



**INFORME BECA DE ENTRENAMIENTO
COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CIC)**

Modelado de Transiciones de Fases en Cristales Líquidos Confinados a Dos Dimensiones.

Becaria: Ing. María Virginia Zonta

Director: Dr. Ezequiel Soulé

Unidad Académica: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

Fecha de inicio: 1 de octubre de 2015

Fecha de presentacion del informe: 16 de septiembre de 2016.

ÍNDICE

1. TEMA	3
2. OBJETIVOS	3
3. MARCO DE REFERENCIA	3
4. METODOLOGÍA.....	4
5. DESARROLLO MATEMATICO.	7
5.1. Referencias.....	7
5.2. 3D Modelo 1.....	7
5.2.1. Energía libre.	1
5.2.2. Cálculo del parámetro α	1
5.2.3. Desarrollo de σ	5
5.2.4. Desarrollo de ρ	5
5.2.5. Cálculo del Parámetro de orden (S).	7
5.2.6. Cálculo de equilibrio.....	7
5.3. 2D Modelo 1.....	8
5.3.1. Energía libre.	8
5.3.2. Cálculo del parámetro α	9
5.3.3. Desarrollo de σ	12
5.3.4. Desarrollo de ρ	13
5.3.5. Cálculo del Parámetro de orden (S).	14
5.3.6. Cálculo de presión y potencial químico.....	14
5.4. 3D Modelo 2.....	16
5.4.1. Energía libre.	16
5.4.2. Cálculo del parámetro α	16
5.4.3. Cálculo de equilibrio.....	16
5.5. 2D Modelo 2.....	18
5.5.1. Energía libre.	18
5.5.2. Cálculo del parámetro α	18
5.5.3. Cálculo de presión y potencial químico.....	19
5.6. 3D Modelo 3.....	20

5.6.1.	Energía libre.	20
5.6.2.	Cálculo del parámetro α	21
5.6.3.	Cálculo de equilibrio.	21
6.	RESULTADOS	22
6.1.	3D Modelo 1.....	22
6.2.	2D Modelo 1.....	25
6.3.	3D Modelo 2.....	27
6.4.	2D Modelo 2.....	29
6.5.	3D Modelo 3.....	30
7.	PRESENTACIONES REALIZADAS	31
8.	CONCLUSIONES	31
9.	REFERENCIAS.....	31

1. TEMA

Modelado de transiciones de fases en cristales líquidos confinados a dos dimensiones.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este plan de trabajo es estudiar teóricamente los diagramas de fases de materiales líquidos cristalinos adsorbidos en una superficie. Para poder llevarlo a cabo se propuso las siguientes metas:

Formulación de un modelo termodinámico basado en la teoría de Onsager que considera interacciones de volumen excluido entre las moléculas.

Ampliación del rango de aplicabilidad de la teoría de Onsager.

Modificación del modelo para tener en cuenta tanto las interacciones por volumen excluido como las interacciones atractivas intermoleculares.

3. MARCO DE REFERENCIA

Los cristales líquidos (CL) son materiales que, en su estado líquido, presentan cierto grado de orden molecular. Estos materiales se hallan presentes tanto en sistemas naturales como en diversas aplicaciones tecnológicas (pantallas, interruptores ópticos, vidrio inteligente, etc.).

El ordenamiento líquido cristalino restringido a dos dimensiones es de interés en muchos sistemas en los que las moléculas se adsorben en una superficie, como por ejemplo la adsorción de virus en membranas celulares o el crecimiento de placas amiloides en enfermedades neurodegenerativas.

Este proceso ha sido estudiado mediante diferentes métodos teóricos y experimentales, y se ha encontrado un comportamiento no-universal de la transición orden-desorden, que dependiendo de las características de las moléculas y sus interacciones puede ser de primer o segundo orden. Mas recientemente se ha propuesto además que las restricciones dinámicas (mas importantes debido al confinamiento dimensional), pueden llevar a importantes efectos de no-equilibrio en las condiciones comunes de observación experimental.

4. METODOLOGÍA

Antes de abordar el trabajo se realizó un relevamiento de la bibliografía referida al tema, se analizaron diferentes papers y publicaciones. Posteriormente, para poder afrontar la resolución del modelo de líquidos cristalinos adsorbidos en una superficie, fue necesario analizar el comportamiento en 3D, del cual se disponía cierta información.

Se tomó como punto de partida la teoría de Onsager y se abordó la investigación a partir de la energía libre.

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T (-1 + \ln(c) + \sigma + b c \rho)$$

En la expresión anterior σ corresponde a la contribución orientacional de la energía libre, es decir describe la probabilidad de encontrar una molécula en cierta orientación Ω ; mientras que el último término hace referencia a la contribución configuracional.

El primer modelo que se planteó fue el Modelo 1 en 3D, en el cual solo se tiene en cuenta el volumen excluido entre las moléculas. Se consideraron moléculas cilíndricas de un largo 100 veces mayor que su diámetro.

Se definió una función de distribución expresada como una expansión de polinomios de Legendre como lo expresa Lekkerkerker.

$$f(\theta) = \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z}$$

La minimización de la energía libre respecto a la función distribución fue el punto de partida para el desarrollo matemático. El teorema de adición de armónicos esféricos y la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre sirvieron para poder encontrar una expresión del parámetro α (ec.22).

Una vez definida la función distribución, se buscó la expresión del potencial químico y de la presión a partir de la energía libre y se adimensionalizaron las variables. Igualando los potenciales químicos del estado isotrópico y nemático, y haciendo lo mismo con la presión se obtuvo las concentraciones de equilibrio.

El plan de trabajo fue teórico; para procesar los datos se utilizó software para análisis numérico Scilab 5.5.2. Se realizó mediante programación numérica el desarrollo de las ecuaciones.

Primeramente se calculó el parámetro α para diferentes concentraciones, se definió la concentración adimensional de transición. Luego se estudió la energía libre y las concentraciones de equilibrio.

La función distribución se expresó como una expansión de polinomios de Legendre, por lo tanto se analizó la influencia del número de términos considerados en la expansión. Además se analizaron gráficos y diferentes variables modificando el número de términos.

Una vez obtenido los resultados en 3D se comenzó el análisis del Modelo 1 en 2D. Se partió de la ecuación de energía libre minimizada respecto a la función distribución que utiliza Almeida.

$$\ln(f(\theta)) + \frac{l^2}{A} \int_0^\pi |\text{sen}(\theta - \theta')| f(\theta') d\theta' = \lambda$$

En una primera instancia se consideró la misma función de distribución que en 3D, es decir aquella que considera una expansión en polinomios de Legendre, pero ante la dificultad para procesar los datos se decidió utilizar una aproximación propuesta por Chrzanowska, la cual considera una expansión de funciones coseno.

$$f(\theta) = \frac{N \exp(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta))}{Z}$$

Se realizó un desarrollo matemático considerando las propiedades de funciones seno y coseno. Se realizó una dinámica similar al caso de 3D para encontrar una expresión del parámetro α para el modelo 1 en 2D (ec. 58). Se buscó la expresión del potencial químico y de la presión a partir de la energía libre y se formularon las variables en forma adimensional. Posteriormente mediante Scilab se realizaron los diferentes cálculos como en el caso de 3D.

Se compararon los resultados del Modelo 1 en 2D y 3D.

Posteriormente se propuso ampliar el rango de utilidad del modelo. La teoría de Onsager, que se utilizó como punto de partida para el desarrollo del trabajo solo considera el segundo coeficiente virial, por lo tanto es viable a bajas concentraciones y relación $L/D > 100$.

Para extender el rango de aplicabilidad del modelo se consideró la aproximación propuesta por Parsons-Lee. Esto permite que pueda ser utilizada para concentraciones más altas y relaciones de L/D menores a 100; condición que amplió el rango de aplicabilidad que habíamos considerado al iniciar la investigación.

En base a esto se elaboró el Modelo 2, el cual solo considera volumen excluido, pero a diferencia del Modelo 1, este posee un rango de aplicabilidad mayor.

Se realizó el análisis matemático en 3D similar al modelo anterior. Partiendo de la energía libre teniendo en cuenta lo expresado por Parsons- Lee.

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + \frac{1}{4} \frac{b}{V_m} \left(\frac{4cV_m - 3(cV_m)^2}{(1 - cV_m)^2} \right) \rho \right)$$

En todos los casos de 3D se utilizó la función de distribución con polinomios de Legendre y se buscó la expresión del parámetro α (ec. 74) a partir de la minimización de la energía libre. Posteriormente se determinó el potencial químico, la presión y las concentraciones del equilibrio de la fase isotrópica y nemática.

En este caso aparece una nueva variable de estudio, la cual relaciona el largo y el diámetro de las moléculas. Por lo tanto, una vez armado el modelo en 3D, se realizaron los cálculos considerando diferentes relaciones de L/D y se analizó como influían en los resultados.

