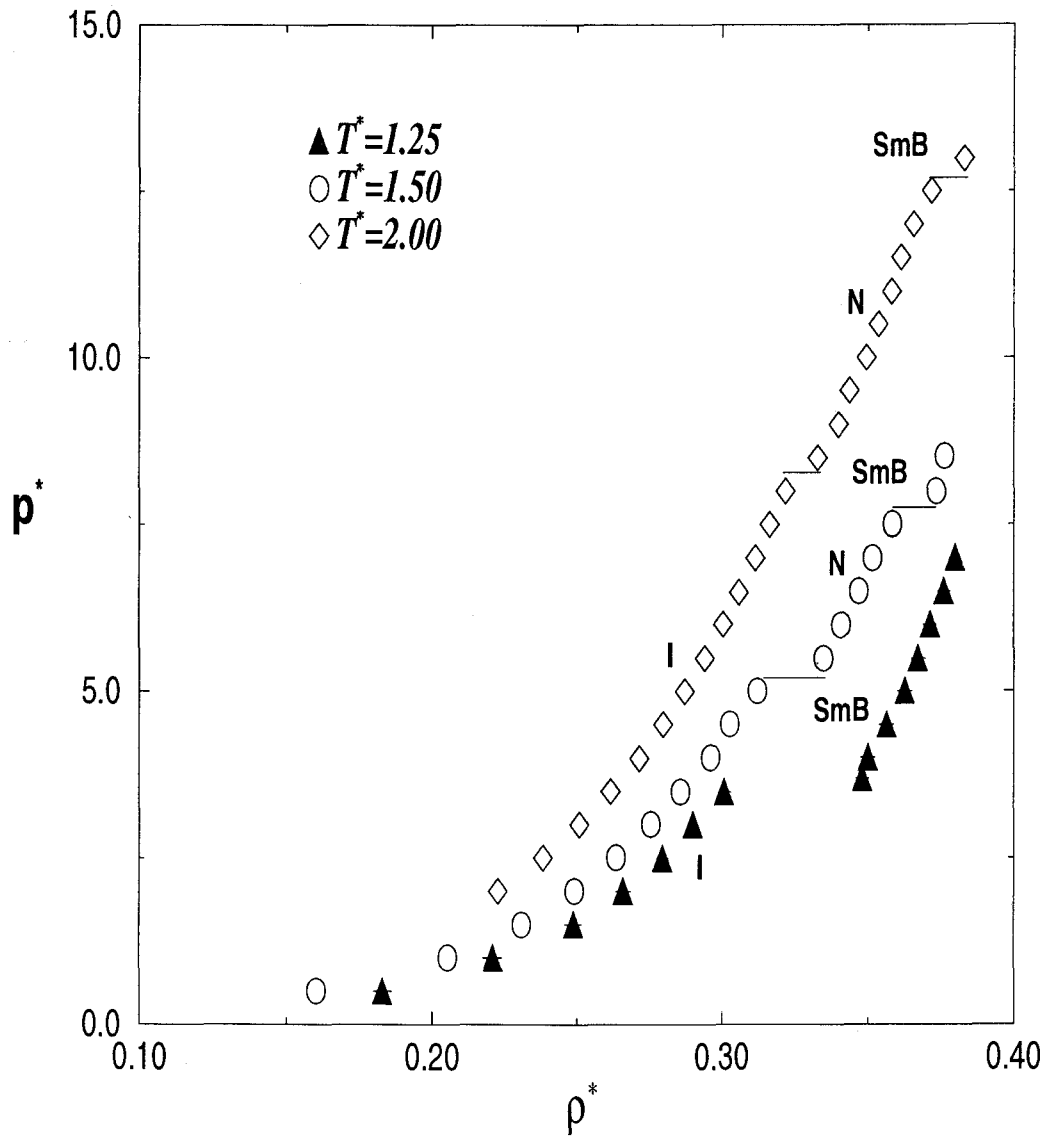


Figura 3.22: Isotermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC-NpT-CR.

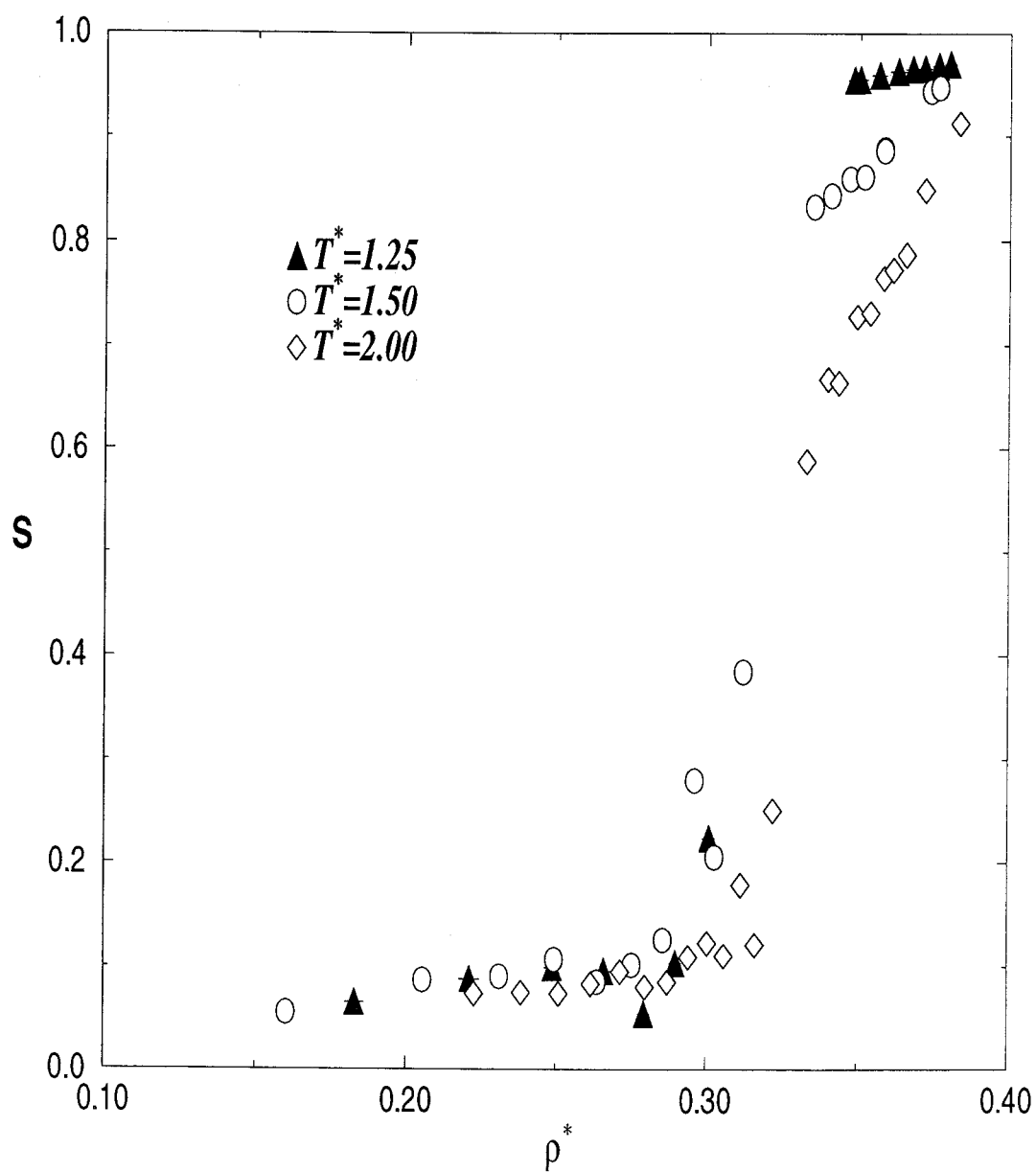


Figura 3.23: Parámetro de orden nemático a lo largo de las isothermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC- N_p T-CR.

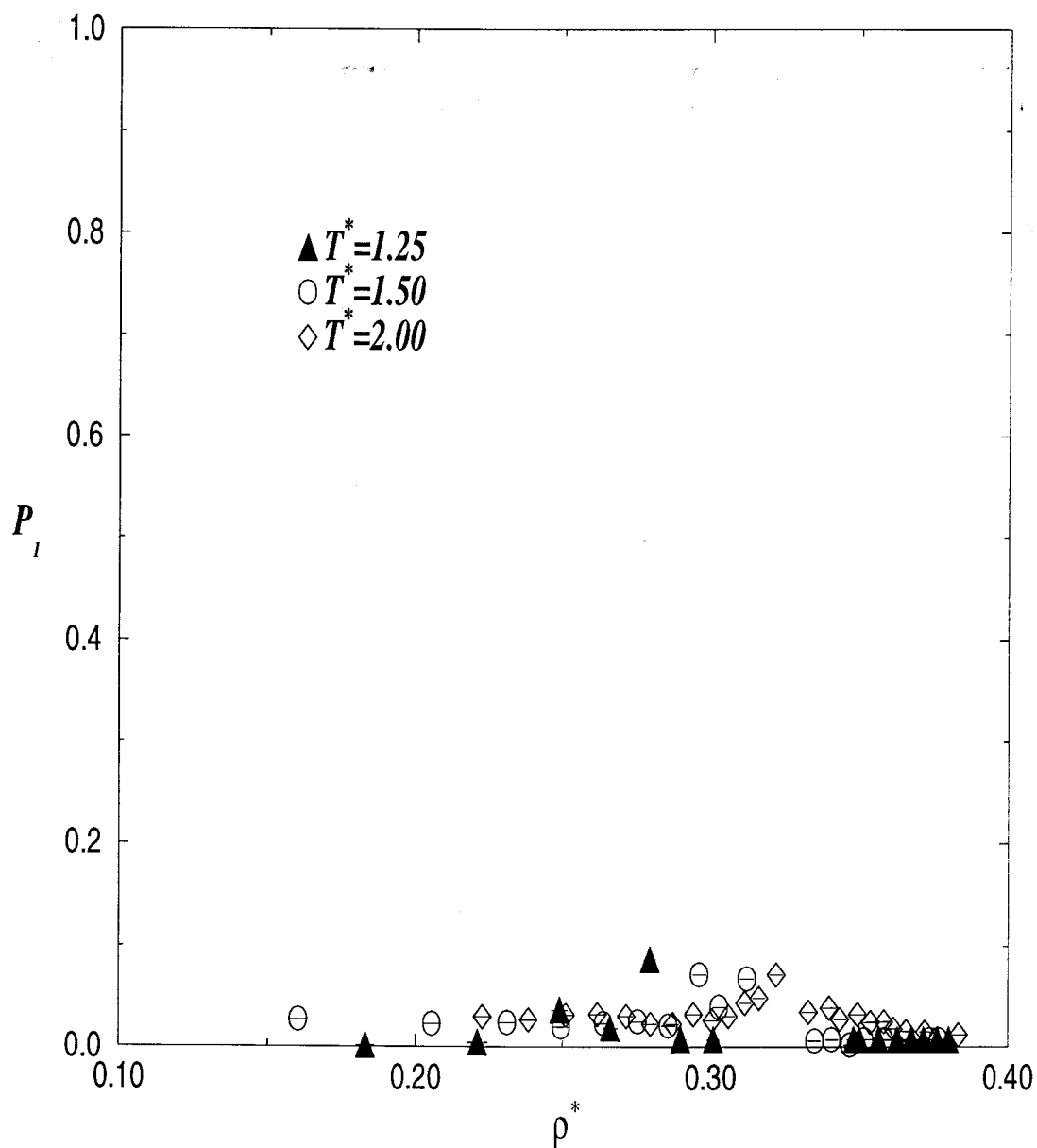


Figura 3.24: Parámetro de orden de polarización a lo largo de las isothermas $T^* = 1.25$, $T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$ del fluido de 256 moléculas GB dipolares con $\mu^* = 2.5$ obtenidas por el método MC-NpT-CR.

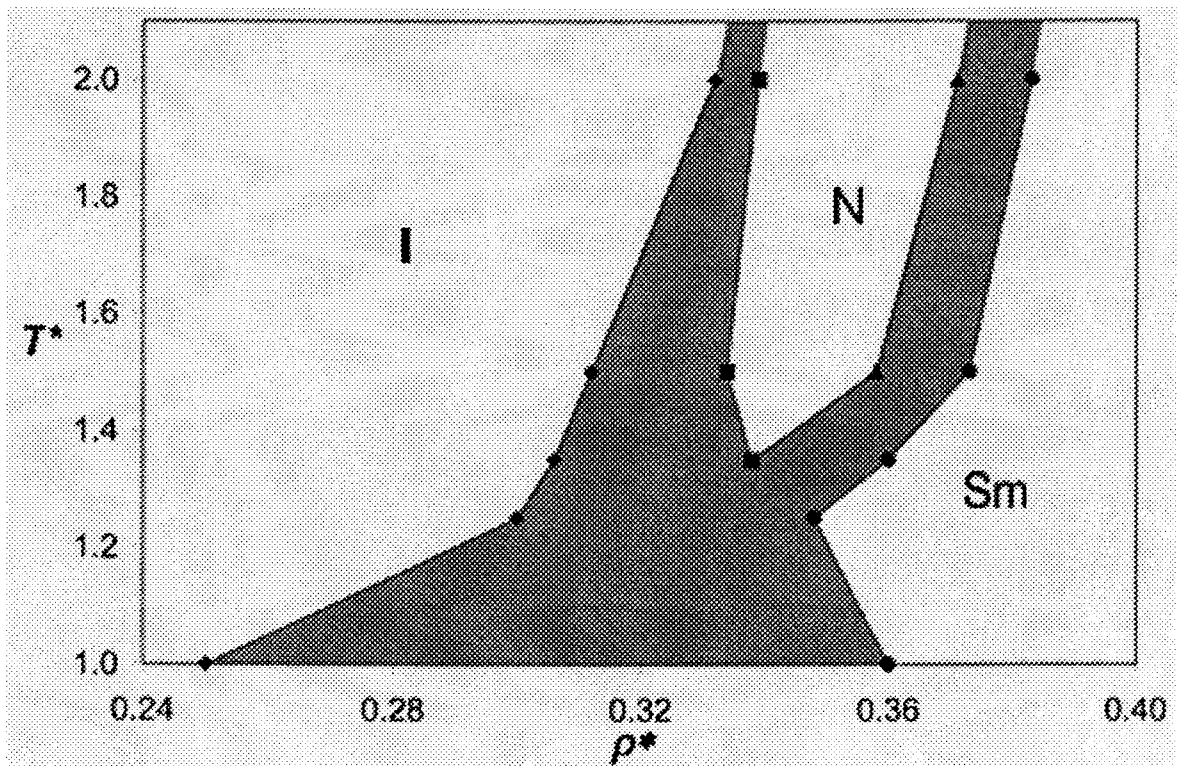


Figura 3.25: Diagrama de fases aproximado del fluido Gay-Berne dipolar con $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ y $\mu^* = 2.5$. La zona sombreada corresponde a la región de coexistencia de las dos fases, los diamantes son el límite alto de la fase isotrópica, los cuadrados son la coexistencia con la fase nemática, los triángulos son las altas densidades de la fase nemática y los círculos las bajas densidades de la fase esméctica B.

Bibliografía

- [1] J. G. Gay y B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [2] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **71**, 1223 (1990).
- [3] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam, K. E. Gubbins y F. van Swol, *Mol. Phys.* **72**, 593 (1991).
- [4] M. K. Chalam, K. E. Gubbins, E. de Miguel y L. F. Rull, *Mol. Simu.* **7**, 357 (1991).
- [5] E. de Miguel, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Physica A* **177**, 174 (1991).
- [6] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **74**, 405 (1991).
- [7] E. de Miguel, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Phys. Rev. A* **45**, 3813 (1992).
- [8] E. de Miguel, E. M. del Río, J. T. Brown y M. P. Allen, *J. Chem. Phys.* **105**, 4234 (1996).
- [9] E. de Miguel, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla (Enero 1991).
- [10] L. F. Rull. *Physica A* **200**, 113 (1995).
- [11] E. M. del Río, E. de Miguel y L. F. Rull, *Physica A* **213**, 138 (1995).
- [12] E. M. del Río y E. de Miguel, *Phys. Rev. E* **55**, 2916 (1997).
- [13] J. T. Brown, M. P. Allen, E. M. del Río y E. de Miguel, *Phys. Rev. E* **57**, 6685 (1998).

- [14] K. Satoh, S. Mita y S. Kondo, *Liq. Cryst.* **20**, 757 (1996).
- [15] R. Berardi, S. Orlandi y C. Zannoni, em *Chem. Phys. Lett.* **261**, 357 (1996).
- [16] S. Cozzini, L. F. Rull, G. Ciccoti y G. V. Paolini, *Physica A* **240**, 173 (1997).
- [17] G. R. Luckhurst, R. A. Stephens y R. W. Phippen, *Liq. Cryst.* **8**, 451 (1990).
- [18] Gwóźdz, E. Bródka, A. y K. Pasterny *Chem. Phys. Lett.* **267**, 557 (1997).
- [19] J. A. Barker y R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, 789 (1973).
- [20] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Proc. Roy. Soc. London*, A **373**, 27 (1980).
- [21] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Proc. Roy. Soc. London*, A **373**, 57 (1980).
- [22] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, em *Proc. Roy. Soc. London*, A **388**, 177 (1983).
- [23] E. R. Smith y J. W. Perram, *Mol. Phys.* **30**, 31 (1975).
- [24] E. R. Smith y J. W. Perram, *Phys. Lett.* **53A**, 121 (1975).
- [25] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 245 (1986).
- [26] J. W. Perram, H. G. Petersen y S. W. de Leeuw. *Mol. Phys.* **65**, 875 (1988).
- [27] M. Neumann, *Mol. Phys.* **50**, 841 (1983).
- [28] M.P. Allen y D.J. Tildesley, en *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon, Oxford, 1987).

Capítulo 4

Efecto del momento dipolar central

4.1 Introducción

Como ya se ha señalado en la introducción de esta Memoria, las interacciones dipolares juegan un papel muy importante en la estabilización de las fases de cristal líquido. En el Capítulo 3 se ha visto como con el modelo de Gay-Berne más una interacción dipolar suficientemente intensa ($\mu^* = 2.5$), una isoterma ($T^* = 1.25$) que en ausencia de interacción dipolar presenta fases isotropa, nemática y esméctica B, evoluciona directamente desde la fase isotropa a la esméctica B. Además, se ha podido comprobar como con este caso de interacción dipolar y para más altas temperaturas ($T^* = 1.50$ y $T^* = 2.00$) aparece otra vez la fase nemática entre las fases isotropa y esméctica B. Parece por lo tanto relevante estudiar como afecta la intensidad del dipolo al diagrama de fases. Para analizar esta influencia, se ha considerado en este Capítulo la misma isoterma estudiada en el Capítulo anterior ($T^* = 1.25$), pero ahora con diferentes intensidades del dipolo ($\mu^* = 0.5, 1.00, 1.50$ y 2.00).

Para elongaciones mayores ($\kappa \geq 3.4$), el modelo de Gay-Berne sin interacción dipolar presenta un diagrama de fases con presencia de la fase esméctica A para ciertas temperaturas. Así, Brown *et al.* [1] han encontrado, utilizando simulación en ordenador con el método de Monte Carlo, que para la temperatura $T^* = 1.25$, la fase isotropa de baja densidad está separada de la fase esméctica B, no solo por la fase

nemática (como en el caso de elongación $\kappa = 3$) sino también por la fase esméctica A. El diagrama de Brown *et al.* es muy interesante, con la región nemática finalizando para más altas temperaturas que la fase esméctica A, es decir la existencia de un punto triple isotropo-nemático-esméctico A. Para más bajas temperaturas, la compresión del sistema va directamente a una fase esméctica A. La región de estabilidad de la fase esméctica A está también acotada para bajas temperaturas por un punto triple isotropo-esméctico A-esméctico B. Consecuentemente, para temperaturas por debajo de este punto triple, la fase nemática se transforma directamente a la fase esméctica B por compresión del sistema. En definitiva presentaba una isla de estabilidad de fase esméctica A.

En esta Memoria hemos elegido una de estas isoterms que presentan las cuatro fases (isótropa, nemática, esméctica A y esméctica B) para estudiar como diferentes intensidades de la interacción dipolar ($\mu^* = 0.5, 1.00, 1.50$ y 2.00) pueden modificar la estabilidad de estas fases de cristal líquido.

Las simulaciones se han realizado con el método de Monte Carlo en el conjunto isotérmico-isobárico. Para el tratamiento de las interacciones dipolares de largo alcance se ha seguido el método del campo de reacción. Con respecto al número de partículas, para el caso $\kappa = 3$, se ha tomado el mismo número que en el Capítulo anterior ($N=256$). Cuando se han considerado moléculas más alargadas ($\kappa = 4$), y debido a que siempre se han considerado distancias de corte (alcance del potencial), $r_c = (\kappa + 1)\sigma_0$, el número de moléculas tuvo que ser incrementado a $N=500$ para que incluso en las simulaciones de más altas densidades ($\rho \approx 0.25$), la mitad del lado de la caja cúbica de simulación fuera siempre superior a esta distancia de corte. Una vez más las simulaciones se realizaron con un número de ciclos de simulación muy largos, fundamentalmente en las cercanías de las regiones de transición.

También se han evaluado diversas funciones estructurales, como el promedio orientacional de la función de distribución de pares, la función de correlación orientacional de primer y de segundo orden, tal y como se definieron en el Capítulo 2, así como las funciones $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$ y $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$.

4.2 Anisotropia $\kappa = 3$

Presentamos los resultados de esta elongación variando la intensidad del dipolo y manteniendo las simulaciones a la temperatura $T^* = 1.25$, la cual en ausencia de interacción dipolar presenta fase isotrópica, nemática y esméctica B.

Para esta temperatura se han construido isotermas para varios valores de la intensidad dipolar, μ^* . Para cada valor de μ^* , el sistema simulado a presión más baja se construyó generando las posiciones de las moléculas en los nudos de una red cúbica centrada en las caras (*f.c.c.*), con los vectores axiales en la dirección de la diagonal principal de la celda cúbica. Esta configuración es inestable bajo estas condiciones termodinámicas y la estructura de la red pierde el orden posicional y orientacional después de, aproximadamente, unos mil ciclos. En todos los casos considerados de μ^* y bajo estas condiciones la configuración final de equilibrio indicaba la ausencia de orden orientacional y posicional por lo que la fase en la cual se encuentra el sistema es isotrópica. Al igual que en el Capítulo anterior se fueron simulando sistemas a presiones cada vez mayor, es tomando como condición inicial para cada presión la de salida de la presión inmediatamente inferior.

En las tablas 4.1-4.4 se muestran los resultados obtenidos durante las simulaciones así como en las figuras 4.1-4.6. Estos resultados junto con los mostrados en la sección 3.3.2 del Capítulo anterior nos dan información sobre la influencia del efecto de la interacción dipolar.

Para el caso de interacciones dipolares con intensidad $\mu^* \leq 2.0$ podemos percibir dos transiciones diferentes. La primera transición es desde valores de S cercanos a cero (fase isotrópica) hasta valores distintos de cero típicos de una fase nemática. La confirmación de que esta fase es nemática puede realizarse examinando las proyecciones de la función de distribución de pares paralela, $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$ (Fig. 4.4) y perpendicular $g_{\perp}(r_{\perp}^*)$ al director (Fig 4.5). Estas figuras muestran que la estructura es como la de un líquido ya que no se presenta estratificación para la más baja de las dos presiones mostradas para cada valor de μ^* .

La segunda transición es desde valores moderadamente altos del parámetro de orden nemático, S , hasta valores de saturación $S \approx 0.94$. Esta fase de alta densidad está bien caracterizada por $g_{\parallel}(r_{\parallel}^*)$: la variación sinusoidal de esta función indica que hay una estratificación del sistema, la cual es una prueba clave de la existencia de

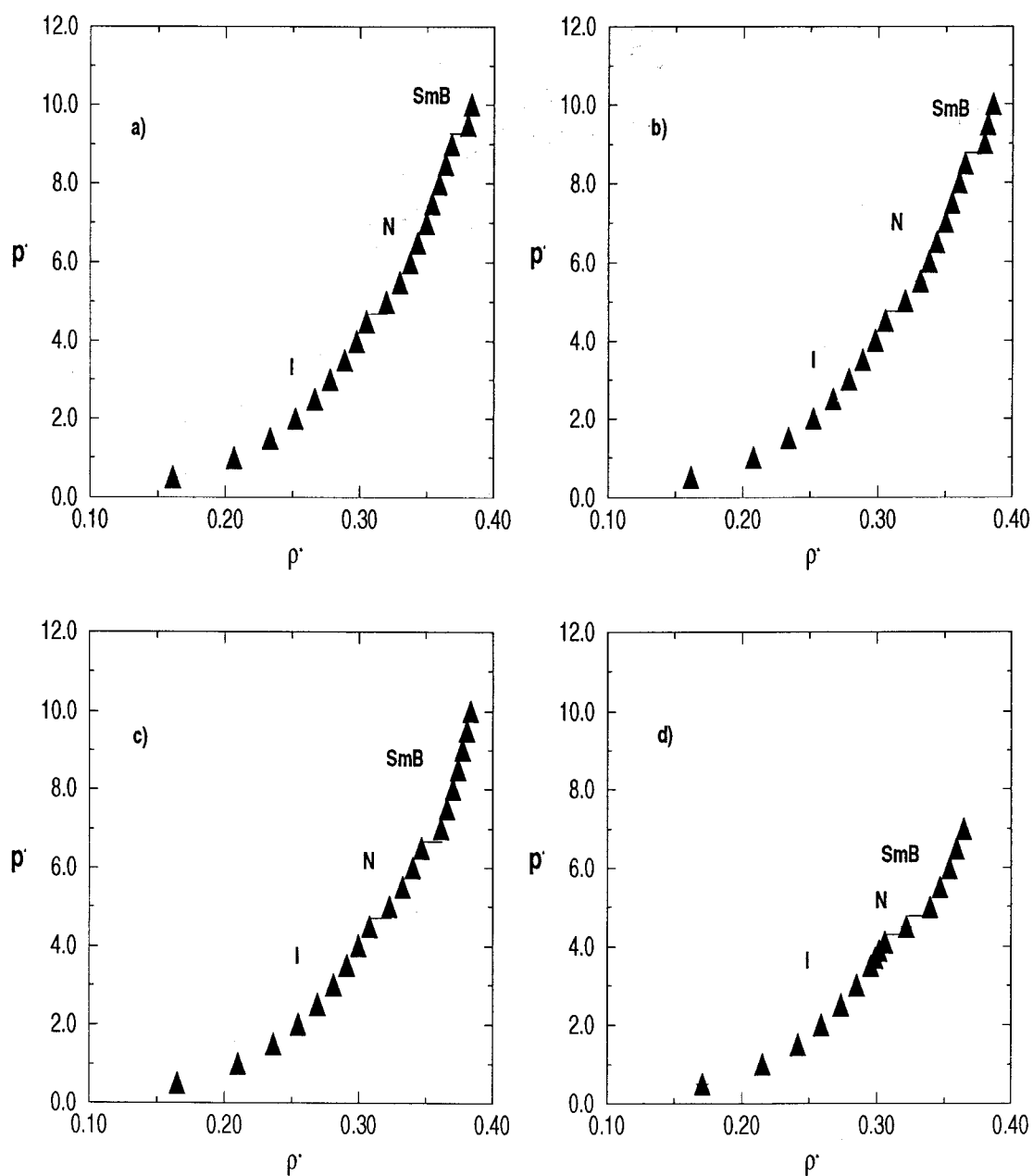


Figura 4.1: Isoterma $T^* = 1.25$ de un sistema de 256 partículas GB con dipolo central para a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$.

<i>N</i> ciclos	p^*	ρ^*	U^*	S	P_1	B	Fase
50000	0.50	0.16091(297)	-1.43027(3733)	0.05955(2012)	0.00469(3457)	0.00469(3457)	I
50000	1.00	0.20639(266)	-1.87617(4214)	0.07105(2348)	0.00441(3197)	0.00934(1476)	I
50000	1.50	0.23321(228)	-2.12452(4158)	0.06756(2768)	0.01699(4226)	0.00954(1537)	I
50000	2.00	0.25206(198)	-2.28009(3943)	0.08859(2131)	0.02878(4047)	0.01023(1744)	I
50000	2.50	0.26625(190)	-2.37199(4084)	0.07398(2152)	0.00944(3331)	0.01012(1809)	I
50000	3.00	0.27784(207)	-2.42721(4452)	0.11680(2699)	0.01915(2699)	0.01089(1889)	I
50000	3.50	0.28841(193)	-2.47856(5514)	0.10858(3089)	0.02118(3431)	0.01221(1971)	I
50000	4.00	0.29737(196)	-2.50029(4989)	0.15619(4010)	0.01405(2655)	0.01213(2097)	I
100000	4.50	0.30486(175)	-2.50203(4525)	0.12924(3454)	0.01860(4007)	0.01305(2070)	I
100000	5.00	0.31979(221)	-2.71538(6288)	0.57564(5478)	0.02949(1646)	0.00561(2327)	N
100000	5.50	0.32995(171)	-2.80292(4851)	0.70368(3392)	0.00425(1188)	0.00219(2448)	N
100000	6.00	0.33743(203)	-2.83889(6179)	0.74548(2494)	0.00694(1582)	0.06189(2358)	N
100000	6.50	0.34337(163)	-2.83074(5075)	0.76274(1926)	0.02280(1125)	0.01675(3075)	N
100000	7.00	0.34964(160)	-2.82256(4934)	0.79661(1570)	0.01121(1230)	0.01813(961)	N
100000	7.50	0.35387(217)	-2.78441(6635)	0.78605(3311)	0.02657(591)	0.00099(213)	N
200000	8.00	0.35936(289)	-2.77681(5336)	0.81888(1377)	0.03638(500)	0.01921(748)	N
200000	8.50	0.36411(159)	-2.75321(5241)	0.82385(1635)	0.04455(394)	0.01225(3207)	N
200000	9.00	0.36861(155)	-2.75584(6467)	0.84364(1118)	0.04363(326)	0.02311(4467)	N
100000	9.50	0.38064(120)	-3.59251(8153)	0.92910(756)	0.00814(184)	0.49602(3088)	SmB
100000	10.00	0.38356(122)	-3.60481(6904)	0.93410(660)	0.00756(157)	0.52771(2093)	SmB

Tabla 4.1: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares centrales, para la temperatura reducida $T^* = 1.25$ y para el dipolo $\mu^* = 0.5$.

