



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Transición nemático-esméctica: un  
modelo de campo medio

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICO

PRESENTA:  
DIEGO MARQUINA DE HOYOS

DIRECTOR DE TESIS:  
IVÁN SANTAMARÍA HOLEK



2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



A Cristy

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Cras quam felis, auctor non faucibus vel, fringilla vitae tellus. Sed porta venenatis mattis. Aliquam erat volutpat. Integer in nibh nisl. Nam egestas justo et sapien fermentum tristique.

Aliquam pharetra ante sodales metus porta eget condimentum tellus tempor.

Maecenas ornare urna eu nibh suscipit eu commodo ligula dapibus. Proin  
consectetur justo eget metus ornare sed porta orci cursus.





# Agradecimientos

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) el apoyo financiero recibido a través de una beca del proyecto IN-102609.

Agradezco al Dr. Iván Santamaría Holek por todo su apoyo y paciencia en la realización de este proyecto, por orientarme siempre que perdí el rumbo, compartir pláticas, experiencias, frustraciones y alegrías; y por su amistad.

Agradezco también al Dr. Humberto Jair Híjar Juárez por sus valiosas aportaciones y por su gran trabajo que hizo posible publicar en conjunto un artículo sobre este tema.



# Índice general

<b>1. Resumen</b>	<b>9</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>3. Elementos de dinámica de polímeros</b>	<b>17</b>
3.1. Soluciones de polímeros rígidos con forma de barra . . . . .	17
3.2. La función de distribución orientacional en equilibrio . . . . .	19
3.2.1. Teoría de campo medio dinámica . . . . .	23
3.3. Nemático . . . . .	23
3.3.1. Parámetro de orden . . . . .	24
3.4. Esmético . . . . .	26
3.4.1. Esmético A . . . . .	27
<b>4. Termodinámica de no equilibrio</b>	<b>29</b>
4.1. Termodinámica irreversible lineal . . . . .	29
4.1.1. Producción de entropía . . . . .	30
4.1.2. Ecuación de balance de entropía . . . . .	32
4.1.3. Relaciones fenomenológicas y coeficientes de Onsager . . . . .	33
4.1.4. Difusión-reacción . . . . .	33
4.2. Análisis de estabilidad lineal . . . . .	36
4.2.1. Perturbaciones alrededor de un punto de equilibrio . . . . .	36
4.2.2. Bifurcaciones y rompimiento de la Simetría . . . . .	37
4.3. Termodinámica de no equilibrio mesoscópica . . . . .	39
4.3.1. Procesos de transporte y procesos activados . . . . .	39
4.3.2. Ecuación de <i>Fokker-Planck</i> . . . . .	40
4.3.3. Producción de entropía mesoscópica . . . . .	42
4.3.4. Ecuación de <i>Fokker-Planck</i> con 2 grados de libertad . . . . .	43
4.4. Ecuaciones de reacción-difusión . . . . .	45

4.4.1. Oscilaciones químicas . . . . .	45
4.4.2. Ecuaciones de reacción-difusión . . . . .	46
<b>5. Ecuaciones de evolución</b>	<b>49</b>
5.1. Ecuación dinámica para el parámetro de acoplamiento $U$ . . . . .	49
5.2. Difusión traslacional en la ecuación dinámica para el parámetro de orden $S$ . . . . .	51
5.2.1. Energía libre y el sistema en equilibrio . . . . .	53
5.3. Estabilidad del sistema . . . . .	55
<b>6. Más allá de la aproximación de desacoplamiento en la transición isotrópico - nemática</b>	<b>65</b>
6.1. Cerradura exacta de equilibrio (IHK) . . . . .	66
6.2. Cerradura paramétrica (KAC) . . . . .	67
6.3. Cerradura dinámica (HMS) . . . . .	68
6.4. Formación de patrones y ondas viajeras para los modelos IHK, KAC y HMS . . . . .	72
<b>7. Transición al estado esméctico</b>	<b>77</b>
7.1. Vector director paralelo a $\hat{z}$ : esméctico A . . . . .	78
<b>8. Discusión y conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>I. Publicaciones</b>	<b>87</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>99</b>

# 1 Resumen

En esta tesis se estudia la formación de patrones en cristales líquidos poliméricos uniaxiales, i.e. moléculas rígidas en forma de barra, para diferentes aproximaciones de clausura. Utilizando los principios de la termodinámica mesoscópica de no equilibrio y la aproximación de campo medio de *Maier-Saupe*, se derivó una ecuación de *Fokker-Planck* para la función de distribución y posteriormente se derivaron las ecuaciones de evolución para el parámetro de orden escalar  $S$  y para el parámetro de acoplamiento  $U$ , mismo que está linealmente relacionado con la densidad  $\rho$ . Se hizo un análisis lineal para entender el comportamiento del sistema al ser perturbado cerca del equilibrio, en ausencia de campos externos no perturbativos, y se encontró que las perturbaciones evolucionan para formar patrones y, en ciertos casos, ondas viajeras para  $S$  y para  $U$ . Al considerar simultáneamente los efectos de los patrones de  $S$  y  $U$  se encontró que el sistema puede realizar una transición de fase al estado esméctico.



## 2 Introducción

Según Subrahmanyam Chandrasekhar, premio Nobel de Física en 1983, los cristales líquidos son un estado de la materia que tiene propiedades entre aquellas de un líquido convencional y las de un cristal [1]. Dicho de otro modo, bajo ciertas condiciones un cristal líquido se comporta como líquido mientras que bajo otras como un cristal. Sin embargo, lo más interesante de estos sistemas es que pueden presentar una combinación de ambos comportamientos simultáneamente.

Los cristales líquidos se descubrieron por primera vez en 1888 por Friedrich Reinitzer, cuando observó que una sustancia derivada del colesterol formaba un líquido turbio cuando lo calentaba hasta su temperatura de fusión. Al seguir calentando, la turbidez persistía hasta que a cierta temperatura el líquido se volvía transparente. Poco tiempo después se descubrieron otras sustancias que presentaban el mismo comportamiento y pronto se demostró que ese nuevo estado de la materia aparecía intermedio entre el sólido y el líquido [2].

Los líquidos simples pueden describirse con buen grado de aproximación como compuestos por partículas o moléculas de forma esférica y, por lo tanto, su estado carece de orden traslacional. Los cristales líquidos, formados por moléculas alargadas, pueden presentar dos tipos de orden, uno traslacional y otro orientacional y pueden encontrarse en un estado isotrópico, es decir, sin orden orientacional ni traslacional alguno, en el que se comportan como líquidos simples o conforme se cambian las condiciones físicas del entorno en el que se encuentra el sistema, como la temperatura o la presión, se le puede hacer pasar por toda una gama de distintos ordenamientos, tanto traslacionales como orientacionales, hasta llegar a un estado completamente ordenado en el que cada molécula del cristal tiene una posición y una alineación bien definida, como un sólido cristalino. A este último estado se le puede conocer como fase nemática o fase esméctica dependiendo de cómo estén ordenados los centros de masa de las moléculas (más adelante se analizarán a detalle las diferencias entre nemático y esméctico). Son los estados intermedios, en los que las moléculas no están ni completamente ordenadas ni completamente desordenadas, los que tienen la combinación de propiedades de los estados líquido y sólido cristalino, y de ahí que



se les llame cristales líquidos.

El estudio de la física de transiciones de fase es universal, y los cristales líquidos presentan un sistema relativamente fácil de manejar y por lo tanto su estudio contribuye a un mejor entendimiento de sistemas más complejos. Por otro lado los cristales líquidos tienen propiedades ópticas inusuales. Los nemáticos y el esméctico A son uniaxiales. Las propiedades de los nemáticos y colestéricos, cristales líquidos quirales debido a su estructura helicoidal, son llevadas a cabo por un sustrato fluido y flexible, por lo que son extremadamente sensibles a perturbaciones externas aunque éstas sean muy débiles. Los colestéricos presentan reflexiones de Bragg en la región visible. La longitud de onda de estas reflexiones depende de la temperatura, así que el color de el material puede cambiar drásticamente en un intervalo de temperatura de unos pocos grados. Esto tiene aplicaciones como detección de puntos calientes en microcircuitos, localización de fracturas y tumores en humanos, conversión de imágenes infrarrojas, etc. Los cristales líquidos también son sensibles a otros agentes como la presión, densidad, contaminantes químicos, campos externos, etc.

Otra propiedad interesante que presentan los cristales líquidos es la de birefringencia. Al estar orientadas las moléculas de un cristal líquido, se pierde la isotropía y por lo tanto la luz polarizada paralelamente al vector director tiene un índice de refracción diferente a la luz polarizada en otras direcciones.

Esta riqueza de comportamientos ha hecho que los cristales líquidos revolucionaran la tecnología de dispositivos ópticos gracias a su capacidad de polarizar la luz de manera proporcional a la torsión de las cadenas de cristales líquidos [3], la figura 2.0.1 muestra cómo un cristal líquido presenta distintas polarizaciones en diferentes regiones. Los cristales líquidos son la base de la mayoría de las pantallas planas, displays de relojes, calculadoras, etc. También son utilizados para formar fibras ultra resistentes como el Kevlar y en la industria cosmética se utilizan para formar liposomas, esferas huecas que pueden ir liberando paulatinamente sustancias a la piel [4].

Sin embargo también es importante entender el comportamiento de los cristales líquidos puesto que se encuentran en sistemas biológicos y físicos “naturales”, como los fosfolípidos que, entre otras funciones, componen las membranas celulares; y lipoproteínas como la mielina que juega un papel esencial en la sinapsis neuronal [4].

Además de la importancia de los cristales líquidos *per se*, la formación de patrones y estructuras ordenadas es muy interesante y tiene aplicaciones extensas. La formación de patrones provee una explicación de cómo sistemas simples de moléculas pequeñas se auto ensamblan para formar patrones altamente complejos. Esto permite crear nuevos materiales de funcionalidad avanzada, explicar la morfogénesis, que son los procesos biológicos que causan que un organismo desarrolle su forma, etc. El

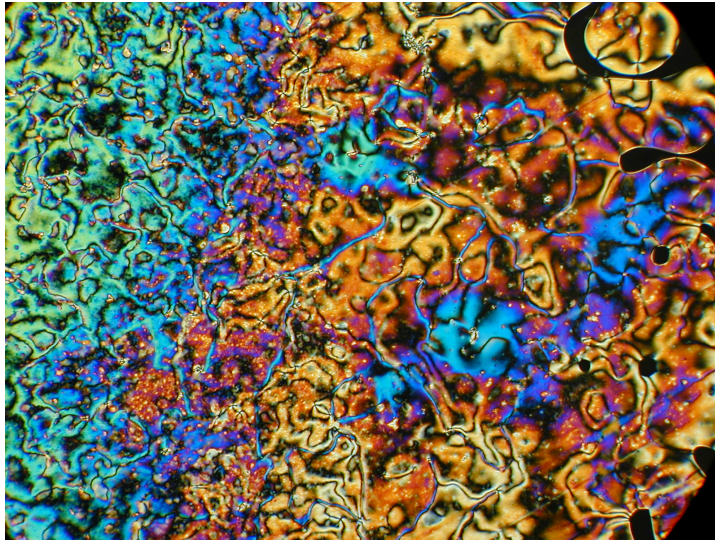


Figura 2.0.1: Propiedades ópticas de los cristales líquidos. Imagen tomada utilizando un microscopio óptico polarizado.

matemático inglés Alan Turing fue el primero en tratar de explicar la morfogénesis mediante patrones (ahora llamados patrones de Turing). Un caso particularmente interesante es el publicado por Kondo y Asai [5], donde explican mediante la evolución dinámica de patrones de Turing el desarrollo embrionario de ciertos peces tropicales (*Pomacanthus imperator*), ver figura 2.0.2. En resumen, el estudio de patrones permite estudiar sistemas y estructuras complejas a partir de sistemas relativamente sencillos, y los cristales líquidos presentan nuevamente un sistema relativamente fácil de manejar que permite entender la esencia de estos procesos.

La figura 2.0.3 muestra moléculas de un cristal líquido nemático y el parecido con moléculas rígidas en forma de barra es notorio. Debido a esto, con frecuencia los cristales líquidos se modelan suponiendo que son polímeros rígidos con forma de barra que forman una suspensión, es decir, se encuentran sumergidos en un medio continuo acuoso que les “provee” con cierta energía térmica. Es por esto que resulta muy importante entender la dinámica de polímeros si se quiere entender el comportamiento de los cristales líquidos. También es muy importante entender la termodinámica del sistema para poder modelar y explicar adecuadamente las transiciones de fase que presentan y los factores que influyen en éstas. En particular, como se mostrará a lo largo de este trabajo, la termodinámica mesoscópica de no equilibrio es muy útil para realizar esta tarea porque permite trabajar en una escala intermedia entre la

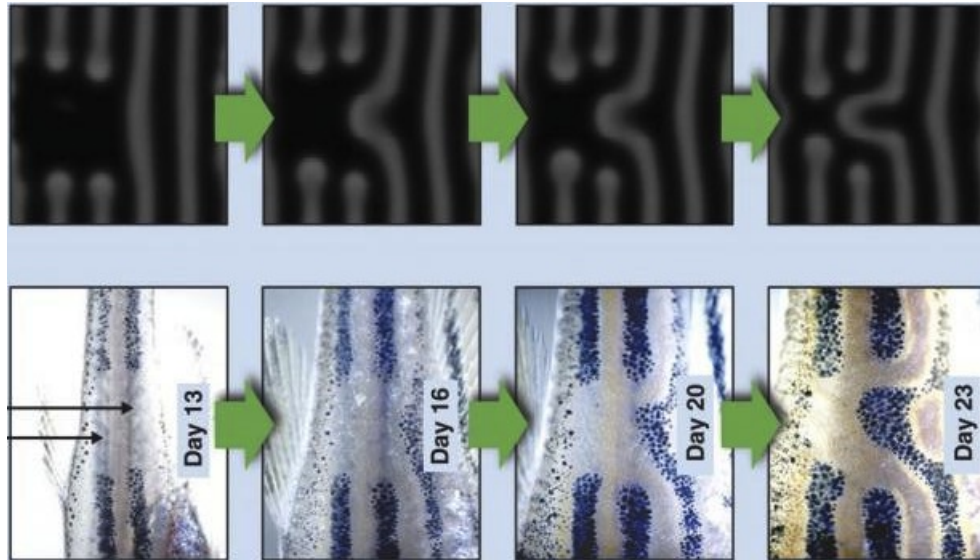


Figura 2.0.2: Desarrollo embrionario de *Pomacanthus imperator* explicado mediante la evolución dinámica de patrones de Turing.

escala molecular y la escala macroscópica, precisamente allí donde la naturaleza de la suspensión es importante.