Una vez finalizado el análisis en 3D, se procedió a estudiar el nuevo modelo para 2D, utilizando una aproximación de Parsons-Lee para dicha dimensión. En este caso la expresión de la energía libre que se utilizó para abordar el análisis es la siguiente.

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + \frac{1}{8} \frac{l}{d} \left(\frac{9cA_p}{8(1 - cA_p)} - \frac{7}{8} \ln(1 - cA_p) \right) \rho \right)$$

Al estar en 2D se consideró la función de distribución expresada como una expansión de funciones cosenos. Se procedió de manera análoga los casos anteriores, siempre abordando el análisis a partir del cálculo del parámetro α (ec. 84).

Por último se estudió un modelo que involucre tanto interacciones debidas al volumen excluido entre las moléculas como interacciones atractivas del tipo Maier-Saupe.

En este modelo aparece un nuevo término referido a las interacciones atractivas, lo que conlleva a un nuevo parámetro de análisis; el parámetro de interacción (X) propiamente dicho. Por lo tanto, la energía libre en este caso se formula de la siguiente manera.

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + b c \rho - \frac{1}{2} b^2 c X S^2 \right)$$

Se comenzó resolviendo este nuevo modelo en 3D. El desarrollo matemático fue similar al modelo 1, con la diferencia que se le agregó el nuevo término de interacciones atractivas. Por lo tanto en el análisis se debió considerar dos variables, la concentración y el parámetro de interacción.

Se calculó el parámetro α (ec. 94 y 95) para diferentes valores de concentraciones y parámetros de interacción. Se determinó la concentración a la cual se produce la transición de estado isotrópico y nemático según diferentes interacciones. Se dedujo el potencial químico y la presión reducida para cada caso y se calcularon las concentraciones de equilibrio.

Se encontró un comportamiento anómalo para altos valores de parámetro de interacción. Se está trabajando para resolver dicha conducta extraña de los resultados.

5. DESARROLLO MATEMATICO.

5.1. Referencias

c =concentración

N = Nº de moléculas

L =longitud

d =diámetro

A =Área

V =Volumen

T =Temperatura

K =constante de Boltzmann

Π = presión

μ =potencial químico

$f(\theta)$ =función distribución

X =parámetro de interacción

S =parámetro de orden

$$c = \frac{N}{V} \text{ (3D) o } c = \frac{N}{A} \text{ (2D)}$$

$$b = \frac{\pi}{4} d L^2$$

$$V_m = \frac{\pi}{4} L d^2$$

$$\frac{b}{V_m} = \frac{L}{d}$$

$$A_p = \pi d L$$

5.2. 3D Modelo 1

El modelo 1 en 3D es el modelo que se toma como punto de partida. El mismo tiene en cuenta solo las interacciones de volumen excluido entre las moléculas. Para su análisis se definió una

función de distribución expresada como una expansión de polinomios de Legendre. Se consideró moléculas cilíndricas con un largo 100 veces mayor a su diámetro y baja concentración.

5.2.1. Energía libre.

La energía libre se puede expresar como:

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T (-1 + \ln(c) + \sigma + b c \rho) \quad (1)$$

Donde:

$$\sigma = \int_0^\pi f(\theta) \ln(4\pi f(\theta)) d\Omega \quad (2)$$

$$\rho = \frac{4}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \text{sen}(\theta - \theta') f(\theta) f(\theta') d\Omega d\Omega' \quad (3)$$

5.2.2. Cálculo del parámetro α .

Minimizando la energía libre respecto a la variación de la función distribución.

$$\ln(4\pi f(\theta)) = \lambda - b c \frac{8}{\pi} \int_0^\pi |\text{sen} \gamma(\Omega, \Omega')| f(\Omega') d\Omega' \quad (4)$$

Expresando el $\text{sen}(\gamma)$ como polinomio de Legendre.

$$\text{sen}(\gamma) = \frac{\pi}{4} - \sum_0^\infty d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma)) \quad (5)$$

Donde:

$$d_{2n} = \frac{\pi (4n + 1)(2n - 3)!! (2n - 1)!!}{2^{2n+1} n! (n + 1)!} \quad (6)$$

Aplicando el teorema: "Addition theorem of spherical harmonics" podemos expresar el polinomio de Legendre como:

$$P_n(\cos(\gamma)) = P_n(\cos(\theta))P_n(\cos(\theta')) + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos(\theta))P_n^m(\cos(\theta')) \cos(m(\varphi - \varphi')) \quad (7)$$

Integrando ϕ entre 0 y 2π .

$$\int_0^{2\pi} P_n(\cos(\gamma)) d\phi = 2\pi P_n(\cos(\theta)) P_n(\cos(\theta')) \quad (8)$$

Definiendo la función de distribución como una expansión de polinomios de Legendre como expresa Lekkerkerker.

$$f(\theta) = \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} \quad (9)$$

Considerando que:

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv (\theta, \phi) \\ d\Omega &= r d\phi \sin(\theta) d\theta \\ \int d\Omega &= r \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta \\ \int d\Omega &= -1 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d(\cos\theta) \quad (10) \end{aligned}$$

Sabiendo que:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} f(\Omega) d\Omega &= 1 \\ \int_0^{\pi} \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} d\phi \sin \theta d\theta &= 1 \\ z &= -2\pi \int_0^{\pi} \exp\left(\sum_0^{\infty} \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta))\right) d(\cos\theta) \quad (11) \end{aligned}$$

Reemplazando (5) en (4)

$$\ln(4\pi f(\theta)) = \lambda - b c \frac{8}{\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{\pi}{4} - \sum_0^{\infty} d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma)) \right) f(\Omega') d\Omega' \quad (12)$$

$$\ln(4\pi f(\theta)) = \lambda + b c \frac{8}{\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{\pi}{4} - \sum_0^{\infty} d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma)) \right) f(\Omega') d\phi' d(\cos\theta') \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 \ln(4\pi f(\theta)) &= \lambda \\
 &+ b c \frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \right. \\
 &\left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{2n}(\cos(\gamma)) d\varphi' f(\Omega') d(\cos\theta') \right) \quad (14)
 \end{aligned}$$

Reemplazando (7) en (14)

$$\begin{aligned}
 \ln(4\pi f(\Omega)) &= \lambda \\
 &+ b c \frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} 2\pi \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \right. \\
 &\left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi 2\pi P_{2n}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \right) \quad (15)
 \end{aligned}$$

Reemplazando $f(\Omega)$ con (8)

$$\begin{aligned}
 \ln \left(4\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} \right) \\
 &= \lambda \\
 &+ b c \frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} 2\pi \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \right. \\
 &\left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi 2\pi P_{2n}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \right) \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(4\pi) + \sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)) - \ln(z) \\
 &= \lambda \\
 &+ b c \frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} 2\pi \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \right. \\
 &\left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi 2\pi P_{2n}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \right) \quad (17)
 \end{aligned}$$

Aplicando la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre la cual expresa que:

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_w(x) dx = \frac{2}{2w+1} \delta_{nw} \quad (18)$$

Donde:

$$\delta_{nw} = 0 \quad \text{si } n \neq w$$

$$\delta_{nw} = 1 \quad \text{si } n = w$$

Multiplicando por $\int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) d\theta$ solo quedarán los términos de $n=w$ en las expresiones que aparece $\sum_0^\infty P_{2n}(\cos(\theta))$, es decir se elimina la sumatoria.

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) \left(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)) - \ln(z) \right) d(\cos\theta) \\ &= \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) \left(\lambda \right. \\ & \quad \left. + b c \frac{8}{\pi} \left(\frac{\pi^2}{2} \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \right) \right. \\ & \quad \left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi 2\pi P_{2n}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \right) d(\cos\theta) \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) \sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)) d(\cos\theta) - \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) \ln(z) d(\cos\theta) \\ &= \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) \lambda d(\cos\theta) + b c 4\pi \int_{-1}^1 P_{2w}(\cos(\theta)) d(\cos\theta) \int_0^\pi f(\Omega') d(\cos\theta') \\ & - b c 16 \int_{-1}^1 \sum_{n=0}^\infty d_{2n} P_{2w}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta)) d(\cos\theta) \int_0^\pi P_{2w}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \quad (20) \end{aligned}$$

Sabiendo que $\int_{-1}^1 P_n(x) dx = 0$ y aplicando la ec. 18 se obtiene:

$$\frac{2}{2w+1} \alpha_{2n} = -b c 16 d_{2n} \frac{2}{2w+1} \int_0^\pi P_{2w}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \quad (21)$$

Despejando α_{2n} se obtiene:

$$\alpha_{2n} = -b c 16 d_{2n} \int_0^\pi P_{2n}(\cos(\theta')) f(\Omega') d(\cos\theta') \quad (22)$$

5.2.3. Desarrollo de σ

Partiendo de la expresión de σ .

$$\sigma = \int_0^\pi f(\theta) \ln(4\pi f(\theta)) d\Omega$$

Reemplazando con la expresión de la función distribución (9).