<i>Nciclos</i>	p^*	ρ^*	U^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
50000	0.5	0.16142(290)	-1.5012(415)	0.06227(2201)	-0.01299(3681)	0.00512(2510)	I
50000	1.0	0.20760(231)	-1.9783(428)	0.05635(1914)	0.00952(3585)	0.00834(1530)	I
50000	1.5	0.23376(248)	-2.2382(488)	0.07825(1753)	0.01140(2953)	0.00825(2976)	I
50000	2.0	0.25231(227)	-2.3876(457)	0.08556(2909)	-0.02466(2934)	0.01112(3653)	I
50000	2.5	0.26696(271)	-2.4980(497)	0.09493(3587)	-0.00056(2067)	0.01132(3159)	I
100000	3.0	0.27859(179)	-2.5674(500)	0.09295(3472)	0.00145(2594)	0.01136(3528)	I
100000	3.5	0.28884(197)	-2.6187(524)	0.11380(3875)	-0.02174(5261)	0.01376(3366)	I
100000	4.0	0.29785(184)	-2.6468(539)	0.10162(2502)	0.01588(3759)	0.01245(3027)	I
100000	4.5	0.30530(203)	-2.6609(552)	0.13667(6012)	-0.00653(3299)	0.01486(2711)	I
100000	5.0	0.32012(222)	-2.8904(663)	0.55251(5211)	0.06468(2614)	0.00156(2572)	N
400000	5.5	0.33119(363)	-3.0880(1877)	0.69978(5494)	-0.01951(963)	0.00844(2411)	N
100000	6.0	0.33797(201)	-3.0203(671)	0.74669(2989)	-0.00276(811)	0.00632(2031)	N
100000	6.5	0.34350(183)	-3.0276(633)	0.75044(2121)	0.00102(957)	0.00812(1943)	N
100000	7.0	0.35013(179)	-3.0476(751)	0.80085(1580)	0.00401(577)	0.00843(1889)	N
100000	7.5	0.35490(175)	-3.0196(818)	0.80470(1862)	0.00894(507)	0.00354(1915)	N
100000	8.0	0.36004(171)	-3.0036(651)	0.82031(1884)	0.00791(407)	0.01391(1900)	N
1000000	8.5	0.36453(153)	-2.9748(563)	0.82660(1216)	0.00890(426)	0.02224(1635)	N
1000000	9.0	0.37913(122)	-4.1511(694)	0.93351(577)	0.01625(311)	0.35710(1433)	SmB
600000	9.5	0.38169(123)	-3.9949(651)	0.93506(511)	0.00758(157)	0.43921(1192)	SmB
100000	10.0	0.38545(119)	-4.0778(672)	0.93869(509)	0.00746(137)	0.69713(1698)	SmB

Tabla 4.2: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 1.0$.

<i>Nciclos</i>	p^*	ρ^*	U^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
50000	0.50	0.16479(308)	-1.79276(5469)	0.06151(1992)	0.00330(3221)	0.00514(1265)	I
50000	1.00	0.21004(272)	-2.32161(5679)	0.07272(2742)	0.01747(3446)	0.00824(1462)	I
100000	1.50	0.23640(237)	-2.62204(6069)	0.07074(2412)	0.01398(4346)	0.01163(1717)	I
100000	2.00	0.25490(235)	-2.81626(6275)	0.10438(3110)	0.00561(4314)	0.01035(1784)	I
100000	2.50	0.26905(228)	-2.92908(6087)	0.10040(3206)	0.00288(3199)	0.00221 (130)	I
100000	3.00	0.28086(205)	-3.02189(6182)	0.09477(3079)	0.00392(4522)	0.00230 (142)	I
100000	3.50	0.29096(184)	-3.08884(6175)	0.04409(1475)	0.04409(2839)	0.00203 (143)	I
100000	4.00	0.29959(179)	-3.11926(5564)	0.15728(4096)	0.00316(3634)	0.01287(2034)	I
100000	4.50	0.30766(171)	-3.16773(6784)	0.16155(4141)	0.02447(2653)	0.01183(2016)	I
400000	5.00	0.32283(223)	-3.44503(7107)	0.60403(4446)	0.04483(3066)	0.00480(2589)	N
400000	5.50	0.33248(220)	-3.57904(7915)	0.71356(4026)	0.12182(1904)	0.00893(2962)	N
400000	6.00	0.34035(200)	-3.65362(9824)	0.77247(2385)	0.06871(1137)	0.00202(3175)	N
400000	6.50	0.34688(193)	-3.71172(9130)	0.79872(2207)	0.00371(5778)	0.00410(3378)	N
400000	7.00	0.36151(179)	-4.09868(14643)	0.86088(1227)	0.05186(8987)	0.27550(3185)	SmB
100000	7.50	0.36587(151)	-4.71077(8156)	0.90079(757)	0.05252(241)	0.29201(4849)	SmB
100000	8.00	0.37021(177)	-4.73264(8663)	0.90345(776)	0.05267(222)	0.31543(4881)	SmB
100000	8.50	0.37424(126)	-4.73001(6828)	0.90952(690)	0.05296(209)	0.35203(2776)	SmB
100000	9.00	0.37748(123)	-4.67944(6424)	0.91214(559)	0.05278(185)	0.38826(3052)	SmB
100000	9.50	0.38067(131)	-4.63228(7110)	0.91009(612)	0.05254(204)	0.40108(3208)	SmB
100000	10.00	0.38341(126)	-4.59762(6641)	0.91274(632)	0.05306(192)	0.43441(3903)	SmB

Tabla 4.3: Resultados de simulación MC- NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 1.5$.

N_{ciclos}	p^*	ρ^*	U^*	S	P_1	B	Fase
100000	0.50	0.17085(416)	-2.45574(7072)	0.05612(1946)	0.00737(2555)	0.00700(1326)	I
100000	1.00	0.21519(302)	-3.06248(6488)	0.11030(4096)	0.00700(3180)	0.00823(1563)	I
100000	1.50	0.24158(283)	-3.45824(8431)	0.09254(3586)	0.00001(3686)	0.01198(1675)	I
100000	2.00	0.25893(293)	-3.65552(7072)	0.09820(2449)	0.00339(3001)	0.01156(1835)	I
100000	2.50	0.27346(257)	-3.81780(8400)	0.09668(4021)	0.00812(2040)	0.01245(1874)	I
100000	3.00	0.28498(196)	-3.94254(8109)	0.12257(4787)	0.03316(2059)	0.04337(7820)	I
400000	3.50	0.29545(209)	-4.04487(8360)	0.22466(4670)	0.01889(1329)	0.04764(5907)	I
600000	3.70	0.29897(230)	-4.07134(9174)	0.23593(8104)	0.02289(1691)	0.03989(7118)	I
200000	3.89	0.30184(185)	-4.09643(7438)	0.15813(5906)	0.02043(1638)	0.03364(10248)	I
300000	4.10	0.30592(191)	-4.13749(7923)	0.22116(7386)	0.03481(2418)	0.05485(10982)	I
700000	4.49	0.32185(369)	-4.65631(25454)	0.67806(7911)	0.04331(1703)	0.16705(9366)	N
1050000	4.99	0.33931(229)	-5.40121(14213)	0.84704(1749)	0.05757(1035)	0.23598(5282)	SmB
750000	5.50	0.34692(186)	-5.48819(12025)	0.86299(1286)	0.03981(465)	0.29567(6943)	SmB
500000	5.99	0.35400(300)	-5.87163(20302)	0.89269(1514)	0.02984(257)	0.31891(8164)	SmB
300000	6.49	0.35921(186)	-5.87144(8763)	0.89262(1182)	0.02117(278)	0.32953(2352)	SmB
100000	6.99	0.36470(126)	-5.95758(6457)	0.90405(861)	0.02227(173)	0.35061(1915)	SmB

Tabla 4.4: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB dipolar para $T^* = 1.25$ y $\mu^* = 2.0$.

una fase de cristal líquido esméctico. La longitud de onda de esta función periódica es indicativa del espaciado entre capas que forman la fase esméctica, además la amplitud sirve para establecer como de bien definidas están las capas. Es claro que la intensidad del dipolo no afecta significativamente ni la longitud de onda ni la amplitud de esta función en la transición nemático-esméctico. Este resultado es bastante sorprendente ya que previas simulaciones han indicado la influencia significativa del dipolo sobre los detalles de la estructura, particularmente de las fases ordenadas. La notable similaridad de estas figuras muestra como la estructura del líquido esméctico es dependiente principalmente de las interacciones GB. El espacio entre capas (vease Fig 4.3) es ligeramente menor que una longitud molecular, lo cual es un hecho común de tales fases cuando las moléculas que constituyen el sistema tienen geometría elipsoidal.

En la Fig. 4.5 se puede observar como la transición N-SmB viene acompañada por un incremento en el orden perpendicular al director, este hecho viene reflejado en el primer pico que presenta la función $g_{\perp}(r_{\perp})$ a distancias menores que el diámetro de la molécula y corresponde al próximo vecino de la siguiente capa. El

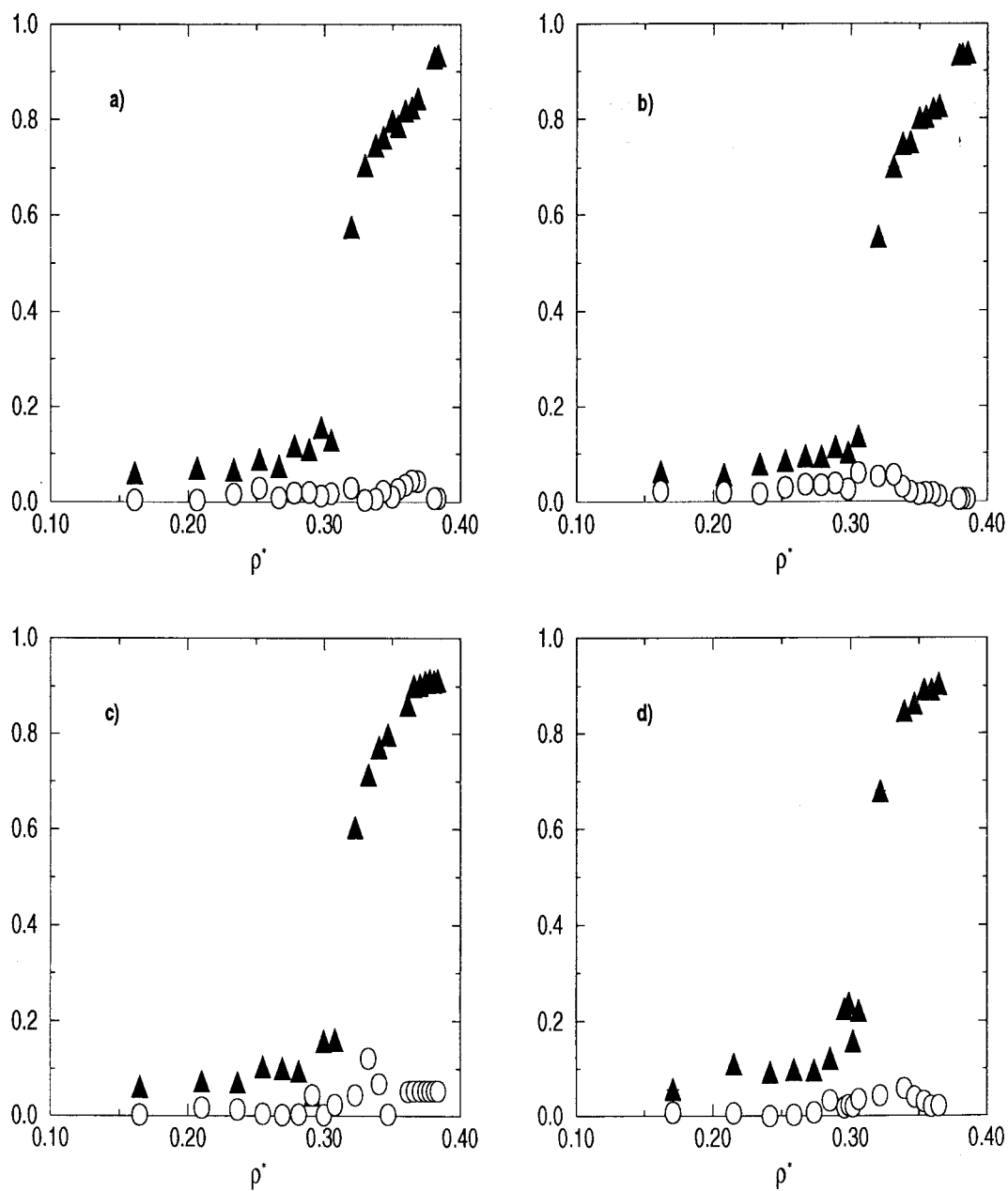


Figura 4.2: Variación del parámetro de orden nemático (Triángulos negros), de la polaridad P_1 (Círculos blancos) para a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$.

largo alcance de $g_{\perp}(r_{\perp})$ en la fase esméctica indica que la fase es altamente estructurada comparandola con una fase esméctica A. En la Fig. 4.5. se presenta la estructura del sistema a presión $p^* = 9.00$ y para intensidad de dipolo $\mu^* = 1.5$ en esta fase esméctica. Se ve claramente que el sistema alcanzó una estructura de capas esmécticas. La transición nemático-esméctico viene acompañada de un incremento en los valores del parámetro de orden de enlace tal y como se puede ver en las tablas 4.1-4.4, por lo que podemos confirmar que la fase encontrada es una fase esméctica B. En la Fig 4.4 se puede ver que al aumentar la intensidad del dipolo, el número de picos perpendiculares al director disminuye debido a la disminución en los valores de las densidades de coexistencia nématco-esméctico B a medida que aumenta el valor de la intensidad de momento dipolar. El promedio de la función de distribución orientacional de segundo orden mostrada en la Fig. 4.3 experimenta un comportamiento oscilatorio a cortas distancias y valores muy altos a largas distancias en la fase esméctica. Desde el comportamiento de $g_2(r)$ en la Fig. 4.6, podemos ver un significativo orden orientacional de corto alcance cerca de la transición I-N, este orden crece notablemente con el aumento de μ^* . Antes de la transición I-N, las correlaciones orientacionales decaen a valores muy cercanos de cero dentro de la caja de simulación. La correlación orientacional es una función creciente de μ^* .

En la Fig. 4.7 se presenta el comportamiento de la función de correlación orientacional de primer orden, $g_1(r^*)$, para la fase isotrópica, nemática y esméctica B y para los cuatro valores de la intensidad del dipolo. Los valores negativos de esta función indican que las partículas son antiparalelas, para cada valor del dipolo las figuras (Fig 4.7 (a)-Fig 4.7 (d)) son cualitativamente equivalentes; cada una muestra que: para cada molécula seleccionada, la vecina es antiparalela; la próxima es paralela; el mínimo y el máximo de $g_1(r^*)$ decrece en magnitud desde la fase isotrópica a la nemática y de esta a la esméctica B. Este orden (antiparalelo, paralelo, ...), se pierde dentro de la caja de simulación indicando la ausencia de fases globalmente polarizadas.

Cada una de las transiciones (isotrópica-nemática y nemática-esméctica B) es débilmente de primer orden y ningún cambio de fases afecta los valores del parámetro de orden de polarización P_1 , que permanece siempre alrededor del valor cero a lo largo de todo el rango de presiones. La simulación bajo compresión de estos sistemas muestra la presencia de una secuencia de fase isotrópica-nemática-esméctica B a

μ^*	p_{I-N}^*	ρ_I	ρ_N	p_{N-SmB}^*	ρ_N	ρ_{SmB}
0.5	4.99	0.304	0.319	9.49	0.368	0.380
1.0	5.00	0.305	0.320	9.00	0.364	0.379
1.5	5.00	0.307	0.322	7.00	0.346	0.361
2.0	4.49	0.305	0.321	4.99	0.321	0.339

μ^*	p_{I-SmB}^*	ρ_I	ρ_{SmB}
2.5	3.70	0.300	0.348

Tabla 4.5: Las presiones y densidades de transición para las transiciones I-N y N-SmB de un sistema de 256 moléculas GB dipolares con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ a temperatura reducida $T^* = 1.25$.

temperatura $T^* = 1.25$. Esta secuencia de fases se presenta en el caso del modelo de GB sin dipolos y también para el modelo de GB con dipolos débiles ($\mu^* \leq 2.00$), centrales y con dirección paralela al eje principal de la molécula.

Una pregunta natural es porque los valores de S son mayores unos que otros. Un perfecto estado de alineamiento de la partículas no se consigue nunca en una simulación debido a que varias moléculas se quedan atrapadas en ángulos rectos al director. Estas moléculas son particularmente sensibles en las fases esmécticas, donde favorecen a ellas mismas una posición en la región entre capas. Este hecho es el que muestra la característica de valores mínimos en el comportamiento de la función de correlación orientacional de pares en las fases esmécticas de los cristales líquidos simulados por ordenador. El comportamiento de estas moléculas ha sido estudiado con detalle en la referencia [2].

En la tabla 4.5 presentamos los valores estimados de las presiones y densidades de coexistencia isotropo-nemático y nemático-esméctico B obtenidos mediante la simulación para los diferentes valores del momento dipolar estudiado en este Capítulo. Apartir de esta tabla, esta claro que la introducción de un dipolo central y en la dirección logitudinal al eje molecular tiene un cierto impacto en la presión de transición isotropo-nemática, p_{I-N}^* , pero la intensidad del dipolo tiene aun menor efecto

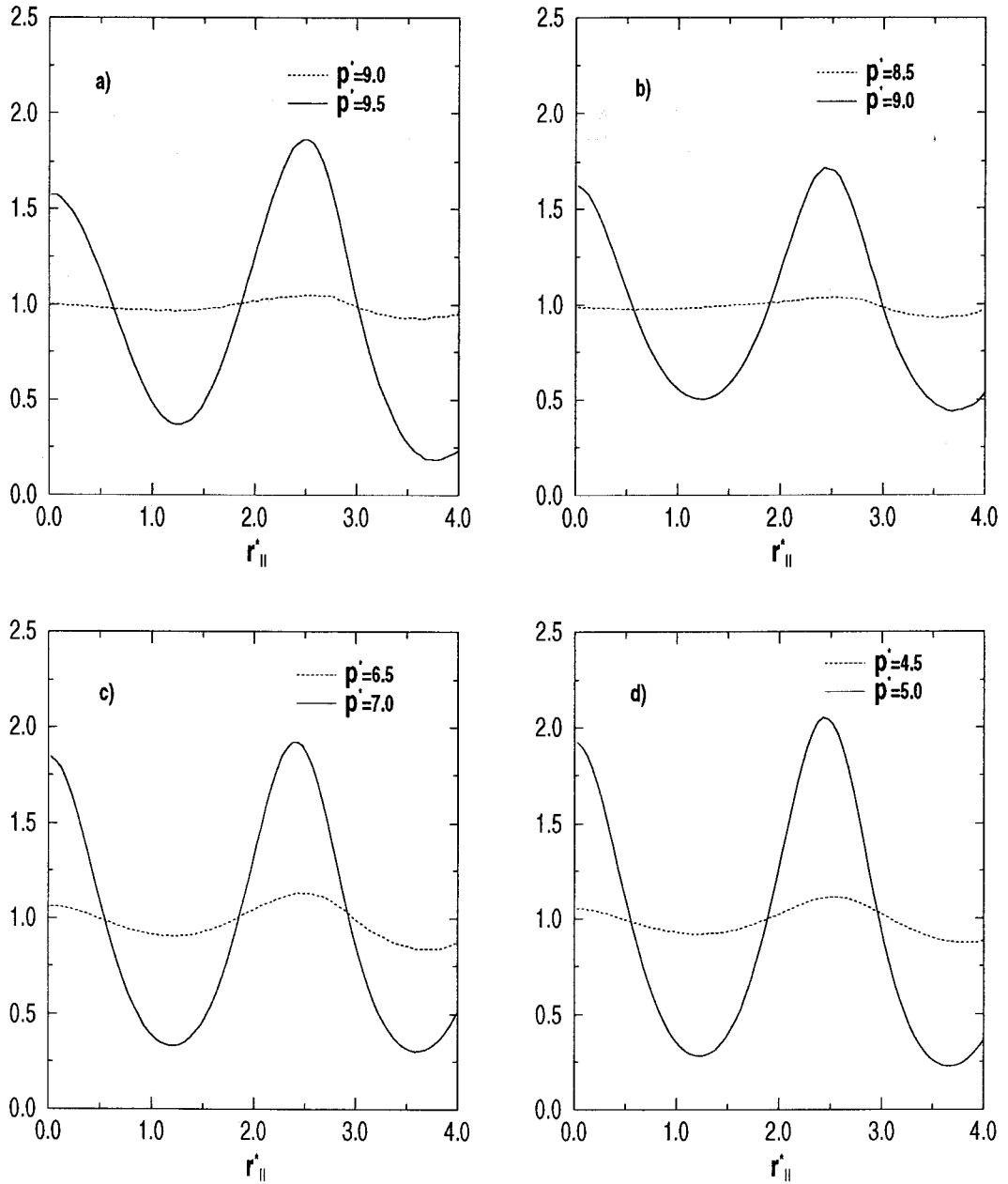


Figura 4.3: Función de correlación orientacional de segundo orden para un fluido GB polar en las transiciones de fases I-N y N-SmB. La figura representa los distintos valores de dipolos igual que la Figura 4.1.

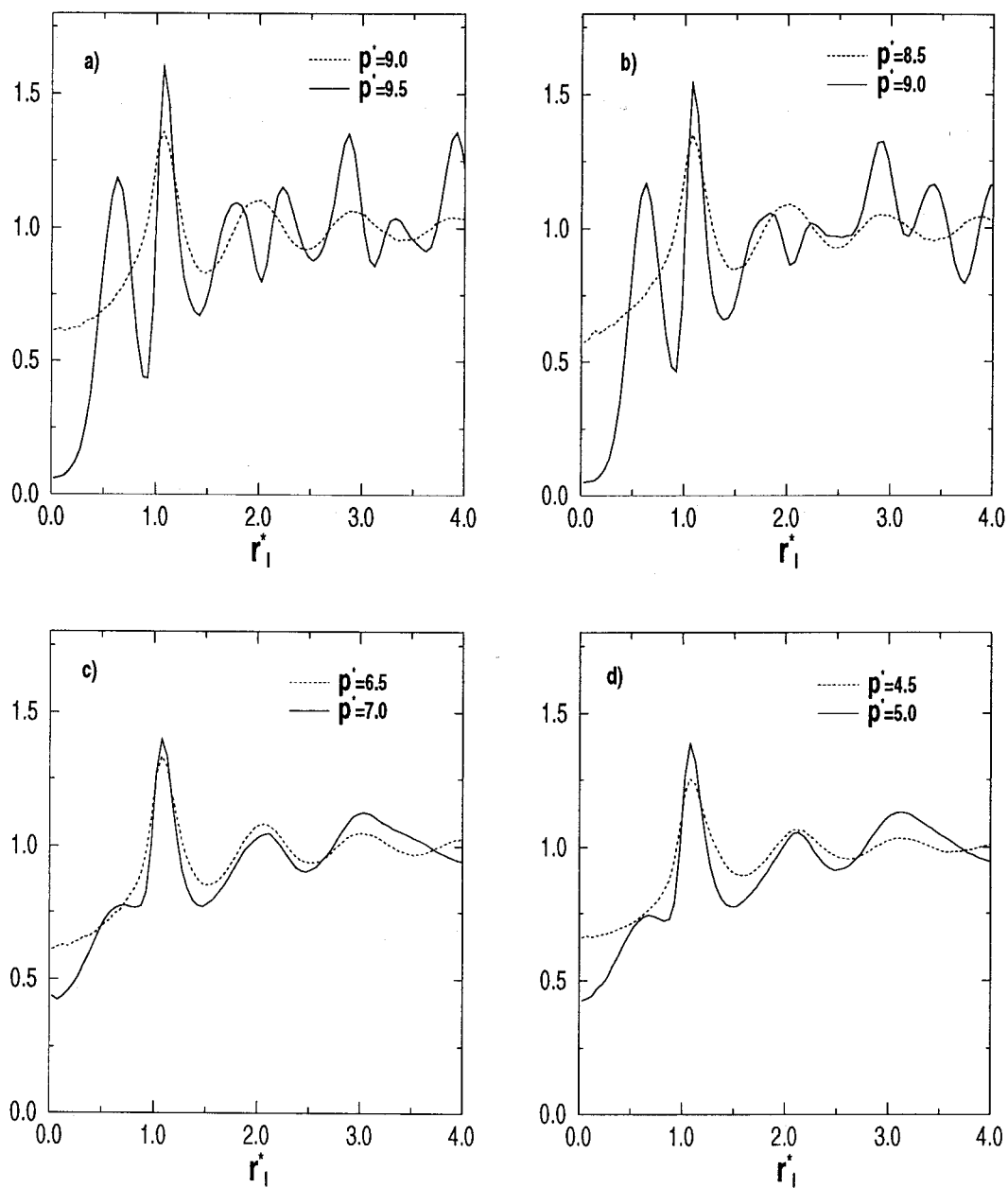


Figura 4.4: La proyección de la función de distribución radial par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para los estados del sistema en la transición N-SmB para el mismo sistema que la Figura 4.1.

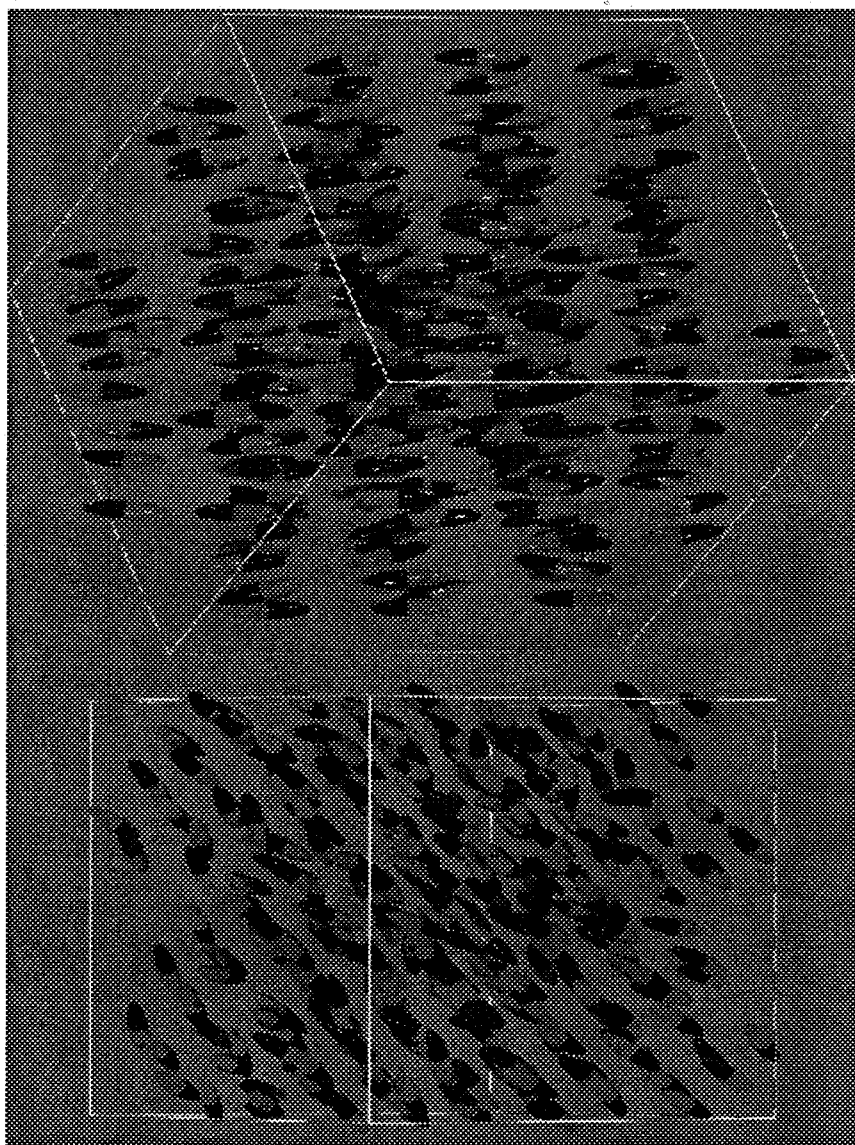


Figura 4.5: Imagen representativa de un fluido GB dipolar a $T^* = 1.25$, $p^* = 9.0$ y $\mu^* = 1.5$ en la fase esméctica B. La misma configuración representada desde diferentes perspectivas: a) desde el lado donde se ven las capas esmécticas y b) del lado en que se ve la fuerte correlación translacional entre capas sucesivas. Los colores indican la dirección del dipolo y el tamaño de las partículas ha sido reducido para ver la imagen con claridad.