Estudiando sistemas químicos oscilatorios como el “Brusselator” y sistemas de ecuaciones acopladas como las ecuaciones de Lotka-Volterra, surgió la idea de que los cristales líquidos podrían comportarse de manera similar. El grado de ordenamiento de las moléculas depende de la densidad y a su vez la densidad depende del orden orientacional, por lo que se decidió investigar cómo se comportan estos sistemas acoplados. La meta era lograr demostrar que se podían formar patrones oscilantes debido a este acoplamiento.

A grandes rasgos el procedimiento seguido en el presente trabajo fue el siguiente. Utilizando la termodinámica mesoscópica de no equilibrio se llegó a una ecuación de *Fokker-Planck* que describe la evolución temporal de la función de densidad de probabilidad, que depende de un potencial, en este caso se utilizó el potencial de campo medio de Maier-Saupe, de la temperatura, y de los coeficientes de difusión; y por lo tanto describe el comportamiento dinámico del sistema. Una vez obtenida la ecuación de *Fokker-Planck*, a partir de ella se dedujeron las ecuaciones de tipo reacción difusión acopladas para las cantidades físicas macroscópicas que describen el estado del sistema y su evolución temporal y espacial. Una vez que se tenían las ecuaciones de evolución, se procedió al enfoque principal del trabajo que es el

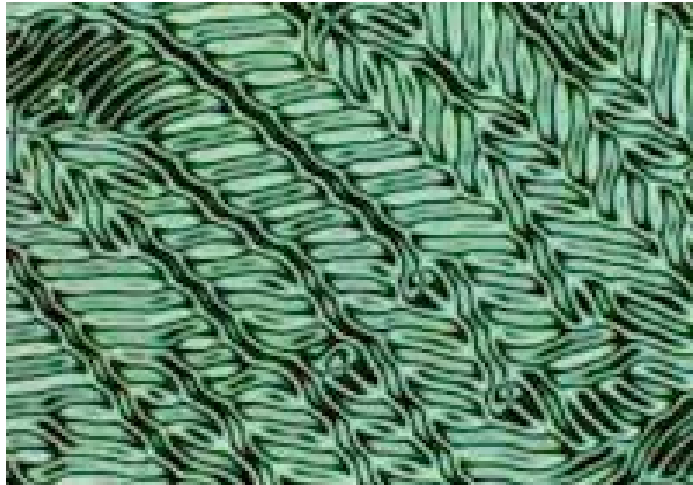


Figura 2.0.3: Desarrollo embrionario de *Pomacanthus imperator* explicado mediante la evolución dinámica de patrones de Turing.

estudio de la formación de patrones y las transiciones de fase. Para esto, se hizo un análisis de estabilidad lineal donde se demostró que las ecuaciones derivadas predicen la formación de patrones dinámicos que evolucionan llevando al sistema de una fase isotrópica a una nemática y, finalmente, a una fase esméctica.

El valor de las contribuciones del presente trabajo radica en el hecho de que anteriormente la formación de patrones se había mostrado para el caso del sistema bajo los efectos de un flujo externo impuesto sobre el sistema [6, 7]. Sin embargo, se mostró en esta tesis que el acoplamiento entre la densidad  $\rho$  y el parámetro de orden escalar  $S$ , puede producir patrones aún en la ausencia de flujo. Hasta donde se tiene conocimiento, es la primera vez que se describe la transición de fase nemático-esméctica, sin la presencia de algún campo externo no perturbativo, mediante una perturbación del sistema en equilibrio.



# 3 Elementos de dinámica de polímeros

Como se mencionó en la introducción, una serie de modelos importantes de cristales líquidos se da en términos de suspensiones de polímeros rígidos alargados. Como se verá más adelante, el desarrollo de nuestro trabajo se enfoca en esta línea de modelaje por lo que consideramos apropiado ofrecer en esta sección una revisión de los principales resultados asociados con la descripción de estos sistemas por medio de la dinámica de sistemas poliméricos.

## 3.1. Soluciones de polímeros rígidos con forma de barra

Aunque muchos polímeros son flexibles y tienen forma de espiral aleatorio, hay una clase grande de polímeros que no son flexibles y toman una estructura en forma de barra. Las soluciones de polímeros delgados en forma de barra de largo  $L$  y diámetro  $b$  se pueden clasificar en cuatro regímenes de concentración. Sea  $\rho$  la masa de los polímeros por unidad de volumen de la solución, entonces el número de polímeros por volumen está dado por [8]

$$\nu = \frac{\rho}{M} N_A \quad (3.1.1)$$

donde  $M$  es la masa molecular y  $N_A$  es el número de Avogadro.

Una *solución diluida* de estas moléculas se define como aquella que tiene una concentración suficientemente baja de modo que la distancia promedio  $l$  entre los polímeros,  $l \simeq \nu^{-1/3}$ , sea mucho mayor que  $L$ , i.e.,

$$\nu^{-1/3} \gg \nu_1^{-1/3} \simeq L \quad (3.1.2)$$

o en términos del volumen

$$\nu \ll \nu_1 \simeq 1/L^3. \quad (3.1.3)$$

La idea física detrás de esta definición es que, en dicha solución cada polímero puede rotar libremente sin interferir con otros polímeros.

Si, en cambio,  $\nu \gtrsim \nu_1$  la rotación de cada polímero se ve severamente restringida por los otros polímeros, de manera que la dinámica de los polímeros será completamente diferente a la de la solución diluida. Las suspensiones en las que se cumple la condición anterior se denominan *soluciones semidiluidas*. Sin embargo, conviene mencionar que, de acuerdo con las observaciones experimentales [8], en las soluciones semidiluidas las propiedades estáticas, i.e. en equilibrio, no se ven seriamente afectadas hasta que la solución alcance otra concentración característica  $\nu_2 \gg \nu_1$ , en donde sucede que los efectos de las interacciones moleculares sí son determinantes en las propiedades del sistema en equilibrio.

Las situaciones anteriores ponen en claro que es apropiado definir el *volumen excluido*, que es el volumen inaccesible a otras moléculas del sistema debido a la presencia de la primera [9]. Para barras rígidas el volumen excluido es del orden de  $bL^2$  (donde  $b$  es el diámetro de la molécula), así que las propiedades estáticas no se verán afectadas mientras se cumpla

$$\nu_1 \lesssim \nu \ll \nu_2 \simeq 1/bL^2. \quad (3.1.4)$$

La conformación de equilibrio del sistema de polímeros está determinada, de manera importante, por la concentración cuando ésta adquiere valores del orden  $\nu \gtrsim \nu_2$ , que es cuando la solución se denomina *concentrada*. Si  $\nu$  es del orden de  $\nu_2 \simeq 1/bL^2$ , entonces la solución es isotrópica, lo que da a sus propiedades dinámicas y de equilibrio una característica particular. Recordemos que la fase isotrópica es aquella en la que no hay orden ni traslacional ni orientacional del sistema de partículas.

Cuando el volumen específico  $\nu$  es mayor que  $\nu_2$  ( $\nu > \nu_2$ ), entonces los polímeros se alinean macroscópicamente en equilibrio y la solución se convierte en un líquido anisotrópico[8, 10], es decir, surge el orden orientacional entre las moléculas que lo componen. Se le llama *nemáticos* a aquellos cristales líquidos cuyas moléculas tienen dirección ordenada, casi paralelas unas a otras, mientras que su arreglo posicional es aleatorio, como en los líquidos normales. Si la concentración aumenta aún más y tiene lugar una fluctuación de densidad suficientemente grande en el sistema, o éste se ve perturbado por un agente externo, entonces aparece un orden posicional que da lugar a los llamados cristales líquidos *esméticos*, estas situaciones se muestran en la Figura 3.1.1

Hasta este momento, se han definido los estados posibles de los cristales líquidos y algunas de sus características. En las siguientes secciones se describe cómo caracterizar, desde el enfoque de la mecánica estadística, a los sistemas mediante la función de distribución orientacional y posteriormente mediante el parámetro de orden orien-

### 3.2. LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN ORIENTACIONAL EN EQUILIBRIO 19

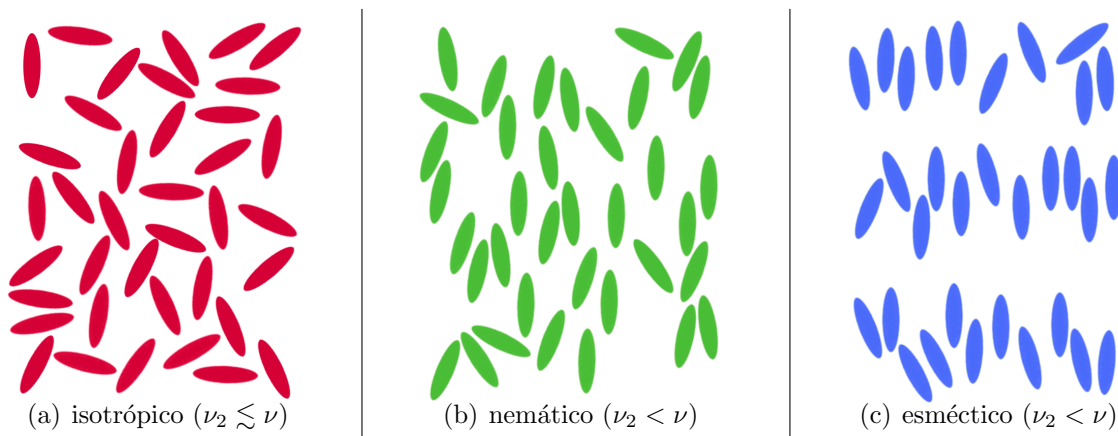


Figura 3.1.1: Distintas fases de cristales líquidos. En la figura a) se observa el sistema en estado isotrópico, similar a una solución concentrada, donde la concentración  $\nu$  es del orden o poco mayor a  $\nu_2 \simeq 1/bL^2$ . Cuando la concentración  $\nu$  aumenta, el sistema se ordena y se puede encontrar en un estado nemático, figura b), o esméctico, figura c).

tacional, que es una cantidad macroscópica. Estas cantidades permiten estudiar la dinámica de los sistemas y las transiciones de fase entre los diferentes estados.

## 3.2. La función de distribución orientacional en equilibrio

Una función de distribución de probabilidad asigna a cada configuración posible del sistema la probabilidad de ocurrir. La distribución de probabilidad está definida sobre el conjunto de todos los estados y la integral de ésta sobre todos los estados debe ser 1.

Considérese  $N$  polímeros en forma de barra en un volumen  $V$ . Sean  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{u}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) la posición del centro de masa y la dirección del  $i$ -ésimo polímero. La función de distribución de probabilidad del sistema está dada por

$$P(\{\mathbf{R}_i, \mathbf{u}_i\}) \propto \exp\left(-\sum_{i>j} u(i, j)/k_B T\right) \quad (3.2.1)$$

donde  $u(i, j)$  es la energía de interacción entre los polímeros en las configuraciones  $(\mathbf{R}_i, \mathbf{u}_i)$  y  $(\mathbf{R}_j, \mathbf{u}_j)$ .



En realidad el estudio de ciertos cristales líquidos, como los nemáticos, está determinado solamente por la función de distribución orientacional  $\Psi(\mathbf{u})$ . Esta función determina la probabilidad de encontrar al sistema en un estado determinado por las orientaciones de las moléculas, i.e. determina la probabilidad de que las moléculas se alineen de cierta forma. También determina la probabilidad de que fluctúen las orientaciones del sistema y por lo tanto qué tan ordenado está el sistema en términos de la orientación promedio. Por ejemplo, si la probabilidad de que las moléculas estén orientadas aleatoriamente es grande, el sistema se encontrará en estado isotrópico. Si, por otro lado, la probabilidad de que todas las moléculas se orienten en la misma dirección es mayor, el sistema estará en un estado nemático o esméctico (dependiendo del orden posicional).

Para estudiar  $\Psi(\mathbf{u})$  conviene calcular la función de partición  $Z[\Psi]$  de la función de distribución orientacional. Ésta está dada por

$$Z[\Psi] = \frac{1}{N!} \int_{\Psi} \exp \left( - \sum_{i>j} u(i, j)/k_B T \right) \prod d\mathbf{u}_i \prod d\mathbf{R}_i \quad (3.2.2)$$

donde el subíndice  $\Psi$  de la integral indica la restricción de que la orientación de los polímeros está dada por  $\Psi$ .