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} \ln\left(4\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z}\right) d\Omega \quad (23)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\int d\Omega = -1 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d(\cos\theta)$$

$$\sigma = -2\pi \int_0^\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} \ln\left(4\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z}\right) d(\cos\theta) \quad (24)$$

5.2.4. Desarrollo de ρ

Partiendo de la expresión de ρ

$$\rho = \frac{4}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \text{sen}(\theta - \theta') f(\theta) f(\theta') d\Omega d\Omega'$$

Expresando el $\text{sen}(\gamma)$ como polinomio de Legendre.

$$\text{sen}(\gamma) = \frac{\pi}{4} - \sum_0^\infty d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma))$$

Donde:

$$d_{2n} = \frac{\pi (4n + 1)(2n - 3)!! (2n - 1)!!}{2^{2n+1} n! (n + 1)!}$$

Reemplazando en ρ

$$\rho = \frac{4}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \left(\frac{\pi}{4} - \sum_0^\infty d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma)) \right) f(\theta) f(\theta') d\Omega d\Omega'$$

$$\rho = \frac{4}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \left(\frac{\pi}{4} - \sum_0^\infty d_{2n} P_{2n}(\cos(\gamma)) \right) f(\theta) f(\theta') d\varphi d(\cos\theta) d\varphi' d(\cos\theta')$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi f(\theta') d(\cos\theta') \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi f(\theta) d(\cos\theta) \right. \\ &\quad \left. - \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{2n}(\cos(\gamma)) d\varphi' f(\theta') d(\cos\theta') \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi f(\theta) d(\cos\theta) \right) \quad (25) \end{aligned}$$

Aplicando el teorema: "Addition theorem of spherical harmonics" podemos expresar el polinomio de Legendre como:

$$\begin{aligned} P_n(\cos(\gamma)) &= P_n(\cos(\theta)) P_n(\cos(\theta')) \\ &\quad + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos(\theta)) P_n^m(\cos(\theta')) \cos(m(\varphi - \varphi')) \end{aligned}$$

Integrando ϕ entre 0 y 2π .

$$\int_0^{2\pi} P_n(\cos(\gamma)) d\varphi = 2\pi P_n(\cos(\theta)) P_n(\cos(\theta'))$$

Sabiendo que: $\int f(\Omega) d\Omega = 1$

$$\rho = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} - 2\pi \sum_0^\infty d_{2n} \int_0^\pi 2\pi P_{2n}(\cos(\theta)) P_{2n}(\cos(\theta')) f(\theta') d(\cos\theta') \int_0^\pi f(\theta) d(\cos\theta) \right)$$

$$\rho = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} - 4\pi^2 \sum_0^{\infty} d_{2n} \int_0^{\pi} P_{2n}(\cos(\theta')) f(\theta') d(\cos\theta') \int_0^{\pi} P_{2n}(\cos(\theta)) f(\theta) d(\cos\theta) \right) \quad (26)$$

5.2.5. Cálculo del Parámetro de orden (S).

Partiendo de la expresión del parámetro de orden.

$$S = \int P_2(\cos(\theta)) f(\theta) d\Omega \quad (27)$$

Reemplazando con la función de distribución (9)

$$S = - \int P_2(\cos(\theta)) \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} d\varphi d(\cos\theta)$$

$$S = -2\pi \int P_2(\cos(\theta)) \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} d(\cos\theta) \quad (28)$$

5.2.6. Cálculo de equilibrio.

En el equilibrio los potenciales químicos del estado isotrópico y nemático son iguales, lo mismo ocurre con la presión. Por lo tanto se deduce a continuación las expresiones de los mismos.

$$\text{Presión: } \Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} \quad (29)$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} \quad (30)$$

Expresando el potencial químico y la presión a partir de la energía libre.

$$\mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} = \mu^0(T, \mu_0) + K T (\ln(c) + \sigma + 2bc \rho) \quad (31)$$

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} = K T c (1 + bc \rho) \quad (32)$$

Utilizando las siguientes variables adimensionales:

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(b) \quad (33)$$

$$c_i = b c \quad (34)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi b}{K T} \quad (35)$$

Se plantea el potencial químico y la presión en forma adimensional.

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(b) = \ln(c_i) + \sigma + 2c_i \rho \quad (36)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi b}{K T} = c_i(1 + c_i \rho) \quad (37)$$

Para un sistema isotrópico: $\sigma = 0$ y $\rho = 1$

Para un sistema nemático: $\sigma > 0$ y $0 < \rho < 1$

Igualando para el estado isotrópico y nemático las presiones y los potenciales químicos.

$$c_i(1 + c_i) = c_a(1 + c_a \rho) \quad (38)$$

$$\ln(c_i) + 2c_i = \ln(c_a) + \sigma + 2c_a \rho \quad (39)$$

5.3. 2D Modelo 1

El modelo 1 en 2D es similar a su análogo en 3D, es decir, tiene en cuenta solo las interacciones de volumen excluido entre las moléculas. Para su análisis se definió una función de distribución expresada como una expansión de funciones coseno.

5.3.1. Energía libre.

La energía libre se puede expresar como:

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + \frac{l^2 c}{2} \rho \right) \quad (40)$$

Donde:

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{f(\theta)}{N} \ln\left(\pi \frac{f(\theta)}{N}\right) d\theta \quad (41)$$

$$\rho = \int_0^\pi \int_0^\pi \text{sen}(\theta - \theta') \frac{f(\theta)}{N} \frac{f(\theta')}{N} d\theta d\theta' \quad (42)$$

$$c = \frac{N l^2}{A} \quad (43)$$

5.3.2. Cálculo del parámetro α .

Partiendo de la ecuación que expresa la energía libre minimizada respecto a la variación de la función distribución.

$$\ln(f(\theta)) + \frac{l^2}{A} \int_0^\pi |\text{sen}(\theta - \theta')| f(\theta') d\theta' = \lambda \quad (44)$$

Considerando que $\gamma = \theta - \theta'$

$$\ln(f(\theta)) = \lambda - \frac{l^2}{A} \int_0^\pi |\text{sen}(\gamma)| f(\theta') d\theta'$$

Expresando el $\text{sen}(\gamma)$ según Chrzanowska:

$$|\text{sen}(\gamma)| = \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} \cos(2n(\gamma)) \quad (45)$$

Teniendo en cuenta la propiedad del coseno de una diferencia.

$$\begin{aligned} \cos(\gamma) &= \cos(\theta - \theta') = \cos\theta \cos\theta' + \text{sen}\theta \text{sen}\theta' \\ \cos(2n\gamma) &= \cos(2n(\theta - 2n)) = \cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta') \end{aligned} \quad (46)$$

Reemplazando en la ec 45.

$$|\text{sen}(\gamma)| = \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) \quad (47)$$

Definiendo la función de distribución como una expansión de funciones cosenos.

$$f(\theta) = \frac{N \exp(\sum_0^{\infty} \alpha_n \cos(2n\theta))}{z} \quad (48)$$

Teniendo en cuenta la condición de normalización.

$$\int_0^{\pi} f(\theta) d\theta = N \quad (49)$$

$$\int_0^{\pi} \frac{N \exp(\sum_0^{\infty} \alpha_n \cos(2n\theta))}{z} d\theta = N$$

$$z = \int_0^{\pi} \exp\left(\sum_0^{\infty} \alpha_n \cos(2n\theta)\right) d\theta \quad (50)$$

Reemplazando la ec. 47 en la ec. 44.

$$\ln(f(\theta)) = \lambda - \frac{l^2}{A} \int_0^{\pi} \left(\frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) \right) f(\theta') d\theta'$$

Reordenando

$$\ln(f(\theta)) = \lambda - \frac{l^2}{A} \left(\int_0^{\pi} \frac{2}{\pi} f(\theta') d\theta' - \int_0^{\pi} \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) f(\theta') d\theta' \right) \quad (51)$$

Reemplazando $f(\theta)$ con la ec. 48.

$$\begin{aligned}
 & \ln\left(\frac{N \exp(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta))}{z}\right) \\
 &= \lambda \\
 & - \frac{l^2}{A} \left(\int_0^\pi \frac{2}{\pi} f(\theta') d\theta' \right. \\
 & - \int_0^\pi \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') \\
 & \left. + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) f(\theta') d\theta' \right) \\
 & \sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta) - \ln(z) \\
 &= \lambda \\
 & - \frac{l^2}{A} \left(\int_0^\pi \frac{2}{\pi} f(\theta') d\theta' \right. \\
 & - \int_0^\pi \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') \\
 & \left. + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) f(\theta') d\theta' \right) \quad (52)
 \end{aligned}$$