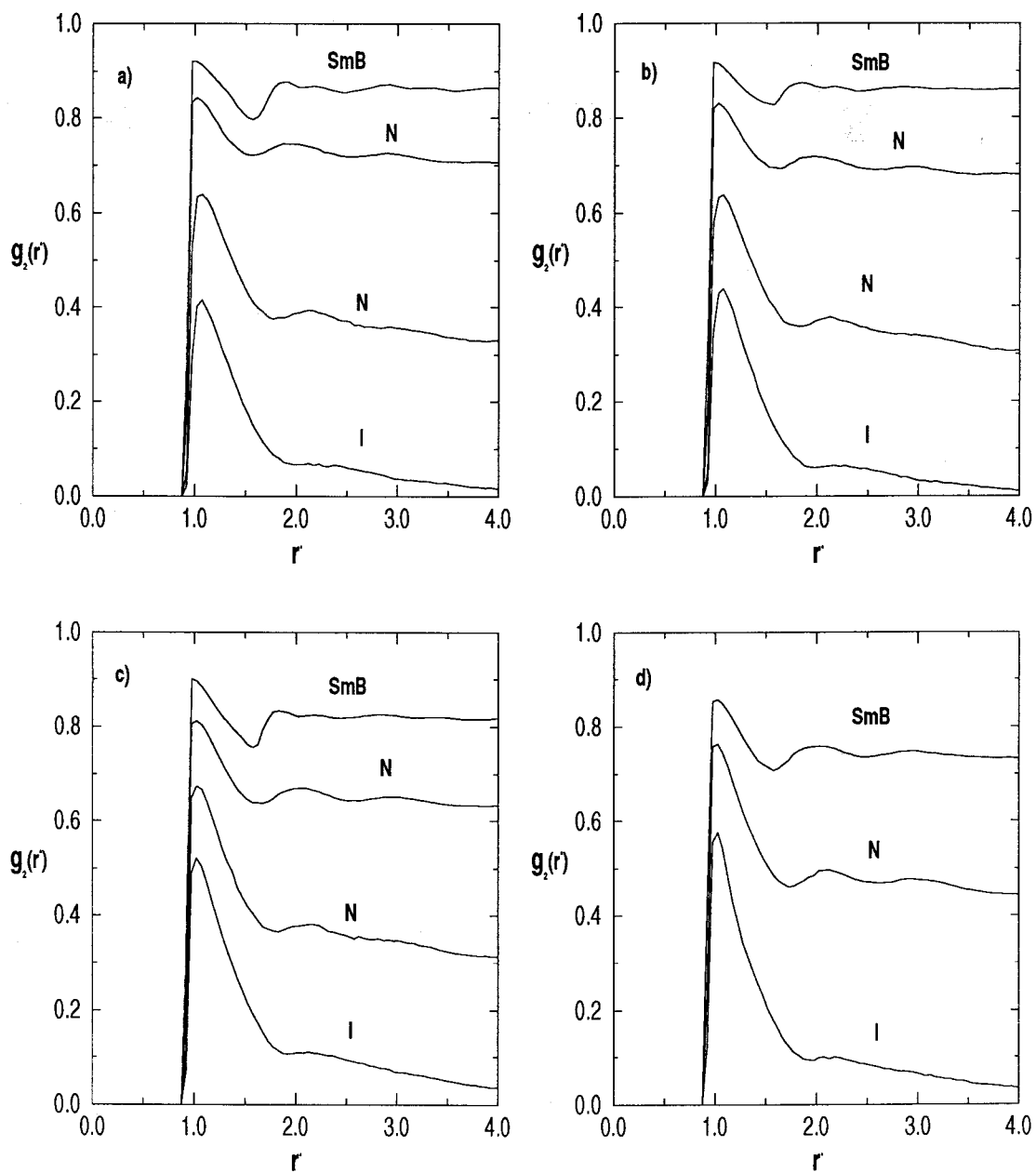


Figura 4.6: La proyección en el plano perpendicular al director de la función de distribución radial por $g_{\perp}(r_{\perp})$ en la zona de transición N-SmB. Las cuatro figuras corresponden a los distintos valores de μ^* , (Igual que la Figura 4.1).

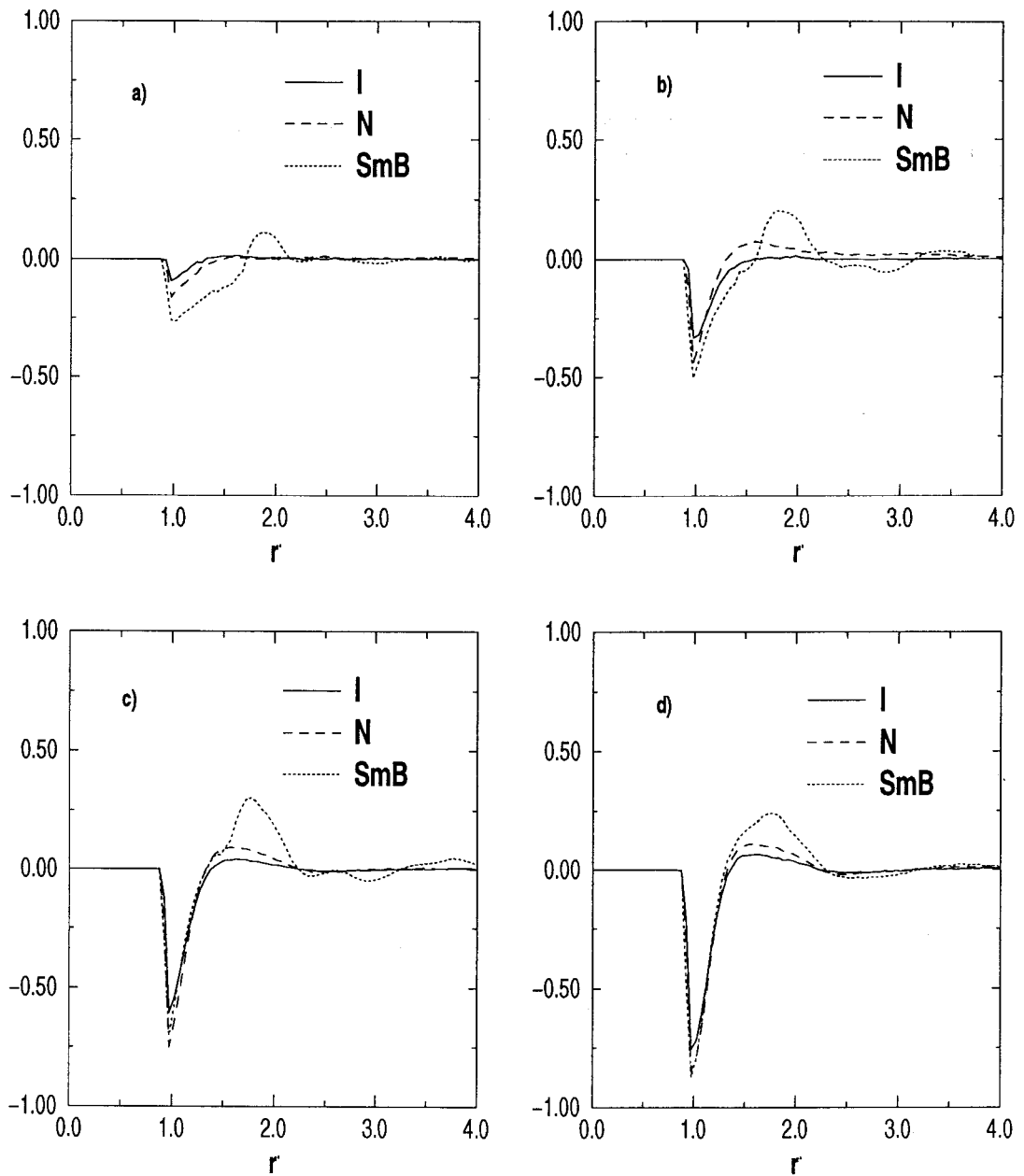


Figura 4.7: Comportamiento de la función de correlación orientacional de primer orden obtenida mediante simulación MC-NpT de 256 fluido GB con dipolo central. a) $\mu^* = 0.5$, b) $\mu^* = 1.0$, c) $\mu^* = 1.5$ y d) $\mu^* = 2.0$ para la temperatura reducida $T^* = 1.25$.

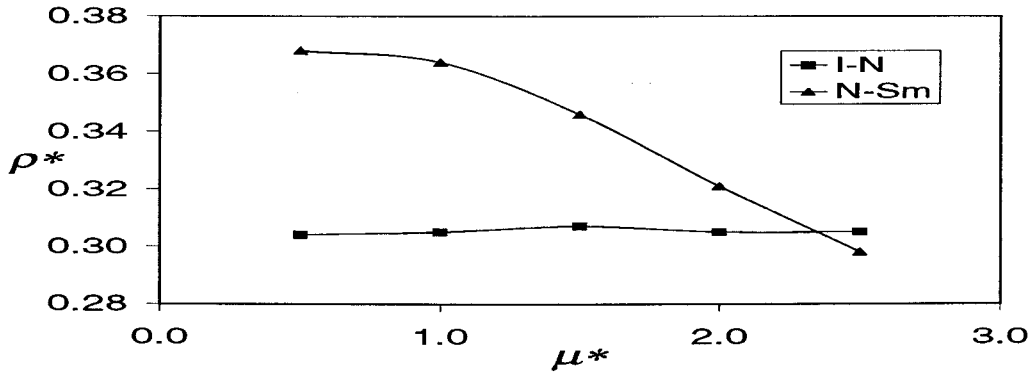


Figura 4.8: Densidades de transición isotrópico-nemático y nemático-esméctico B de un sistema de GB dipolar con $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$ en función de la intensidad del dipolo μ^* . Los resultados han sido obtenidos mediante simulaciones MC-NpT a temperatura reducida $T^* = 1.25$. Los cuadros indican la densidad de transición I-N y los triángulos las densidades de transición N-SmB.

en los valores de la densidad de la fase isotrópica a la hora de la transición hacia la fase nemática. La densidad a la cual la fase isotrópica coexiste con la nemática, ρ_{I-N}^* , no cambia con la variación del momento dipolar mientras que la presión de transición, p_{I-N}^* , disminuye con el aumento de dipolo. La densidades de coexistencia de fases isotrópica-nemática ρ_{I-N}^* son idénticas dentro del error estadístico de simulación para los valores de $\mu^* \leq 2.00$. En la transición nemática-esméctica, los valores de las densidades de coexistencia son cada vez más bajos con el aumento del dipolo y las presiones de transición tienen una tendencia clara a valores más bajos también cuando crece el valor del momento dipolar. Este hecho confirma lo que se esperaba de los sistemas dipolares, el dipolo central longitudinal favorece la estabilidad de las fases esmécticas de acuerdo con los resultados numéricos y experimentales estudiados en este campo y en los cuales se indica que aumentando el dipolo, se forman fases esmécticas a presiones cada vez más bajas.

En la Fig. 4.8 se ve claramente el efecto de la intensidad del dipolo en las densidades de transición isotrópico-nemático y nemático-esméctico B (Notese que ninguna de las transiciones ocurre para $\mu^* = 2.5$). Apartir de esta figura y de una extra-

polación hipotética de los datos, podemos predecir que la fase nemática es inestable para momentos dipolares más allá del valor $\mu^* \approx 2.3$ y el sistema polar presenta únicamente fase isotrópica y esmética B a temperatura $T^* = 1.25$.

Con objetivo de medir el nivel de histéresis de los sistemas dipolares, se consideraron configuraciones a presión $p^* = 7.00$ como comienzo para simular un número de expansiones. Para dipolos débiles ($\mu^* \leq 2.0$), no se ve un notable histéresis en la transición isotrópico-nemático mientras que en la transición nemático-esmético B, las presiones de transición son diferentes dependiendo de si esta es abordada desde la región esmética B o nemática. El mismo comportamiento ocurre en el caso de las densidades de transición pero como el diagrama de fases es tal que grandes cambios en la presión corresponden a cambios muy pequeños en la densidad, el efecto evidentemente es de menor importancia.

La consecuencia de los resultados obtenidos para $\mu^* \leq 2.00$ es que la fase nemática desaparece en el punto triple con el aumento de la intensidad del dipolo debido a la estabilización de la fase esmética B.

4.3 Anisotropía $\kappa = 4$

Se ha mencionado en la Introducción de este Capítulo que para valores de $\kappa \geq 3.4$, el modelo de Gay-Berne sin interacción dipolar presenta un rango de estabilidad de fases de cristal líquido más amplio. Así, las densidades para las cuales aparece la transición isotrópica-nemática son más bajas para $\kappa = 4$ ($\rho_I \approx 0.19$, $\rho_N \approx 0.20$) [1] que para $\kappa = 3$ ($\rho_I \approx 0.315$, $\rho_N \approx 0.32$). De forma similar se ve afectada la transición a la fase esmética: Para $\kappa = 4$ $\rho_N \approx 0.21$, $\rho_{Sm} \approx 0.22$, mientras que para $\kappa = 3$, $\rho_N \approx 0.37$, $\rho_{Sm} \approx 0.375$.

Con objeto de estudiar el efecto dipolar en la estabilidad de las fases esméticas presentadas por este modelo y para este valor de elongación, se han desarrollado simulaciones de un sistema de 500 partículas con el método MC-NpT a temperatura $T^* = 1.25$ y para tres valores distintos de presión $p^* = 1.5$, 2.0 y 2.50. A esta temperatura y en ausencia de las interacciones dipolares, estas presiones corresponden a fase isotrópica, nemática y esmética A, respectivamente.

N_{ciclos}	μ^*	ρ	U^*	S	P_1	B	Fase
<u>$p^* = 1.5$</u>							
100000	0.0	0.17959(106)	-2.53589(3472)	0.21098(1999)		0.005(11)	I
250000	0.5	0.17879(144)	-2.40939(4313)	0.13887(4777)	-0.01446(2677)	0.007(10)	I
250000	1.0	0.17899(140)	-2.50317(4394)	0.11116(2577)	-0.00182(2390)	0.008(10)	I
250000	1.5	0.18128(128)	-2.89671(5596)	0.12536(3607)	0.00341(2389)	0.006(11)	I
250000	2.0	0.20969(171)	-5.71070(14786)	0.87824(1041)	-0.01629(301)	0.017(33)	SmA
700000	2.5	0.22276(146)	-8.66233(10273)	0.93089(484)	-0.00778(98)	0.028(54)	SmA
<u>$p^* = 2.0$</u>							
100000	0.0	0.20766(141)	-3.21932(5801)	0.75436(1950)		0.026(11)	N
250000	0.5	0.20907(127)	-3.27047(5783)	0.76704(1630)	0.00294(397)	0.005(15)	N
250000	1.0	0.20997(166)	-3.49479(11611)	0.77716(2049)	0.01637(653)	0.002(15)	N
500000	1.5	0.21078(143)	-4.07378(9640)	0.81547(1531)	-0.01243(364)	0.001(22)	N
600000	2.0	0.22684(155)	-6.72465(14783)	0.91918(750)	0.00092(70)	0.025(44)	SmA
750000	2.5	0.23945(149)	-9.05840(8815)	0.95024(326)	-0.03133(70)	0.447(51)	SmB
<u>$p^* = 2.5$</u>							
100000	0.0	0.22615(141)	-4.02357(12319)	0.87736(1272)		0.072(23)	SmA
250000	0.5	0.22522(122)	-4.01623(10572)	0.86704(1027)	-0.01181(175)	0.007(30)	SmA
250000	1.0	0.22646(121)	-4.04228(9378)	0.88222(937)	-0.00106(244)	0.012(33)	SmA
730000	1.5	0.23048(131)	-5.02140(8804)	0.90670(715)	-0.00383(136)	0.018(57)	SmA
250000	2.0	0.24364(194)	-7.40875(13321)	0.94733(617)	0.00059(44)	0.559(53)	SmB
250000	2.5	0.24904(115)	-9.25047(7155)	0.95865(259)	-0.00393(56)	0.318(94)	SmB

Tabla 4.6: Resultados de simulación MC-NpT obtenidos para un sistema de $N = 500$ partículas de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ para $T^* = 1.25$, μ^* es la intensidad reducida del momento dipolar, ρ^* la densidad reducida, p^* corresponde a la presión reducida, B parámetro de orden de enlace, S parámetro de orden nemático y P_1 el parámetro de orden de polarización.

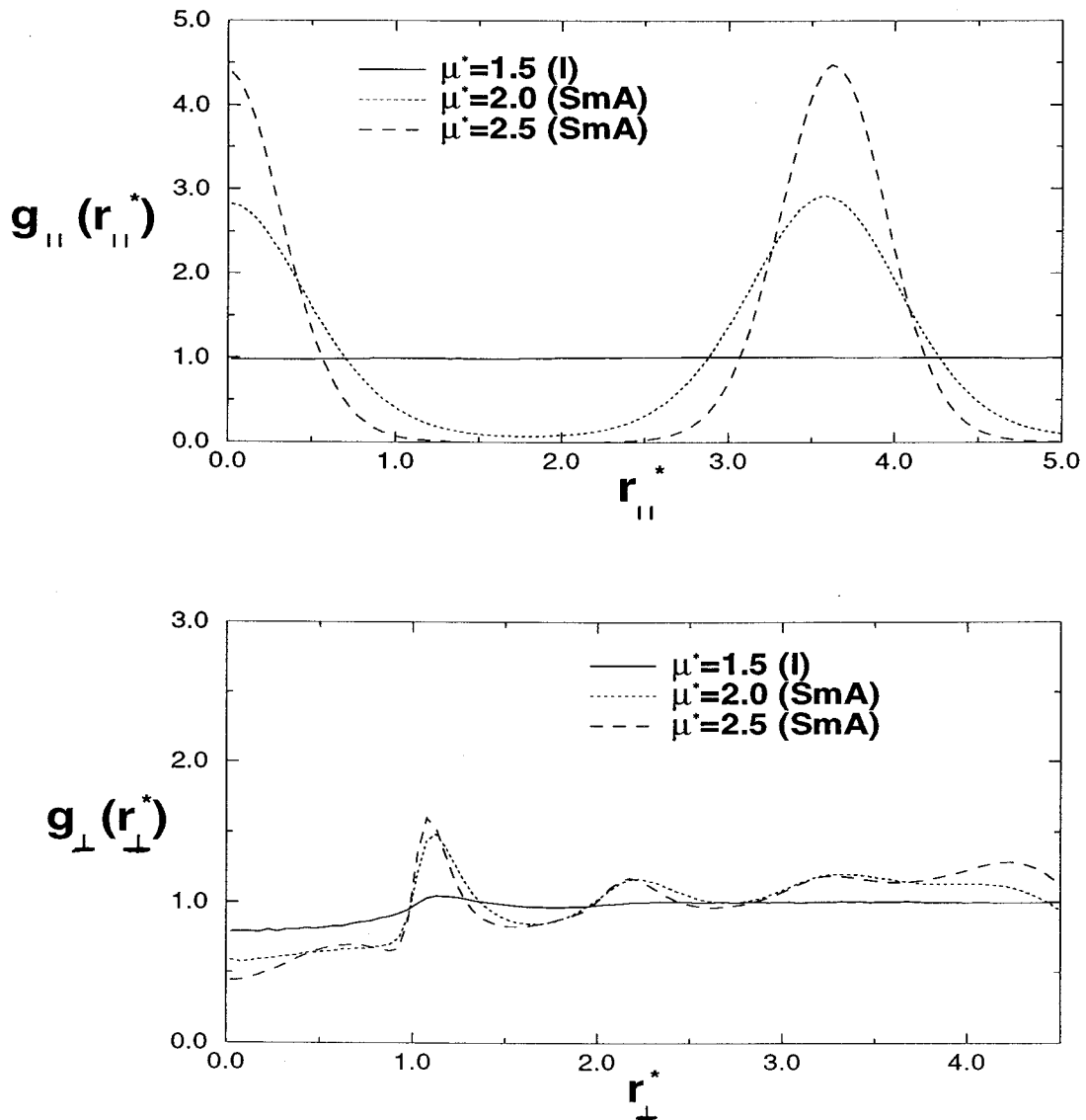


Figura 4.9: La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 1.5$ y para $T^* = 1.25$.

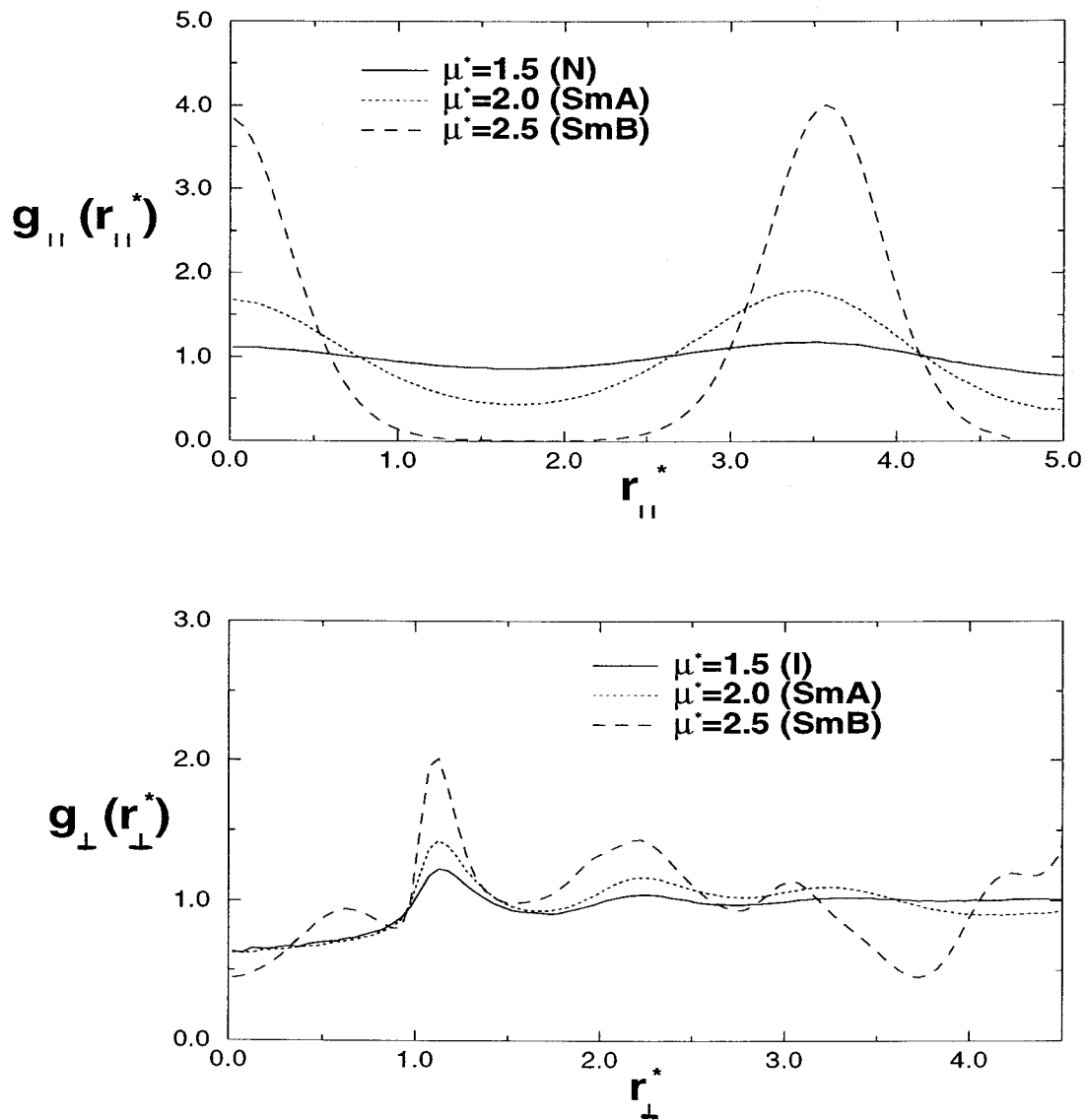


Figura 4.10: La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{||}(r_{||})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 2.0$ y para $T^* = 1.25$.

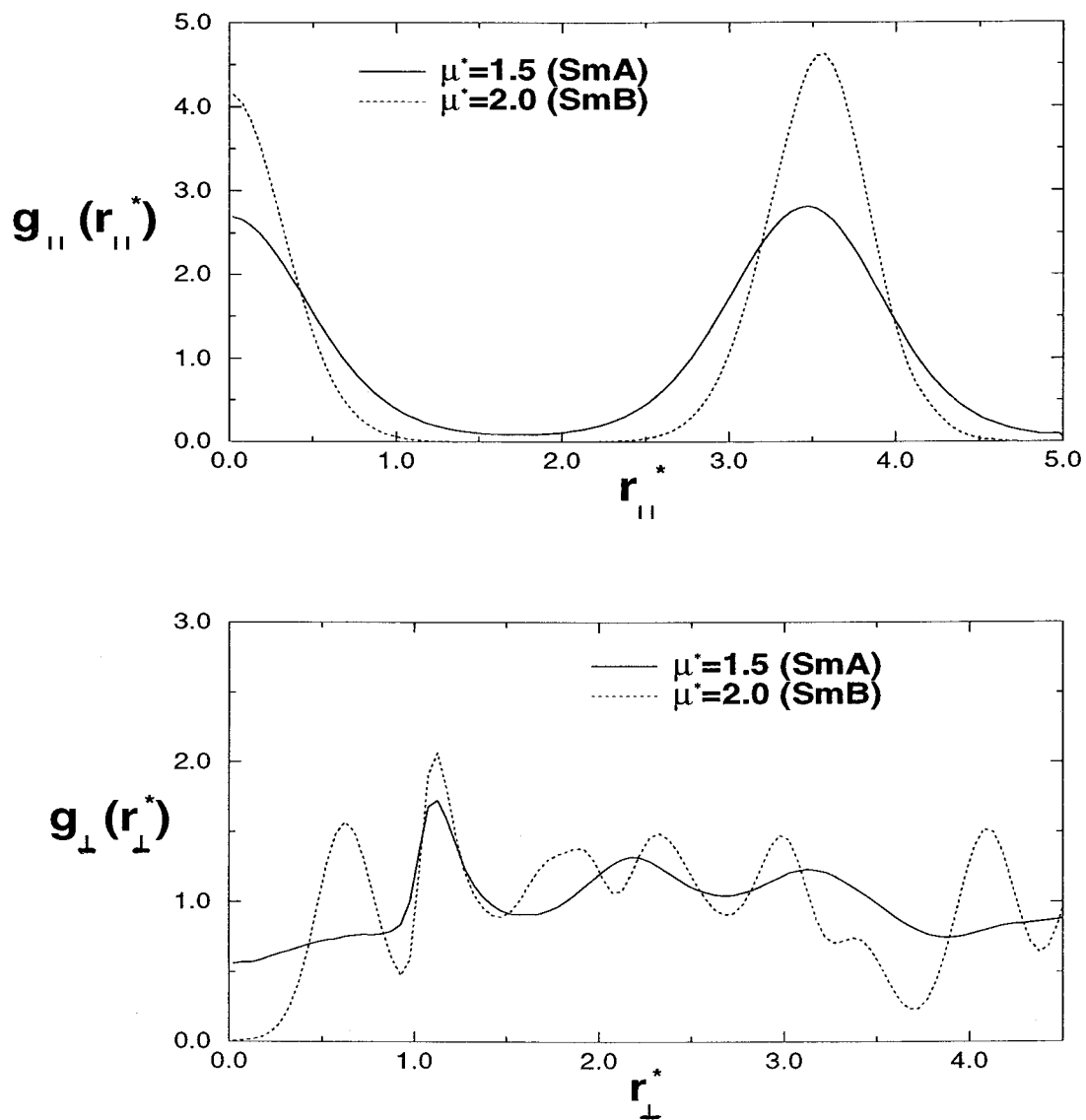


Figura 4.11: La proyección de la función de distribución par en el plano paralelo al director $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y perpendicular al director $g_{\perp}(r_{\perp})$ del sistema 500 partículas GB polares con $\kappa = 4$, a presión reducida $p^* = 2.5$ y para $T^* = 1.25$.

Los resultados de simulación después de la incorporación del momento dipolar al modelo vienen dados en la tabla 4.6, para intensidades del dipolo cuyo valores $\mu^* \leq 1.5$, se ha observado un menor efecto en las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema que para intensidades mayores. Se ha notado un ligero aumento en las densidades y en la energía interna pero sin cambio en la estructura de las fases, tampoco se presentó ningún caso de polarización del sistema.