Para analizar la función  $Z[\Psi]$  es conveniente definir los siguientes conceptos. Se divide la superficie de la esfera dada por  $|\mathbf{u}| = 1$  en pequeñas celdas de área  $\Delta$ , entonces el número de polímeros que se encuentran en la  $a$ -ésima celda está dado por

$$n_a = N\Psi(\mathbf{u}_a)\Delta. \quad (3.2.3)$$

Claramente

$$\sum_a n_a = N = \nu V \quad (3.2.4)$$

Podemos reescribir la ecuación (3.2.2) como  $Z[\Psi] = Z_0[\Psi]Z_1[\Psi]$  donde

$$Z_0[\Psi] = \frac{1}{N!} \int_{\Psi} \prod d\mathbf{u}_i \prod d\mathbf{R}_i \quad (3.2.5)$$

y

$$Z_1[\Psi] = \int_{\Psi} \exp \left( - \sum_{i>j} u(i, j)/k_B T \right) \prod d\mathbf{u}_i \prod d\mathbf{R}_i / \int_{\Psi} \prod d\mathbf{u}_i \prod d\mathbf{R}_i. \quad (3.2.6)$$

La razón para escribir  $Z[\Psi]$  de esta manera es que es fácil calcular el valor de  $Z_0[\Psi]$ . Sabemos que la manera de acomodar  $N$  polímeros en  $n_a$  celdas es  $\frac{N!}{\prod n_a}$  y

### 3.2. LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN ORIENTACIONAL EN EQUILIBRIO 21

entonces tenemos que el valor de  $Z_0[\Psi]$  es

$$Z_0[\Psi] = \frac{1}{N!} \frac{N!}{\prod n_a!} (V\Delta)^N \quad (3.2.7)$$

Para calcular  $Z_1[\Psi]$  se asume que las colisiones entre los polímeros ocurren independientemente de las otras (i.e. no hay colisiones de más de 2 polímeros a la vez) y por lo tanto la ecuación (3.2.6) se puede escribir como

$$\begin{aligned} Z_1[\Psi] &= \prod_{i>j} \left[ \int_{\Psi} \exp(-u(i,j)/k_B T) d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j d\mathbf{R}_i d\mathbf{R}_j \bigg/ \int_{\Psi} d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j d\mathbf{R}_i d\mathbf{R}_j \right] \\ &= \prod_{i>j} \left[ \frac{1}{V^2} \int \exp(-u(i,j)/k_B T) \Psi(\mathbf{u}_i) \Psi(\mathbf{u}_j) d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j d\mathbf{R}_i d\mathbf{R}_j \right]. \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

El integrando depende sólo de  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  entonces podemos reescribir la ecuación (3.2.8) como

$$\begin{aligned} \prod_{i>j} \left[ \frac{1}{V} \int \exp(-u(\mathbf{u}_i, \mathbf{R}_i, \mathbf{u}_j, 0)/k_B T) \Psi(\mathbf{u}_i) \Psi(\mathbf{u}_j) d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j d\mathbf{R}_i \right] &= \\ &= \prod_{i>j} \left( 1 - \frac{1}{V} \int \beta(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \Psi(\mathbf{u}_i) \Psi(\mathbf{u}_j) d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j \right) \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

donde  $\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$  representa el volumen excluido dado por

$$\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = \int d\mathbf{R} [1 - \exp(-u(\mathbf{u}, \mathbf{R}, \mathbf{u}', 0)/k_B T)]. \quad (3.2.10)$$

Para calcular la energía libre total se deben sumar las energías de  $Z_0$  y de  $Z_1$ . Así la energía libre por unidad de volumen está dada por

$$\begin{aligned} A &= A_0 + A_1 = -\frac{k_B T}{V} (\ln Z_0 + \ln Z_1) = \\ &= \nu k_B T \left\{ [\ln \nu - 1 + \int \Psi(\mathbf{u}) \ln \Psi(\mathbf{u}) d\mathbf{u}] + \left[ \frac{1}{2} \nu \int \int \Psi(\mathbf{u}) \Psi(\mathbf{u}') \beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

Cabe mencionar que para polímeros rígidos  $\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$  está dada por

$$\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = 2bL^2 |\mathbf{u} \times \mathbf{u}'| \quad (3.2.12)$$

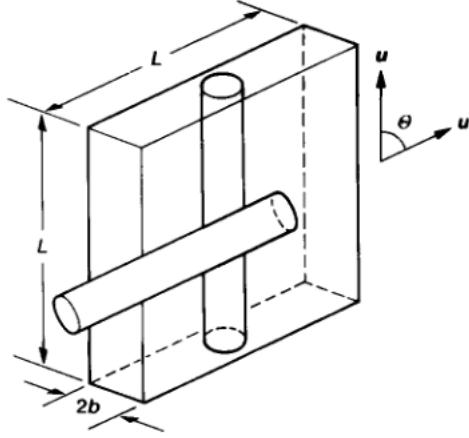


Figura 3.2.1: Volumen excluido entre dos moléculas con forma de barra en las direcciones  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u}'$ . Para una posición dada de la molécula en dirección  $\mathbf{u}$ , el centro de masa de la otra no puede entrar en el paralelepípedo mostrado.

y así  $\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$  tiene un mínimo cuando  $\mathbf{u}$  es paralelo o antiparalelo a  $\mathbf{u}'$  y por lo tanto  $A_1$  decrece cuando los polímeros se orientan en la misma dirección. Nótese que sin el efecto del volumen excluido, el estado de equilibrio siempre es isotrópico como se mencionó en la sección 3.1.

La distribución de equilibrio se determina gracias a la condición de que la energía libre del sistema  $A$  debe ser mínima para todas las variaciones de  $\Psi$ . Como  $\Psi(\mathbf{u})$  satisface la condición de normalización

$$\int \Psi(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 1 \quad (3.2.13)$$

el mínimo se encuentra utilizando un multiplicador de Lagrange  $\lambda$  y resolviendo

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left[ A[\Psi(\mathbf{u})] - \lambda \int \Psi(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \right] = 0 \quad (3.2.14)$$

de donde se obtiene que

$$\ln \Psi(\mathbf{u}) + \frac{\nu}{2} \int \Psi(\mathbf{u}') \beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d\mathbf{u}' = \text{cte.} \quad (3.2.15)$$

Resulta conveniente reescribir la ecuación (3.2.15) de la forma

$$\Psi(\mathbf{u}) = C \exp \left[ -\frac{\mathcal{U}(\mathbf{u}, [\Psi])}{k_B T} \right] \quad (3.2.16)$$

donde

$$\mathcal{U}(\mathbf{u}, [\Psi]) = \frac{\nu k_B T}{2} \int \Psi(\mathbf{u}') \beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d\mathbf{u}' \quad (3.2.17)$$

y de la condición de normalización (3.2.13) se obtiene que

$$C = \left\{ \int \exp \left[ -\frac{\mathcal{U}(\mathbf{u}, [\Psi])}{k_B T} \right] d\mathbf{u} \right\}^{-1}. \quad (3.2.18)$$

La ecuación (3.2.16) indica que la distribución orientacional de un polímero en equilibrio es una distribución de Boltzmann bajo el potencial  $\mathcal{U}$  y por lo tanto se puede considerar a  $\mathcal{U}$  como un campo medio [8], ya que es el promedio de las interacciones para una partícula con todas las otras partículas en el medio, que actúa sobre el polímero.

### 3.2.1. Teoría de campo medio dinámica

Una forma de generalizar la teoría de campo medio estática, presentada en la página sección anterior, pg. 23, al caso dinámico es suponer que cada molécula tiene movimiento Browniano bajo el potencial de campo medio  $\mathcal{U}$ . Para polímeros rígidos con forma de barra  $\mathcal{U}$  está dado por

$$\mathcal{U}(\mathbf{u}) = \nu k_B T \int \beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \Psi(\mathbf{u}'; t) d\mathbf{u}'. \quad (3.2.19)$$

Si se introduce este potencial en la ecuación cinética de la función de distribución [8] se tiene

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{D} \hat{R} \cdot \left[ \hat{R} \Psi + \frac{\Psi}{k_B T} \hat{R} (\mathcal{U} + U_e) \right] - \hat{R} \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \Psi) \quad (3.2.20)$$

donde  $\mathcal{D}$  es el coeficiente de difusión rotacional,  $\hat{R}$  es el operador  $\mathbf{u} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}}$ ,  $U_e$  un potencial externo y  $\mathbf{k}$  un gradiente de velocidades.

## 3.3. Nemático

A nivel microscópico los cristales líquidos nemáticos se caracterizan por el hecho de que la función de distribución en equilibrio  $\Psi(\mathbf{u})$  para la dirección molecular  $\mathbf{u}$  no es isotrópica. A nivel macroscópico, estos sistemas tienen simetría alrededor de cierta dirección denotada por el vector director  $\mathbf{n}$  y tiene también simetría de reflexión con respecto al plano normal a  $\mathbf{n}$ .

### 3.3.1. Parámetro de orden

A pesar de lo anterior, generalmente a nivel macroscópico, la anisotropía no se representa mediante  $\mathbf{n}$  sino utilizando el tensor conocido como el *parámetro tensorial de orden orientacional* [8]

$$S_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (3.3.1)$$

que esencialmente se encuentra al promediar el producto de las componentes del vector de orientación molecular  $\mathbf{u}$  de la molécula, sobre todo el ángulo sólido. Esta cantidad es apropiada ya que por su definición (que anula la traza del tensor) es cero en la fase isotrópica, pero distinto de cero en la fase nemática. El tensor  $S_{\alpha\beta}$  es simétrico ( $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ ) y su traza es cero ( $S_{\alpha\alpha} = 0$ ) [8, 10]. A partir de la definición de  $S_{\alpha\beta}$  puede calcularse la dinámica del sistema y, como será discutido más en detalle en capítulos subsecuentes, asimilarse a una ecuación de la forma (3.3.4).

En equilibrio depende solamente del vector  $\mathbf{n}$ , caso en el que adquiere la forma general

$$S_{\alpha\beta} = S \left( n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.3.2)$$

donde  $S$  es un escalar llamado *parámetro escalar de orden orientacional*. Así de las ecuaciones (3.3.1) y (3.3.2) tenemos que  $S$  se puede escribir como

$$S = \frac{3}{2} n_\alpha n_\beta S_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{3} \rangle. \quad (3.3.3)$$

Por su definición, vemos que  $S$  adquiere el valor 1 cuando todas las moléculas son paralelas a  $\mathbf{n}$ , y 0 cuando sus direcciones son aleatorias. De este modo,  $S$  representa qué tan orientadas están las moléculas a lo largo de la dirección  $\mathbf{n}$ .

Para resolver esta ecuación, De Gennes mostró [8, 10] que la dinámica de los nemáticos está descrita por la teoría de Landau de transiciones de fase y propuso una ecuación no lineal fenomenológica para el tensor de parámetro de orden  $S_{\alpha\beta}$

$$\frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial t} = -L \frac{\partial A}{\partial S_{\alpha\beta}} \quad (3.3.4)$$

donde  $L$  es un coeficiente cinético fenomenológico y  $A$  es una energía libre. En la vecindad del punto de transición,  $S_{\alpha\beta}$  es pequeño y se puede expandir  $E$  en una serie de potencias como [8]

$$A = e_2 Tr(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + e_3 Tr(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + e_4 Tr(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + e'_4 (Tr(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}))^2 \quad (3.3.5)$$

Se considera que no hay campo externo por simplicidad ( $U_e = 0, \mathbf{k} = 0$ ). Se aproxima  $\beta(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = \text{cte} - \beta_1 b L^2 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2$  donde  $\beta_1$  es una constante numérica. Sustituyendo  $\beta$  en (3.2.19) se obtiene el potencial de *Maier-Saupe* [8, 10, 11]

$$\mathcal{U}(\mathbf{u}) = \frac{3}{2} U S_{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta \quad (3.3.6)$$

donde  $U$  es el parámetro de acoplamiento de una molécula con el medio que la rodea. Este parámetro depende de la densidad numérica de partículas en el sistema a través de la relación

$$U = U^* \frac{\rho}{\rho^*} \quad (3.3.7)$$

donde  $\rho^*$  es una densidad característica de la transición de fase (que es la densidad sobre la cuál la fase isotrópica se vuelve inestable)[8] y  $U^*$  es el parámetro de acoplamiento correspondiente a  $\rho^*$ , y por lo tanto podemos escribir (3.2.20) como

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{D}\hat{R} \cdot \left[ \hat{R}\Psi - \Psi\hat{R}(\frac{3}{2}US_{\alpha\beta}u_\alpha u_\beta) \right]. \quad (3.3.8)$$

De aquí se puede llegar multiplicando ambos lados de la ecuación por  $(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})$  e integrando sobre  $\mathbf{u}$  a

$$\frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial t} = -6\mathcal{D}S_{\alpha\beta} + 6\mathcal{D}U [S_{\alpha\mu}\langle u_\mu u_\beta \rangle - S_{\mu\nu}\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle]. \quad (3.3.9)$$

En la ecuación (3.3.9) aparece el tensor correspondiente a un momento de orden cuarto  $\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle$  [8]. La manera estándar de manejar este tensor sería hacer una expansión en armónicos esféricos de la función de distribución. Sin embargo, una manera alternativa de aproximarlos que presenta las características importantes de la expansión en armónicos es una expansión de  $\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle$  en términos de  $\langle u_\mu u_\nu \rangle$ . Hay varias maneras de llevar a cabo esta expansión. Una manera sencilla es asumir que

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} = A\langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} + B\langle u_\alpha u_\mu \rangle \langle u_\beta u_\nu \rangle (\mathbf{K}_{\mu\nu} + \mathbf{K}_{\nu\mu}) \quad (3.3.10)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes por determinar. Si se impone la condición de que la ecuación anterior se mantenga cuando se toman las trazas de los tensores de segundo orden de ambos lados:

$$\langle u_\alpha u_\alpha u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} = A\langle u_\alpha u_\alpha \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} + B\langle u_\alpha u_\mu \rangle \langle u_\alpha u_\nu \rangle (\mathbf{K}_{\mu\nu} + \mathbf{K}_{\nu\mu}) \quad (3.3.11)$$

que es equivalente a

$$\langle u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} = A\langle u_\mu u_\nu \rangle \mathbf{K}_{\mu\nu} + B\langle u_\alpha u_\mu \rangle \langle u_\alpha u_\nu \rangle (\mathbf{K}_{\mu\nu} + \mathbf{K}_{\nu\mu}) \quad (3.3.12)$$

se obtienen las condiciones para  $A = 1$  y  $B = 0$ . Es así como se obtiene la aproximación propuesta por Doi y Hess [8, 12]

$$S_{\mu\nu}\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle = S_{\mu\nu}\langle u_\alpha u_\beta \rangle \langle u_\mu u_\nu \rangle. \quad (3.3.13)$$

Las ventajas de esta aproximación son que:

i) Preserva la simetría y la traza del tensor original. Esto garantiza que la ecuación para  $S_{\alpha\beta}$  sea simétrica ( $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ ) y que su traza sea cero ( $S_{\alpha\alpha} = 0$ ).

ii) Esta aproximación es exacta para el estado completamente ordenado  $\Psi(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{n})$  [8].