Multiplicando por $\int_0^\pi \cos(2w\theta) d\theta$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\pi \cos(2w\theta) d\theta \left(\left(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta) \right) - \ln(z) \right) \\
 &= \int_0^\pi \cos(2w\theta) d\theta \left(\lambda \right. \\
 & - \frac{l^2}{A} \left(\int_0^\pi \frac{2}{\pi} f(\theta') d\theta' \right. \\
 & - \int_0^\pi \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') \\
 & \left. \left. + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) f(\theta') d\theta' \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_0^{\infty} \alpha_n \int_0^{\pi} \cos(2w\theta) \cos(2n\theta) d\theta - \int_0^{\pi} \cos(2w\theta) \ln(z) d\theta \\
 &= \lambda \int_0^{\pi} \cos(2w\theta) d\theta \\
 & - \frac{l^2}{A} \left(\int_0^{\pi} \cos(2w\theta) d\theta \int_0^{\pi} \frac{2}{\pi} f(\theta') d\theta' \right. \\
 & - \int_0^{\pi} \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} \left(\int_0^{\pi} \cos(2w\theta) \cos(2n\theta) d\theta \cos(2n\theta') \right. \\
 & \left. \left. + \int_0^{\pi} \cos(2w\theta) \sin(2n\theta) d\theta \sin(2n\theta') \right) f(\theta') d\theta' \right) \quad (53)
 \end{aligned}$$

Sabiendo que:

$$\int_0^{\pi} \cos(2n\theta) \cos(2w\theta) d\theta = \frac{1}{2} \pi \delta_{nw} \quad (54)$$

$$\int_0^{\pi} \sin(2n\theta) \cos(2w\theta) d\theta = 0 \quad (55)$$

$$\int_0^{\pi} \cos(2w\theta) d\theta = 0 \quad (56)$$

Se obtiene

$$\frac{1}{2} \pi \alpha_n = \frac{l^2}{A} \left(\int_0^{\pi} \frac{2}{(4w^2 - 1)} \cos(2w\theta') f(\theta') d\theta' \right) \quad (57)$$

Reemplazando $f(\theta')$ y reordenando

$$\alpha_n = \frac{2 l^2 N}{\pi A} \left(\int_0^{\pi} \frac{2}{(4w^2 - 1)} \cos(2w\theta') \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_n \cos(2n\theta'))}{z} d\theta' \right) \quad (58)$$

5.3.3. Desarrollo de σ

Partiendo de la expresión de σ

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{f(\theta)}{N} \ln \left(\pi \frac{f(\theta)}{N} \right) d\theta$$

Reemplazando con la función de distribución, ec 52.

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta))}{z} \ln \left(\pi \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta))}{z} \right) d\theta \quad (59)$$

5.3.4. Desarrollo de ρ

Partiendo de la expresión de ρ .

$$\rho = \int_0^\pi \int_0^\pi \text{sen}(\gamma) \frac{f(\theta)}{N} \frac{f(\theta')}{N} d\theta d\theta'$$

Expresando el $\text{sen}(\gamma)$ como:

$$|\text{sen}(\gamma)| = \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} \cos(2n(\gamma))$$

Teniendo en cuenta la propiedad del coseno de una diferencia.

$$\cos(\gamma) = \cos(\theta - \theta') = \cos\theta \cos\theta' + \text{sen}\theta \text{sen}\theta'$$

$$\cos(2n\gamma) = \cos(2n(\theta - \theta')) = \cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')$$

Reemplazando la ec. 67 en 66 y posteriormente en la ec. 65.

$$|\text{sen}(\gamma)| = \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta'))$$

$$\rho = \int_0^\pi \int_0^\pi \left(\frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} (\cos(2n\theta) \cos(2n\theta') + \text{sen}(2n\theta) \text{sen}(2n\theta')) \right) \frac{f(\theta)}{N} \frac{f(\theta')}{N} d\theta d\theta'$$

Reordenando

$$\begin{aligned} \rho = & \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{f(\theta)}{N} d\theta \int_0^{\pi} \frac{f(\theta')}{N} d\theta' \\ & - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} \left(\int_0^{\pi} \cos(2n\theta) \frac{f(\theta)}{N} d\theta \int_0^{\pi} \cos(2n\theta') \frac{f(\theta')}{N} d\theta' \right. \\ & \left. + \int_0^{\pi} \sin(2n\theta) \frac{f(\theta)}{N} d\theta \int_0^{\pi} \sin(2n\theta') \frac{f(\theta')}{N} d\theta' \right) \end{aligned}$$

Sabiendo que $\int f(\theta) d\theta = N$

$$\begin{aligned} \rho = & \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4n^2 - 1)} \left(\int_0^{\pi} \cos(2n\theta) \frac{f(\theta)}{N} d\theta \int_0^{\pi} \cos(2n\theta') \frac{f(\theta')}{N} d\theta' \right. \\ & \left. + \int_0^{\pi} \sin(2n\theta) \frac{f(\theta)}{N} d\theta \int_0^{\pi} \sin(2n\theta') \frac{f(\theta')}{N} d\theta' \right) \quad (60) \end{aligned}$$

5.3.5. Cálculo del Parámetro de orden (S).

Partiendo de la expresión del parámetro de orden.

$$S = \int_0^{\pi} \cos(2\theta) \frac{f(\theta)}{N} d\theta \quad (61)$$

Reemplazando con la función de distribución (ec. 52)

$$S = \int_0^{\pi} \cos(2\theta) \frac{\exp(\sum_0^{\infty} \alpha_n \cos(2n\theta))}{z} d\theta \quad (62)$$

5.3.6. Cálculo de presión y potencial químico.

El potencial químico y la presión se pueden obtener a partir de la energía libre.

$$\text{Presión osmótica: } \Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} \quad (63)$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} \quad (64)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} = \mu^0(T, \mu_0) + K T (\ln(c) + \sigma + l^2 c \rho) \quad (65)$$

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} = K T c \left(1 + \frac{c}{2} \rho \right) \quad (66)$$

Utilizando las siguientes variables adimensionales:

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(l^2) \quad (67)$$

$$c_i = l^2 c = \frac{l^2 N}{A} \quad (68)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi l^2}{K T} \quad (69)$$

Expreso el potencial químico y la presión en forma adimensional.

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(l^2) = \ln(c_i) + \sigma + c_i \rho \quad (70)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi l^2}{K T} = c_i \left(1 + \frac{c_i}{2} \rho \right) \quad (71)$$

Para un sistema isotrópico: $\sigma = 0$ y $\rho = \frac{2}{\pi}$

Para un sistema nemático: $\sigma > 0$ y $0 < \rho < \frac{2}{\pi}$

5.4. 3D Modelo 2

El modelo 2 en 3D considera solo la interacción por volumen excluido entre las moléculas, pero a diferencia del modelo 1, posee un mayor rango de aplicación en cuanto a la relación largo/diámetro de las moléculas. La función de distribución utilizada consiste en una expansión de polinomios de Legendre.

5.4.1. Energía libre.

La energía libre del Modelo 3 en 3D se puede expresar de la siguiente manera.

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + \frac{1}{4} \frac{b}{V_m} \left(\frac{4cV_m - 3(cV_m)^2}{(1 - cV_m)^2} \right) \rho \right) \quad (72)$$

Donde σ, ρ y S son iguales que para el modelo 1 en 3D

5.4.2. Cálculo del parámetro α .

Partiendo de la ecuación que expresa la energía libre minimizada respecto a la variación de la función distribución.

$$\ln(4\pi f(\theta)) = \lambda - \frac{2}{\pi} \left(\frac{4cV_m - 3(cV_m)^2}{(1 - cV_m)^2} \right) \frac{b}{V_m} \int_0^\pi |\text{sen } \gamma(\Omega, \Omega')| f(\Omega') d\Omega' \quad (73)$$

Realizando un proceso similar al que se utilizó en el modelo 1 de 3D y recurriendo a la misma función de distribución (ec. 9) se llega a la siguiente expresión del parámetro α :

$$\alpha_{2n} = -4 \left(\frac{4cV_m - 3(cV_m)^2}{(1 - cV_m)^2} \right) \frac{b}{V_m} d_{2n} \int_0^\pi P_{2n}(\cos(\theta')) f(\theta') d(\cos\theta') \quad (74)$$

5.4.3. Cálculo de equilibrio.

Analizando la condición de equilibrio, se sabe que los potenciales químicos del estado isotrópico y nemático son iguales en dicho punto, lo mismo ocurre con la presión.

$$\text{Presión: } \Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N}$$

Potencial químico: $\mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N}\right)_{T, \mu_0, V}$

Formulando el potencial químico y la presión a partir de la energía libre.