Efectos más drásticos han sido observados al aplicar una intensidad más fuerte del dipolo. Para el valor $\mu^* = 2.00$ el sistema se encuentra para las presiones más bajas ($p^* = 1.5$ y $p^* = 2.0$) en una fase esméctica A, (Vease la Fig. 4.9 y 4.10) mientras que a presión $p^* = 2.5$, el sistema desarrollo orden posicional dentro de las capas y muestra una estructura de fase esméctica B tal y como se puede ver desde el comportamiento de la $g_{\perp}(r_{\perp})$ presentada en la Fig. 4.11 y desde la imagen (vease Fig. 4.12). Desde esta imagen del sistema, la estructura de capas se ve muy distinta, con muy pocas partículas que se encuentran entre las capas. La estructura altamente ordenada de esta fase ha sido confirmada por varias funciones de correlaciones tal y como se puede ver en la Fig. 4.13. La función $g_1(r^*)$ (Fig. 4.13-a) muestra una mayor estructura que en los casos vistos anteriormente mostrando un alcance mayor del orden antiferroelectrico que alcanza distancias de hasta $3.5\sigma_0$ este comportamiento, la función $g_2(r^*)$ (vease la Fig. 4.13-b) nos indica que el sistema presenta un orden orientacional muy alto.

En la figura 4.11 se puede observar desde las proyecciones paralela y perpendicular de la función $g(r^*)$ que para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$, a presión reducida $p^* = 2.5$ y para la temperatura $T^* = 1.25$, la fase presenta no solo orden de capas pero también orden dentro de las mismas. El valor del parámetro de orden de enlace, B , confirma de que se trata de la fase SmB. Merece la pena mencionar que Allen *et al.* [3] encontraron que no hay diferencia entre la fase esméctica B y la fase cristalina para el modelo de Gay-Berne sin dipolos y con $\kappa \geq 3$.

Una secuencia de fases similares han sido encontradas en el caso de $\mu^* = 2.5$ pero con una estabilidad de la fase SmB a presiones más bajas que $p^* = 2.5$ tal y como es el caso de $p^* = 2.0$. Las fases esmécticas son cada vez más estables con el aumento del dipolo para la elongación $\kappa = 4$, este hecho coincide con el comportamiento de las fases de cristales líquidos presentadas por el modelo de esferocilíndricos en el cual la presencia de una fuerte interacción dipolar hace que el sistema presenta una

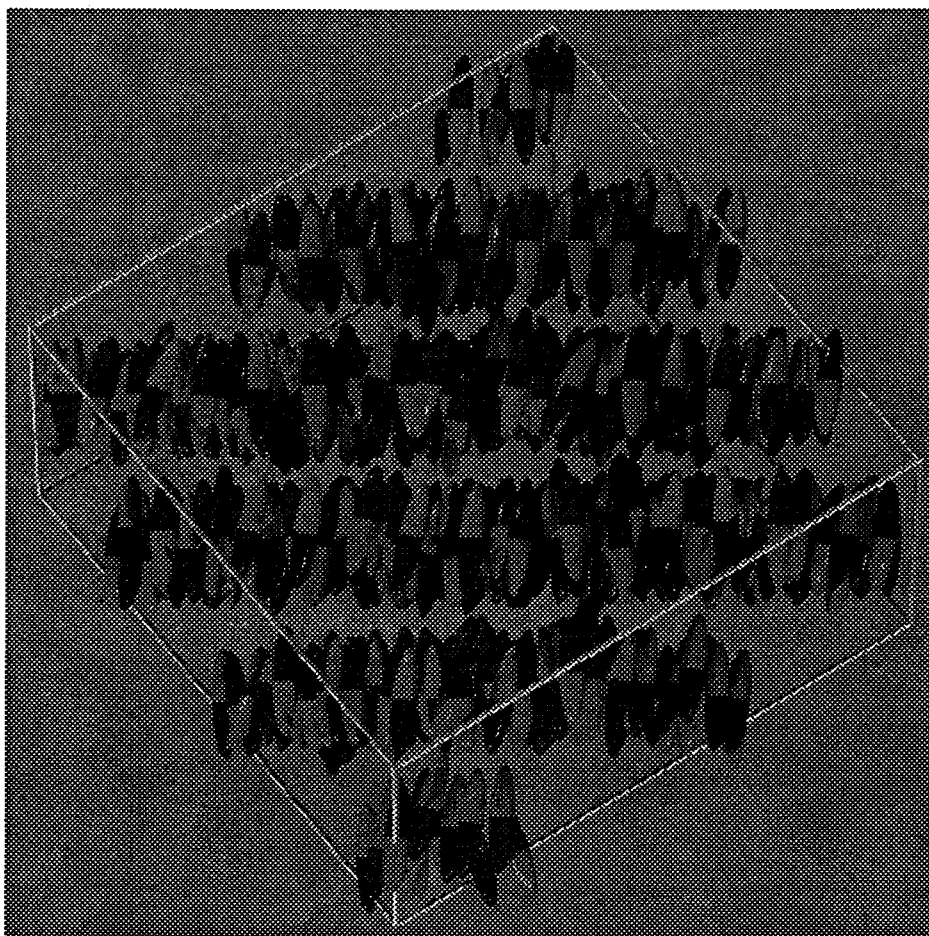


Figura 4.12: Imagen representativa de un sistema de 500 partículas GB dipolares con $\kappa = 4$ y $\kappa' = 5$ en un estado de fase esméctica B para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$, presión $p^* = 2.5$ y temperatura $T^* = 1.25$. Los colores indican la dirección del dipolo y el tamaño de las partículas ha sido reducido para que se ve la imagen con claridad.

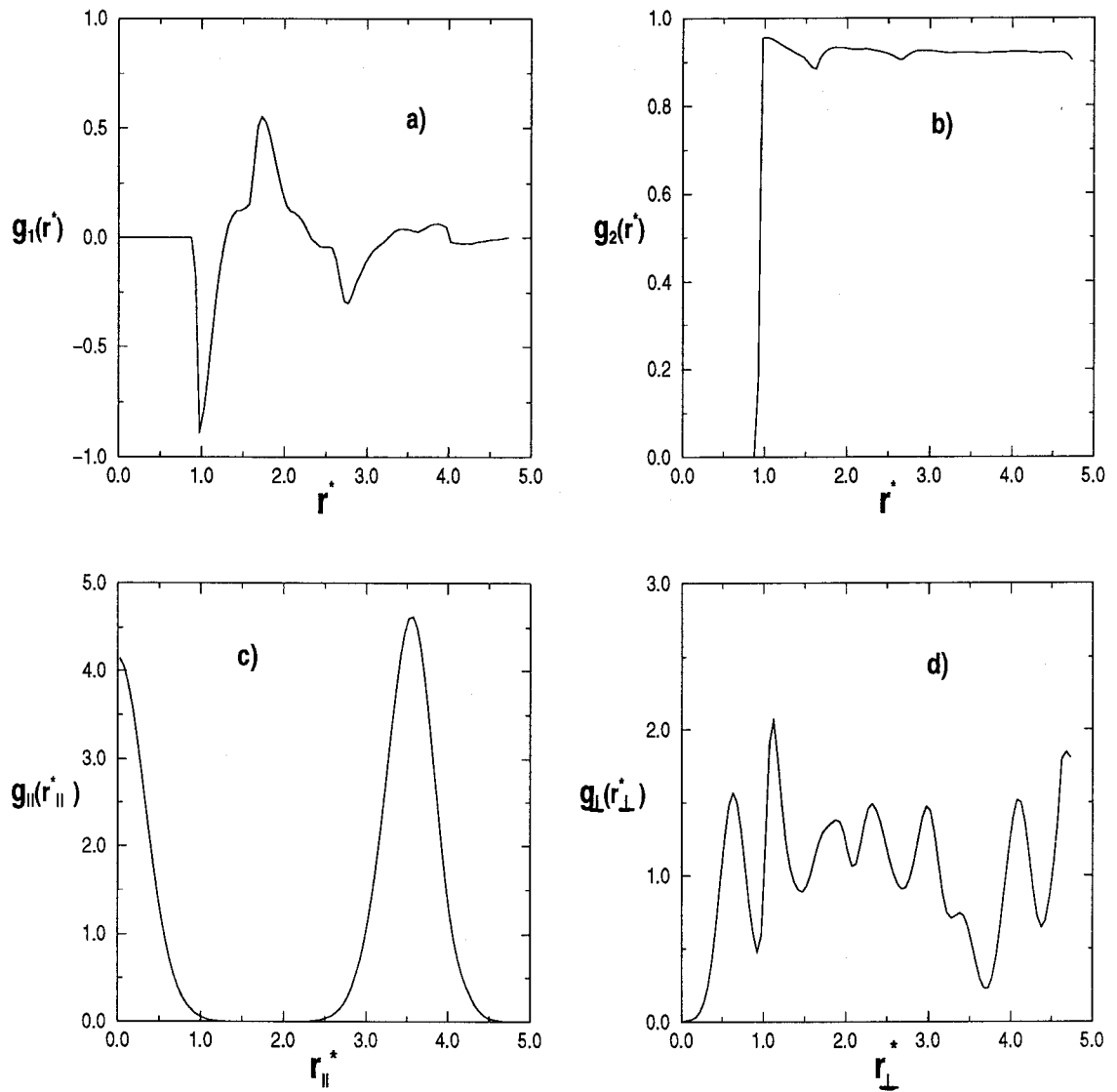


Figura 4.13: Funciones de distribución para un sistema de 500 partículas GB con dipolo central en la fase esméctica B. los mismos puntos del estado presentados en la Imagen representativa del sistema de la Fig. 4.11. a) $g_1(r^*)$, b) $g_2(r^*)$, c) $g_{||}(r_{||})$ y d) $g_{\perp}(r_{\perp})$.

N_{ciclos}	p^*	ρ^*	U^*	S	P_1	B	$Fase$
$\mu^* = 2.0$							
75000	0.85	0.15635(145)	-3.14172(7325)	0.08808(1396)	0.01639(1152)	0.00913(584)	I
150000	1.00	0.16613(139)	-3.41951(6496)	0.097382(537)	0.02072(726)	0.00672(560)	I
200000	1.25	0.17795(138)	-3.75873(4902)	0.072963(2773)	0.02024(635)	0.00125(628)	I
250000	1.50	0.20969(171)	-5.71070(14786)	0.87824(1041)	-0.01629(301)	0.0176(337)	SmA

Tabla 4.7: Resultados de simulación de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ a temperatura $T^* = 1.25$ y variando la presión reducida. El valor del momento dipolar reducido es $\mu^* = 2.0$. B el parámetro de orden de enlace, S el parámetro de orden nemático y P_1 es la polaridad del sistema. El tamaño del sistema es $N = 500$.

transición I-SmA. McGrother *et al.* [4] confirmaron que con el aumento del dipolo la fase nemática es cada vez más inestable con respecto a la fase SmA.

Se examinó el diagrama de fases en la región de bajas presiones siempre con la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$, las simulaciones a presión $p^* = 0.85$ y $T^* = 1.25$ mostraron que tanto el orden orientacional como posicional se perdieron completamente (Vease la tabla 4.7), lo que indica la ausencia de la fase nemática. Con objeto de investigar casos de presencia de hystéresis, se han hecho simulaciones empezando desde la configuración nemática a presión $p^* = 1.0$ y $p^* = 1.25$, ambas simulaciones han hecho que el sistema pierda todo tipo de orden por lo que podemos concluir que el sistema a bajas presiones no presenta comportamiento de fase nemática estable.

Manteniendo los parámetros que permiten la estabilidad de la fase SmA a $T^* = 1.25$, $p^* = 1.5$ y $\mu^* = 2.5$ y con objeto de estudiar el efecto de la temperatura, se han desarrollado simulaciones a $T^* = 1.00$, el sistema presentó una transición de fase esméctico A-esméctico B tal y como se puede ver apartir de los valores del parámetro de orden de enlace B^* presentados en la tabla 4.8, subiendo la temperatura a un valor de $T^* = 1.5$ el sistema perdió orden posicional pero mantengó el orden orientacional y no ha sido sino hasta $T^* = 1.75$, temperatura a la cual el sistema mostró comportamiento de fase isotrópa. En consecuencia la secuencia de fases presentadas a $p^* = 1.5$, $\mu^* = 2.5$ y variando la temperatura son I, N, SmA y SmB.

<i>Nciclos</i>	T^*	ρ	U^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
$p^* = 1.5$							
500000	1.00	0.24364(147)	-9.98756(6312)	0.96299(264)	-0.00795(51)	0.452(50)	SmB
750000	1.25	0.22276(146)	-8.66233(10273)	0.93089(484)	-0.00778(98)	0.028(54)	SmA
200000	1.50	0.20013(259)	-6.60458(24526)	0.84367(2462)	-0.01090(476)	0.013(27)	N
200000	1.75	0.16356(129)	-3.58256(8168)	0.09024(2865)	-0.00455(1711)	0.007(10)	I

Tabla 4.8: Resultados de simulación de un fluido GB dipolar con $\kappa = 4$, $\kappa' = 5$ a presión reducida $p^* = 1.5$. T^* es la temperatura reducida y ρ^* es la densidad reducida. El valor del momento dipolar reducido es $\mu^* = 2.5$. B el parámetro de orden de enlace, S el parámetro de orden nemático y P_1 es la polaridad del sistema. El tamaño del sistema es $N = 500$.

Bibliografía

- [1] J. T. Brown, M. P. Allen, E. M. del Rio y E. de Miguel, *Phys Rev E.*, **57**, 6685 (1998).
- [2] J. S. vanDuijneveldt y M. P. Allen, *Molec. Phys.*, **90**, 243 (1997).
- [3] M. P. Allen, J. T. Brown y M. A. Warren, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **8**, 9433 (1996).
- [4] A. Gil-Villegas, S. C. McGrother and G. Jackson *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 441 (1997).
- [5] J. J. Weis, D. Levesque and G. J. Zarragoicoechea, *Phys. Rev.*, **A46**, 7783 (1992).
- [6] S. C. McGrother, A. Gil-Villegas, and G. Jackson *J. Phys.: Cond. Matt.*, **8**, 9649 (1996).
- [7] J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3316 (1981).
- [8] C. Zannoni, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, eds. G.R. Luckhurst and G.W. Gray (Academic, New York, 1979).
- [9] J. S. vanDuijneveldt and M. P. Allen, *Molec. Phys.*, **90**, 243 (1997).
- [10] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam and K. E. Gubbins. *Molec. Phys.*, **74**, 405 (1991).
- [11] J. T. Brown, *PhD. Thesis*, University of Bristol UK (1997).
- [12] M. P. Allen, J. T. Brown and M. A. Warren, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **8**, 9433 (1996).

Capítulo 5

Efecto del momento dipolar terminal

5.1 introducción

Presentamos en este capítulo los resultados de las simulaciones en ordenador del fluido de Gay Berne con el dipolo terminal. El dipolo se localiza en punto del eje molecular desplazado respecto del centro de la molécula. Al igual que en el capítulo anterior, el dipolo se mantiene paralelo al eje molecular. Los parámetros elegidos en el modelo Gay-Berne, han sido $\kappa = 3$ y $\kappa' = 5$. Las simulaciones han sido realizadas con el método de Monte Carlo en el colectivo isotérmico-isobarico. Para el tratamiento de las interacciones dipolares de largo alcance se ha elegido el método del campo de resción. Los resultados obtenidos permiten concluir que la presencia del dipolo terminal estabiliza no solo fases de cristal líquido presentes en ausencia de interacción dipolar (nemática y esméctica B), sino también la fase esméctica A, para ciertas interacciones del dipolo terminal.

Cuando se estudia el rango de estabilidad de la fase esméctica A, han aparecido evidencias de la existencia de una fase de bicapa antiferroeléctica, que ha sido también examinada en simulaciones con un mayor número de partículas ($N = 1000$). La estabilidad de esta fase ha sido bien establecida para temperaturas inferiores a las que aparecen las fases de cristal líquido tradicionales.

5.2 Resultados

5.2.1 $T^* = 1.25$

Se ha procedido al estudio del modelo de Gay Berne con dipolo terminal, eligiendo en primer lugar la localización del dipolo, esta se llevó acabo colocandolo a una distancia σ_0 del centro de la molécula y paralelo al eje molecular. Todos los demas detalles de las simulaciones han sido exactamente los mismos que en los Capítulos anteriores. Se eligió en primer lugar la isoterma $T^* = 1.25$, ya estudiada en el Capítulo 3 y 4. Tal y como ha podido verse, esta isoterma presentaba las fases isotropa, nemática y esméctica B para intensidades del dipolo $\mu^* \leq 2.0$. En el caso de $\mu^* = 2.0$, con dipolo central, la isoterma mostraba un solo punto de fase nemática (vease Fig. 5.1), y para $\mu^* = 2.5$, el sistema solo presentaba estabilidad en las fases isotropa y esméctica B. Parece por tanto natural, estudiar la isoterma con intensidad $\mu^* = 2.0$, con objeto de comprobar si el desplazamiento del dipolo estabiliza la fase nemática o si por el contrario lo hace en la fase esméctica B.

Se muestran en la Fig. 5.1 y en la tabla 5.1 los resultados de estas simulaciones. El sistema muestra comportamiento de fluido isotropo hasta densidades reducidas $\rho^* \approx 0.226$, densidades claramente inferiores a las que en ausencia del dipolo o con dipolo central, presentaban este comportamiento. Recuérdese que el modelo de Gay Berne en ausencia del dipolo, muestra comportamiento de fluido isotropo hasta la densidad reducida $\rho^* \approx 0.325$ y para el mismo dipolo con dipolo central, $\rho^* \approx 0.306$.

Al igual que en todos los sistemas estudiados en esta Memoria, deducimos este comportamiento previo examen de los valores del parámetro de orden (Vease Tabla 5.1). Los valores promedios de S no eran rigurosamente nulos (como debiera ocurrir en la fase isotropa ideal) debido el tamaño finito del sistema y a la existencia de correlaciones angulares de corto alcance. Dichas correlaciones aumentaban a medida que el sistema era comprimido, pero en todos los casos las correlaciones angulares decaian a cero con una longitud de correlación del orden de $3 - 4\sigma_0$ segun se muestra en la Fig. 5.2.

Al analizar sistemas con presiones más altas a las que muestran comportamiento de fluido isotropo, el sistema en primer lugar se muestra como un fluido nemático, conclusión obtenida a partir de los valores del parámetro de orden S , (Vease tabla 1), la discontinuidad de la isoterma muestra la transición de fase que ha ocurrido

N_{ciclos}	p^*	ρ^*	U_{pot}^*	S	P_1	B	Fase
50000	0.10	0.11550(544)	-3.64449(17132)	0.07313(2782)	-0.01713(5094)	0.01165(848)	I
50000	0.20	0.13582(484)	-4.30334(16493)	0.12968(1927)	0.05085(2193)	0.03776(1303)	I
50000	0.30	0.15882(436)	-4.70582(15707)	0.08150(2421)	-0.02403(2775)	0.01370(1019)	I
100000	0.40	0.17964(346)	-5.08711(20854)	0.12102(1707)	-0.00714(2829)	0.02017(1346)	I
100000	0.50	0.19229(426)	-5.38225(19614)	0.08368(3055)	-0.00700(1416)	0.01809(2672)	I
140000	0.60	0.20481(387)	-5.70747(19590)	0.14388(3486)	0.01033(5915)	0.01370(954)	I
140000	0.70	0.21533(461)	-6.06673(20193)	0.12982(5682)	-0.03433(3381)	0.01662(1204)	I
400000	0.80	0.22614(427)	-6.49056(24917)	0.19946(5231)	-0.03946(4848)	0.03073(1701)	I
400000	0.90	0.24588(644)	-7.73160(43283)	0.52157(10374)	-0.02123(1572)	0.07419(3262)	N
400000	1.00	0.25359(489)	-7.82069(29899)	0.58063(6687)	0.02895(1481)	0.08763(3231)	N
400000	1.10	0.26134(435)	-8.07882(25496)	0.65503(3712)	0.01074(4930)	0.04930(3394)	N
250000	1.20	0.27141(551)	-8.77433(39644)	0.65977(9817)	0.01676(1346)	-0.09243(1346)	N
500000	1.30	0.27046(536)	-8.45171(34841)	0.66309(7853)	0.01734(1489)	-0.07976(3463)	N
250000	1.40	0.29382(920)	-10.08136(65693)	0.83528(6626)	0.02879(681)	0.06134(5090)	SmA
1500000	1.50	0.29982(372)	-10.30758(23334)	0.84438(2860)	0.03118(369)	-0.12283(3286)	SmA
130000	1.60	0.30761(293)	-10.59420(17191)	0.87894(1009)	0.03004(224)	-0.12222(3306)	SmA
400000	1.70	0.30844(351)	-10.64517(18671)	0.86856(1234)	0.02793(396)	-0.11478(3589)	SmA
400000	1.80	0.31224(332)	-10.76005(17747)	0.88057(3544)	0.03544(314)	-0.13773(3280)	SmA
400000	2.00	0.32798(312)	-11.52022(12853)	0.92841(672)	0.00137(105)	-0.28083(3286)	SmB
200000	2.50	0.33648(232)	-11.77765(12027)	0.93473(3013)	0.00099(76)	-0.27706(3013)	SmB
200000	3.00	0.34624(202)	-12.02033(10151)	0.94077(413)	0.00102(84)	-0.34468(2472)	SmB
200000	3.50	0.35269(197)	-12.12004(9198)	0.94756(331)	0.00088(70)	-0.38143(2148)	SmB

Tabla 5.1: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 1.25$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$.

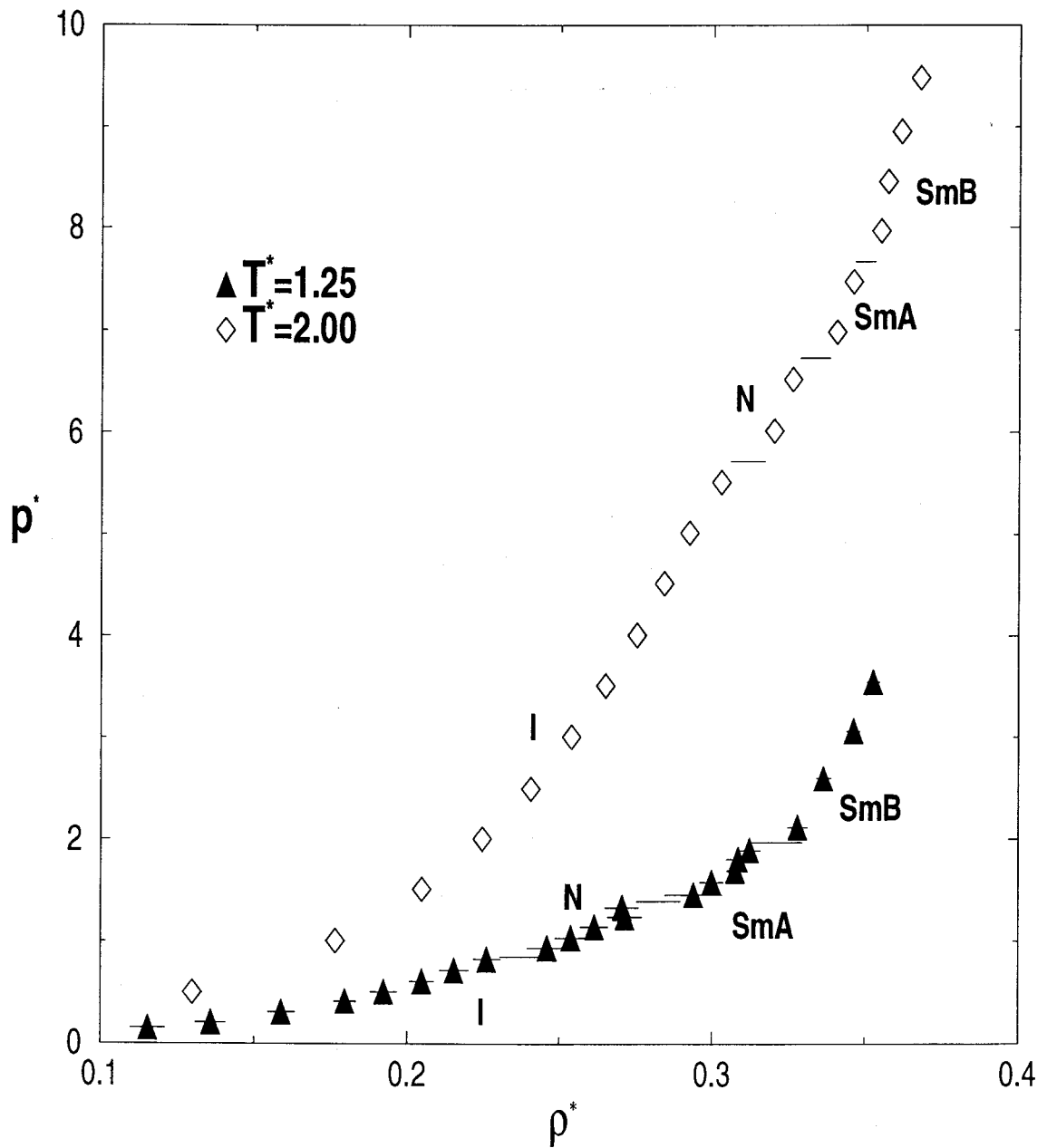


Figura 5.1: Isothermas $T^* = 1.25$ y $T^* = 2.00$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal, las isoterma se ha obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

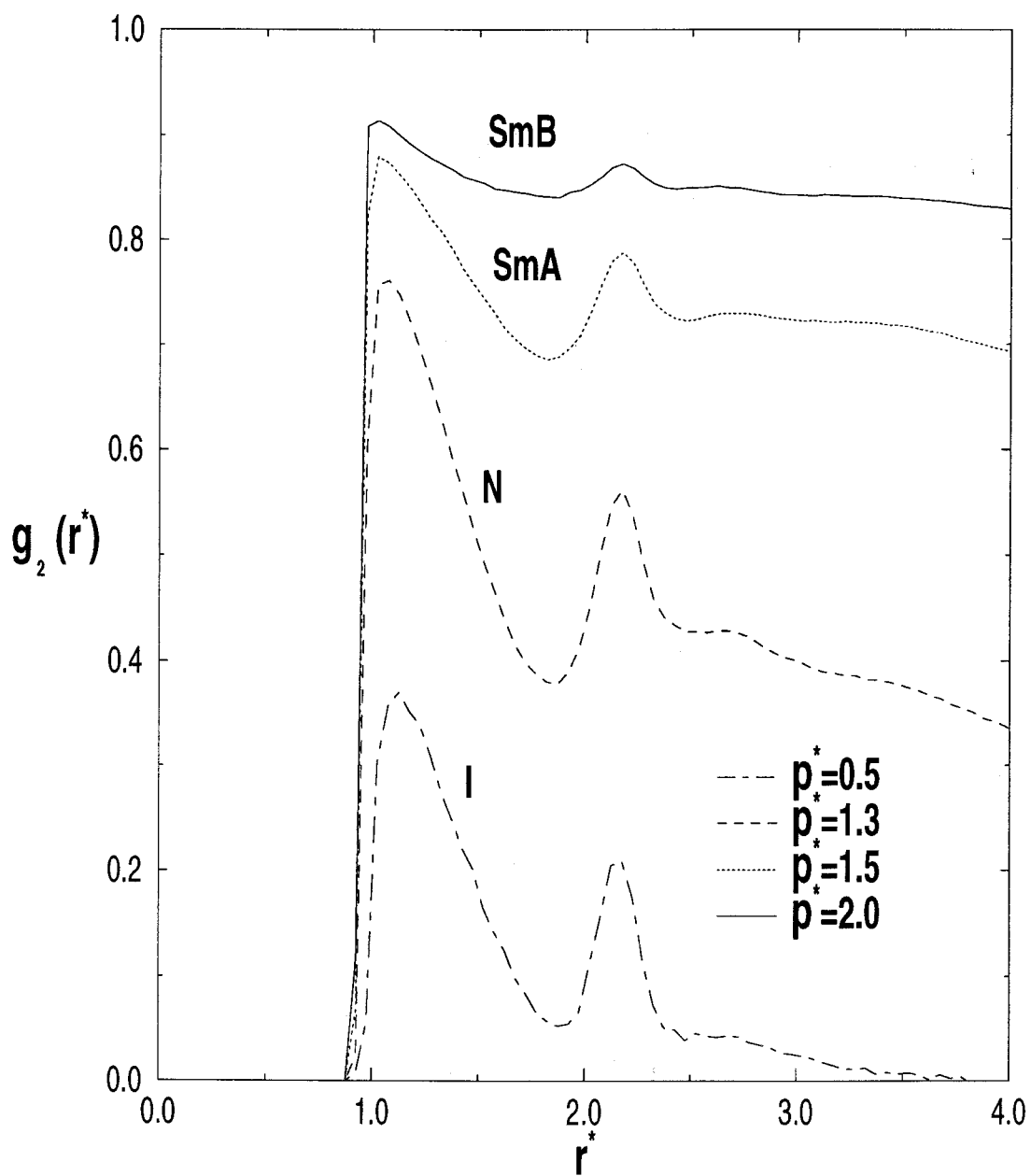


Figura 5.2: Función de de correlación orientacional de segundo orden, $g_2(r^*)$, de un sistema GB con una interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