Utilizando la aproximación de desacoplamiento (3.3.13) en la ecuación (3.3.9) se obtiene

$$\frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial t} = -6\mathcal{D}S_{\alpha\beta} + 6\mathcal{D}U [S_{\alpha\mu}\langle u_\mu u_\beta \rangle - S_{\mu\nu}\langle u_\alpha u_\beta \rangle\langle u_\mu u_\nu \rangle]. \quad (3.3.14)$$

Se sabe por la ecuación (3.3.1) que si a cada término de la forma  $\langle u_\alpha u_\beta \rangle$  se le resta un término  $\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$ , i.e.  $\langle u_\alpha u_\beta \rangle = S_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$ , se obtiene entonces la siguiente ecuación

$$\frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial t} = -6\mathcal{D}S_{\alpha\beta} + 6\mathcal{D}U \left[ S_{\alpha\mu} \left( S_{\mu\beta} + \frac{\delta_{\mu\beta}}{3} \right) - S_{\mu\nu} \left( S_{\alpha\beta} + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right) \left( S_{\mu\nu} + \frac{\delta_{\mu\nu}}{3} \right) \right] \quad (3.3.15)$$

y finalmente

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta}(S_{\alpha\beta}, U) \quad (3.3.16)$$

donde

$$F_{\alpha\beta} = -6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U}{3} \right) S_{\alpha\beta} - U \left( S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} S_{\mu\nu}^2 \right) + U S_{\alpha\beta} S_{\mu\nu}^2 \right]. \quad (3.3.17)$$

En este caso los parámetros fenomenológicos quedan determinados como

$$L = 6\mathcal{D}, \quad e_2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{U}{3} \right), \quad e_3 = -\frac{U}{3}, e_4 = 0, \quad e'_4 = \frac{U}{4} \quad (3.3.18)$$

Estos resultados gracias a la ecuación (3.3.4) permiten, mediante la integración de  $F(S, U)$  en la ecuación (3.3.17), derivar la forma de una energía libre  $A(S, U)$  que permite describir la transición iostrópico-nemática, como se mostrará en los capítulos subsiguientes.

### 3.4. Esméctico

El término esméctico bien del griego  $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$  que significa jabón [10] y se le llama así a esta fase ya que presenta propiedades parecidas a las del jabón. Desde el punto de vista estructural, todos los esmécticos son estructuras con capas y espacios entre las

capas bien definidos y que pueden ser medidos. Por lo tanto, los esmécticos son más ordenados que los nemáticos ya que presentan orden traslacional. Para un material dado, las fases esmécticas por lo general se presentan a temperaturas menores que las de la fase nemática [10].

Los cristales líquidos esmécticos se pueden clasificar dependiendo de su estructura en esmécticos de tipo  $A(S_A)$ ,  $B(S_B)$ ,  $C(S_C)$ ,  $C^*(S_{C^*}), \dots$  [1, 10]. En particular el esméctico A es un cristal líquido cuya estructura es la de capas líquidas donde las moléculas están alineadas en promedio en la dirección normal a la capa (ver figura 3.1.1). En el esméctico B las moléculas son hexagonales y en el esméctico C las moléculas están inclinadas. El esméctico  $C^*$  es como el esméctico C y además es quiral.

### 3.4.1. Esméctico A

La fase esméctica A está caracterizada principalmente por que tiene una estructura de capas bien definida en las que se encuentran las moléculas, sin embargo, dentro de cada capa, los centros de gravedad no muestran orden de largo alcance; cada capa es un líquido “bidimensional”. Además son sistemas ópticos uniaxiales, donde el eje óptico es normal a las capas. Finalmente, si las capas tienen como normal la dirección  $\hat{z}$ , entonces las direcciones  $\hat{z}$  y  $-\hat{z}$  son equivalentes.

Se puede describir la estructura del esméctico como un fluido orientacionalmente ordenado al cual se sobrepone una onda unidimensional que modula la densidad en una dirección  $\hat{z}$  ortogonal a la de las capas [1]. La onda de densidad está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{z}) = \rho_0 [1 + C \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{z} - \varphi)] \quad (3.4.1)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad promedio,  $C$  la amplitud,  $k_s$  el vector de ondad cuya norma es  $||\mathbf{k}_s|| = 2\pi/d$  en donde  $d$  es la distancia entre capas y  $\varphi$  un factor de fase que determina la posición de las capas. El orden esméctico queda dado por el parámetro

$$O_s = C \exp(i\varphi). \quad (3.4.2)$$

La estructura estratificada del esméctico impone ciertas restricciones sobre las deformaciones que pueden ocurrir en él. Una compresión de las capas requiere energía considerable por lo que las deformaciones más comunes son aquellas que tienden a preservar la distancia entre capas. Si se supone que cada capa es un fluido bidimensional con director  $\mathbf{n}$  normal a su superficie y que las capas son incompresibles, se tiene que la integral

$$\frac{1}{d} \int_A^B \mathbf{n} \cdot d\mathbf{r} \quad (3.4.3)$$



representa el número de capas que se atraviesan para llegar del punto  $A$  al punto  $B$ , donde  $d$  es el espesor de las capas y  $\mathbf{r}$  es una parametrización de la trayectoria que va de  $A$  a  $B$ . En una muestra sin dislocaciones, este número debe ser independiente del camino tomado para llegar de  $A$  a  $B$  y por lo tanto se tiene que

$$\nabla \times \mathbf{n} = 0 \quad (3.4.4)$$

Debido a esta propiedad, las distorsiones de doblamiento y torsión no se producen en los esmécticos [1]

Hasta este momento se han introducido los elementos de dinámica de polímeros como el volumen excluido, el parámetro de orden orientacional y el parámetro de acoplamiento que permiten la caracterización del sistema. Se mostró que existen diferentes fases de los cristales líquidos y se analizaron las herramientas que permiten, mediante el uso de un campo medio, describir las transiciones entre estas fases. Los temas tratados en este capítulo serán utilizados en los capítulos 5, 6 y 7 para describir las transiciones de fase y la formación de patrones de un sistema de cristales líquidos.

En el siguiente capítulo se resumirá la termodinámica de no equilibrio mesoscópica ya que provee de un formalismo general que permite deducir la forma de la energía libre a partir de argumentos termodinámicos y cinéticos.

# 4 Termodinámica de no equilibrio

## 4.1. Termodinámica irreversible lineal

El campo de la termodinámica de no equilibrio provee un marco de descripciones macroscópicas para procesos irreversibles. La termodinámica de procesos irreversibles es una teoría que trata a los parámetros que caracterizan un estado como funciones continuas del espacio y el tiempo. Además está formulada de manera local ya que las ecuaciones básicas contienen sólo cantidades que se refieren a un punto en el espacio en un momento dado [13].

En la termodinámica de no equilibrio, la ecuación de balance de la entropía juega un papel central. Esta ecuación expresa el hecho de que la entropía de un elemento de volumen cambia en el tiempo debido a dos razones. La primera es debido a que existe un flujo de entropía y la segunda se debe a una fuente de entropía, consecuencia de fenómenos irreversibles dentro del elemento de volumen. Esta fuente de entropía no puede ser negativa, ya que la entropía sólo puede ser creada y para procesos reversibles es cero. Esta es la formulación local de la segunda ley de la termodinámica.

La termodinámica irreversible lineal (TIL) pretende relacionar las fuentes de entropía explícitamente a los diversos procesos irreversibles que ocurren en el sistema. Para poder hacerlo se necesitan las leyes de conservación de masa, momento y energía, formuladas localmente, i.e. de forma diferencial. Resulta que la producción de entropía tiene una apariencia sencilla: es una suma de términos, cada uno de los cuales es el producto de un flujo, característico de un proceso irreversible, y una cantidad, llamada fuerza termodinámica, relacionada con la no-uniformidad del sistema (e.g. el gradiente de temperatura) o con desviaciones de las variables internas de su estado de equilibrio (e.g. la afinidad química) [13].

El conjunto de las leyes de conservación, la ecuación de balance de entropía y las ecuaciones de estado necesita de las ecuaciones fenomenológicas para poder ser resuelto ya que para poder resolver el sistema se necesita expresar a los flujos irreversibles en función de las fuerzas termodinámicas. Los flujos son funciones lineales de

los gradientes de las variables de estado termodinámicas y es por esto que se le llama lineal a la TIL [14]. Las leyes de Fick, Fourier y Ohm son algunos ejemplos de estas relaciones fenomenológicas lineales. Las leyes de conservación, la ecuación de balance de entropía, las ecuaciones de estado y las relaciones fenomenológicas constituyen un sistema completo que puede ser resuelto para encontrar los parámetros de estado a partir de condiciones iniciales y de frontera apropiadas.

Además del sistema anterior hay dos teoremas que son de gran utilidad en la TIL. El primero es el teorema de reciprocidad de Onsager-Casimir. Éste se basa en la invariancia microscópica ante la inversión temporal para encontrar relaciones entre los coeficientes fenomenológicos, reduciendo el número de cantidades independientes y relacionando diversos efectos físicos [13, 14]. El otro teorema es el principio de Curie que dice que, en un sistema isotópico, los flujos y fuerzas de diferente orden tensorial no pueden acoplarse. Por ejemplo, en un fluido isotópico, un fenómeno escalar, como una reacción química, no puede estar acoplado a un fenómeno vectorial, como la conducción de calor [13, 14].

#### 4.1.1. Producción de entropía

Para medir la irreversibilidad, desde 1850 Clausius introdujo el concepto de calor no compensado [13]. Considérese un sistema heterogéneo consistente en varias partes homogéneas, cada una de las cuales contiene  $N_1, N_2, \dots, N_n$  moles de las sustancias  $s_1, s_2, \dots, s_n$ . Así el cambio en la energía interna queda dado como

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n \\ dU &= TdS - pdV + \sum_1^n \mu_k dN_k. \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

Fue *De Donder* quien hizo la importante distinción entre el cambio de entropía  $d_e S$  debido al intercambio de materia y energía con el exterior, y el incremento irreversible de entropía  $d_i S$  debido a reacciones químicas; formulando así la termodinámica de reacciones químicas irreversibles [13, 15].

Para tomar en cuenta esta distinción, se expresa el cambio de número de moles  $dN_k$  como la suma de dos partes:

$$dN_k = d_i N_k + d_e N_k \quad (4.1.2)$$

donde  $d_i N_k$  es el cambio debido a reacciones irreversibles y  $d_e N_k$  debido al intercambio de materia con el exterior.

Así tenemos que, utilizando la ecuación (4.1.1), el cambio de entropía reversible está dado por

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{\sum_1^n \mu_k d_e N_k}{T} \quad (4.1.3)$$

y el cambio de entropía irreversible por

$$d_i S = - \frac{\sum_1^n \mu_k d_i N_k}{T}. \quad (4.1.4)$$

Este último corresponde al *calor no compensando* de Clausius para reacciones químicas. Las reacciones químicas ocurren de manera que  $d_i S$  siempre es positivo, de acuerdo con la segunda ley. Nótese que la suma de las ecuaciones (4.1.3) y (4.1.4) obtenemos de nueva cuenta la ecuación (4.1.1).

La producción de entropía queda entonces especificada por  $\frac{dN_k}{dt}$  y se puede escribir como

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0. \quad (4.1.5)$$

Como la segunda ley de la termodinámica es una ley localmente, si se divide el sistema en  $r$  partes, no solo se debe cumplir

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \dots + d_i S^r \geq 0 \quad (4.1.6)$$

donde  $d_i S^k$  es la producción de entropía de la  $k$ -ésima parte, sino también debe cumplirse

$$d_i S^k \geq 0 \quad (4.1.7)$$

para todo  $k$ . Nótese que (4.1.7) no requiere que el sistema esté aislado, es válida para todos los sistemas sin importar las condiciones a la frontera.