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N}\right)_{T, \mu_0, V} \\ &= \mu^0(T, \mu_0) \\ &+ K T \left(\ln(c) + \sigma \right. \\ &+ \left[\frac{1}{4} \frac{b}{V_m} \left(\frac{4cV_m - 3(cV_m)^2}{(1 - cV_m)^2} \right) \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \frac{b}{V_m} \frac{cV_m}{(1 - cV_m)^3} (2(1 - cV_m) + 4cV_m - 3cV_m(1 - cV_m) \right. \\ &\left. \left. - 3(cV_m)^2) \right] \rho \right) \quad (75) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi &= - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_{T, \mu_0, N} \\ &= K T c \left[1 \right. \\ &+ \left(\frac{1}{2} \frac{b}{V_m} \frac{cV_m}{(1 - cV_m)^3} (2(1 - cV_m) + 4cV_m - 3cV_m(1 - cV_m) \right. \\ &\left. \left. - 3(cV_m)^2) \right) \rho \right] \quad (76) \end{aligned}$$

Utilizando las siguientes variables adimensionales:

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(V_m) \quad (77)$$

$$c_i = c V_m \quad (78)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi V_m}{K T} \quad (79)$$

Se puede mostrar el potencial químico y la presión en forma adimensional.

$$\begin{aligned}
\mu_i &= \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(V_m) \\
&= \ln(c_i) + \sigma \\
&+ \left[\frac{1}{4} \frac{b}{V_m} \left(\frac{4c_i - 3(c_i)^2}{(1 - c_i)^2} \right) \right. \\
&\left. + \frac{1}{2} \frac{b}{V_m} \frac{c_i}{(1 - c_i)^3} (2(1 - c_i) + 4c_i - 3c_i(1 - c_i) - 3(c_i)^2) \right] \rho \quad (80)
\end{aligned}$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi V_m}{K T} = c_i \left[1 + \left(\frac{1}{2} \frac{b}{V_m} \frac{c_i}{(1 - c_i)^3} (2(1 - c_i) + 4c_i - 3c_i(1 - c_i) - 3(c_i)^2) \right) \rho \right] \quad (81)$$

Para un sistema isotrópico: $\sigma = 0$ y $\rho = 1$

Para un sistema nemático: $\sigma > 0$ y $0 < \rho < 1$

5.5. 2D Modelo 2

El modelo 2 en 2D presenta características equivalente a las del modelo 2 en 3D, con la diferencia que en 2D se utiliza una expansión de funciones cosenos. Puede ser aplicado tanto en molécula cuyo largo sea del mismo orden que su diámetro como en aquellas cuyo largo supere ampliamente su diámetro.

5.5.1. Energía libre.

La energía libre se puede expresar como:

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + \frac{1}{8} \frac{l}{d} \left(\frac{9cA_P}{8(1 - cA_P)} - \frac{7}{8} \ln(1 - cA_P) \right) \rho \right) \quad (82)$$

5.5.2. Cálculo del parámetro α .

Partiendo de la ecuación que expresa la energía libre minimizada respecto a la variación de la función distribución.

$$\ln(f(\theta)) + \frac{1}{4} \frac{l}{d} \left(\frac{9cA_P}{8(1 - cA_P)} - \frac{7}{8} \ln(1 - cA_P) \right) \int_0^\pi |\text{sen}(\theta - \theta')| f(\theta') d\theta' = \lambda \quad (83)$$

Siguiendo la metodología utilizada en el modelo 1 de 2D y considerando a la función de distribución (ec. 48) se llega a la expresión del parámetro α .

$$\alpha_n = \frac{1}{2} \frac{l}{\pi d} \left(\frac{9cA_p}{8(1-cA_p)} - \frac{7}{8} \ln(1 - cA_p) \right) \left(\int_0^\pi \frac{2}{(4w^2-1)} \cos(2w\theta') \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_n \cos(2n\theta'))}{z} d\theta' \right) \quad (84)$$

5.5.3. Cálculo de presión y potencial químico.

El potencial químico y la presión se pueden deducir de la energía libre.

$$\text{Presión osmótica: } \Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N}$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} \\ &= \mu^0(T, \mu_0) \\ &+ K T \left(\ln(c) + \sigma \right. \\ &+ \left[\frac{1}{8} \frac{l}{d} \left(\frac{9cA_p}{8(1-cA_p)} - \frac{7}{8} \ln(1-cA_p) \right) \right. \\ &+ \left. \left. \frac{1}{8} \frac{l}{d} \frac{cA_p}{(1-cA_p)} \left(2 + \frac{9cA_p}{8(1-cA_p)} \right) \right] \rho \right) \quad (85) \end{aligned}$$

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} = K T c \left(1 + \frac{1}{8} \frac{l}{d} \frac{cA_p}{(1-cA_p)} \left(2 + \frac{9cA_p}{8(1-cA_p)} \right) \rho \right) \quad (86)$$

Utilizando las siguientes variables adimensionales:

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(A_p) \quad (87)$$

$$c_i = c A_p = c a \quad (88)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi A_p}{K T} \quad (89)$$

Se plantea el potencial químico y la presión en forma adimensional.

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(A_p) \\ &= \ln(ca) + \sigma \\ &+ \left[\frac{1}{8} \frac{l}{d} \left(\frac{9ca}{8(1-ca)} - \frac{7}{8} \ln(1-ca) \right) + \frac{1}{8} \frac{l}{d} \frac{ca}{(1-ca)} \left(2 + \frac{9ca}{8(1-ca)} \right) \right] \rho \quad (90) \end{aligned}$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi A_p}{K T} = ca \left(1 + \frac{1}{8} \frac{l}{d} \frac{ca}{(1-ca)} \left(2 + \frac{9ca}{8(1-ca)} \right) \rho \right) \quad (91)$$

Para un sistema isotrópico: $\sigma = 0$ y $\rho = \frac{2}{\pi}$

Para un sistema nemático: $\sigma > 0$ y $0 < \rho < \frac{2}{\pi}$

5.6. 3D Modelo 3

El modelo 3 en 3D considera las interacciones por volumen excluido entre las moléculas y las interacciones atractivas del tipo Maier-Saupe. La función de distribución utilizada consiste en una expansión de polinomios de Legendre.

5.6.1. Energía libre.

La energía libre se puede expresar como:

$$\Delta F = N \mu^0(T, \mu_0) + N K T \left(-1 + \ln(c) + \sigma + b c \rho - \frac{1}{2} b^2 c X S^2 \right) \quad (92)$$

Donde σ, ρ y S son iguales que para el modelo 1 en 3D

5.6.2. Cálculo del parámetro α .

Partiendo de la ecuación que expresa la energía libre minimizada respecto a la variación de la función distribución.

$$\ln(4\pi f(\theta)) = \lambda + b^2 c X P_2(\cos(\theta)) S - b c \frac{8}{\pi} \int_0^\pi |\text{sen } \gamma(\Omega, \Omega')| f(\Omega') d\Omega' \quad (93)$$

Siguiendo el mismo desarrollo que en el modelo 1 de 3D y utilizando la misma función de distribución (ec. 9) se llega a la expresión del parámetro α , que en este caso será diferente dependiendo si se toma 1 o más términos de la expansión de polinomios de Legendre.

Si $n=1$

$$\alpha_{2n} = -b^2 c X 2\pi \int_0^\pi P_2(\cos(\theta)) \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)))}{z} d(\cos\theta) - b c 16 d_{2n} \int_0^\pi P_{2w}(\cos(\theta')) \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta')))}{z} d(\cos\theta') \quad (94)$$

Si $n>1$

$$\alpha_{2n} = -b c 16 d_{2n} \int_0^\pi P_{2w}(\cos(\theta')) \frac{\exp(\sum_0^\infty \alpha_{2n} P_{2n}(\cos(\theta')))}{z} d(\cos\theta') \quad (95)$$

5.6.3. Cálculo de equilibrio.

En el equilibrio se cumple la condición que los potenciales químicos del estado isotrópico y nemático son iguales, al igual que ocurre con la presión.

$$\text{Presión: } \Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N}$$

$$\text{Potencial químico: } \mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V}$$

Expresando el potencial químico y la presión a partir de la energía libre.

$$\mu = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{T, \mu_0, V} = \mu^0(T, \mu_0) + K T (\ln(c) + \sigma + 2 b c \rho - b^2 X S^2 c) \quad (96)$$

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{T, \mu_0, N} = K T c \left(1 + b c \rho - \frac{1}{2} b^2 X S^2 c \right) \quad (97)$$

Utilizando las siguientes variables adimensionales:

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(b) \quad (98)$$

$$c_i = b c \quad (99)$$

$$X_i = b X \quad (100)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi b}{K T} \quad (101)$$

Se puede formular el potencial químico y la presión en forma adimensional.

$$\mu_i = \frac{\mu - \mu^0}{K T} + \ln(b) = \ln(c_i) + \sigma + 2c_i \rho - X_i S^2 c_i \quad (102)$$

$$\Pi_i = \frac{\Pi b^2}{K T} = c_i \left(1 + c_i \rho - \frac{1}{2} X_i S^2 c_i \right) \quad (103)$$