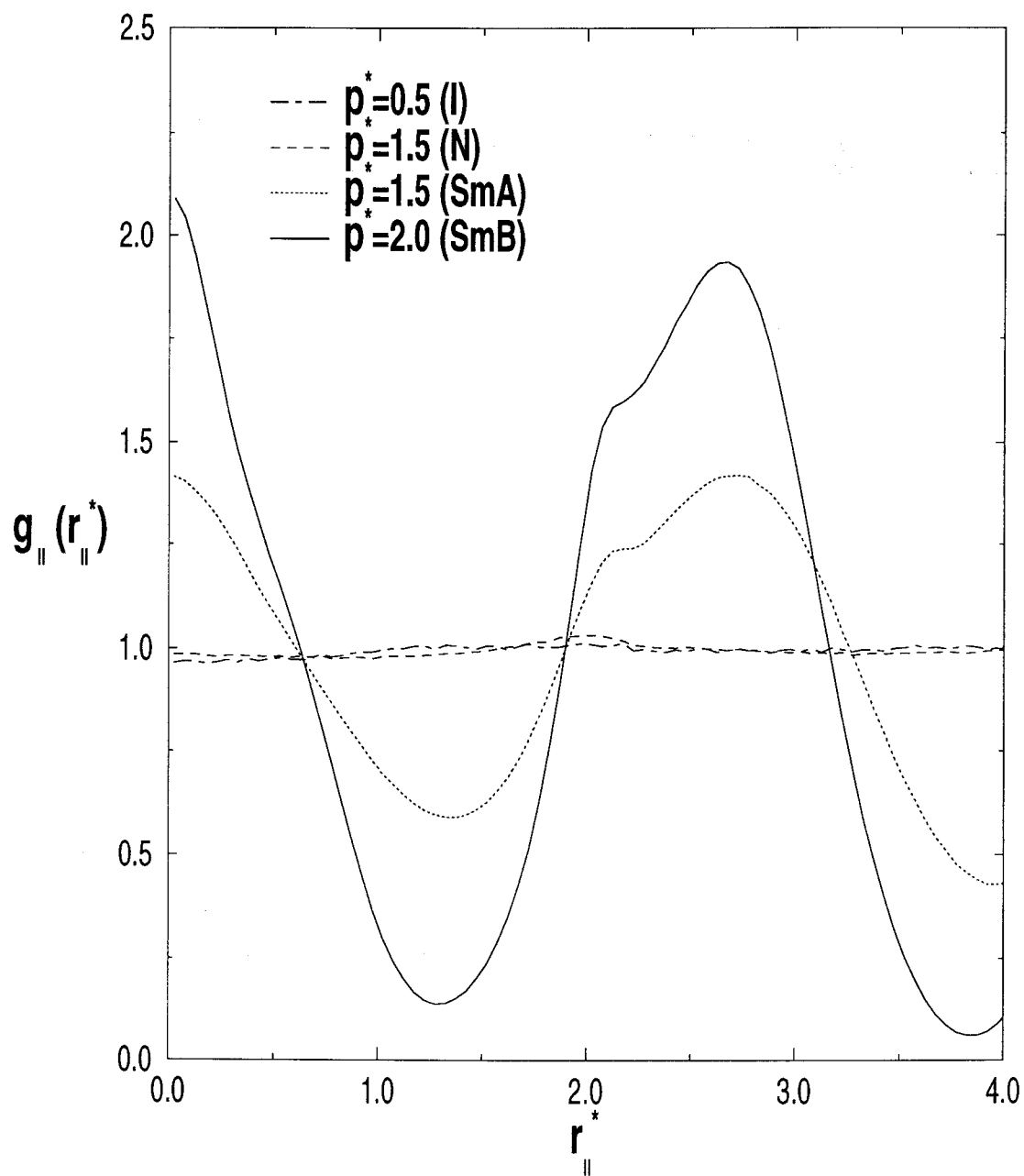


Figura 5.3: Función de correlación orientacional de segundo orden, $g_2(r)$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

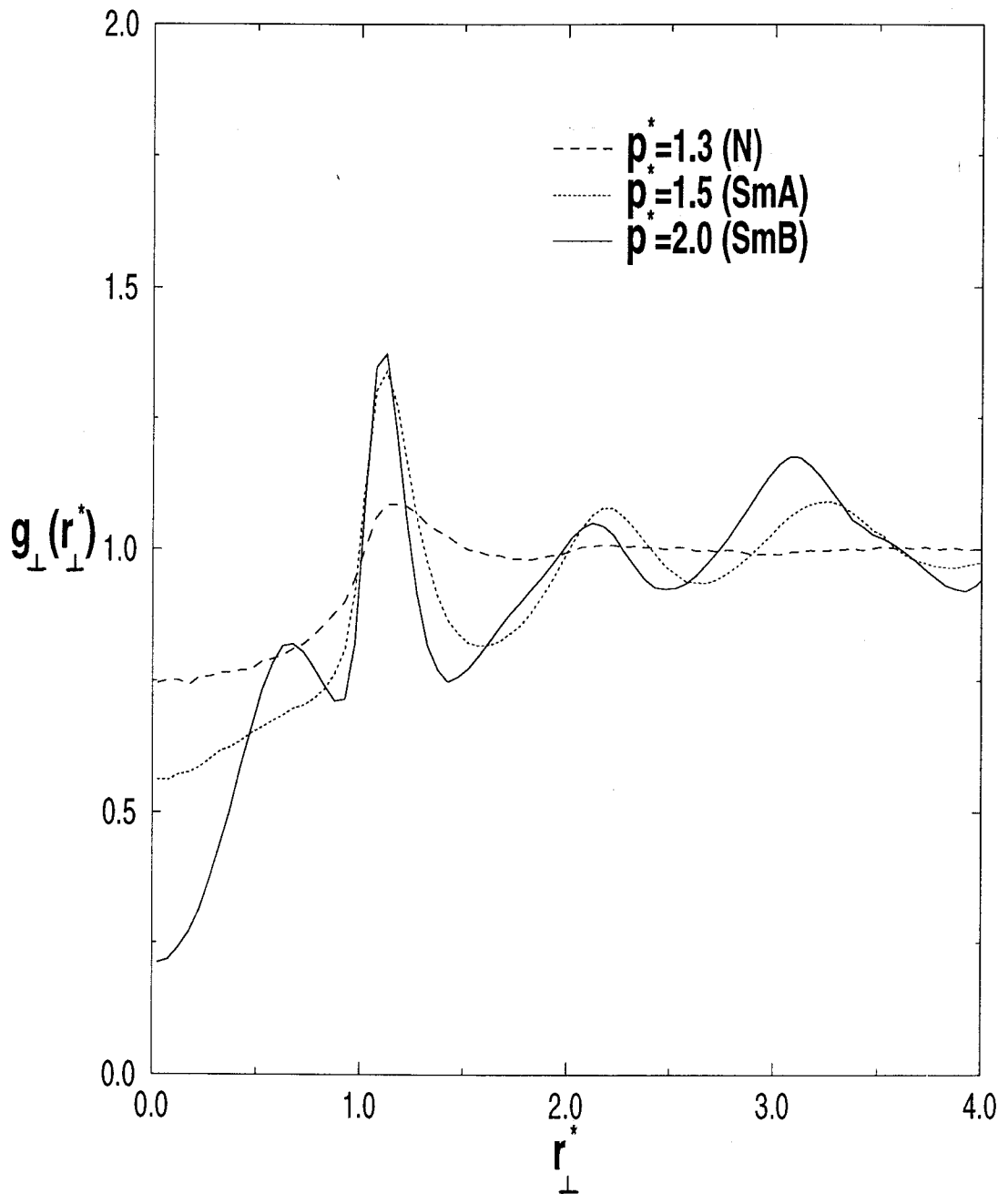


Figura 5.4: Proyección de la función de correlación de pares en el plano perpendicular al director, $g_{\perp}(r_{\perp})$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

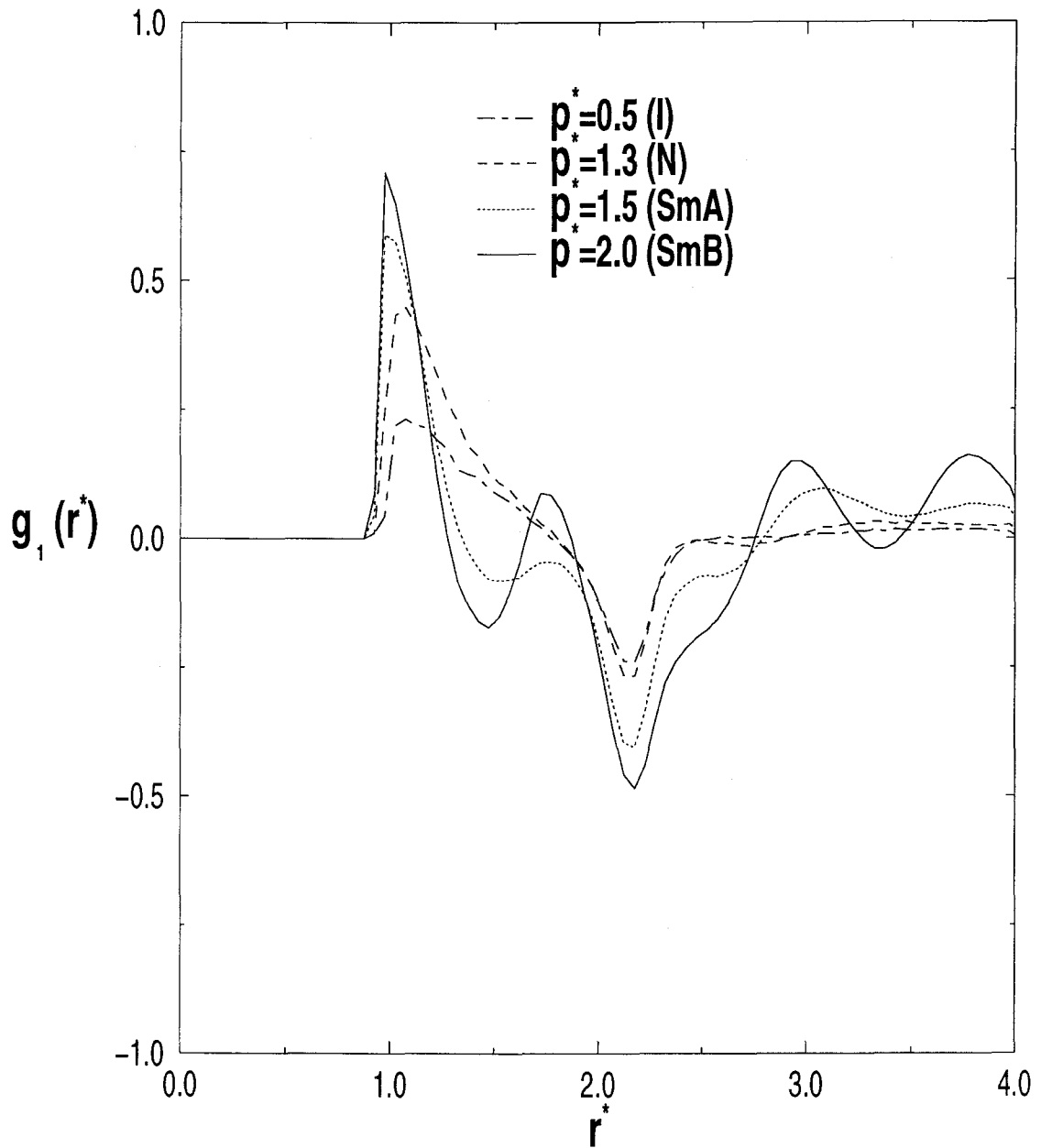


Figura 5.5: Función de de correlación orientacional de primer orden, $g_1(r)$, de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.25$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT de un sistema de $N = 256$ partículas en una caja cubica. La intensidad del dipolo es $\mu^* = 2.00$.

en el sistema y que se confirma como desorden-orden orientacional por la aparición de las correlaciones angulares de largo alcance que se extienden hasta la máxima distancia permitida por el tamaño de la caja de simulación (Vease Fig. 5.2).

En la Fig. 5.3, que nos muestra la función de correlación longitudinal $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, se comprueba que la fase de mas baja densidad orientacionalmente ordenada es una fase nemática, ya que no aparece ningun tipo de estratificación en el sistema.

Con posterioridad a esta fase nemática y al seguir aumentando la presión, se observa en la isoterma (Fig, 5.1) otras discontinuidades que puede significar otra transición de fase. Una vez mas el examen de la función $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ nos muestra que efectivamente ha aparecido una fase esméctica. En la Fig. 5.4, se observa que la función $g_{\perp}(r_{\perp})$ muestra un comportamiento mas suave que el obtenido en las fases esmécticas estudiadas para $\kappa = 3$ en el Capítulo 3 y 4 y más parecido al de las fases esmécticas A del fluido G-B con elongación $\kappa = 4$. El valor del parámetro de orden de enlace, B , mostrado en la tabla 5.1, nos indica finalmente que la fase es esméctica A.

La estabilización de esta fase esméctica A es exclusivamente debida a la presencia del dipolo terminal, recuerden la ausencia de esta fase para la elongación que se está considerando ($\kappa = 3$), en el modelo de Gay-Berne sin interacción dipolar o con interacción dipolar localizada en el centro de la molécula.

Al seguir comprimiendo el sistema, este muestra una nueva transición de fase. Esta nueva fase es identificada como esméctica B, en la tabla 5.1 se muestra como el parámetro que mide el orden orientacional de enlace toma valores suficientemente grandes para que se haya desarrollado dentro de cada capa orden hexático. El comportamiento de $g_{\perp}(r_{\perp})$ (Vease Fig. 5.4), muestra este orden.

5.2.2 $T^* = 2.00$

Segun hemos visto en la sección anterior para la isoterma $T^* = 1.25$, la fase isotropa experimenta una transición de fase hacia la fase nemática, antecediendo esta en la compresión a la fase esméctica A y esta ultima a la esméctica B. Parece por lo tanto natural analizar la extension en el diagrama de fases de la fase esméctica A. Para ello se han realizado simulaciones para la isoterma $T^* = 2.00$. Los resultados de esta simulación están mostrados también en la Fig. 5.1. y en la tabla 5.3. Otra vez a medida que el fluido isotropo se comprime aparece el orden orientacional

característico de las fases de cristal líquido, pero en este caso para densidades mas altas que para la temperatura $T^* = 1.25$. Estas densidades ya son del orden de las densidades de transición mostradas por el modelo de Gay-Berne sin interacción dipolar o con dipolo localizado en los centros de masas de las partículas, pero todavía aparece una región donde se estabiliza la fase esméctica A.

Lo mas destacable de esta región es la disminución del rango de densidades donde la fase esméctica A es estable al aumentar la temperatura. El mismo análisis de las propiedades estructurales mostradas en la sección anterior para la isoterma $T^* = 1.25$ ha sido realizado para la isoterma $T^* = 2.00$, los resultados de estas funciones son presentados en las figuras 5.5 a 5.8.

5.2.3 Influencia del momento dipolar

Los resultados de las secciones precedentes muestran al dipolo terminal como responsable de la formación de fases esmécticas A, para elongaciones a las que en ausencia de la interacción dipolar no puede estabilizarse las citadas fases. Parece, por tanto interesante analizar como puede influir la intensidad del dipolo en la estabilización de las citadas fases.

Este punto ha sido estudiado realizando simulaciones para la isoterma $T^* = 2.00$ para dos intensidades de la interacción dipolar, una por encima de la estudiada en la sección anterior, $\mu^* = 2.5$ y otra por debajo $\mu^* = 1.5$.

Los resultados de estas simulaciones se muestran en la Fig. 5.10 y en las tablas 5.3 y 5.4. Las figuras 5.11 a 5.16 muestran las funciones utilizadas en todos los razonamientos de secciones anteriores para la identificación de las fases encontradas, No se va, por tanto, a repetir los mismos razonamientos que conducen a la citada identificación.

A partir de estos datos, se constata la desaparición de la fase esméctica A, en ambas isotermas, pero el desplazamiento de las densidades a las que aparecen las fases ordenadas orientacionalmente son contrarios a la intensidad dipolar, esto es, un aumento de las densidades de transición corresponde a un dipolo menos intenso, mientras que para intensidad de dipolo mayor, las densidades a las que aparece la fase ordenada es menor. También es de resaltar la disminución de la región donde aparece la fase nemática, pero a pesar de la fuerte intensidad del dipolo esta fase no llega a desaparecer como ocurre en el caso del dipolo central.

<i>Nciclos</i>	ρ^*	U_{pot}^*	p^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
100000	0.12292(248)	-1.27318(4748)	0.50	0.05782(1813)	0.03676(2757)	-0.00784(4268)	I
100000	0.16824(263)	-1.76391(6280)	1.00	0.05168(1824)	0.02697(1983)	-0.01586(4944)	I
100000	0.19673(278)	-2.06512(6979)	1.50	0.05806(1545)	0.01666(1090)	-0.01552(7304)	I
100000	0.21698(266)	-2.26508(7392)	2.00	0.07108(1893)	0.02149(1652)	-0.02168(6919)	I
100000	0.23261(245)	-2.39674(6626)	2.50	0.07222(2417)	0.04780(2777)	-0.03641(4382)	I
100000	0.24588(232)	-2.51277(7464)	3.00	0.06555(2276)	0.05987(3033)	-0.01567(7560)	I
100000	0.25707(215)	-2.60168(8113)	3.50	0.09349(2818)	0.04015(1625)	0.02248(8729)	I
100000	0.26643(203)	-2.64744(8086)	4.00	0.10290(3981)	0.02762(2804)	-0.05135(3414)	I
100000	0.27541(215)	-2.68847(8363)	4.50	0.10976(3970)	0.02732(2054)	-0.04456(9403)	I
400000	0.28302(208)	-2.72293(8784)	5.00	0.10241(3385)	0.02655(1967)	-0.02958(7188)	I
100000	0.28977(206)	-2.73324(8971)	5.50	0.09779(2189)	0.03093(1941)	-0.00483(12330)	I
200000	0.29625(201)	-2.75207(8432)	6.00	0.11138(1917)	0.07012(2898)	0.02330(9317)	I
100000	0.30284(213)	-2.78476(9563)	6.50	0.13127(2496)	0.04446(2302)	-0.04271(3801)	I
100000	0.30833(198)	-2.78239(9412)	7.00	0.12753(2380)	0.01652(1074)	0.07272(7493)	I
100000	0.31371(183)	-2.77953(10007)	7.50	0.14030(3132)	0.01590(1160)	0.07125(15455)	I
150000	0.31913(185)	-2.82079(9757)	8.00	0.16623(2675)	0.02070(1690)	-0.04292(4572)	I
350000	0.33208(452)	-3.26802(23998)	8.50	0.59855(12309)	0.02322(1984)	-0.09429(4577)	N
400000	0.34062(196)	-3.48681(11935)	9.00	0.72349(2588)	0.06473(1951)	-0.13183(2997)	N
100000	0.34682(222)	-3.59342(13281)	9.50	0.77012(2662)	0.04274(486)	-0.03237(3632)	N
250000	0.35024(189)	-3.53651(2172)	10.00	0.76884(2293)	0.04533(928)	-0.08658(5380)	N
250000	0.35416(203)	-3.52701(13090)	10.50	0.78565(2429)	0.04575(561)	-0.03826(5201)	N
250000	0.35950(188)	-3.65194(11664)	11.00	0.81509(1978)	0.03294(473)	-0.13022(3413)	N
100000	0.36298(164)	-3.60171(11050)	11.50	0.82412(1011)	0.03629(379)	-0.12041(3475)	N
100000	0.36566(185)	-3.56692(14005)	12.00	0.81039(1657)	0.04560(472)	-0.07791(3581)	N
300000	0.36887(188)	-3.52075(15395)	12.50	0.82279(1871)	0.03715(368)	0.04082(7141)	N
300000	0.37213(187)	-3.49320(12872)	13.00	0.83133(1588)	0.02691(765)	0.26480(3814)	N
750000	0.37565(186)	-3.55071(16975)	13.50	0.84456(1501)	0.03688(336)	0.24705(5373)	N
120000	0.38427(169)	-4.52367(19825)	14.00	0.90169(773)	0.06027(197)	-0.24647(5580)	SmB

Tabla 5.2: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.5$.

<i>Nciclos</i>	ρ^*	U_{pot}^*	p^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
100000	0.12991(308)	-2.36091(9932)	0.50	0.06818(2359)	0.02609(2076)	0.00788(3999)	I
100000	0.17657(317)	-3.16464(12110)	1.00	0.07255(2111)	0.02477(2053)	0.02155(5139)	I
150000	0.20485(287)	-3.66673(14268)	1.50	0.07276(2808)	0.02265(1524)	0.01720(6329)	I
150000	0.22456(271)	-3.99736(13582)	2.00	0.08891(2988)	0.02291(1765)	0.04066(12381)	I
150000	0.24054(265)	-4.26510(13933)	2.50	0.08500(3324)	0.03437(2667)	0.01488(8033)	I
150000	0.25379(243)	-4.52250(13359)	3.00	0.08463(2202)	0.02112(1555)	0.01552(7876)	I
150000	0.26494(260)	-4.70620(15659)	3.50	0.09426(2921)	0.01986(1519)	0.03628(7029)	I
150000	0.27527(254)	-4.90544(20049)	4.00	0.19582(5702)	0.04350(2545)	0.00880(9000)	I
150000	0.28419(232)	-5.07812(14591)	4.50	0.14491(3806)	0.01985(1486)	0.09379(17366)	I
150000	0.29237(236)	-5.23715(19032)	5.00	0.16356(3956)	0.01932(1280)	0.04301(3236)	I
150000	0.30281(290)	-5.68987(22232)	5.50	0.41486(6180)	0.01969(1455)	0.01979(2913)	N
250000	0.32007(288)	-6.68097(24100)	6.00	0.72096(4013)	0.04576(1369)	0.11293(3322)	N
250000	0.32618(269)	-6.81059(23724)	6.50	0.74926(2885)	0.04406(1135)	0.13294(2886)	N
1100000	0.34063(254)	-7.92600(26801)	7.00	0.85798(1674)	0.03733(627)	0.09537(4019)	SmA
650000	0.34595(278)	-8.10799(28540)	7.50	0.87090(2189)	0.05980(314)	0.06796(3912)	SmA
650000	0.35485(216)	-8.77303(21029)	8.00	0.89767(1019)	0.03701(227)	0.30059(5513)	SmB
150000	0.35716(229)	-8.56214(27242)	8.50	0.89403(1088)	0.05911(200)	0.31694(5174)	SmB
100000	0.36152(176)	-8.76338(17199)	9.00	0.90122(594)	0.05865(230)	0.31349(6030)	SmB
100000	0.36750(165)	-9.16996(16572)	9.50	0.91627(631)	0.05982(196)	0.30229(6988)	SmB

Tabla 5.3: Resultados de simulación MC-NpT de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para el dipolo $\mu^* = 2.0$.

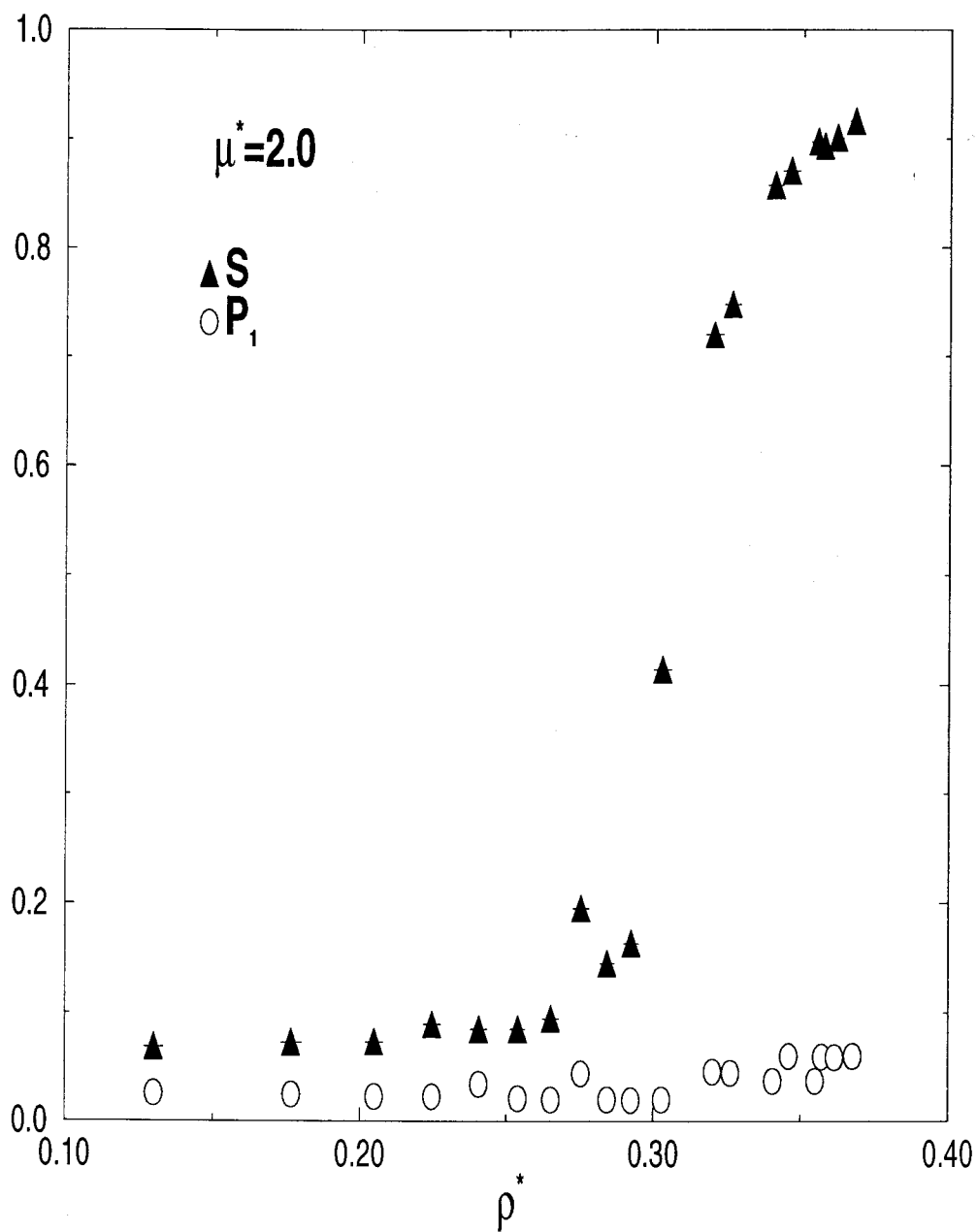


Figura 5.6: Parámetro de orden nemático, S , y de polarización P_1 de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