El incremento local de entropía en sistemas continuos se puede definir utilizando la densidad de entropía  $s(\mathbf{x}, t)$ . Análogamente al caso de la entropía total tenemos  $ds = d_i s + d_e s$ , con  $d_i s \geq 0$ . Se define la producción local de entropía como

$$\sigma(\mathbf{x}, t) = \frac{d_i s}{dt} \geq 0 \quad (4.1.8)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\mathbf{x}, t) dV \quad (4.1.9)$$

### 4.1.2. Ecuación de balance de entropía

La ecuación de balance de entropía es [15]

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma \quad (4.1.10)$$

Para encontrar la forma explícita de  $\mathbf{J}_s$  y de  $\sigma$  se utiliza la relación de Gibbs  $Tds = du - \sum \mu_k dn_k$  y se sigue que

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (4.1.11)$$

Utilizando las ecuaciones de balance para la energía interna (suponiendo que no hay disipación de energía cinética) y para el número de moles [15]

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = 0 \quad (4.1.12)$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (4.1.13)$$

se obtiene que la Ec. (4.1.11) se convierte en

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_u + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{k,j} \frac{\mu_k}{T} \nu_{jk} v_j. \quad (4.1.14)$$

Si se identifica la afinidad  $A_j = -\sum_k \mu_k \nu_{jk}$  entonces se obtiene

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \quad (4.1.15)$$

y comparando (4.1.10) con (4.1.15) es posible identificar el flujo de entropía y la producción de entropía como

$$\mathbf{J}_s = \left( \frac{\mathbf{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) \quad (4.1.16)$$

$$\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T}. \quad (4.1.17)$$

La Ec. (4.1.17) es fundamental para la termodinámica de no equilibrio ya que muestra que la producción de entropía tiene la forma bilineal [15]

$$\sigma = \sum_{\alpha} F_{\alpha} J_{\alpha} \quad (4.1.18)$$

### 4.1.3. Relaciones fenomenológicas y coeficientes de Onsager

La producción de entropía,  $\sigma$ , se anula cuando las condiciones de equilibrio termodinámico se cumplen. Sin embargo, para estar de acuerdo con el concepto de equilibrio necesitamos que los flujos también se anulen. Esto sugiere que flujos y fuerzas están relacionados entre sí. Del tratamiento fenomenológico de los procesos de transporte se conocen algunas relaciones como la Ley de Fourier,  $\mathbf{J}_q \propto \nabla T$ , la Ley de Fick,  $\mathbf{J}_D \propto \nabla \rho$ , o la de Ohm,  $\mathbf{I} \propto \nabla \Phi$ . Sin embargo se conocen también efectos cruzados como la termodifusión, donde  $\mathbf{J}_{TD} \approx -D\nabla\rho - D_T\nabla T$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $D_T$  es el de termodifusión. En todos estos casos se cumple que los flujos dependen en forma lineal de las fuerzas, esto es,

$$J_j = \sum_k L_{jk} F_k. \quad (4.1.19)$$

A los coeficientes  $L_{jk}$  se les llama coeficientes fenomenológicos.

Combinando las Ecs. (4.1.18) y (4.1.19) obtenemos la forma cuadrática para la producción de entropía

$$\sigma = \sum_{j,k} L_{jk} F_j F_k > 0. \quad (4.1.20)$$

Esto implica que  $L_{jk}$  es una matriz positiva definida [15]. Además los elementos  $L_{jk}$  obedecen las relaciones recíprocas de Onsager

$$L_{jk} = L_{kj}. \quad (4.1.21)$$

Esto se debe a, según Onsager [15], la reversibilidad microscópica que es la afirmación de que las transiciones entre dos configuraciones  $A$  y  $B$  deben ocurrir con la misma frecuencia en ambas direcciones ( $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow A$ ) en un tiempo dado  $\tau$ .

### 4.1.4. Difusión-reacción

La teoría de TIL que se ha estudiado hasta ahora se puede aplicar a procesos difusivos y reactivos. Al tener varias “especies” o tipos de moléculas simultáneamente difundiéndose, el flujo de una especie influye en el flujo de las otras [15]. Si además se tienen reacciones químicas, la producción de entropía por unidad de volumen asociada a tal proceso está dada por

$$\sigma = \sum_j \frac{A_j}{T} v_j - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (4.1.22)$$

donde  $A_j$  y  $v_j$  son la afinidad y velocidad de reacción respectivamente de la reacción  $j$ ;  $\mathbf{J}_k$  es la corriente de masa y  $\mu_k$  el potencial químico de la especie  $k$ . Las fuerzas termodinámicas  $F_k$  están dadas por  $A_j/T$  y  $\nabla\mu_k/T$ , y los flujos correspondientes por  $\mathbf{J}_k$  y  $v_j$ . En condiciones isotérmicas las relaciones fenomenológicas están dadas por [15]

$$v_i = \sum_j L_{ij}^v \frac{A_j}{T} \quad (4.1.23)$$

$$\mathbf{J}_i = - \sum_j \frac{L_{ij}^J}{T} \nabla\mu_j. \quad (4.1.24)$$

Por simplicidad considérese un sistema conformado por 2 especies y sólo una reacción química. La velocidad de reacción se puede escribir como la diferencia entre la tasa de reacción en una dirección y la tasa de reacción en la dirección contraria (*forward rate* y *reverse rate*)

$$v = R_f - R_r. \quad (4.1.25)$$

La afinidad se puede relacionar con las mismas tasas de la siguiente manera [15]

$$A = RT \log \left( \frac{R_f}{R_r} \right). \quad (4.1.26)$$

donde  $R$  es la constante de los gases. Combinando las ecuaciones (4.1.25) y (4.1.26) se obtiene una expresión útil para describir la velocidad de reacción en términos de la afinidad

$$v = R_f (1 - e^{-A/RT}). \quad (4.1.27)$$

Por otro lado, la relación de Gibbs-Duhem [16] establece que los potenciales químicos  $\mu_k$  no son independientes. Para  $T$  y  $p$  constantes se tiene

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (4.1.28)$$

Como  $d\mu_k = d\mathbf{r} \cdot \nabla\mu_k$  para un  $d\mathbf{r}$  arbitrario, la Ec. (4.1.28) da la relación

$$n_1 \nabla\mu_1 + n_2 \nabla\mu_2 = 0. \quad (4.1.29)$$

De la misma manera, los flujos tampoco son independientes. En la mayoría de las situaciones físicas, la relación entre los flujos está determinada por la condición de que los flujos difusivos no causan ningún cambio en el volumen. Para un sistema de dos especies ésta se expresa como

$$\mathbf{J}_1 \nu_1 + \mathbf{J}_2 \nu_2 = 0 \quad (4.1.30)$$

donde  $\nu_k$  son los volúmenes molares parciales.

Como consecuencia de (4.1.29) la producción de entropía se puede escribir como

$$\sigma = \frac{A}{T}v - \frac{1}{T} \left( \mathbf{J}_1 - \frac{n_1}{n_2} \mathbf{J}_2 \right) \cdot \nabla \mu_1 \quad (4.1.31)$$

y utilizando la relación (4.1.30) se obtiene

$$\sigma = \frac{A}{T}v - \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \mathbf{J}_1 \cdot \nabla \mu_1. \quad (4.1.32)$$

Por simplicidad, considérese que la parte reactiva está cerca del equilibrio, i.e.  $0 \approx A/RT \ll 1$  y  $R_f = R_{f,eq} + \Delta R_f$  [15]. Expandiendo (4.1.27) es posible obtener la siguiente aproximación lineal para  $v$  en función de  $A$

$$v = R_{f,eq} \frac{A}{RT} + \dots \quad (4.1.33)$$

Utilizando la aproximación (4.1.33), las relación lineales fenomenológicas entre los flujos  $v$  y  $\mathbf{J}_1$  y sus correspondientes fuerzas termodinámicas conjugadas en (4.1.32) son [15]

$$v = L_{11}^v \frac{A}{T} \quad (4.1.34)$$

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}^J \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \nabla \mu_1. \quad (4.1.35)$$

Comparando la ecuación (4.1.34) con (4.1.33) se obtiene

$$L_{11}^v = \frac{R_{f,eq}}{R} \quad (4.1.36)$$

y comparando (4.1.35) con la ley de Fick,  $\mathbf{J}_1 = D_1 \nabla n_1$ , y haciendo uso de la relación  $\nabla \mu_1 = (\partial \mu_1 / \partial n_1) \nabla n_1$ , se tiene

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}^J \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right) \nabla n_1 = -D_1 \nabla n_1 \quad (4.1.37)$$

de donde se obtiene finalmete

$$L_{11}^J = \frac{D_1 T}{\left( 1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)}. \quad (4.1.38)$$



## 4.2. Análisis de estabilidad lineal

Más adelante, para describir al sistema, se hará uso extensivo de ecuaciones de tipo reacción difusión para describir la transición isotrópico-nemática y la nemático-esméctica. Por lo tanto, conviene discutir brevemente los conceptos asociados a la estabilidad lineal, rompimiento de la simetría y bifurcaciones, que son de gran utilidad para el estudio de estas ecuaciones.

### 4.2.1. Perturbaciones alrededor de un punto de equilibrio

En general, las ecuaciones que describen la tasa de cambio de un sistema dinámico químico, como por ejemplo lo son los sistemas en los que se presentan reacciones químicas, como los descritos en la sección anterior, son de la forma

$$\frac{dX_k}{dt} = Z_k(X_1, X_2, \dots, X_n; \lambda_j) \quad (4.2.1)$$

donde  $X_k$  son las concentraciones de las  $k$  especies que participan de la reacción y  $\lambda_j$  corresponde a concentraciones que se mantienen a un valor constante. En la descripción de estos sistemas se supone conocida una solución estacionaria  $X_k^0$  de la Ec. (4.2.1), i.e.  $Z_k(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0; \lambda) = 0$ , y se quiere analizar si esta solución estacionaria es estable ante perturbaciones pequeñas  $x_i$ . Para saberlo se utiliza un análisis de estabilidad lineal [15]. Considérese una perturbación pequeña  $x_k$  tal que

$$X_k = X_k^0 + x_k(t). \quad (4.2.2)$$

Si se expande  $Z_k(X_i)$  se tiene

$$Z_k(X_i^0 + x_i) = Z_k(X_i^0) + \sum_j \left( \frac{\partial Z_k}{\partial X_j} \right) \Big|_{X_i=X_i^0} x_j + \dots, \quad (4.2.3)$$

En el análisis de estabilidad lineal sólo se utilizan los términos lineales en  $x_j$  por lo que se supone que  $x_j$  es pequeño para que sea una buena aproximación. Si se sustituye (4.2.1) en (4.2.3) se obtiene

$$\frac{dx_k}{dt} = \sum_j \frac{\partial Z_k}{\partial x_j} \Big|_{X_i=X_i^0} x_j = \sum_{kj} \Lambda_{kj}(\lambda) x_j, \quad (4.2.4)$$

donde

$$\Lambda_{kj} = \frac{\partial Z_k}{\partial x_j} \Big|_{X_i=X_i^0} \quad (4.2.5)$$

es la matriz Jacobiana. Si se escribe la ecuación anterior de forma vectorial se tiene

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \Lambda \mathbf{x}. \quad (4.2.6)$$

Sean  $\omega_k$  y  $\bar{\psi}_k$  los eigenvalores y eigenvectores de  $\Lambda$  respectivamente. Entonces las soluciones de (4.2.6) están dadas por

$$\mathbf{x} = \sum_k c_k \exp(\omega_k t) \bar{\psi}_k. \quad (4.2.7)$$

La estabilidad del sistema depende de si la perturbación  $\mathbf{x}$  crecerá o disminuirá con el tiempo. Esto claramente depende de los eigenvalores  $\omega_k$ . Si alguno de los eigenvalores tiene parte real positiva, las soluciones crecerán exponencialmente. A los eigenvectores correspondientes a estos eigenvalores se les llama modos inestables. Por el contrario, si todos los eigenvalores tienen parte real negativa, cualquier perturbación pequeña en la vecindad de la solución estacionaria decaerá exponencialmente a cero por lo que se les llama modos estables [15].