Para un sistema isotrópico: $\sigma = 0$ y $\rho = 1$

Para un sistema nemático: $\sigma > 0$ y $0 < \rho < 1$

Igualando las presiones del estado isotrópico y nemático y haciendo lo mismo con los potenciales químicos se podrán calcular las concentraciones en la coexistencia de las fases.

$$c_i(1 + c_i) = c_a \left(1 + c_a \rho - \frac{1}{2} X_a S^2 c_a \right) \quad (104)$$

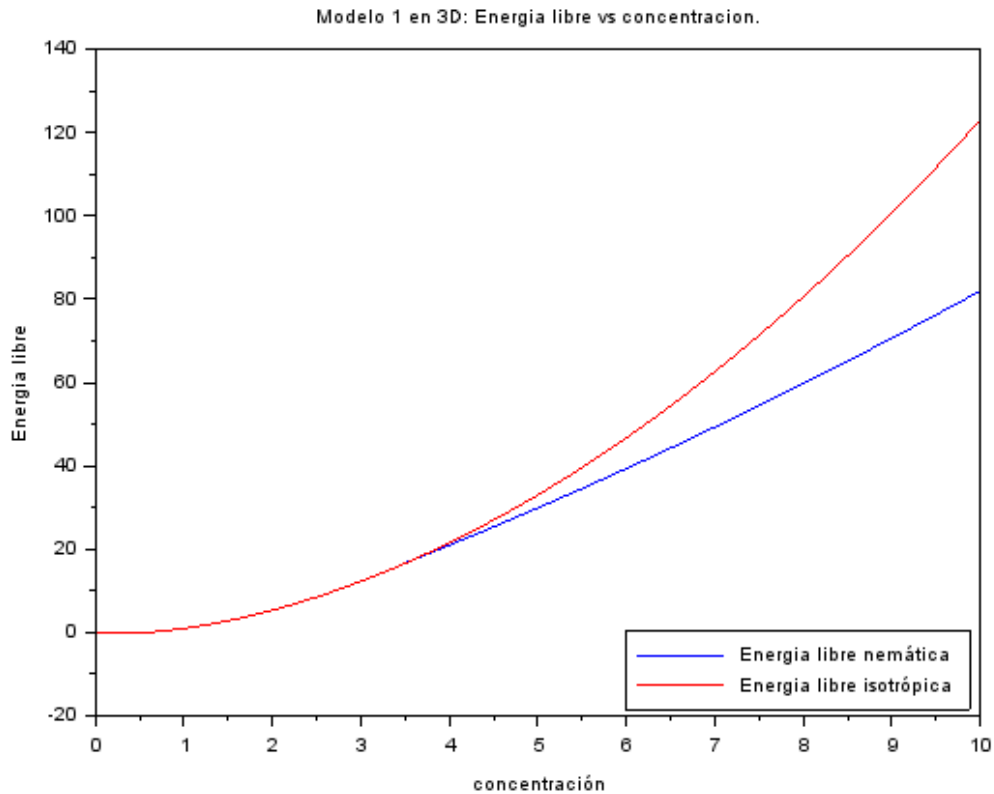
$$\ln(c_i) + 2c_i = \ln(c_a) + \sigma + 2c_a \rho - X_a S^2 c_a \quad (105)$$

6. RESULTADOS

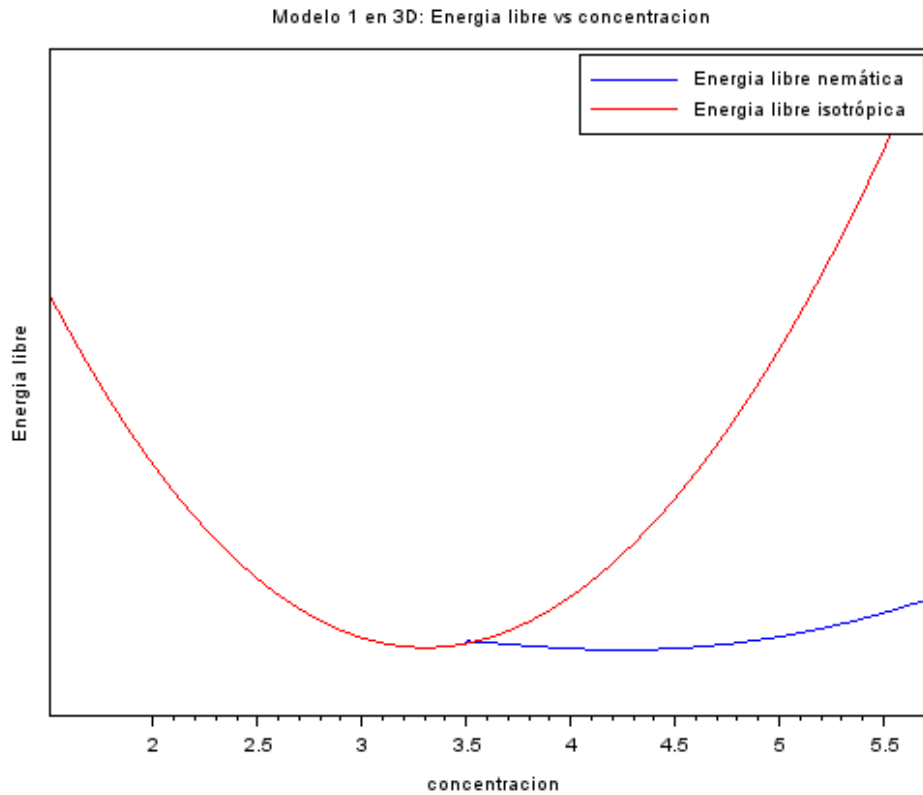
6.1. 3D Modelo 1

En el modelo 1 en 3D en el cual solo se tiene en cuenta el volumen excluido entre las moléculas se observa que la transición entre el estado isotrópico y nemático se produce para un valor de concentración adimensional de 3,5. En este modelo, pueden coexistir en el equilibrio la fase isotrópica y nemática con concentraciones de 3,29 para la isotrópica y 4,19 para la nemática.

En la siguiente grafica se refleja la energía libre en función de la concentración.



Analizando la curva de la energía libre en función de la concentración se puede ver la doble tangencia, la cual refleja el equilibrio de las dos fases (isotropía y nemática)



La función distribución se expresó como una expansión de polinomios de Legendre, por lo tanto se analizó el modelo teniendo en cuenta diferentes números de términos. Los resultados obtenidos se ven en la siguiente tabla, en donde se puede observar que son necesarios como mínimo 5 términos de la expansión para poder obtener un buen resultado.

n	C_{iso}	C_{nem}	ρ	σ	S
1	3.50443	3.86467	0.79814	0.74190	0.56830
2	3.32659	4.03026	0.63796	1.31893	0.73490
3	3.29668	4.13996	0.58490	1.52263	0.77748
4	3.29139	4.17911	0.56945	1.58434	0.78901
5	3.29055	4.18872	0.56593	1.59867	0.79159

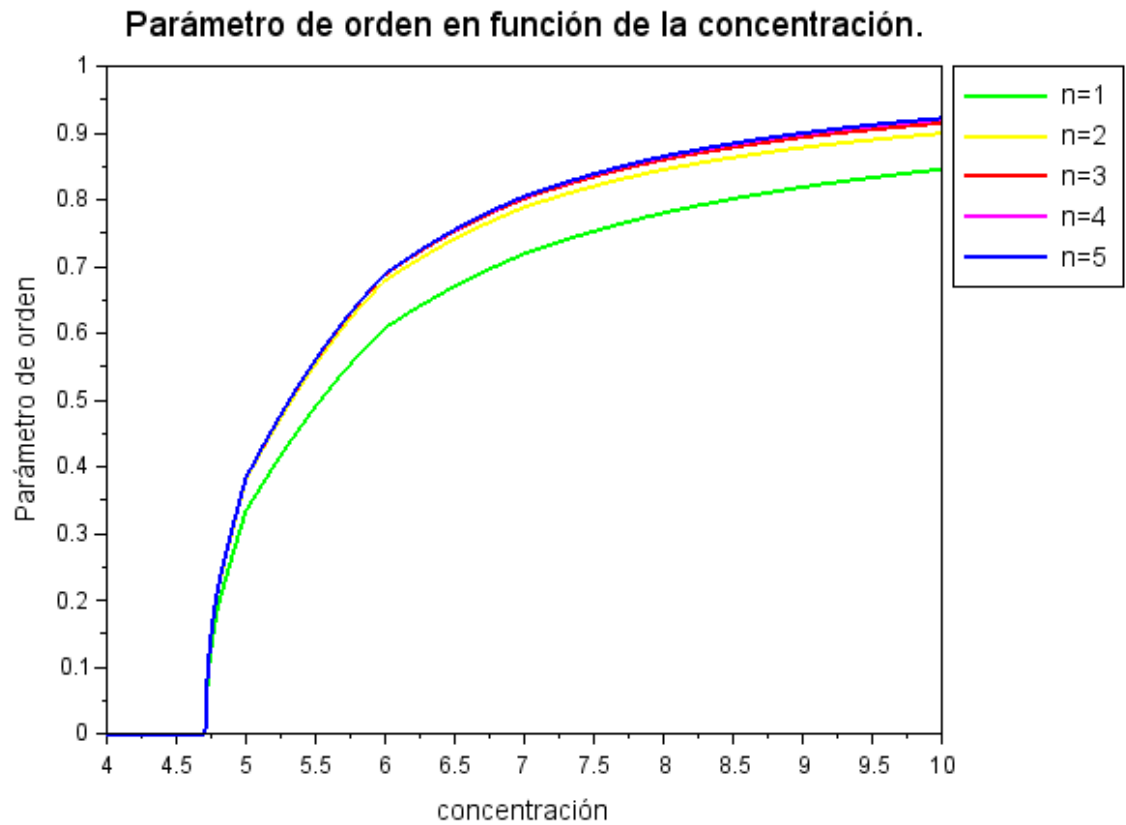
6	3.29042	4.19062	0.56525	1.60144	0.79208
7	3.29040	4.19095	0.56514	1.60191	0.79217
8	3.29040	4.19101	0.56512	1.60199	0.79218
Onsager	3.34	4.488	0.497	1.925	0.848