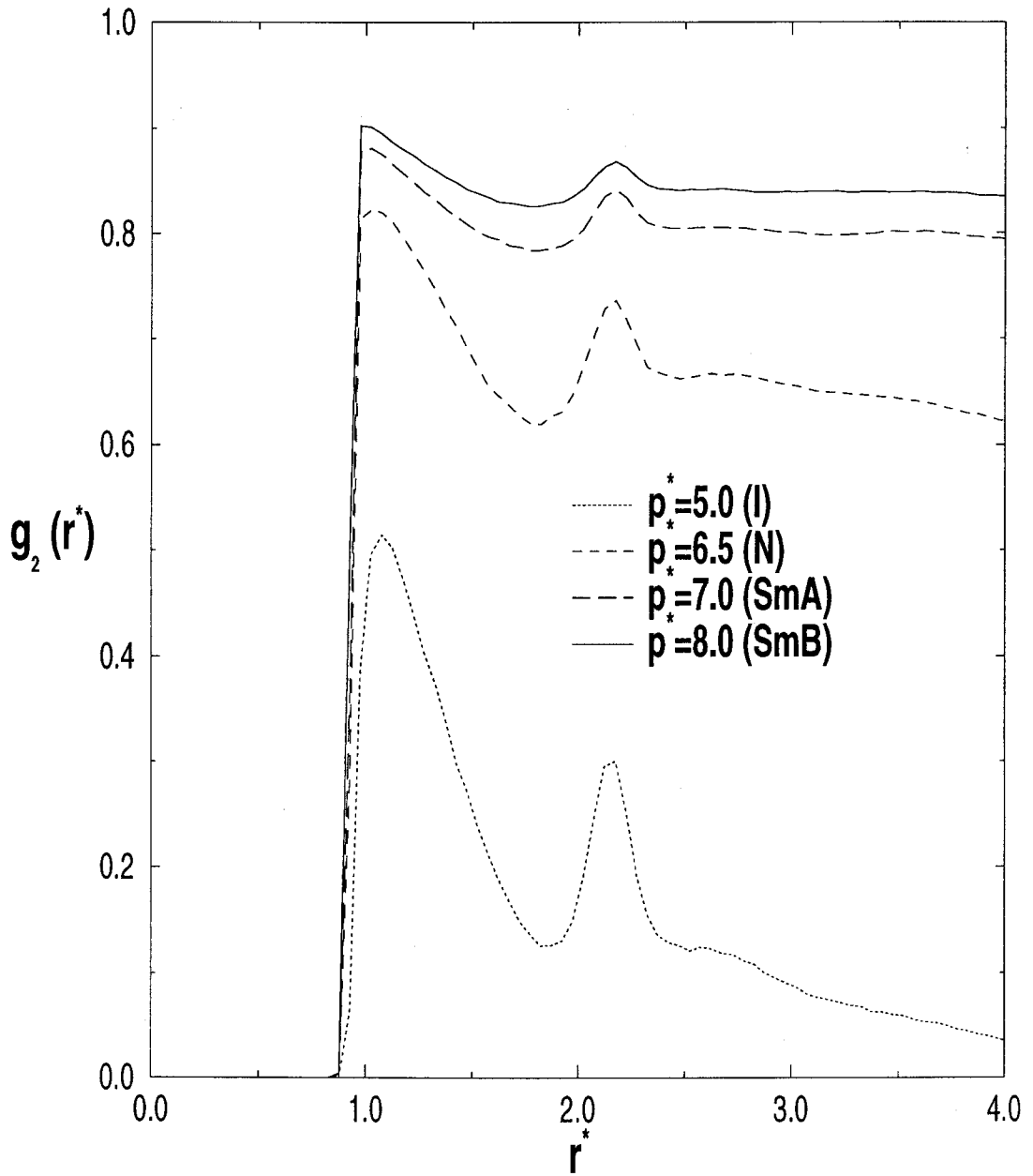


Figura 5.7: $g_2(r^*)$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

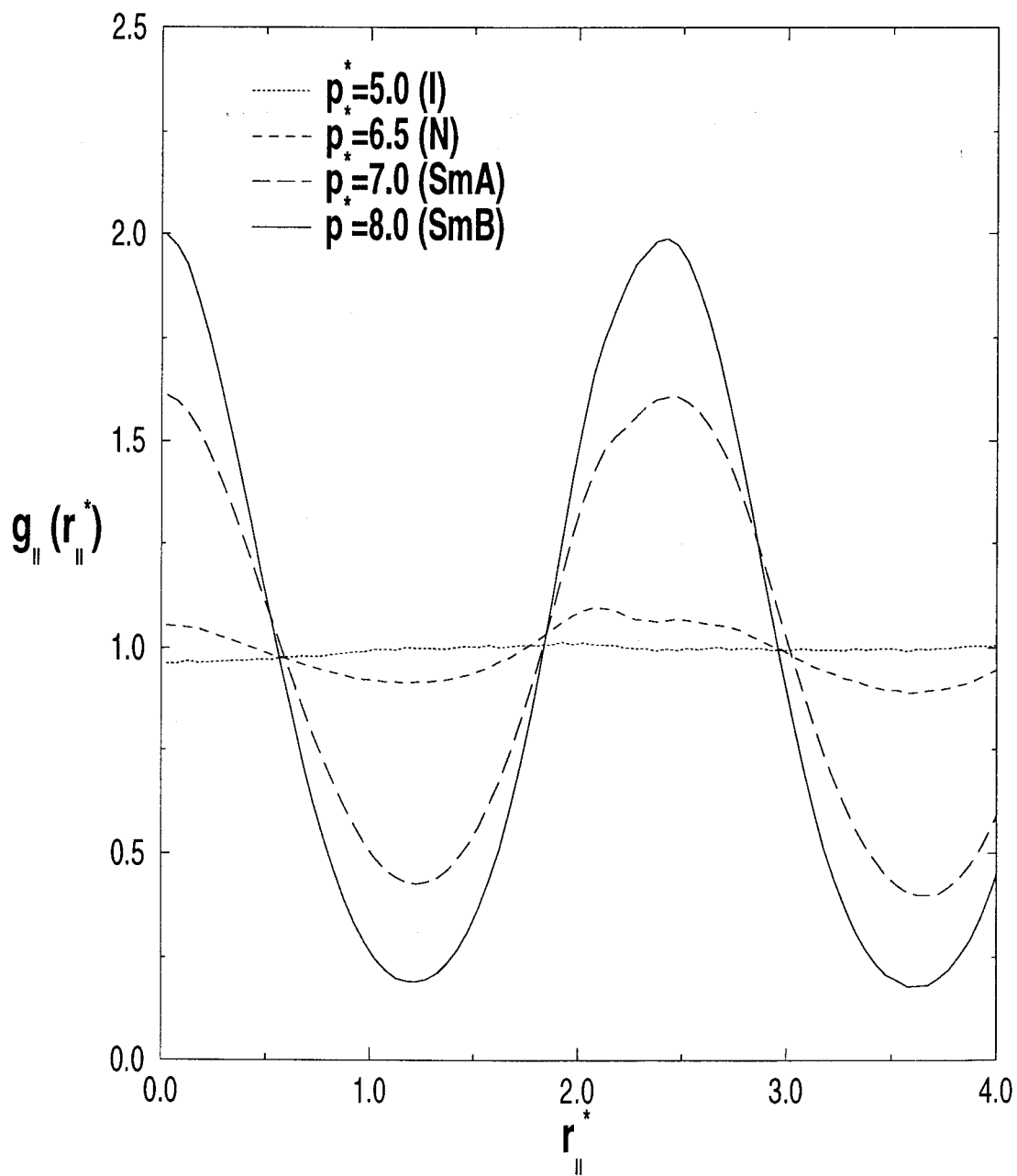


Figura 5.8: $g_{||}(r_{||})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

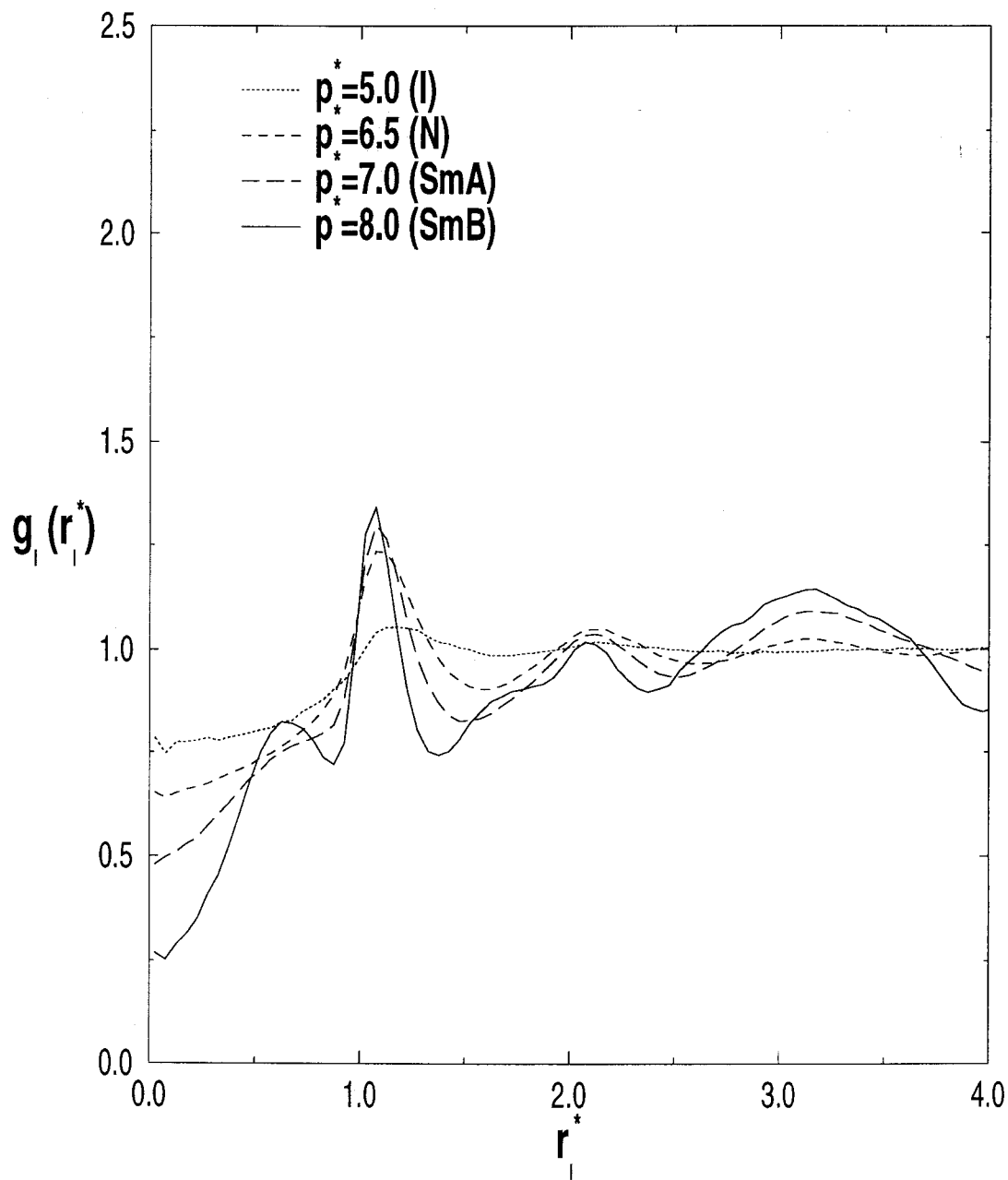


Figura 5.9: $g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

<i>Nciclos</i>	ρ^*	U_{pot}^*	p^*	S	P_1	B	<i>Fase</i>
200000	0.14800(445)	-6.24834(25958)	0.50	0.07170(2315)	0.02708(2210)	-0.00489(4207)	I
100000	0.19626(424)	-7.74652(24259)	1.00	0.15046(3763)	0.03765(1260)	-0.05492(2239)	I
100000	0.22340(326)	-8.55636(23154)	1.50	0.12147(2324)	0.01601(1179)	-0.03899(3024)	I
250000	0.24513(351)	-9.47833(28815)	2.00	0.16731(2750)	0.01953(1353)	-0.02892(9375)	I
10000000	0.27163(365)	-11.18866(32354)	2.50	0.60905(3730)	0.01490(941)	-0.00676(2999)	N
550000	0.31449(354)	-15.07019(32598)	3.00	0.91607(978)	0.00763(205)	-0.30905(4355)	SmB
300000	0.32024(286)	-14.81467(23218)	3.50	0.90794(873)	0.01423(256)	-0.42834(4754)	SmB
100000	0.32987(254)	-15.34062(20005)	4.00	0.92182(580)	0.02245(167)	-0.46805(5762)	SmB

Tabla 5.4: Resultados de simulación MCN p T de un fluido GB con interacciones dipolares terminales para un sistema de 256 partículas, a temperatura reducida $T^* = 2.00$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$.

Concluimos por tanto a partir de las simulaciones realizadas que solo con el valor de la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.0$ y para la temperatura reducida $T^* = 2.00$, la fase esmética A es estable.

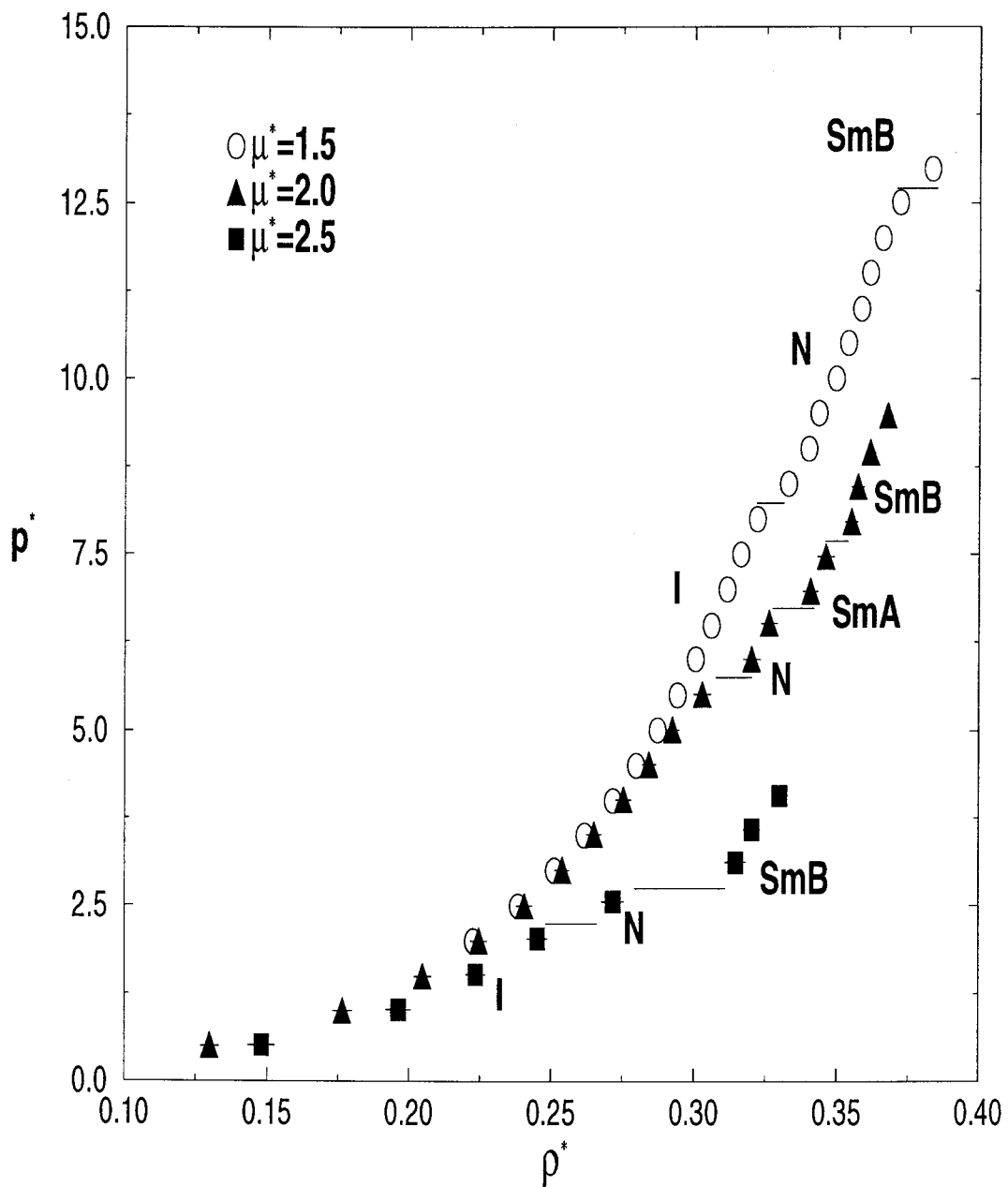


Figura 5.10: Isoterma $T^* = 2.00$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para distintos valores de la intensidad del dipolo μ^* .

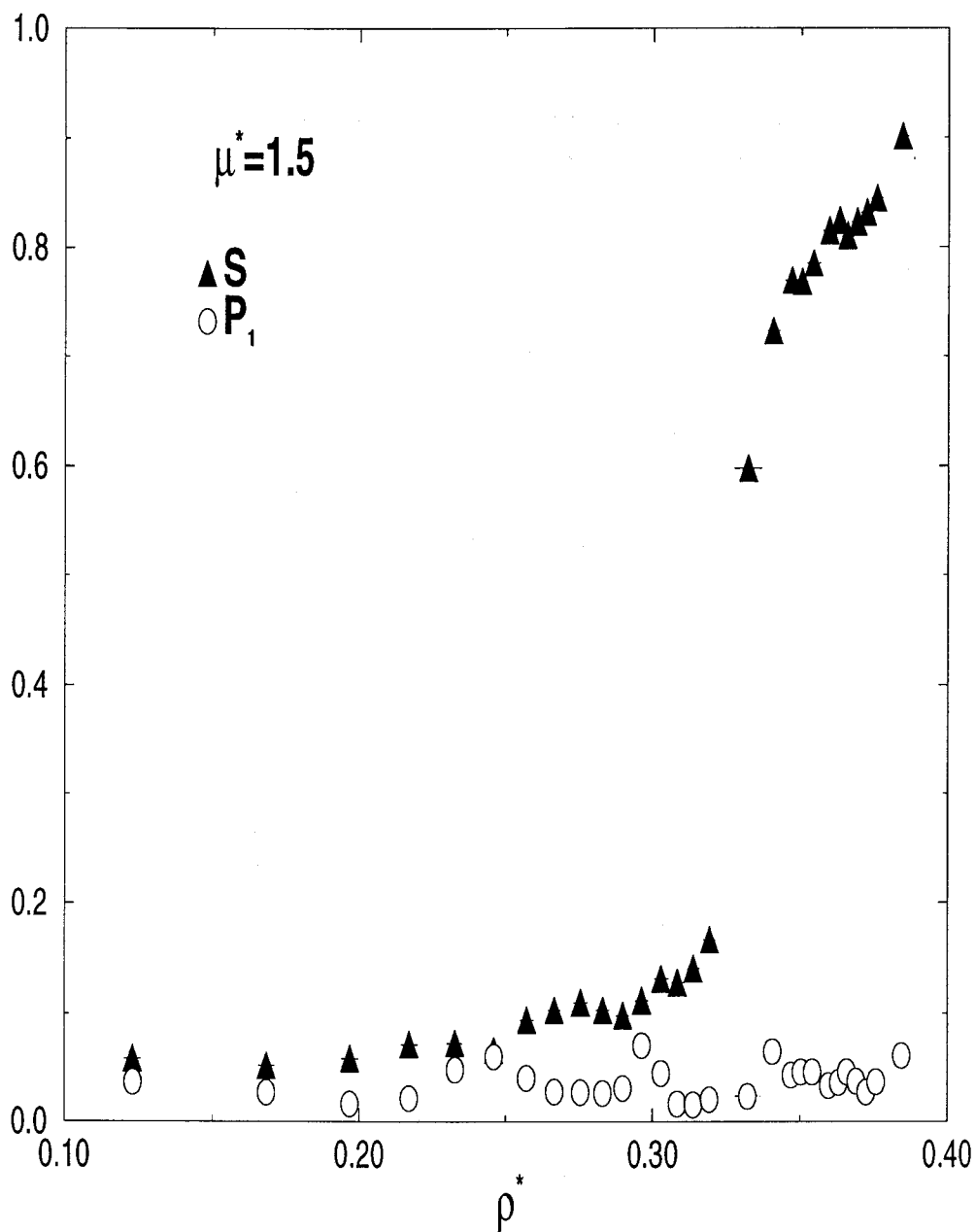


Figura 5.11: Parámetros de orden nemático, S , y de polarización, P_1 , obtenidos a lo largo de la isoterma $T^* = 2.00$ mediante simulaciones MC en el colectivo NpT de un sistema de 256 partículas GB con un dipolo terminal de intensidad $\mu^* = 1.50$.

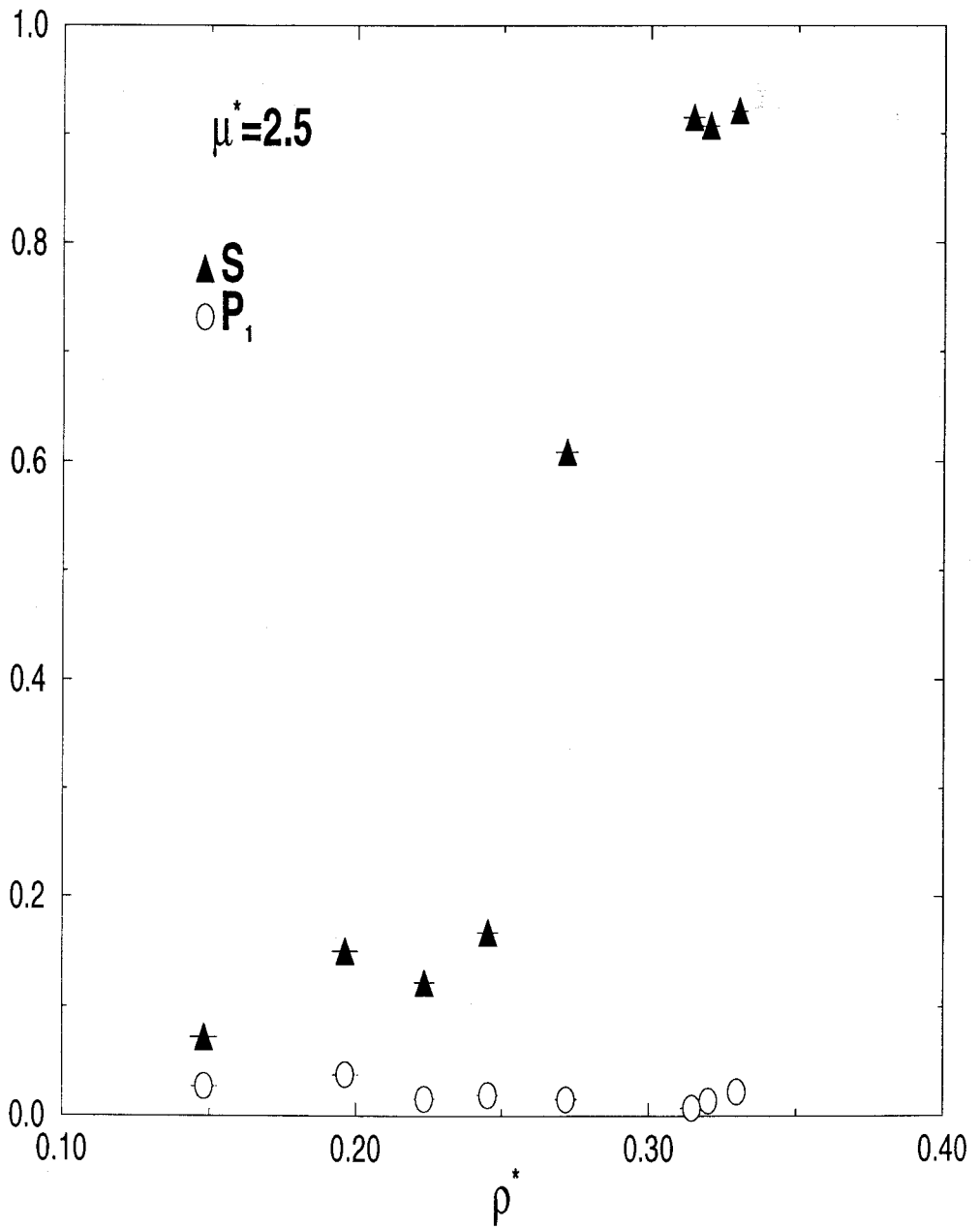


Figura 5.12: Igual que la figura 5.11 para una intensidad dipolar de $\mu^* = 2.50$.

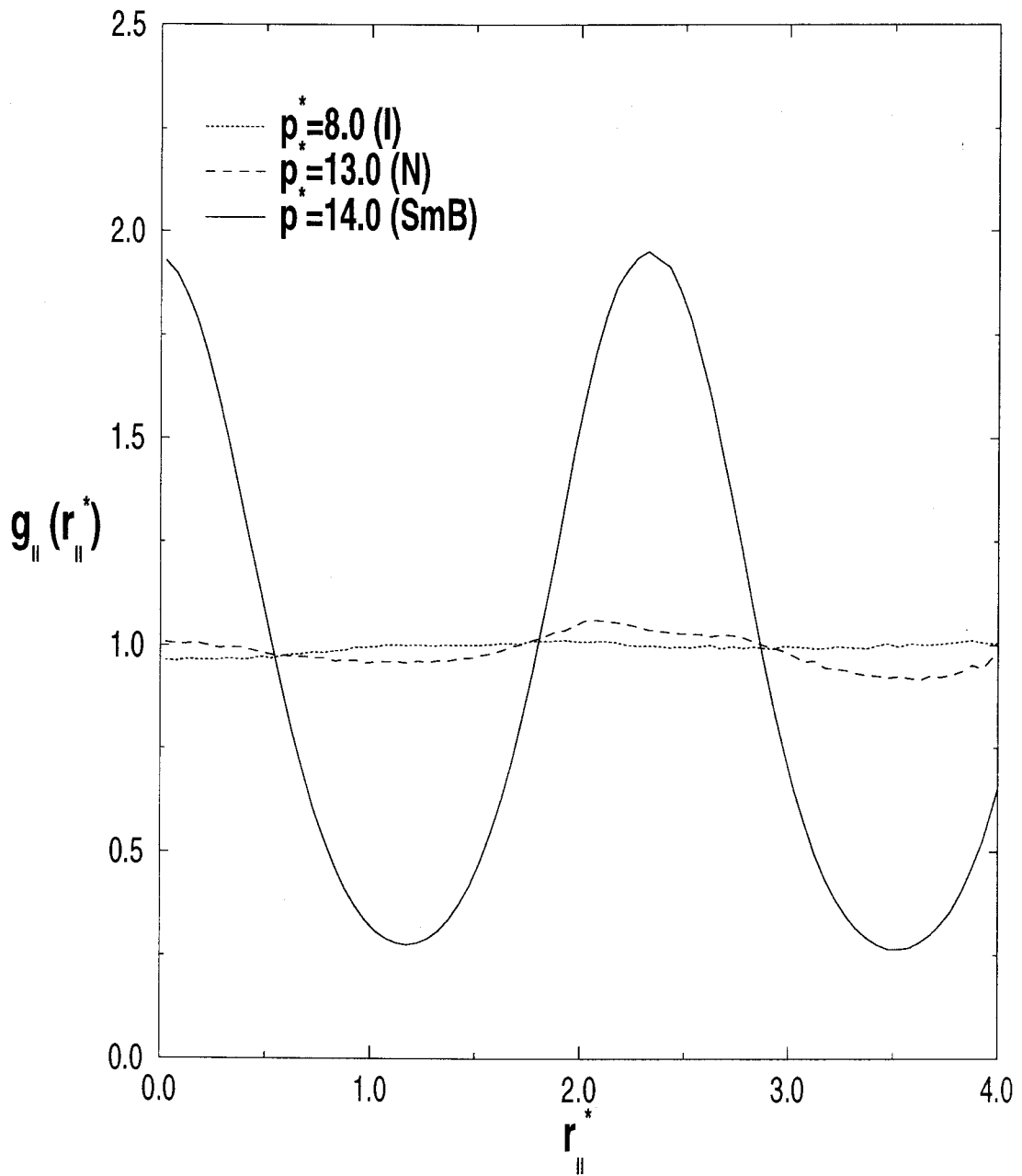


Figura 5.13: $g_{||}(r_{||})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.50$.

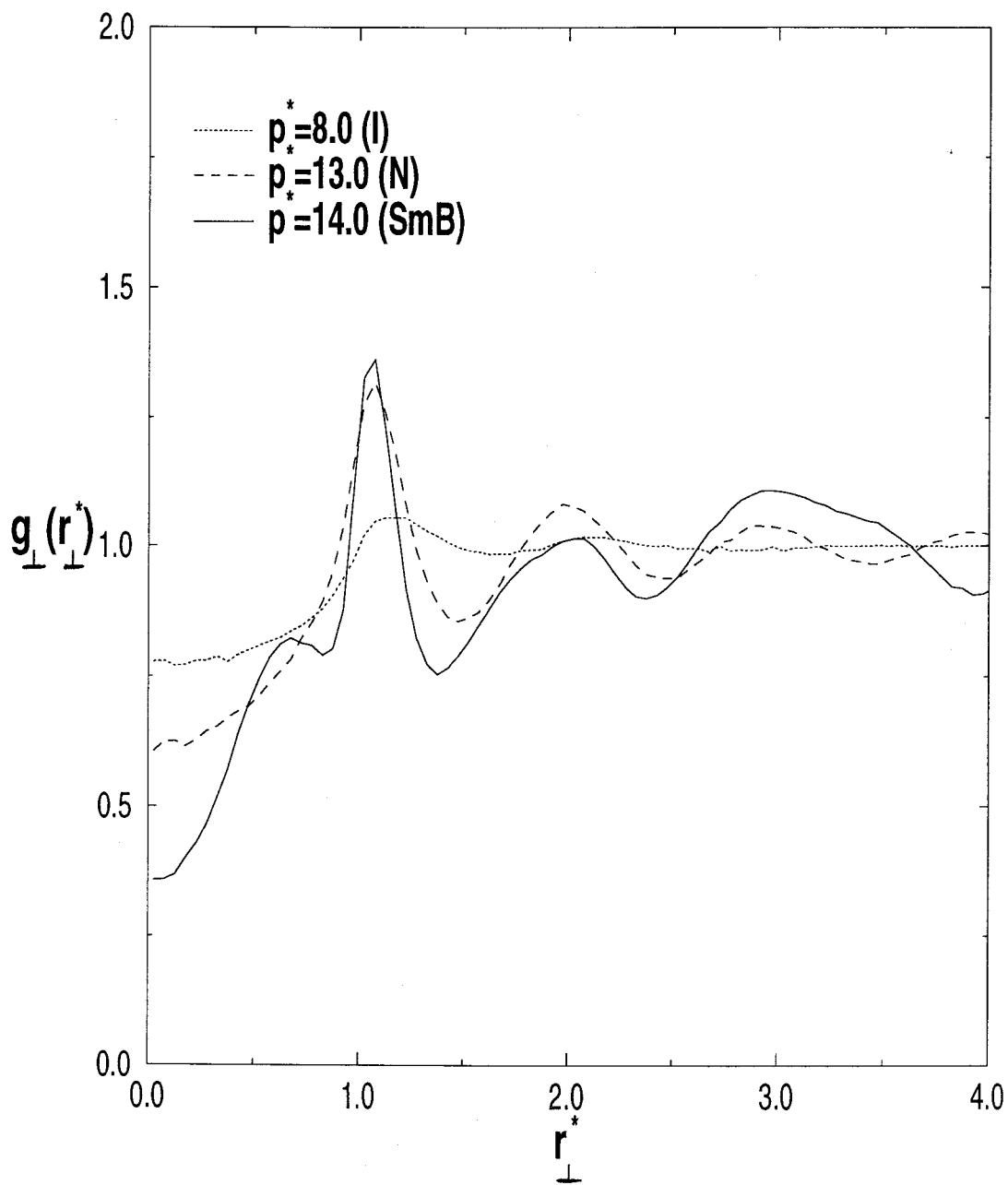


Figura 5.14: $g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 1.50$.