La condición necesaria y suficiente para la estabilidad de un estado estacionario es que todos los eigenvalores de la matriz Jacobiana asociada  $\Lambda$  tengan parte real negativa. [15]

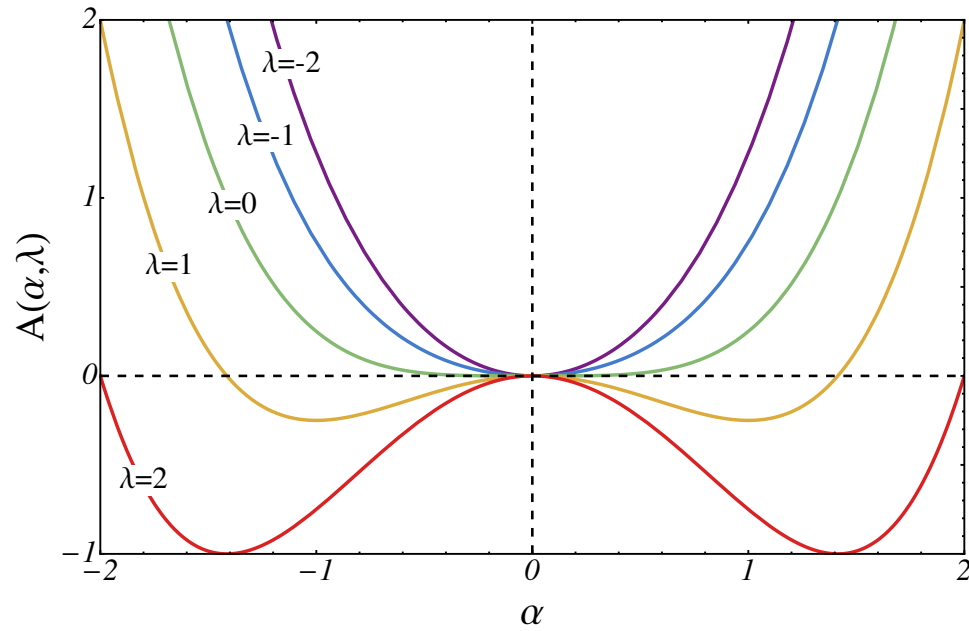
### 4.2.2. Bifurcaciones y rompimiento de la Simetría

La pérdida de estabilidad de un estado fuera de equilibrio puede analizarse utilizando la teoría general de estabilidad para soluciones de una ecuación diferencial no lineal. En ésta existe una relación básica entre la pérdida de estabilidad, multiplicidad de soluciones y la simetría del sistema. También existe un fenómeno llamado *bifurcación* a partir del cuál las soluciones cambian de forma en función del parámetro y pueden romper la simetría del sistema. Para entender estas propiedades considérese la ecuación

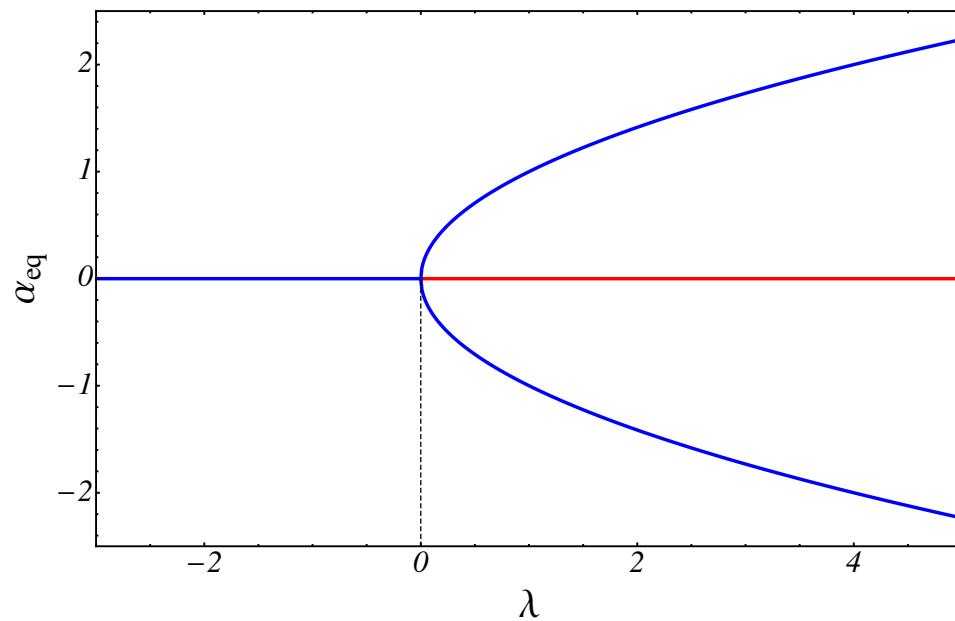
$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha \quad (4.2.8)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro. Esta ecuación tiene simetría ya que es invariante si se cambia  $\alpha$  por  $-\alpha$ . Esto quiere decir que si  $\alpha \neq -\alpha$  entonces existen 2 soluciones. Los estados estacionarios de la ecuación anterior están dadas por  $\alpha = 0$  y  $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ . Nótese que la multiplicidad de estados está relacionada con la simetría.

Cuando una solución no posee la simetría de la ecuación, i.e.  $\alpha \neq -\alpha$  se dice que hay un rompimiento de la simetría. Si se asume que  $\lambda \in \mathbb{R}$  entonces para  $\lambda \leq 0$  sólo existe una solución  $\alpha = 0$  pero si  $\lambda > 0$  entonces existen 3 soluciones. En el punto



(a) Energía Libre  $A(\alpha, \lambda)$  en función de  $\alpha$  para varios valores de  $\lambda$ . Nótese cómo para  $\lambda \leq 0$  sólo existe una solución para  $\alpha = 0$  y es estable. Para valores de  $\lambda > 0$  existen 2 soluciones estables para  $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$  y la solución  $\alpha = 0$  es ahora inestable.



(b) Diagrama de bifurcaciones para  $\alpha_0$  en función de  $\lambda$ . Las líneas azules corresponden a estados de equilibrio estables y las rojas a estados de equilibrio inestables.

Figura 4.2.1

$\alpha = 0$  se dice que hay una bifurcación. El valor de  $\lambda$  para el que se bifurcan nuevas soluciones se llama punto de bifurcación.

Para determinar la estabilidad de las soluciones se debe analizar el comportamiento de una pequeña perturbación de la solución estacionaria [15]. Considérese una perturbación pequeña  $\delta(t)$  tal que  $\alpha = \alpha_s + \delta(t)$  donde  $\alpha_s$  es un estado estable. Si se sustituye a  $\alpha$  en la ecuación (4.2.8) y se desprecian términos de segundo o mayor orden se tiene

$$\frac{d\delta}{dt} = -3\alpha_s^2\delta(t) + \lambda\delta(t). \quad (4.2.9)$$

Para el estado estacionario  $\alpha_s = 0$  se tiene que la solución es estable mientras  $\lambda < 0$ , ya que  $\delta(t)$  decae exponencialmente, e inestable si  $\lambda > 0$  ya que  $\delta(t)$  crece exponencialmente. Para los estados  $\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}$  la solución es estable por las mismas razones. Esto significa que a medida que  $\lambda$  cambia de un valor negativo a uno positivo la solución  $\alpha = 0$  se vuelve inestable y el sistema hace una transición a alguno de los dos estados  $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ . No es posible determinar a cuál de los dos estados evolucionará el sistema, depende de las fluctuaciones aleatorias del mismo.

Aunque en este caso se analizó un ejemplo sencillo, en sistemas lejos del equilibrio la pérdida de estabilidad de una solución (también llamada rama termodinámica) y la transición a una estructura disipativa siguen las mismas características principales que en el ejemplo. El parámetro  $\lambda$  correspondería en este caso a constricciones, como flujos o concentraciones que se mantienen constantes fuera de equilibrio, que mantienen al sistema fuera de equilibrio. Cuando  $\lambda$  llega a un valor específico, la rama termodinámica se vuelve inestable pero al mismo tiempo surgen nuevas posibles soluciones. Debido a las fluctuaciones, el sistema hace una transición a alguno de estos nuevos estados [15].

## 4.3. Termodinámica de no equilibrio mesoscópica

### 4.3.1. Procesos de transporte y procesos activados

La termodinámica fuera de equilibrio (TNE) utiliza un conjunto de variables locales cuyas contrapartes locales coinciden con aquellas definidas en equilibrio [13, 15]. Esto restringe su dominio de aplicación al nivel macroscópico, a escalas de distancia mucho mayores a las de cualquier molécula. Aunque esta aproximación ha resultado ser de mucha utilidad en la caracterización de muchos procesos irreversibles, no es válida para sistemas definidos en una escala intermedia entre la macroscópica y la microscópica (mesoescala), donde la descripción puede hacerse en término de variables

termodinámicas locales pero en las cuales las escalas típicas de tiempo y distancia son tales que la presencia de fluctuaciones es relevante [17].

Aunque en principio el carácter lineal de las relaciones constitutivas propuestas por la TNE es válido en principio solamente cuando la magnitud de los gradientes es pequeña, en la práctica las relaciones lineales han mostrado funcionar bien para muchos procesos de transporte, aún en presencia de gradientes grandes [15]. Por el contrario, para procesos activados, la suposición de linealidad falla. Mientras que los procesos de transporte pueden operar perfectamente en un régimen lineal, los procesos activados son auténticamente no-lineales y por lo tanto no pueden ser analizados con termodinámica fuera de equilibrio. Para enfrentar estos problemas, es decir, el efecto de las fluctuaciones y la no-linealidad inherente a muchos procesos de no equilibrio, se desarrolló la termodinámica de no equilibrio mesoscópica (TNEM), basada en extender los conceptos termodinámicos a fenómenos irreversibles en sistemas con grados de libertad internos. En términos generales, el considerar las fluctuaciones de los parámetros de estado hace necesario introducir el concepto de probabilidad, mientras que las irreversibilidades deben tenerse en cuenta a través de las afinidades termodinámicas conjugadas a los parámetros de estado. En consecuencia, la TNEM establece una potente conexión entre la mecánica estadística de no-equilibrio y la termodinámica fuera de equilibrio.[17]

### 4.3.2. Ecuación de *Fokker-Planck*

La reducción de las escalas observables de tiempo y longitud, por lo general, conlleva un incremento en el número de grados de libertad que no han sido equilibrados aún y por lo tanto influyen en la dinámica total del sistema. Se denotarán los grados de libertad no equilibrados como  $\gamma \equiv \{\gamma_i\}$  que pueden representar, por ejemplo, la posición, orientación, velocidad, etc. de una partícula, la orientación del momento dipolar, la magnetización, el tamaño de una macromolécula, o cualquier coordenada o parámetro de orden cuyo valor defina el estado del sistema en el espacio fase.

A nivel mesoscópico, la caracterización de un estado del sistema se obtiene mediante la densidad de probabilidad  $P(\gamma, t)$  de encontrar al sistema en el estado  $(\gamma, \gamma + \delta\gamma)$  al tiempo  $t$ . La entropía del sistema como función de  $P(\gamma, t)$  está dada por el postulado de entropía de Gibbs [13, 17, 18]

$$S = S_0 - k_B \int P(\gamma, t) \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} d\gamma \quad (4.3.1)$$

que caracteriza el valor de la entropía asociada a una fluctuación en el sistema y donde  $S_0$  es el valor de la entropía del sistema cuando los grados de libertad  $\gamma$  están

en equilibrio.  $P_{eq}(\gamma)$  es el valor en equilibrio de la densidad de probabilidad  $P(\gamma, t)$  dado por [19]

$$P_{eq}(\gamma) = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta W(\gamma)}{k_B T}\right). \quad (4.3.2)$$

Aquí,  $\Delta W$  es el trabajo reversible mínimo requerido para crear dicho estado y  $T$  es la temperatura del baño térmico. Las variaciones del trabajo mínimo se expresan por [19]

$$\Delta W = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta M + y\Delta Y + \dots \quad (4.3.3)$$

donde el término  $y\Delta Y$  representa un trabajo genérico (eléctrico, magnético, trabajo de superficie, etc.) hecho sobre el sistema. Aquí  $y$  representa el parámetro intensivo y  $Y$  su variable conjugada extensiva. Al imponer ciertas restricciones sobre el trabajo mínimo reversible se obtienen los diferentes potenciales termodinámicos. Por ejemplo, a volumen, temperatura y número de partículas constantes el trabajo mínimo corresponde a la energía libre de Helmholtz  $A$ .

Por lo tanto, la definición estadística de la entropía  $S$ , Ec. (4.3.1), es la clave para conectar la termodinámica con la descripción mesoscópica en términos de la densidad de probabilidad  $P(\gamma, t)$  y el comportamiento en equilibrio del sistema.

Para describir la dinámica de los grados de libertad del sistema, el punto de partida es nuevamente el postulado de entropía de Gibbs. Si tomamos la variación de la Ec. (4.3.1) tenemos

$$\delta S = -k_B \int \delta P(\gamma, t) \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} d\gamma. \quad (4.3.4)$$

La evolución de la densidad de probabilidad en el  $\gamma$ -espacio está regida por la ecuación de conservación [20]

$$\frac{\partial P(\gamma, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(\gamma, t)}{\partial \gamma} \quad (4.3.5)$$

donde  $J(\gamma, t)$  es un flujo en el espacio interno que debe ser especificado. Se puede obtener mediante la derivada temporal de la ecuación (4.3.4) y la sustitución de la ecuación (4.3.5). Después de integrar por partes se tiene

$$\frac{dS}{dt} = -\int \frac{\partial}{\partial \gamma} J_S d\gamma + \sigma \quad (4.3.6)$$

donde  $J_S$  es el flujo de entropía

$$J_S = k_B J \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \quad (4.3.7)$$

y  $\sigma$  es la producción de entropía

$$\sigma = -k_B \int J(\gamma, t) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) d\gamma. \quad (4.3.8)$$

En este esquema, las fuerzas termodinámicas se identifican como los gradientes en el espacio de variables mesoscópicas del logaritmo de la razón de la densidad de probabilidad a su valor en equilibrio  $\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right)$ . Si se supone una dependencia lineal entre fuerzas y flujos se puede expresar a un flujo como

$$J(\gamma, t) = -k_B L(\gamma, P(\gamma)) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) \quad (4.3.9)$$

donde  $L(\gamma, P(\gamma))$  es un coeficiente de Onsager, que, en general, depende de la variable de estado  $P(\gamma)$  y de las coordenadas mesoscópicas  $\gamma$ . Para derivar esta expresión se hizo la hipótesis de localidad en el  $\gamma$ -espacio, por lo que solo flujos y fuerzas con el mismo valor de  $\gamma$  pueden estar acoplados.