En base a estos resultados se puede decir que la función de distribución propuesta como expansión de polinomios de Legendre se ajusta a la teoría de Onsager, debido a que los resultados son similares.

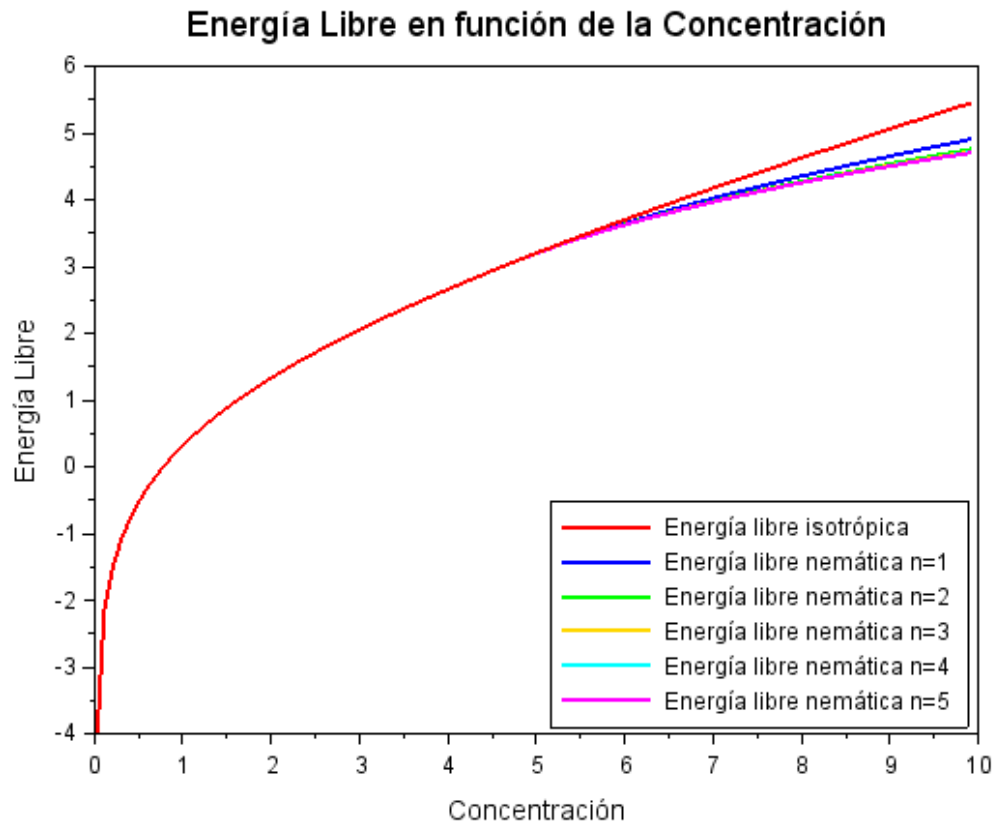
6.2. 2D Modelo 1

En el modelo en 2D en el cual solo se tiene en cuenta las interacciones generadas por volumen excluido entre las moléculas se obtuvo que la transición entre el estado isotrópico y nemático se produce para una concentración de 4.712. Se observó que existe coexistencia en el equilibrio entre la fase isotrópica y nemática, sino que la transición se produce de manera continua.

En este modelo se resolvió, mediante una expansión en funciones coseno, la función de distribución y el término de interacción. Los resultados muestran que el número de términos empleados no afecta la concentración de transición, ya el número de términos solo toma importancia para parámetro de orden grande. En la siguiente grafica se refleja el parámetro de orden en función de la concentración para diferentes números de términos.



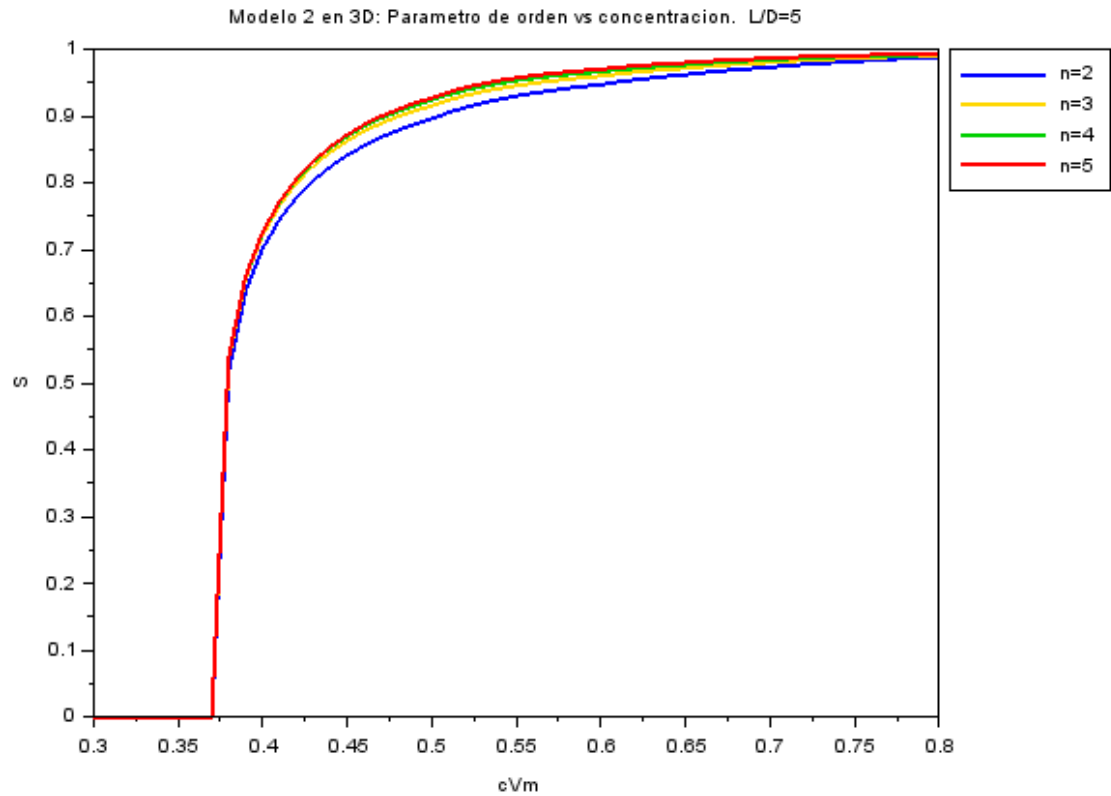
En la gráfica de la Energía libre en función de la concentración, se ve que para bajas concentraciones el sistema estará en estado isotrópico, mientras que a mayores concentraciones será nemático. Respecto a la cantidad de términos a tener en cuenta en la expansión se ve que a partir de 2 términos las curvas se superponen, por lo tanto no es necesario mayor cantidad de términos.



6.3. 3D Modelo 2

En el modelo 3 se planteó una aproximación que permite ampliar la aplicabilidad del modelo a moléculas de menor relación L/D , debido a que la teoría planteada como punto de partida, se basaba en análisis a bajas concentraciones y relación de $L/D > 100$.

En primer lugar se analizó el número de términos que era necesario considerar en la expansión de polinomio de Legendre utilizada en la función de distribución. Se examinó para una relación $L/d=5$. En el siguiente gráfico del parámetro de orden en función de la concentración se puede ver que con 5 términos es suficiente para obtener una buena aproximación.