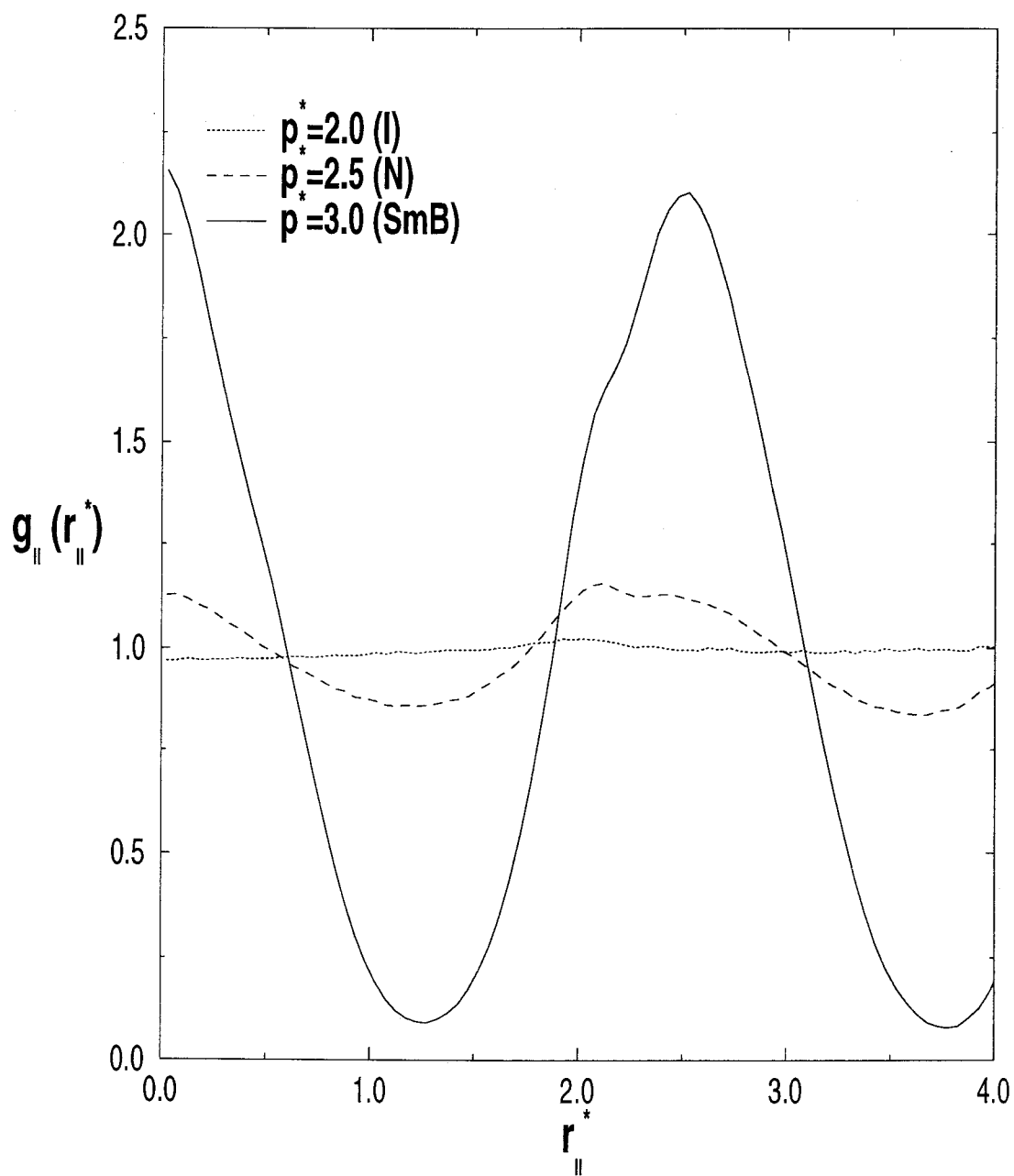


Figura 5.15: $g_{||}(r_{||})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.50$.

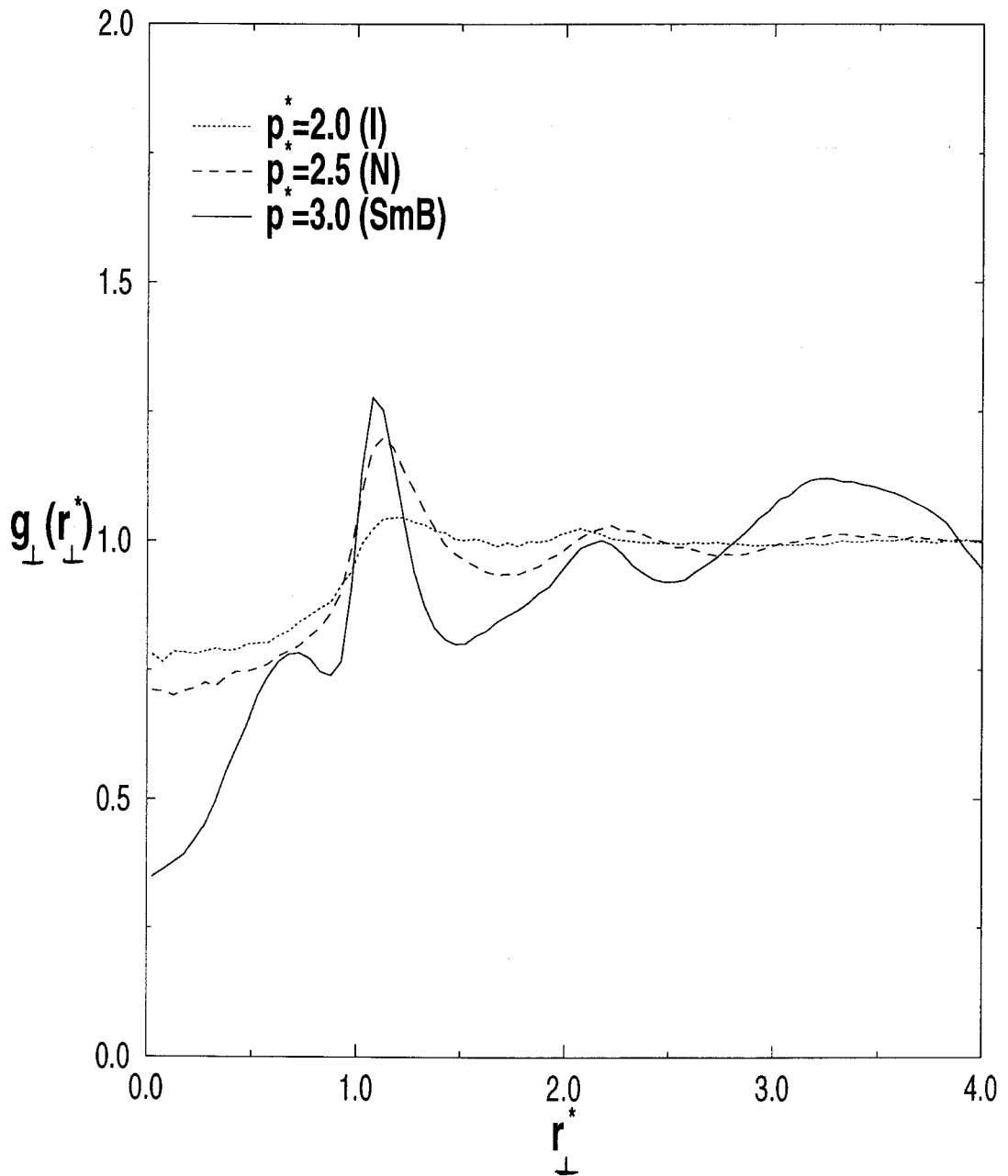


Figura 5.16: $g_{\perp}(r_{\perp})$ de un sistema GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 2.00$ obtenida utilizando el método de MC en el colectivo NpT para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.50$.

5.2.4 $T^* = 1.00$

Parece por tanto natural estudiar una isoterma a temperatura inferior a las estudiadas en las secciones anteriores y con una intensidad dipolar $\mu^* = 2.00$, con objeto de analizar la región del diagrama de fases donde la fase esméctica A es estable. Se utilizó el mismo procedimiento de los casos anteriores, esto es, simulaciones a presiones muy bajas, vease por ejemplo la Fig. 5.1. con objeto de que partiendo de un sistema completamente desordenado, es decir un sistema claramente isótropo, aumentar progresivamente la presión (recordar que para una presión dada en una simulación MC-NpT) se toma como configuración inicial, la final de la presión inmediatamente inferior) y realizar simulaciones con un número mucho mayor de ciclos cuando estamos en las cercanías de una transición de fase.

A tal efecto se comenzó con una presión inicial $p^* = 0.1$. Para ello, igual que todas las simulaciones anteriores, se inicializó el sistema en una red *f.c.c.* a muy baja densidad ($\rho \approx 0.01$) y una vez más se utilizó el método de MC-NpT para simular un sistema de $N = 256$ partículas con el campo de reacción y a una intensidad dipolar $\mu^* = 2.0$. Después de 10^5 ciclos, el sistema mostraba comportamientos evidentes de que aun no había alcanzado la equilibración necesaria para poder realizar las medias de las propiedades microscópicas y macroscópicas del interés. Estos comportamientos se manifestaban en un crecimiento continuo de la densidad, ρ^* , el parámetro de orden orientacional, S y el decrecimiento de la energía potencial por partícula, U^* . Por lo tanto se decidió seguir con la simulación hasta que estas magnitudes alcanzaran valores de equilibración en las propiedades mencionadas anteriormente, pero el valor del parámetro de orden orientacional había alcanzado valores lo suficientemente altos como para asegurar que se había formado una fase orientacionalmente ordenada (vease tabla 5.5). Una análisis de la función $g_{||}(r_{||})$ mostraba además que el sistema presentaba un cierto orden de estratificación. Un examen de la imagen de la configuración final (Vease Fig. 5.18) muestra como se ha ordenado el sistema, pares de capas con orden antiferroeléctrico, además la distancia entre las bicapas mucho mayor que el alcance del potencial de Gay-Berne, $r_c = (\kappa + 1)\sigma_0$.

Apartir de estas evidencias se podía deducir la existencia de una fase de bicapa antiferroeléctrica para esta temperatura y a presiones muy bajas, no obstante para confirmar la existencia de esta fase y de que el sistema no hubiera caído en un

N	T^*	ρ^*	U_{pot}	S	P_1	B
256	1.00	0.18624	-10.36840	0.68155	0.01231	0.06944
256	2.00	0.04375	-0.87039	0.05304	0.02402	0.00330
256	1.00	0.21821	-12.35519	0.87405	0.02346	0.03525
1000	1.00	0.21225	-11.65298	0.68869	0.00649	0.22520

Tabla 5.5: Propiedades termodinámicas obtenidas por simulación MC en el colectivo NpT para el valor de dipolo terminal $\mu^* = 2.00$. N es el número de partículas del sistema.

estado metaestable o la configuración final fuera consecuencia de un artefacto de la simulación, se realizaron nuevas simulaciones. Estas consistieron, en primer lugar en "calentar" el sistema y despues "enfriarlo" esto es, tomando como condición inicial la configuración final de la bicapa antiferroeléctrica, se realizó una simulación 10^5 ciclos de equilibración y 10^5 de ciclos para calcular los valores medios a la temperatura reducida $T^* = 2.00$ y a la misma presión $p^* = 0.1$, el sistema perdió todo el orden tanto posicional como orientacional y alcanzó una fase isótropa (Recuerden los datos de las seccion anterior, para esta temperatura y esta intensidad del dipolo, pero para presiones superiores, por ejemplo $p^* = 0.5$, el sistema presentaba un comportamiento claramente isótropo). Se tomó esta configuración final del sistema como inicial de una nueva simulación con las mismas condiciones termodinámicas anteriores ($p^* = 0.1$, $\mu^* = 2.0$ y $T^* = 1.00$). Despues de 10^6 ciclos de simulación, el sistema volvió a mostrar la configuración de bicapa antiferroeléctrica. (Vease Fig. 5.18).

Una nueva serie de simulaciones se han realizado para comprobar una vez más la existencia de esta fase. En este caso se consideró un sistema mayor ($N = 1000$) y se empezó desde una configuración *f.c.c.* a una densidad muy baja ($\rho^* = 0.01$). El sistema después de $2 \cdot 10^6$ ciclos, volvió a mostrar la bicapa antiferroeléctrica (Vease Fig. 5.19). El perfil de densidad en la dirección perpendicular a las bicapas se muestra en la Fig. 5.20. La distancia entre las bicapas es del orden de $8\sigma_0$, confirma que ambas bicapas son la misma debido a las condiciones de contorno periódicas, basta con considerar las cajas imagenes de la simulación para confirmar esta afirmación.

Apartir de todas estas evidencias, podemos concluir que la fase encontrda a muy

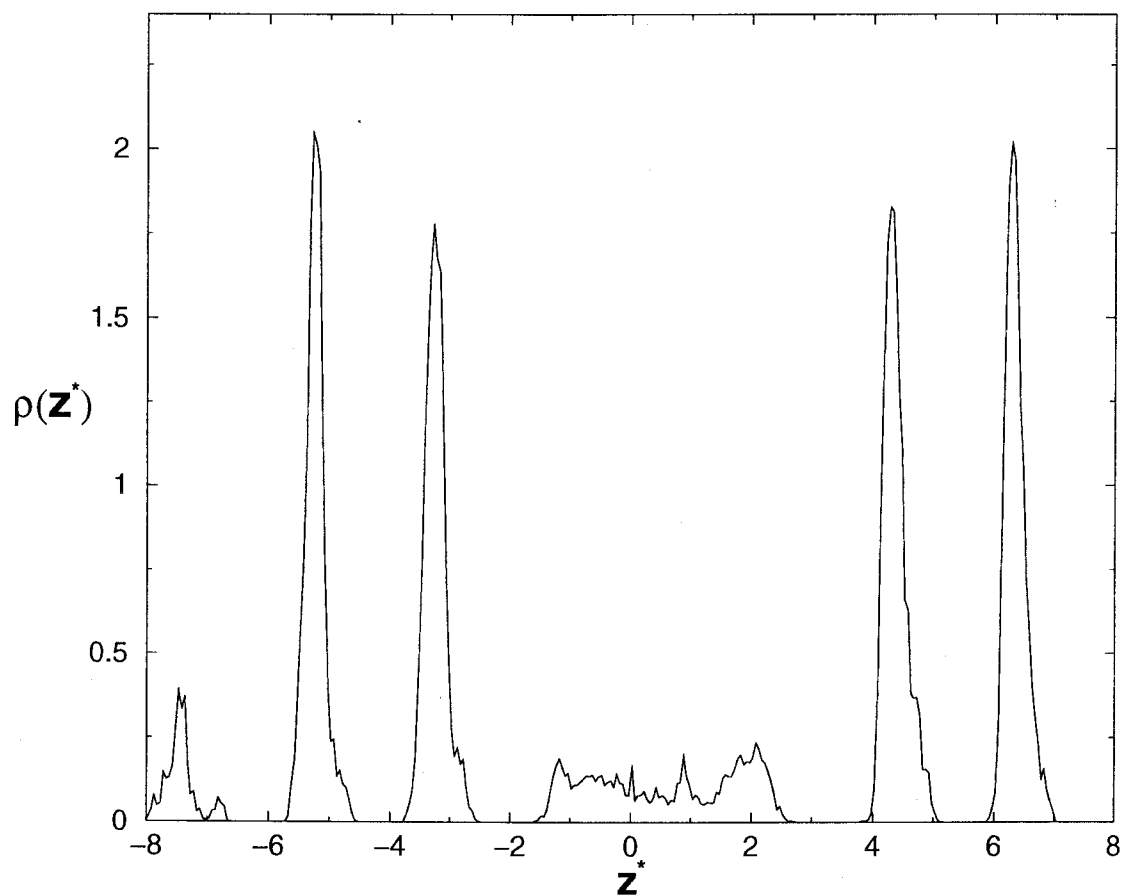


Figura 5.17: Perfil de densidad de un sistema de 1000 partículas GB con interacción dipolar terminal a temperatura reducida $T^* = 1.00$ obtenido utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$. Los puntos representan los centros de masas y los vectores la dirección del dipolo terminal.

bajas presiones y relativamente bajas temperaturas es una fase de bicapa antiferroeléctrica.

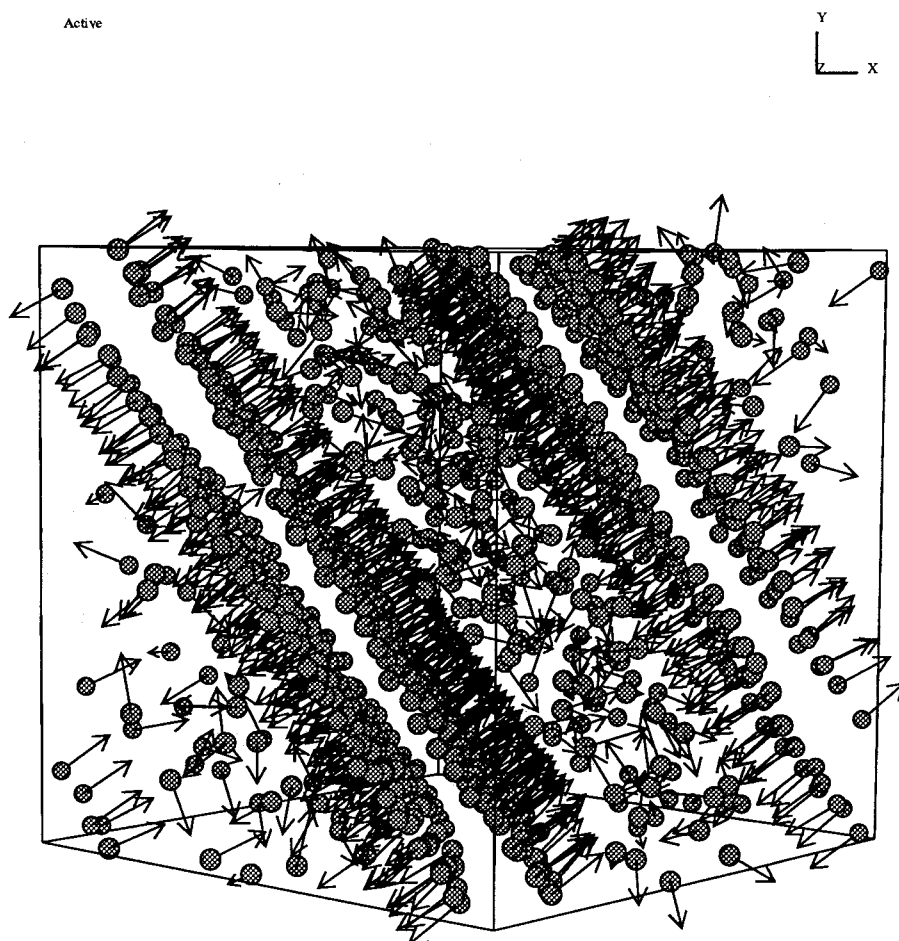


Figura 5.18: Imagen representativa de de un sistema de 1000 partículas GB con interacción dipolar terminal situada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y de dirección paralela al eje principal de la partícula. La temperatura reducida es $T^* = 1.00$ y los resultados han sido obtenidos utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$. Los puntos representan los centros de masas y los vectores la dirección del dipolo terminal.

Active

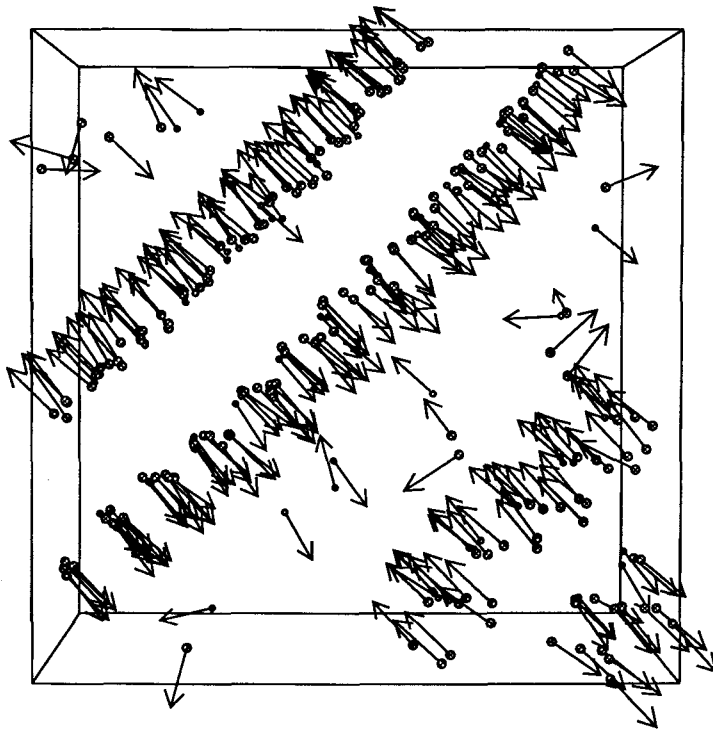


Figura 5.19: Imagen representativa de de un sistema de 256 partículas GB con interacción dipolar terminal situada a una distancia σ_0 del centro de cada molécula y de dirección paralela al eje principal de la partícula. La temperatura reducida es $T^* = 1.00$ y los resultados han sido obtenidos utilizando el método de MC en el colectivo NpT a presión $p^* = 0.1$ para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta memoria hemos presentado un estudio, mediante simulación en ordenador, de las propiedades de un modelo de cristal líquido al que se le ha incorporado una interacción dipolar. El modelo elegido, denominado de Gay Berne, había probado ser muy eficaz para mostrar las distintas fases características de un cristal líquido. El objetivo final de este trabajo ha sido explicar como la presencia de la interacción dipolar puede modificar el diagrama de fases de un cristal líquido. En ese sentido, creemos que los resultados obtenidos en esta memoria pueden ayudar a comprender lo que sucede en las sustancias reales, en la mayoría de las cuales la interacción están presente.

Para tratar en simulación el largo alcance de las interacciones dipolares, existen dos procedimientos en la literatura científica, la suma de Ewald y el campo de reacción. Utilizando técnicas de simulación de Monte Carlo y Dinámica Molecular con los dos procedimientos mencionados, se ha llegado a la conclusión de que el método de Monte Carlo en el conjunto isotérmico-isobárico utilizando el campo de reacción es el más conveniente para estudiar el diagrama de fases.

Tanto las propiedades termodinámicas como estructurales obtenidas por ambos procedimientos dan los mismos resultados, la única diferencia es el tiempo de simulación que es casi cuatro veces mas grande en el caso de una simulación con la suma de Ewald que con el campo de reacción. A esta conclusión se eligió realizando simulaciones con el modelo de Gay-Berne con dipolo central. Estas simulaciones permitieron también observar que a partir de los valores obtenidos para P_1 , no se ha observado polarización en nuestros sistemas. Debido a que la función de correlación

orientacional de primer orden presentaba un comportamiento de muy corto alcance, concluimos que para el caso del dipolo central, el sistema no presentó ningún tipo de fases polares.

Una de las características más significativas del sistema con dipolo central ha sido el incremento de la estabilidad de las fases esmécticas debido a la importancia de las fuerzas atractivas al aumentar la intensidad del dipolo y sus gran contribución al término del virial. La fase nemática es menos estable y la densidad de transición a la fase esméctica (tanto desde la fase isotropa como desde la fase nemática) decrece con el aumento de la intensidad del dipolo. Para el modelo de Gay-Berne sin dipolos, la fase nemática termina en el punto triple isotropo-nemático-esméctico B y por debajo de este punto, el modelo presenta una transición desde la fase isotropa a la fase esméctica B. Para algunos valores de la intensidad del momento dipolar las tres fases pueden también estar presentes en coexistencia.

Otra de las características más importantes del efecto del dipolo central en la formación de las mesofases es la insensibilidad de las densidades de transición desde la fase isotropa a las fases de cristal líquido al aumentar la intensidad del dipolo. Para una temperatura dada, la densidad máxima de la fase isotropa varía por debajo de 1% cuando el momento dipolar varía desde $\mu^* = 0$ a 2.5. El efecto en la presión de transición es mayor, pero tiene mayor significación solamente para dipolos bastante fuertes como para que haya sólo una transición isotropo-esméctico B.

Para el valor de la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.5$, se observó una transición directamente desde el isotropo al nemático (para $\kappa = 3$) y se vio que la presión de transición es mucho más baja que la presión de transición isotropo-nemático que presentan los sistemas con dipolos más débiles. Este efecto, en el cual el dipolo no cambia la densidad de transición isotropo-cristal líquido es diferente al comportamiento estudiado para cuerpos duros mesogénicos tal como los esferocilindros. Para tales sistemas, la inclusión de momento dipolar desplaza notablemente la transición. Esta diferencia cualitativa es consecuencia de la fuerte atracción "side by side" que presenta el modelo de Gay-Berne sin dipolos ya que el efecto del dipolo es reforzar estas interacciones mientras que en sistemas puramente repulsivos, la inclusión del momento dipolar crea nuevas interacciones.

Se vio una notable estabilidad de la fase esméctica B con respecto a la fase esméctica A. Estas dos fases se diferencian en el largo alcance del orden de enlace

en el plano perpendicular al director y que se presenta solo en la fase esméctica B. La pregunta es, porque este orden de enlace aumenta con la presencia del dipolo central ?. El analisis de los resultados obtenidos para el modelo de Gay-Berne con $\kappa = 4$ indican que la densidad a la cual ocurre la transición esméctico A-esméctico B depende muy poco de la intensidad del dipolo. Para los sistemas con $\kappa = 3$, no se presenta la fase esméctica A en el modelo de Gay-Berne con dipolo central pero cuando el sistema se ordena en capas, el parámetro de orden de enlace es cada vez de más largo alcance para una densidad dada. Se notó una diferencia muy significativa en la estructura del sistema dependiendo de la intensidad del dipolo. Para $\mu^* = 0.5$, la fase nemática es estable hasta densidades de alrededor de $\rho^* = 0.37$ mientras que para $\mu^* = 2.00$, la fase esméctica B es estable a densidades $\rho^* \approx 0.34$.

Nuestra interpretación de estos resultados es que la fuerte intensidad del dipolo favorece la formación de una estructura de capas, es decir fases esmécticas en general pero la forma del cuerpo de las partículas juega un papel primordial en la estabilidad de la fase esméctica B. Aunque para sistemas con $\kappa = 4$, el dipolo puede conducir a una transición esméctico A-esméctico B mediante simulación NpT simplemente aumentando la intensidad del dipolo, este cambio de fase ocurre debido a un aumento en la densidad del sistema. Lo mismo ocurre para el caso de $\kappa = 3$ pero con la confirmación de que el diagrama de fase es tal que todas las densidades a las cuales se forma la estructura de capas son más altas que la densidad mínima a la que se puede formar orden de enlace de largo alcance. La presencia del orden de enlace en la fase esméctica presentada por sistemas GB con $\kappa = 3$ es consecuencia de que la densidad a la cual aparece esta fase es más alta que las densidades de estabilidad del esméctico A y el aumento de la intensidad del dipolo central no permite bajar la densidad de transición hacia una estructura de capas como para que se forme una fase esméctica A. Se concluye que la densidad a la cual el sistema puede presentar una fase esméctica A es menor que la densidad mínima requerida para que se forme orden de enlace ($\rho^* \approx 0.30$) y como el momento dipolar central no afecta las densidades máximas de la fase isotrópica, se confirmó la ausencia de esta fase para los sistemas Gay-Berne con dipolo central y $\kappa = 3$.

Usando el mismo método de simulación para estudiar el comportamiento de mesofases al añadir un dipolo central al modelo de Gay-Berne, se analizó el mismo modelo pero con una interacción dipolar desplazada a una distancia σ_0 de los centros

de masas de las moléculas y con la dirección paralela al eje principal de las partículas, se ha estudiado en primer lugar la isoterma $T^* = 1.25$ para un momento dipolar de intensidad $\mu^* = 2.00$. A partir de los valores de las propiedades termodinámicas y de las funciones de correlación estudiadas en este trabajo, se observa un comportamiento totalmente diferente en comparación con el efecto del dipolo central, esta diferencia se refleja en la notable disminución de las densidades de transición desde la fase desordenada a la fase ordenada. La fase nemática aparece a una densidad $\rho \approx 0.24$ y el rango de estabilidad de esta fase aumenta (Notese que para misma isoterma y con el la misma intensidad dipolar pero con el momento en el centro aparece un solo punto de estabilidad del nemático y que corresponde al valor $\rho \approx 0.33$), se vio una estabilidad de la fase nemática con el desplazamiento del dipolo el final del cuerpo de la molécula. Las presiones de transición isotropo-nemático disminuye también con la incorporación de una interacción dipolar terminal. Otra de las conclusiones más importantes que se han podido sacar al estudiar los dipolos terminales con el modelo de Gay-Berne y con la elongación $\kappa = 3$ es la estabilidad de la fase esméctica A. Para $T^* = 1.25$ y comprimiendo el sistema desde la fase nemática, el sistema desarrolló orden de capas pero sin presencia de orden de enlace, el comportamiento de las funciones de correlación paralela y perpendicular confirmaron la presencia de estructura estable de fase esméctica A.