Si se sustituye la ecuación (4.3.9) en (4.3.5) se obtiene la ecuación cinética

$$\frac{\partial P(\gamma, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left[ D(\gamma) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \log \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) \right] \quad (4.3.10)$$

donde  $D(\gamma)$  es el coeficiente de difusión definido como

$$D(\gamma) \equiv \frac{k_B L(\gamma, P(\gamma, t))}{P(\gamma, t)}. \quad (4.3.11)$$

La ecuación (4.3.10) puede ser reescrita utilizando la ecuación (4.3.2) como

$$\frac{\partial P(\gamma, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( D(\gamma) \frac{\partial P(\gamma, t)}{\partial \gamma} + \frac{D(\gamma)}{k_B T} \frac{\partial \Delta W}{\partial \gamma} P(\gamma, t) \right) \quad (4.3.12)$$

que es una ecuación del tipo *Fokker-Planck* para la evolución de la densidad de probabilidad en el  $\gamma$ -espacio.

### 4.3.3. Producción de entropía mesoscópica

El esquema anterior puede relacionarse más estrechamente con conceptos de termodinámica fuera de equilibrio [13]. La idea central es generalizar la definición de potencial químico para que tome en cuenta las variables mesoscópicas adicionales.

Posteriormente se puede asumir que la evolución de los grados de libertad está descrita por un proceso de difusión y así formular la ecuación de Gibbs correspondiente

$$\delta S = -\frac{1}{T} \int \mu(\gamma) \delta P(\gamma, t) d\gamma. \quad (4.3.13)$$

Aquí  $\mu(\gamma)$  juega el papel de un potencial químico generalizado conjugado a  $P(\gamma, t)$  [15]. Si se comparan las ecuaciones (4.3.4) y (4.3.13) es posible identificar al potencial como

$$\mu = k_B T \log \left( \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) + \mu_{eq} \quad (4.3.14)$$

que se puede reescribir en términos de (4.3.2) como

$$\mu = k_B T \log P(\gamma, t) + P_0 \Delta W(\gamma). \quad (4.3.15)$$

En esta reformulación, la fuerza termodinámica está dada por  $\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial \gamma}$  y la producción de entropía por [15]

$$\sigma = -\frac{1}{T} \int J \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} d\gamma. \quad (4.3.16)$$

La evolución temporal del sistema es semejante a la de un proceso de difusión general bajo un potencial en el espacio de variables mesoscópicas. El potencial está definido por el valor de la energía en equilibrio asociada a cada configuración  $\gamma$ . Siguiendo este esquema, es posible demostrar que el tratamiento de un proceso de difusión en el marco de la termodinámica fuera de equilibrio puede ser extendido al caso en el que la cantidad relevante es una distribución de densidad de probabilidad que es el elemento fundamental de la teoría. De este modo es posible analizar la producción de entropía aún cuando las variables admiten fluctuaciones termodinámicas y por lo tanto estudiar todo el proceso y no sólo estados iniciales y finales.

#### 4.3.4. Ecuación de *Fokker-Planck* con 2 grados de libertad

En la sección 4.3.2 se dedujo la ecuación de *Fokker-Planck* para  $\gamma$ . Si se considera que  $\gamma$  es un vector con 2 grados de libertad, uno traslacional y otro rotacional, se puede encontrar una ecuación de forma más explícita. Ahora se tiene que la ecuación de continuidad para la distribución de probabilidad  $P(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  está dada por [21]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla_i (P V_i) - \hat{R}_i (P \Omega_i) \quad (4.3.17)$$



donde  $V_i$  y  $\Omega_i$  son las velocidades conjugadas de  $x_i$  y  $u_i$  respectivamente.  $\hat{R}_i$  es la  $i$ -ésima componente del operador rotacional

$$\hat{R}_i = \varepsilon_{ijk} u_j \frac{\partial}{\partial u_k} \quad (4.3.18)$$

donde  $\varepsilon_{ijk}$  es el símbolo de Levi-Civita.

Mediante un procedimiento similar al de la sección 4.3.2, calculando el cambio en el tiempo de la entropía y utilizando la Ec. (4.3.17), se puede obtener la producción de entropía del sistema [21]

$$\sigma = \frac{1}{T} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} \left[ \mu \nabla_i (P V_i) + \mu \hat{R}_i (P \Omega_i) \right] + k_B \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} P \frac{\partial}{\partial t} \log P^{leq}, \quad (4.3.19)$$

donde  $P^{leq}$  es el valor de  $P$  en equilibrio local y  $\mu$  es el potencial químico fuera de equilibrio definido como

$$\Delta\mu(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = k_B T \log \left[ \frac{P(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)}{P^{leq}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)} \right]. \quad (4.3.20)$$

Los cambios en la distribución de equilibrio local puede despreciarse si se supone que las perturbaciones externas son lentas y, por lo tanto, el segundo término de la Ec. (4.3.21) puede despreciarse. Si se integra por partes y se supone un sistema infinito donde  $P = 0$  en la frontera del  $\mathbf{r}$ -espacio y condiciones periódicas en el  $\mathbf{u}$ -espacio [21], la producción de entropía queda descrita por

$$\sigma = -\frac{1}{T} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} \left( P V_i \nabla_i \mu + P \Omega_i \hat{R}_i \mu \right). \quad (4.3.21)$$

La ecuación anterior, como se estudió en la sección 4.1, es de la forma de las ecuaciones (4.1.22) y (4.1.18) por lo que podemos identificar las fuerzas termodinámicas  $\nabla_i \mu$  y  $\hat{R}_i \mu$  y los flujos asociados a ellas  $V_i$  y  $\Omega_i$ , respectivamente. Entonces, es posible escribir las siguientes relaciones lineales entre los flujos y las fuerzas [21]

$$V_i = -K_{ij} \nabla_j \mu - M_{ij} \hat{R}_j \mu \quad (4.3.22)$$

$$\Omega_i = -L_{ij} \hat{R}_j \mu + M_{ij} \nabla_j \mu \quad (4.3.23)$$

donde  $K_{ij}$ ,  $L_{ij}$  y  $M_{ij}$  son coeficientes de Onsager. Combinando estas ecuaciones con las Ecs. (4.3.17), (4.3.20) es posible obtener una ecuación diferencial cerrada de *Fokker-Planck* para 2 grados de libertad [21]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla_i \left[ D_{ij} \left( \nabla_j P + \frac{P}{k_B T} \nabla_j \mathcal{U} \right) \right] + \hat{R}_i \left[ \mathcal{D}_{ij} \left( \hat{R}_j P + \frac{P}{k_B T} \hat{R}_j \mathcal{U} \right) \right] \quad (4.3.24)$$

donde se introdujeron los tensores de difusión  $D_{ij} = k_B T K_{ij}$  y  $\mathcal{D}_{ij} = k_B T L_{ij}$ .

## 4.4. Ecuaciones de reacción-difusión

Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de los cristales líquidos estudiados, en particular la formación de patrones, son ecuaciones acopladas de reacción-difusión similares a las presentes en sistemas químicos oscilantes. Para tener un mejor entendimiento de este tipo de ecuaciones, a continuación se estudian sistemas que son descritos por ellas.

### 4.4.1. Oscilaciones químicas

En esta sección se analiza un ejemplo en el que el rompimiento de la simetría lleva al sistema a tener un comportamiento oscilatorio. Un sistema que presenta este comportamiento es el *Brusselator*. El modelo está dado por las siguientes reacciones [15]



La reacción neta de este sistema está dada entonces por  $A + B \longrightarrow D + E$ . Se asume que las concentraciones de los reactivos A y B se mantienen constantes fuera de equilibrio mediante flujos apropiados. Los productos  $D$  y  $E$  son removidos conforme se van creando. También se supone que la reacción se da en una solución homogénea y que las reacciones inversas suceden tan lentamente que pueden ser despreciadas. Así las ecuaciones que describen el cambio en las concentraciones para  $X$  y  $Y$  son

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \equiv Z_1 \quad (4.4.5)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[Y][X]^2 \equiv Z_2.$$

Las soluciones estacionarias para estas ecuaciones son entonces

$$[X]_s = \frac{k_1}{k_4}[A] \quad [Y]_s = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} \frac{[B]}{[A]}. \quad (4.4.6)$$

La estabilidad del sistema, como se explicó en la sección 4.2, depende entonces de los eigenvalores de la matriz Jacobiana

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial Z_1}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_1}{\partial [Y]} \\ \frac{\partial Z_2}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_2}{\partial [Y]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 \end{bmatrix}. \quad (4.4.7)$$

El ejemplo de la sección 4.2 muestra cómo el estado estacionario se vuelve inestable cuando el parámetro  $\lambda$  llega a un valor crítico. De manera análoga esto sucede para el sistema del Brusselator si

$$[B] > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 k_1^2}{k_2 k_4} [A]^2. \quad (4.4.8)$$

En este caso el sistema hace un transición a un estado oscilatorio.

#### 4.4.2. Ecuaciones de reacción-difusión

Considérese ahora que el esquema de reacciones de la sección anterior ocurre de forma no homogénea, es decir, que las especies químicas pueden difundirse libremente entre  $-L$  y  $L$ , adoptando la posición  $r$  intermedia. Asíumase que el sistema se extiende desde  $-L$  hasta  $L$ . Las condiciones a la frontera son tales que los flujos de los reactivos son nulos en ellas. Como el flujo difusivo es proporcional a  $\partial C/\partial r$ , donde  $C(r, t)$  es la concentración, las condiciones a la frontera implican que las derivadas de la concentración son cero en las fronteras. Si se considera la difusión como proceso de transporte, las ecuaciones (4.4.5) se transforman en

$$\frac{d[X]}{dt} = D_X \frac{\partial^2 [X]}{\partial r^2} + k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \equiv Z_1 \quad (4.4.9)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = D_Y \frac{\partial^2 [Y]}{\partial r^2} + k_2[B][X] - k_3[Y][X]^2 \equiv Z_2$$

donde  $D_X$  y  $D_Y$  son los coeficientes de difusión. Las condiciones a la frontera son

$$\left. \frac{\partial [X]}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial [X]}{\partial r} \right|_{r=+L} = 0. \quad (4.4.10)$$

Igual que en el caso del Brusselator, se supondrá que  $A$  y  $B$  se mantienen constantes. Físicamente la difusión por lo general homogeneiza las concentraciones del sistema, pero al estar acoplada con reacciones autocatalíticas en condiciones lejos

del equilibrio puede generar inhomogeneidades y patrones. Para que ocurra la formación de patrones los coeficientes de difusión de las distintas especies deben ser diferentes entre sí. Si son parecidos entonces la difusión no causa una inestabilidad, sino que por el contrario homogeneiza la inestabilidad preexistente. Esto se puede ver de la siguiente manera. Las concentraciones en el estado estacionario están dadas por (4.4.6). La estabilidad de esta solución depende del comportamiento de una pequeña perturbación. Si  $\delta X$  y  $\delta Y$  son pequeñas perturbaciones de  $[X]_s$  y de  $[Y]_s$  respectivamente entonces se puede ver que

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} D_X \frac{\partial^2}{\partial r^2} & 0 \\ 0 & D_Y \frac{\partial^2}{\partial r^2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} + \begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix}. \quad (4.4.11)$$

Si se supone que  $D_X = D_Y = D$ , entonces (4.4.11) se transforma en

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathbf{1} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} \quad (4.4.12)$$

donde  $M$  es la matriz del segundo término de (4.4.11) y  $\mathbf{1}$  es la matriz identidad. La parte espacial de las soluciones a la (4.4.12) siempre se puede expresar como combinaciones lineales de  $\sin(Kr)$  y  $\cos(Kr)$ , utilizando  $K$  apropiada para que se satisfagan las condiciones a la frontera. Si consideramos perturbaciones de la forma  $\begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} \sin Kr$  y  $\begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} \cos Kr$  entonces la ecuación (4.4.12) da

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} = (-DK^2 \mathbf{1} + M) \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix}. \quad (4.4.13)$$

Para el análisis de estabilidad, los eigenvalores son  $\lambda_1 - DK^2$  y  $\lambda_2 - DK^2$  donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son los eigenvalores de  $M$ . Como las inestabilidades se generan cuando los eigenvalores son positivos, es claro que los términos difusivos no sólo no generan inestabilidades sino que contribuyen a estabilizar el sistema. Por lo tanto para que emerjan patrones espaciales, los coeficientes de difusión deben ser diferentes, i.e.  $D_X \neq D_Y$ . Si este es el caso, entonces  $(-DK^2 \mathbf{1} + M)$  se convierte en

$$\begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 - K^2 D_X & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 - K^2 D_Y \end{bmatrix}. \quad (4.4.14)$$

Las soluciones ahora son de la forma

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \sin(Kr) \exp[(\lambda_{re} \pm i\lambda_{im})t] \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cos(Kr) \exp[(\lambda_{re} \pm i\lambda_{im})t] \quad (4.4.15)$$

donde  $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$  es el eigenvector cuyo eigenvalor es  $\lambda = \lambda_{re} \pm i\lambda_{im}$ . Para que las inestabilidades produzcan estructuras espaciales (patrones de Turing), ambos eigenvalores deben ser reales y al menos uno de ellos positivo. En caso de ser complejos, uno de ellos debe tener parte real positiva y en este caso se producen ondas que se propagan.