Luego se estudió la influencia de la relación L/D. En la siguiente tabla se muestra la transición isotrópica–nemática obtenida a partir de la aproximación propuesta. Se indican las concentraciones de la coexistencia de las fases, la presión, el potencial químico, el parámetro de orden y el parámetro orientacional α .

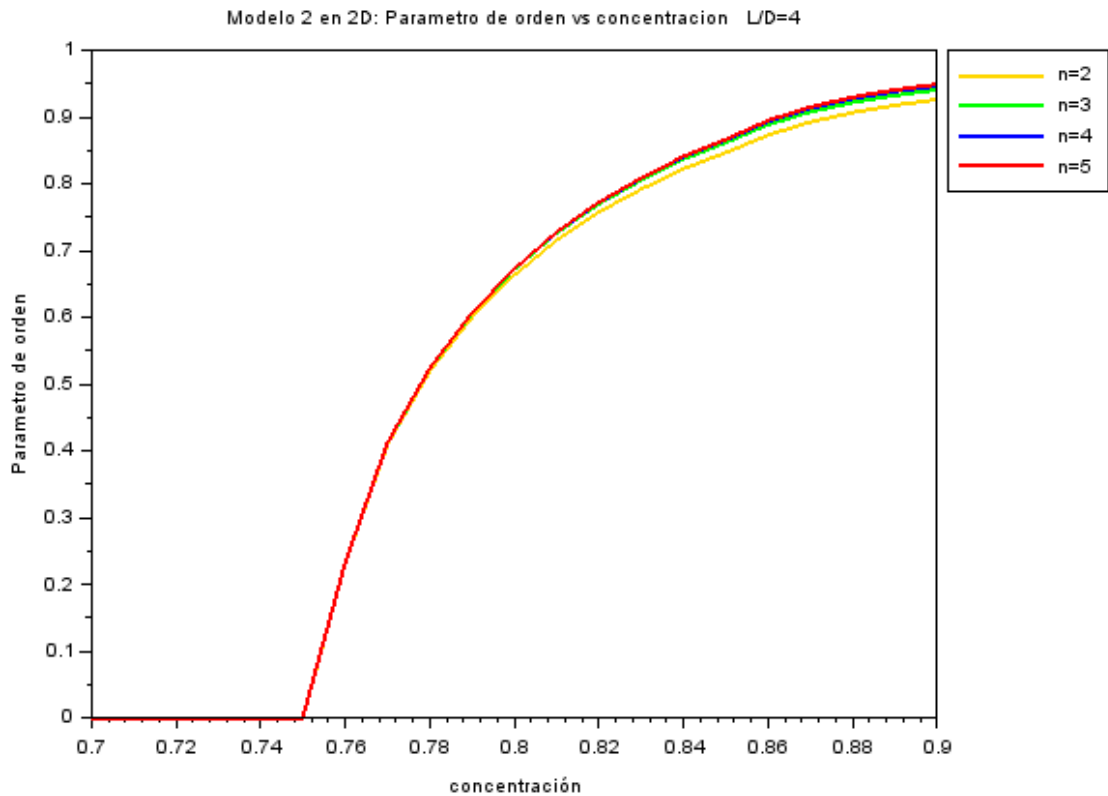
L/D	$(c V_m)_{iso}$	$(c V_m)_{nem}$	Π_{eq}	μ_{eq}	S	α_{eq}
3	0,4682352	0,5442644	3,8182977	9,6189656	0,8529518	0,0405388
5	0,3619214	0,4292726	2,426734	7,92699	0,8305341	0,0207342
7	0,2957154	0,356452	1,3796287	5,2717655	0,8240613	0,0192684
10	0,2323974	0,2840777	1,2877746	6,3386838	0,8171722	0,0180487
20	0,1359506	0,1694775	0,6700272	5,203603	0,8072821	0,0158047
100	0,0315645	0,0400153	0,1395278	3,2505671	0,7953926	0,0137762
1000	0,0032768	0,0041354	0,0141027	0,8731912	0,7829368	0,0133292

Los resultados conseguidos se compararon con los obtenidos por Melgar, quien considera moléculas esfero-cilíndricas y los mismos resultaron muy similares.

6.4. 2D Modelo 2

En este caso se planteó una aproximación que permita un rango mayor de aplicación del modelo en 2D. Es decir podrá utilizarse también en sistemas con cuyo largo sea del orden de su diámetro.

Se utilizó una la función de distribución definida como una expansión de cosenos, por lo tanto en primer lugar se determinó la cantidad de términos necesarios para lograr una buena aproximación. Se graficó el parámetro de orden en función de la concentración para una relación $L/D=4$



Posteriormente se analizó el comportamiento para diferentes relaciones de L/D. En la siguiente tabla se muestran los resultados para un sistema de L/D=6 y L/D=4. Estos resultados son preliminares ya que se continúa trabajando sobre los mismos.

L/D=6		L/D=4	
cA_p	P	cA_p	P
0,1	0,111	0,1	0,108
0,15	0,178	0,15	0,169
0,2	0,254	0,2	0,236
0,25	0,344	0,25	0,313
0,3	0,452	0,3	0,402
0,35	0,584	0,35	0,506
0,4	0,750	0,4	0,633
0,45	0,963	0,45	0,792
0,5	1,246	0,5	0,997
0,55	1,633	0,55	1,272
0,6	2,185	0,6	1,656
0,65	3,007	0,65	2,221
0,7	3,453	0,7	3,105
0,75	3,887	0,75	4,600
0,8	4,663	0,8	5,327
0,85	6,215	0,85	6,497
0,9	10,192	0,9	9,547

6.5. 3D Modelo 3

Los resultados obtenidos para este modelo resultaron erróneos, por lo tanto fue necesario buscar nuevas alternativas para el modelado, las cuales están siendo estudiadas.

7. PRESENTACIONES REALIZADAS

Se realizó un trabajo en modalidad de póster. Título: " Modelado de transiciones de fases en cristales líquidos confinados a 2D". El mismo se presentó en el Tercer Congreso Internacional Científico y Tecnológico, organizado por la CIC, en el Teatro Argentino. La Plata, 1 de septiembre de 2016.

8. CONCLUSIONES

En base a lo plasmado anteriormente se puede ver que existe un comportamiento diferente en cuanto a la transición isotrópica-nemática de un cristal líquido en 3D y 2D. La diferencia fundamental radica en el hecho que en 2D la transición se produce de manera continua, mientras que en 3D existe la coexistencia de las fases.

En cuanto al desarrollo matemático, la función distribución en 3D se planteó como una expansión de polinomio de Legendre. La misma arroja resultados muy similares a los de Onsager. Fueron necesarios 5 términos de la expansión para lograr resultados apropiados. En dos dimensiones se utilizó una expansión de funciones cosenos, la cual resultó ser adecuada para el modelado. El número de términos empleados no afecta la concentración de transición, ya que solo toma importancia para parámetro de orden grande.

La extensión del rango de aplicación de la teoría resulta de suma importancia, debido a que elimina la limitación que se presentaba anteriormente en cuanto a la concentración del medio y tamaño de las moléculas. Esto permite ser utilizada en mayor cantidad de sistemas, sin que tengan una restricción en cuanto a la esbeltez de las moléculas. Los resultados en 2D son preliminares debido a que se está trabajando sobre los mismos.

En relación al modelo que tiene en cuenta las interacciones por volumen excluido y interacciones atractivas de tipo Maier-Soupe, no se pudo finalizar su estudio, es por tal motivo que sería muy interesante la prórroga de la beca para poder dar un cierre adecuado a la investigación.

9. REFERENCIAS

L. Onsager, 1949, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, Ann. NYAcad. Sci. 51

H. N. W. Lekkerkerker, 1983, On the isotropic liquid crystal phase separation in a solution of rodlike.

A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, 1986, Effect of Electrostatic Interaction on the Liquid Crystal Phase Transition in Solutions of Rodlike Polyelectrolytes.

P. Almeida, A simple theory of peptide interactions on a membrane surface: Excluded volume and entropic order, 2005.

A. Chrzanowska, 2005, On the application of the Onsager DFT theory to two-dimensional system of hard needles, Vol. 36.

A. Matsuyama, T. Kato, 1996, Theory of binary mixtures of a flexible polymer and a liquid crystal.

T. Kihara, 1988, Simplified Onsager Theory of Lyotropic Liquid Crystals.

M. F. Melgar, 2009, A generalisation of the Onsager trial-function approach: describing nematic liquid crystals with an algebraic equation of state.

J.A, Cuesta, D. Frenkel, 1990, Monte Carlo simulation of two dimensional hard ellipses. Phys. Rev. A 42, 2126–2136.

D. Frenkel, R. Eppenga, 1985, Evidence for algebraic orientational order in a two-dimensional hard-core nematic, Phys. Rev. Vol 30, Nº 3.

M. A. Bates, D. Frenkel, 2000, Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids, J Chem. Phys., Vol 112, Nº22.