Para estudiar el efecto de la intensidad del dipolo terminal en el diagrama de fases del modelo de Gay-Berne, se han hecho simulación con la isoterma $T^* = 2.00$ para los valores $\mu^* = 1.5, 2.0$ y 2.5 . Una de las características más importantes de efecto del dipolo terminal es la sensibilidad de la densidades de transición desde la fase isotropa a fase nemática y también de la fase nemática a las fases esmécticas. La densidad máxima de la fase isotropa disminuye con el aumento del dipolo, el efecto en las presiones de transición es mayor pero para todos los valores de la intensidad dipolar estudiados para esta isoterma, la fase isotropa experimenta una transición de fase hacia la fase nemática bajo compresión del sistema. Para el valor de la intensidad $\mu^* = 2.00$, se observó una secuencia de fases isotropa, nemática, esméctica A y esméctica B mientras que en el caso de $\mu^* = 1.50$ y debido a la alta densidad de transición nemático-esméctico, el sistema presenta orden de enlace en la estructura de la fase esméctica y como consecuencia, la inestabilidad de la fase esméctica A. Para $\mu^* = 2.00$, se observó estabilidad de la fase esméctica A entre

la temperatura $T^* = 1.25$ y $T^* = 2.00$. Aumentando la intensidad del dipolo a un valor de $\mu^* = 2.5$, para la isoterma $T^* = 2.00$, el fluido presentó fase nemática entre la fase isotrópica y esméctica B.

Por último, Se analizó el comportamiento del fluido polar a temperatura $T^* = 1.00$ y para la intensidad del dipolo $\mu^* = 2.00$, la intensidad a la cual el modelo presentó fases isotrópica, nemática, esméctica A y esméctica B, los resultados obtenidos para esta isoterma ponen de manifiesto la presencia de una fase estable de bicapa antiferroeléctrica, se analizó esta fase con varios tamaños del sistema, se aumentó la temperatura a un valor de $T^* = 2.00$ fijando todos los demás parámetros y después se enfrió el sistema a $T^* = 1.00$ y todos los resultados indican que no se trata de una fase metaestable sino de una estructura de bicapa antiferroeléctrica formada como consecuencia de la presencia del dipolo terminal.

Apéndice A

Método del Campo de reacción y Suma de Ewald

A.1 Introducción

Como consecuencia del largo alcance de las interacciones dipolares, los tratamientos convencionales desarrollados para la simulación en ordenador de sistemas cuyas interacciones son las tradicionales de corto alcance, son inadecuados. Los métodos de simulación en ordenador más utilizados, Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM), para sistemas de fluidos no polares, utilizan una celda de simulación replicada de longitud L y conteniendo N partículas, la interacción entre partículas es tratada utilizando condiciones de contorno periódicas (CCP) y la convención de mínima imagen (CMI). Cuando se considera el caso de fuerzas de largo alcance, como en el caso de iones o dipolos, partículas que están separadas por distancias mayores que L , están interaccionando, por lo que las réplicas periódicas harán interaccionar una partícula con ella misma y la aproximación de CCP no es válida. Ya que L crece como $N^{1/3}$, para una densidad dada, el problema puede resolverse aumentando el número de partículas del sistema, pero esto aumenta considerablemente el tiempo de simulación.

En la investigación de sustancias como cristales líquidos dipolares son necesarias nuevas aproximaciones ya que estos sistemas requerirían tiempos de computación excepcionalmente grandes para alcanzar el equilibrio y muestrear adecuadamente el

espacio de las fases [?]. Estas razones son las que obligan a considerar soluciones sistemáticas basadas en la aplicación de resultados rigurosos desde la electrodinámica clásica. Vamos a ver con detalle las técnicas utilizadas para las interacciones de largo alcance suponiendo que el sistema consta de partículas idénticas de geometría arbitraria con momento dipolar permanente $\mathbf{p} = \mu\hat{\mathbf{s}}$, donde μ y $\hat{\mathbf{s}}$ son la magnitud y la dirección del dipolo, respectivamente.

El campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ en la posición \mathbf{r}_0 producido por la partícula localizada en \mathbf{r}_1 esta dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}) - \mathbf{p}_1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^3} \quad (\text{A.1})$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector unitario en la dirección $|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|$. Esta expresión puede obtenerse como solución de las ecuaciones de Maxwell en el espacio libre y sin cargas [1, 2]. En el régimen electrostático se cumple para el campo eléctrico

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Por lo que el campo eléctrico puede derivarse desde una función escalar, el potencial electrostático:

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi \quad (\text{A.4})$$

que satisface la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

para $\mathbf{r} = 0$. El potencial eléctrico que corresponde al campo eléctrico producido por el dipolo puede escribirse

$$\Phi(\mathbf{r}_0) = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^2} = -(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla)\Psi_u, \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\Psi_u(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{A.7})$$

es el potencial debido a la carga unidad localizada en \mathbf{r}_1 y

$$O_p = -\mathbf{p} \cdot \nabla \quad (\text{A.8})$$

actúa como operador dipolar que transforma el potencial de carga unidad en un potencial dipolar

Una segunda partícula en \mathbf{r}_2 interactúa con el campo (A.1) con una energía

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} [3(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{u}})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \hat{\mathbf{u}}) - \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2], \quad (\text{A.9})$$

donde $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{u}}$ es la posición relativa de los dipolos. La energía dipolar en términos del potencial eléctrico toma la forma

$$\begin{aligned} \Psi_0(\mathbf{r}) &= \mathbf{p}_2 \cdot \nabla \Phi \\ &= -(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla)(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla) \Psi_u, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Esta expresión demuestra explícitamente que la interacción par entre "puntos dipolares" se obtiene por sucesivas aplicaciones del operador gradiente ∇ sobre Ψ_u . Esta propiedad, y el requisito que ϕ debe ser una solución de la ecuación de Poisson, son los elementos que se necesitarán en la discusión de la simulación de un sistema con interacción Ψ_0 .

Ya que una simulación directa con las CCP con interacción dipolar Ψ_0 , es inapropiada debido a la naturaleza de largo alcance del potencial, deberemos reemplazar el sistema con unas condiciones de contorno más complejas. El sistema consistirá en partículas dipolares dentro de una celda de simulación más un medio que la rodea que interactúa con las partículas [3].

Al hacer esto, se está transformando el potencial original Ψ_0 de la ecuación (A.9) en un potencial efectivo Ψ_{eff} , el cual contiene la información del nuevo sistema que permita utilizar la CCP. El volumen infinito de interacción se reemplaza por otro con una interacción más manejable.

Se requieren dos condiciones para esta transformación y son que el nuevo potencial Ψ_{eff} sea consistente con las leyes del Electromagnetismo de Maxwell y que Ψ_{eff} tienda a Ψ_0 cuando N tiende a infinito, esto es, debe haber una transición continua del volumen de interacción efectivo al real cuando el tamaño del sistema, y consecuentemente, L crece.

La existencia de Ψ_{eff} está rigurosamente basada en el teorema de Green y la teoría de las funciones de Green [1]. La solución general $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de la ecuación de Poisson para una carga puntual unidad dentro de un volumen V rodeado por una

superficie S

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.11})$$

está dada por

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_u + F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.12})$$

con

$$\nabla^2 F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (\text{A.13})$$

La función $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el potencial de un sistema de cargas localizadas fuera del volumen V que puede ser utilizado para imponer sobre $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ condiciones de contorno específicas en la superficie S que rodea el volumen V . Claramente cuando V crece, el término $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tenderá a ser menos importante, y $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ estará más cercana a la solución de contorno libre Ψ_u .

Para el caso dipolar, podemos obtener resultados similares aplicando el operador dipolo, ecuación (A.8) dos veces, como hemos hecho antes, ecuación (A.10), obtenemos

$$\Psi_{eff} = \Psi_0 + \Psi_s \quad (\text{A.14})$$

donde

$$\Psi_{eff} = -(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla)G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.15})$$

y

$$\Psi_s = -(\mathbf{p}_1 \cdot \nabla)(\mathbf{p}_2 \cdot \nabla)F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.16})$$

Estas ecuaciones demuestran como el potencial efectivo está relacionado a las funciones de Green asociadas con el potencial de carga puntual. Para garantizar que $\Psi_{eff} \rightarrow \Psi_0$ cuando N crece, el potencial Ψ_s debería anularse. Es decir, el término de superficie debería desaparecer en este límite.

Dos métodos se han desarrollado en los últimos años bajo este esquema, el denominado de la suma de Ewald (SE) [14],[3]-[8], [9], [10] y el campo de reacción de Onsager (RF) [14], [11], [12]. Ambos métodos proponen potenciales efectivos que difieren en la manera en que es descrita la interacción del medio que la rodea.

En la suma de Ewald el medio está comprendido por una esfera, la replica de CCP de la celda de simulación, está en un medio dieléctrico continuo. La interacción entre todas las partículas en este método se suma explícitamente con un factor de convergencia que desarrolla la suma en una contribución real y otra del espacio

recíproco. El factor de convergencia puede ser considerado como un sistema virtual de cargas utilizado para apantallar la interacción de largo alcance Ψ_u en el espacio real y desapantallarla en el espacio recíproco, y aplicando el operador dipolar de acuerdo con la ecuación (A.10), obtenemos la correspondiente expresión para la interacción dipolar, en esta manera, la simulación puede ser realizada con las usuales CCP.

En el campo de reacción cada partícula está rodeada por una cavidad esférica en un medio continuo dieléctrico que está polarizado por todos los dipolos contenidos dentro de la cavidad produciendo un campo de reacción dentro de él. La interacción entre el centro dipolar y una segunda partícula dentro de la cavidad está dado por la interacción en el espacio libre, Ψ_0 más una energía debida al campo de reacción. Ya que la interacción con una partícula fuera de la cavidad se supone despreciable, el sistema puede ser simulado también con las usuales CCP.

A.1.1 La suma de Ewald

Ya que nuestro interés es la descripción de partículas no-esféricas, consideramos que la caja central que contiene N partículas, es un paralelepípedo de dimensiones L_x, L_y, L_z . Como hemos mencionado antes en el método de Ewald el medio que rodea se obtiene replicando la celda como si estuviéramos considerando las CCP pero en vez de utilizar la CMI, sumamos sobre todas las interacciones entre cada partícula y las imágenes periódicas de todas las partículas

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}' \sum_i \sum_j \Psi_0(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \quad (\text{A.17})$$

Donde \mathbf{H} es una matriz diagonal cuyo elementos son $H_{11} = L_x$, $H_{22} = L_y$ y $H_{33} = L_z$ y $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ es un vector con componentes enteros, de tal manera que el vector $\mathbf{v} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{n}$ localiza las celdas replicadas alrededor de la central en orden esférico.

La posición relativa de dos partículas i, j está dado por $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{v}$ donde \mathbf{r}_{ij} es la posición relativa de las imágenes más cercanas (o posición MI). La prima sobre el sumatorio en la Eq. (A.17) indica que los casos $i = j$ con $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ están excluidos, esto es, cualquier partícula no interacciona con ella misma en la caja central.

La suma de interacciones del sistema replicado es condicionalmente convergente y el resultado final depende del orden en el cual se realiza la suma, obviamente una

situación no física.

Para corregir esto, se introduce el factor de convergencia, $\exp(-s|\mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|^2)$, esto nos permite intercambiar el orden de las sumas en la ecuación (A.17) realizando primero la suma sobre las réplicas en el orden esférico dado por \mathbf{n} y entonces se toma el límite $s \rightarrow 0$ para recuperar la expresión correcta para la energía total. Una completa deducción de la suma de Ewald utilizando estas ideas para celdas cúbicas ($\mathbf{H} = L\mathbf{n}$) puede encontrarse en [3]- [8]. En el caso más general de una celda paralelepípedica, la suma sobre réplicas se realiza utilizando una suma de red

$$\Psi(\mathbf{r}_{ij}, s) = \sum_{\mathbf{n}=0} \Psi_0 \exp(-s|\mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|^2), \quad (\text{A.18})$$

de tal manera que la energía total U , como una función del parametro s , puede reescribirse como:

$$U(s) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Psi_{(ij)r, s} - U_0 \quad (\text{A.19})$$

donde U_0 es la energía de auto-interacción que debe de ser restada de la suma de red total para eliminar la autointeracción entre las partículas cuando $\mathbf{v} = \mathbf{0}$. La suma de red $\Psi(\mathbf{r}_{ij}, s)$ puede calcularse con una representación integral para el inverso de la separación entre partículas, $x = |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|$ y sus potencias

$$x^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty t^{-\frac{1}{2}} e^{-tx^2} dt; \quad (\text{A.20})$$

Las potencias son obtenidas directamente por derivación. Entonces podemos escribir $\Psi(\mathbf{r}_{ij}, s)$ como una suma de integrales similares a la ecuación (A.20). Todas estas integrales se descomponen utilizando los intervalos $[0, \alpha^2]$ y $[\alpha^2, \infty]$, donde α es un parametro arbitrario cuyo significado físico se aclarará más adelante. La justificación matemática de la utilización de tales intervalos se debe a que existe una singularidad en la suma de red cuando s tiende a cero, y que puede ser facilmente aislada en uno de los intervalos. Los integrales en el intervalo $[0, \alpha^2]$ puede reescribirse como sumas de Fourier utilizando la transformación de Jacobi [4], [5].

$$\sum_{\mathbf{n}=0} \exp(-t|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|^2) = \frac{1}{V} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\mathbf{n}=0} \exp(-\pi^2|\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}|^2/t) \exp(2\pi i\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{A.21})$$

donde V es el volumen de la celda. Esta transformación cambia el cálculo de los integrales desde el espacio real al recíproco con los vectores \mathbf{k} definidos por:

$$\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n} = 2\pi\left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z}\right) \quad (\text{A.22})$$

El término correspondiente al modulo del vector $|\mathbf{k}|$ cero tambien contiene información acerca de las condiciones de contorno o medio dieléctrico continuo. Los integrales en el intervalo $[\alpha^2, \infty]$ se calculan directamente en el espacio real. Después de tomar el límite $s \rightarrow 0$, la expresión final para el potencial efectivo $\Psi_{eff} = \Psi(\mathbf{r}_{ij}, s \rightarrow 0)$ puede escribirse de una manera similar a la eq (A.10)

$$\Psi_{eff} = -(\mathbf{p}_i \cdot \nabla)(\mathbf{p}_j \cdot \nabla)\Psi_{cc}, \quad (\text{A.23})$$

donde Ψ_{cc} es la suma de la red que corresponde a un sistema de cargas puntuales utilizando el factor de convergencia

$$\Psi_{cc}(\mathbf{r}_{ij}, s) = \sum_{\mathbf{n}=0} \Psi_u \exp(-s|\mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|^2). \quad (\text{A.24})$$

La suma de Ewald se reduce al cálculo de la suma de la red Ψ_{cc} , ya que podemos utilizar el operador dipolar para obtener la expresión correspondiente para la energía dipolar. Para el calculo de Ψ_{cc} se utiliza el mismo procedimiento explicado anteriormente para la suma de red, es decir, utilizamos la representación integral para la separación entre cargas y la transformación de Jacobi. La resultante de la suma de red Ψ_{cc} implica un termino del espacio real Ψ_R , una suma evaluada en el espacio recíproco Ψ_F y una contribución del campo de reacción Ψ_{rf} [3], [8]:

$$\Psi_{cc} = \Psi_R + \Psi_F + \Psi_{rf} \quad (\text{A.25})$$

$$\Psi_R(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|} \quad (\text{A.26})$$

donde erfc es la función error complementaria

$$\text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{(\pi)}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (\text{A.27})$$

$$\Psi_F(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2|\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}|^2/\alpha^2)}{|\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}|^2} \exp(2\pi i\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{A.28})$$

$$\Psi_{rf}(\mathbf{r}_{ij}) = -\frac{2\pi\mathbf{r}_{ij}^2}{V(2\epsilon_s + 1)} \quad (\text{A.29})$$

El campo de reacción es debido a una capa dipolar inducida por las cargas del "medio" esférico.

Ya que el término $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ en la suma real puede escribirse como

$$\Psi_u(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (\text{A.30})$$

donde erf es la función error, podemos identificar la suma Ψ_{cc} como una función de Green $G_e(\mathbf{r}_{ij})$ con

$$F_e(\mathbf{r}_{ij}) = -\frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp(-\pi^2|\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}|^2/\alpha^2)}{|\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}|^2} \exp(2\pi i\mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_{ij}) - \frac{2\pi\mathbf{r}_{ij}^2}{V(2\epsilon_s + 1)} \quad (\text{A.31})$$

y aplicando el operador dipolar recuperamos la forma eq (A.14-16) para el potencial de Ewald efectivo

$$\Psi_{eff} = \Psi_0 - (\mathbf{p}_i \cdot \nabla)(\mathbf{p}_j \cdot \nabla)F_e. \quad (\text{A.32})$$

Los fundamentos físicos para la suma de Ewald puede entenderse fácilmente a través de esta transformación y las propiedades de la suma de red correspondiente a un sistema de cargas puntuales [14], [10]. Sobre el sistema de cargas puntuales original superimponemos dos sistemas de cargas extendidas finitas, descrito por una densidad de carga cuya anchura es ajustada con el parámetro α y de signos opuestos. Uno de los sistemas tiene el efecto de apantallar la interacción original de carga puntual entre dos partículas Ψ_{cc} , y el otro compensa este efecto por desapantallamiento de la interacción. Este desapantallamiento se representa en el espacio recíproco a través de la transformada de Fourier. La interacción apantallada neta está descrita por Ψ_R y el efecto de desapantallar por Ψ_F . El factor de convergencia describe la forma del apantallamiento de la nube de densidad de carga, es convencional utilizar una función Gaussiana, ya que su transformada de Fourier es también una Gaussiana, aunque otras funciones han sido utilizadas por Heyes [13].

Aunque la suma de Ewald es independiente del parámetro α , ya que la suma de las series recíproca y real (eq (A.26) y (A.28) respectivamente) se compensan una

con la otra cuando se considera un número infinito de términos en ambas series, es posible aprovecharse de la forma funcional de Ψ_R y Ψ_F para truncar la suma infinita. Ajustando el parámetro α , la suma real Ψ_R puede truncarse en el primer término $\mathbf{n} = \mathbf{0}$, con la ventaja de reducir la simulación de la parte real a una simulación de CCP normal. Para la suma de Fourier en Ψ_F podemos seleccionar un número finito de vectores \mathbf{k} , tomados desde una esfera de radio k_{max} en el espacio de Fourier, no olvidando que la selección de α en el espacio real define automáticamente una forma para el sistema desapantallado en el espacio recíproco que será representado exactamente con la esfera \mathbf{k} elegida.

El tercer parámetro ajustable es la constante dieléctrica ϵ_s . Los casos extremos usualmente considerados en la literatura son un vacío $\epsilon_s = 1$ y un conductor $\epsilon_s = \infty$. Pero es evidente que una aproximación más realista es considerar el mismo valor de ϵ_s desde la esfera de réplicas. Ya que este es un valor de salida, no conocido *a priori*, la situación normalmente se simplifica por la elección de los valores extremos. No obstante este problema puede resolverse utilizando un método autoconsistente para el cálculo de la constante dieléctrica. Ya que la correcta elección de ϵ_s es crucial en el método RF, discutiremos esto en detalle en la siguiente sección.

La expresión final para la energía total del sistema dipolar se obtiene de las ecuaciones (A.19) y (A.23) y la expresión que se utilizan en el cálculo del potencial par efectivo de cargas puntuales eq (A.26)-(A.29).

$$U = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\mathbf{p}_i \cdot \nabla)(\mathbf{p}_j \cdot \nabla) \Psi_{cc} - \frac{2\alpha^3 \mu^2}{3\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.33})$$

donde el segundo término es la energía U_0 restada desde la suma de red

A.1.2 El campo de reacción

En el método del campo de reacción cada partícula está rodeada por una cavidad esférica de radio r_c dentro de un medio continuo dieléctrico de constante dieléctrica ϵ . La partícula central y todas aquellas contenidas dentro de la cavidad inducen una densidad de carga de polarización en la superficie de la esfera que crea un campo eléctrico dentro de él. La solución de las ecuaciones de Maxwell para este sistema

prescribe un campo electrico en el centro de la esfera cuyo valor está dado por [1]

$$\mathbf{E}_{RF}(0) = \left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) \frac{1}{r_c^3} \sum_j \mathbf{p}_j \quad (\text{A.34})$$

donde j es un indice sobre todas las partículas en el interior de la cavidad. La energía de interacción entre el dipolo central i y el campo de reacción está dada por

$$\Psi_i = -\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_{RF}. \quad (\text{A.35})$$

De tal forma que la contribución a la energía total U debida al campo de reacción es:

$$U_{RF} = -\frac{1}{2} \sum_i \Psi_i \quad (\text{A.36})$$

La otra contribución a U viene de la interacción Ψ_0 entre el dipolo central y los demás dipolos dentro de la cavidad y suponiendo que para dipolos fuera de la esfera la interacción es cero.

La interacción efectiva asociada con este modelo es:

$$\begin{aligned} \Psi_{eff} &= \Psi_0 - (\mathbf{p}_i \nabla) \cdot (\mathbf{p}_j \nabla) \left[\left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}^2}{r_c^3} \right] \\ &= \Psi_0 - \left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_c^3}, \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

para $|\mathbf{r}_{ij}| < r_c$ y $\Psi_{eff} = 0$ para $|\mathbf{r}_{ij}| > r_c$.

El potencial de la ecuación (A.37) tiene la forma adecuada a las ecuaciones (A.14) y (A.16), es decir, podemos identificar una función de Green que se obtiene como el término del espacio libre más un término que satisface la ecuación de Laplace en el interior del volumen bajo consideración y que refleja las condiciones de contorno impuestas sobre el sistema. Es importante tener en mente que las soluciones (A.34) y (A.36) son válidas para puntos dipolares y cavidades esféricas, una expresión más general (y compleja) es necesaria para el cálculo del campo de reacción cuando el momento dipolar es finito y cuando la geometría de la cavidad no es esférica [3].

La simulación de sistemas dipolares interaccionando con el potencial (A.37) puede ser realizada utilizando CCP pero con truncación esférica. Esto en términos prácticos acelera las simulaciones con respecto a la simulación normal de CCP con Ψ_0 . El otro parámetro que debe ser ajustado es la constante dieléctrica del medio ϵ_s .

Otra vez, como en caso de la suma de Ewald, las simulaciones pueden ser realizadas con un valor fijo de ϵ_s , normalmente uno de los extremos (vacío o conductor). El método es más eficiente cuando ϵ_s está muy próximo al valor real de la constante dieléctrica en el interior de la cavidad, ϵ . Es posible calcular la constante dieléctrica del sistema y entonces de forma autoconsistente definir el dieléctrico externo. El procedimiento implica seleccionar un valor arbitrario de ϵ_s y entonces actualizar este valor para intervalos regulares con el valor obtenido desde la simulación para ϵ . Para el cálculo de ϵ tenemos que utilizar la relación entre los valores medios estadísticos del campo eléctrico \mathbf{E}_{av} y la densidad de polarización \mathbf{P}_{av}

$$\epsilon \mathbf{E}_{av} = \mathbf{E}_{av} + 4\pi \mathbf{P}_{av} \quad (\text{A.38})$$

donde suponemos que la constante dieléctrica es una cantidad escalar. La relación (A.38) garantiza la validez de las ecuaciones de Maxwell en un medio continuo, descrito por las ecuaciones (A.2) y (A.3), utilizando en el último caso $\epsilon \mathbf{E}$ en vez de \mathbf{E} , a través de la ecuación (A.38) y desarrollando las medias canónicas del campo y la polarización en potencias de un campo eléctrico externo, es posible obtener una relación entre ϵ , ϵ_s y las fluctuaciones de la polarización de la celda de simulación, las cuales son válidas en el límite de campo externo cero [3, 6, 16].

$$\epsilon = \frac{1 + 2\epsilon_s + 6\epsilon_s y g(\epsilon_s)}{1 + 2\epsilon_s - 3y g(\epsilon_s)} \quad (\text{A.39})$$

donde $g(\epsilon_s)$ es la fluctuación por partícula de la polarización

$$g(\epsilon_s) = \frac{\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle - \langle |\mathbf{M}| \rangle^2}{N|\mu|^2} \quad (\text{A.40})$$

y \mathbf{M} es el momento dipolar de la celda de simulación, dada por

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \quad (\text{A.41})$$

Esta fórmula de fluctuación es la que será utilizada para calcular la constante dieléctrica consistente con las ecuaciones de Maxwell.

Una importante consideración es la naturaleza tensorial de la constante dieléctrica y como afecta la discusión previa del método del campo de reacción. Cuando tenemos mesofases caracterizadas por un director \mathbf{u} , la respuesta de polarización a un

campo eléctrico externo esta determinada por dos constantes dieléctricas ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} que miden la respuesta paralela y perpendicular al director.

La relación (A.38) se descompone en dos ecuaciones

$$\epsilon_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel} = \mathbf{E}_{\parallel} + 4\pi \mathbf{P}_{\parallel} \quad (\text{A.42})$$

$$\epsilon_{\perp} \mathbf{E}_{\perp} = \mathbf{E}_{\perp} + 4\pi \mathbf{P}_{\perp} \quad (\text{A.43})$$

La fórmula de la fluctuación (A.39) es válida para ambas constantes dieléctricas utilizando $3g$ en vez de g y se obtiene esta función para cada caso de acuerdo con la ecuación (A.40).

$$g(\epsilon_{\parallel}) = \frac{\langle |\mathbf{M}_{\parallel}|^2 \rangle - \langle |\mathbf{M}_{\parallel}| \rangle^2}{N|\mu|^2} \quad (\text{A.44})$$

$$g(\epsilon_{\perp}) = \frac{\langle |\mathbf{M}_{\perp}|^2 \rangle - \langle |\mathbf{M}_{\perp}| \rangle^2}{N|\mu|^2} \quad (\text{A.45})$$

donde $\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\parallel} + \mathbf{M}_{\perp}$.

La naturaleza tensorial del problema no afecta al cálculo de la contribución del campo de reacción a la energía, ya que la interacción entre los dipolos y el medio continuo dieléctrico, puede ser calculada con un escalar ϵ_s que representa, en valor medio, el valor de la constante dieléctrica continua. No obstante, cuando consideramos el método autocosistente para actualizar ϵ_s , es natural preguntarse que constante dieléctrica y que formula de fluctuación debería ser utilizada. Un importante resultado mostrado por de Leeuw *et. al.* [6] soluciona esta cuestión, en el Límite Termodinámico, la constante dieléctrica del sistema, obtenida a través de la ecuación (A.39), y el término de fluctuación g , es independiente de los valores utilizados para la constante dieléctrica del medio, independiente del hecho de que g depende de ϵ_s . Entonces podemos emplear el método autoconsistente con una constante dieléctrica ϵ_{av} que corresponde a la traza del tensor dieléctrico.

$$\epsilon_{av} = \frac{1}{3}(2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}) \quad (\text{A.46})$$

y la condición de la ecuación (A.40). El método autoconsistente tiene la ventaja de simular el sistema con una constante dieléctrica que describe la cavidad y el medio que le rodea simultaneamente. Esto, en principio, podía ayudar a evitar discontinuidades que aparecen como consecuencia del movimiento de la partícula más allá de la distancia de corte. Tales discontinuidades hacen que el método de RF sea inadecuado para simulaciones DM.

Bibliografía

- [1] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley, New York, 1975)
- [2] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, (McGraw-Hill, New York, 1941).
- [3] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 245 (1986)
- [4] E. R. Smith y J. W. Perram, *Mol. Phys.* **30**, 31 (1975).
- [5] E. R. Smith y J. W. Perram, *Phys. Lett.* **53A**, 121 (1975).
- [6] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A* **373**, 27 (1980).
- [7] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A* **373**, 57 (1980).
- [8] S. W. de Leeuw, J. W. Perram y E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A* **388**, 177 (1983)
- [9] J. W. Perram, H. G. Petersen y S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **65**, 875 (1988).
- [10] M. Sprik en *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, editado por M. Baus, L.F Rull y J.P. Ryckaert, Series de NATO ASI (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- [11] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
- [12] J. A. Barker y O. R. Watts, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 144 (1969).
- [13] D. M. Heyes, *J. Chem. Phys.* **74**, 1924 (1981).

- [14] M.P. Allen y D.J. Tildesley, en *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon, Oxford, 1987).
- [15] J. J. Weis, D. Levesque y G. J. Zarragoicochea, *Mol. Phys.* **80**, 1077 (1993).
- [16] P. G. Kusalik *Mol. Phys.* **81**, 199 (1994).

MOHAMMED
Simulation
de circuit
NO USM
par Ordener de un
modele
de circuit
liquide de polar

Sabresaliente con laud

95

Julio

2

~~Signature~~

Signature

Signature

Signature
INGENIERO

Signature