La condición para que exista inestabilidad, y por lo tanto se formen patrones de Turing, está determinada por la parte real de los eigenvalores de la matriz (4.4.14). La condición para que esto suceda es

$$[B] > \frac{1}{k_2} [k_4 + K^2 D_X] \left[ 1 + \frac{k_3 k_1^2 [A]^2}{k_4^2 K^2 D_Y} \right]. \quad (4.4.16)$$

En este capítulo se resumió la termodinámica de no equilibrio mesoscópica y se dedujo la forma general de la ecuación de *Fokker-Planck* que gobierna la evolución de las variables  $S$  y  $U$  que serán utilizadas en el siguiente capítulo para estudiar la formación de patrones. Se presentaron las herramientas necesarias para hacer análisis de estabilidad lineal alrededor de un punto de equilibrio y analizar las bifurcaciones del sistema y el rompimiento de la simetría. También se estudiaron algunos sistemas determinados por ecuaciones de tipo reacción-difusión similares a las que se utilizarán en los siguientes capítulos.

En el próximo capítulo se utilizan los conceptos mencionados en los capítulos 3 y 4 para estudiar la evolución de los parámetros  $S$  y  $U$  de un sistema y la formación de patrones al perturbarlo.

# 5 Ecuaciones de evolución

Los datos experimentales que se utilizan para caracterizar el comportamiento de un sistema son comúnmente obtenidos a través del curso en el tiempo del parámetro de orden y otros momentos de orden superior de la función de distribución. Es decir, para analizar el sistema es más útil estudiar la evolución temporal del parámetro de orden que la función de distribución misma. Por lo tanto es conveniente derivar las ecuaciones de evolución pertinentes.

## 5.1. Ecuación dinámica para el parámetro de acoplamiento $U$

Como se mencionó antes, el objetivo principal de la tesis es estudiar las condiciones físicas en las cuales la formación de patrones compuestos por distintas fases del cristal líquido puede ocurrir. Es natural suponer que la densidad del sistema es no homogénea y como consecuencia de esto, según se mostrará más adelante, pueden surgir estructuras de no equilibrio en forma de patrones.

Si la densidad del sistema es no homogénea, es decir, depende de la posición y el tiempo, usando la Ec. (3.3.7), se sigue que en general el parámetro de acoplamiento  $U$  de la molécula con el medio es también, en general, no homogéneo

$$U(\mathbf{r}, t) = \frac{U^*}{\rho^*} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.1)$$

Esta dependencia indica que, al incrementarse la densidad del sistema también se incrementa la energía de interacción también se incrementa el orden orientacional. Esto es muy claro si se piensa que en una solución muy concentrada las partículas no pueden girar libremente porque chocarían con otras y por lo tanto su orientación se restringe. Este es el principio básico detrás de la transición de fase isotrópico-nemática.

Para poder estudiar este comportamiento es necesario obtener la ecuación de evolución para la densidad  $\rho$ , o, a través de la relación (3.3.7), para el parámetro de acoplamiento  $U$ . Es importante mencionar que normalmente se supone a  $U$  constante, es decir no se estudia cuando es no homogéneo. Sin embargo, tiene sentido pensar que el acoplamiento entre partículas varía al variar la densidad. Esta es una de las principales aportaciones del presente trabajo, ya que, hasta donde se tiene conocimiento, no se había realizado antes.

Siguiendo un procedimiento muy similar al utilizado para obtener la ecuación (3.3.16), se puede derivar la ecuación de evolución para  $\rho(\mathbf{r}, t)$  y por lo tanto para el parámetro de acoplamiento  $U$  utilizado en el potencial de *Maier-Saupe* (3.3.6).

Se comienza por derivar la ecuación dinámica para la densidad  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . Integrando la ecuación de *Fokker-Planck* (4.3.24) sobre  $\mathbf{u}$  se tiene [22, 23]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla_i \left[ D_{ij} \left( \nabla_j \rho + \frac{\rho}{k_B T} \nabla_j \mathcal{U} \right) \right] \quad (5.1.2)$$

El coeficiente de difusión  $D_{ij}$  se puede escribir en términos de los coeficientes paralelo  $D_{\parallel}$  y perpendicular  $D_{\perp}$  de la siguiente forma:

$$D_{ij} = D_{\parallel} u_i u_j + D_{\perp} (\delta_{ij} - u_i u_j) \quad (5.1.3)$$

$$= \bar{D} \delta_{ij} + D_a \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (5.1.4)$$

donde se introdujeron los coeficientes

$$\bar{D} = \frac{(D_{\parallel} + 2D_{\perp})}{3}, \quad (5.1.5)$$

que es el coeficiente de difusión promedio de los coeficientes paralelo y perpendicular, y

$$D_a = D_{\parallel} - D_{\perp} \quad (5.1.6)$$

que es el coeficiente de difusión anisotrópica.

Siguiendo un procedimiento común en el estudio de la dinámica mesoscópica de los sistemas anisotrópicos, como cristales líquidos, se considera el coeficiente  $D_a = 0$ . Por lo tanto se tiene que  $D_{ij} = \bar{D} \delta_{ij}$ . Si además se utiliza la aproximación de campo medio con el potencial de *Maier-Saupe* (3.3.6), entonces la ecuación (5.1.2) se convierte en

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 \rho - S^2 \nabla^2 U - 3\bar{D}S (\nabla S \cdot \nabla U) - \frac{1}{2} \bar{D} U \nabla^2 S^2. \quad (5.1.7)$$

Utilizando la relación entre el parámetro de orden  $U$  y la densidad  $\rho$  (3.3.7) en términos de una densidad característica de la transición de fase  $\rho^*$  (que es la densidad sobre la cuál la fase isotrópica se vuelve inestable)[8]

$$\frac{\rho}{\rho^*} = \frac{U}{U^*} = \frac{U}{3} \quad (5.1.8)$$

la ecuación (5.1.7) se convierte en

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \bar{D} \left( 1 - \frac{3}{\rho^*} S^2 \right) \nabla^2 U - \frac{9\bar{D}}{\rho^*} S (\nabla S \cdot \nabla U) - \frac{3}{2\rho^*} \bar{D} U \nabla^2 S^2 \quad (5.1.9)$$

que puede ser reescrita en la forma

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \bar{D} \left( 1 - \frac{3}{\rho^*} S^2 \right) \nabla^2 U + G(U, S) \quad (5.1.10)$$

donde

$$G(U, S) = -\frac{9\bar{D}}{\rho^*} S (\nabla S \cdot \nabla U) - \frac{3}{2\rho^*} \bar{D} U \nabla^2 S^2. \quad (5.1.11)$$

Las ecuaciones (5.1.9) y (5.1.10) permiten introducir el coeficiente de difusión efectivo

$$D_{eff} = \bar{D} \left( 1 - \frac{3}{\rho^*} S^2 \right).$$

Resulta interesante notar que el factor de corrección  $-3S^2/\rho^*$  implica que cuando el orden orientacional aumenta en el sistema, la difusión de las partículas disminuye. Sin embargo, simulaciones de dinámica molecular recientes han predicho que el coeficiente de difusión promedio  $\bar{D}$  puede aumentar bajo las mismas condiciones [12]. Este factor de corrección hace más interesante el comportamiento no trivial del efecto de difusión efectivo ya que puede llevar a un comportamiento no monotónico del coeficiente de difusión. Por sencillez en el análisis, en las secciones siguientes supondremos que  $\bar{D}$  es constante.

## 5.2. Difusión traslacional en la ecuación dinámica para el parámetro de orden $S$

Cuando se derivó la ecuación dinámica para el parámetro de orden  $S$  (3.3.16), se partió de un escenario en el cual solamente se consideraba la difusión rotacional. Para el presente estudio es menester considerar también la difusión traslacional,



introducida por medio del coeficiente de difusión  $\bar{D}$ . El objeto del presente trabajo no es deducir tales ecuaciones, sin embargo, partiendo de la Ec. (4.3.24), multiplicándola por  $u_i u_j - 1/3 \delta_{ij}$ , tomando el promedio orientacional del resultado, integrando por partes y haciendo un poco de álgebra se puede obtener una ecuación para cristales líquidos nemáticos de dominio múltiple bajo el efecto de esfuerzos de corte utilizada para derivar fórmulas microscópicas para los coeficientes de Frank-Ericksen [21, 24]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} = & -6\mathcal{D}S_{ij} - 2\frac{\mathcal{D}}{k_B T} \left\langle \left[ \bar{u} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \bar{u}} \right]_{ij}^s - u_i u_j u_k \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u_k} \right\rangle \\ & + \bar{D} \nabla^2 S_{ij} + D_a \nabla_k \nabla_j \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left( u_k u_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \right\rangle \\ & + \frac{\bar{D}}{k_B T} \nabla_k \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \nabla_k \mathcal{U} \right\rangle \\ & + \frac{D_a}{k_B T} \nabla_k \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left( u_k u_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \nabla_l \mathcal{U} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

Como se mencionó con anterioridad, con el fin de simplificar la descripción, se supondrá que  $D_a = 0$  y se considerará a  $\bar{D}$  como una constante escalar. Como consecuencia de lo anterior y utilizando las Ecs. (3.3.3) y (3.3.6) se obtiene la ecuación de evolución para el parámetro escalar  $S$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 S + F(S, U) \quad (5.2.2)$$

donde  $F(S, U)$  corresponde a un término de reacción que depende del parámetro de orden y que se relaciona con la energía libre  $A(S, U)$ , como se observa de las ecuaciones (3.3.4), (3.3.16) y (3.3.18), mediante la siguiente relación fenomenológica

$$F(S, U) = -L \frac{\partial A(S, U)}{\partial S} \quad (5.2.3)$$

donde  $L = 6\mathcal{D}$  (Ec. 3.3.18) y  $F(S, U)$  está determinado por

$$F(S, U) = -6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U}{3} \right) S - \frac{U}{3} S^2 + \frac{2}{3} U S^3 \right] \quad (5.2.4)$$

para el caso de la aproximación de descolpamiento de Doi-Hess [8].

Finalmente la ecuación de evolución para el parámetro de orden  $S$  queda dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D}\nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left[ \left(1 - \frac{U}{3}\right) S - \frac{U}{3} S^2 + \frac{2}{3} U S^3 \right] \quad (5.2.5)$$

Esta ecuación (5.2.5) es una ecuación de reacción-difusión ya que es una ecuación diferencial parcial parabólica. Es decir, tiene un término difusivo, que involucra al laplaceano y un coeficiente de difusión, que describe cómo se propaga o difunde en el espacio el parámetro  $S$ ; y tiene otro término “reactivo” que describe cómo se “transforma”  $S$ . Se le llama reactivo por analogía a lo que ocurre en química, donde las transformaciones en las concentraciones se deben a reacciones químicas.

### 5.2.1. Energía libre y el sistema en equilibrio

De las ecuaciones (5.2.3) y (5.2.4) es posible, mediante un sencillo proceso de integración, encontrar la energía libre  $A(S, U)$ . Se tiene entonces que

$$A(S, U) = \frac{1}{-6\mathcal{D}} \int F(S, U) dS = \left(1 - \frac{U}{3}\right) \frac{S^2}{2} - \frac{U}{9} S^3 + \frac{U}{6} S^4 \quad (5.2.6)$$

El inciso a) de la figura 5.2.1 muestra el comportamiento de  $A(S, U)$  como función de  $S$  para varios valores de  $U$ . Se puede apreciar como la función, al ir incrementando el valor de  $U$ , presenta una región en la que existen 2 mínimos. Cada uno de éstos corresponde a una fase diferente: isotrópica para  $S = 0$  y nemática para  $S > 0$ .

Las soluciones a las ecuaciones de evolución en equilibrio están dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

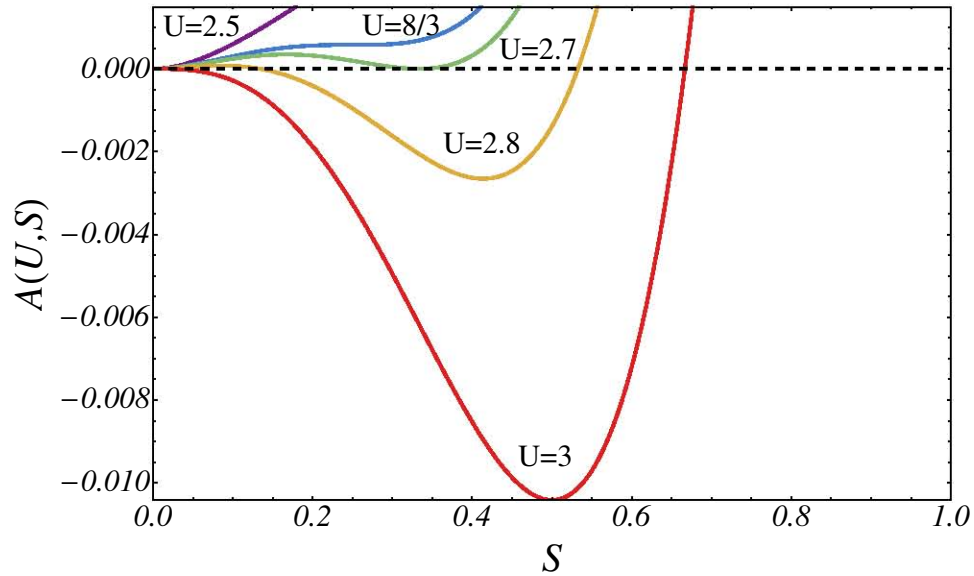
En equilibrio claramente no hay difusión y los gradientes espaciales se anulan, por lo que las soluciones a (5.2.7) están dadas por

$$a) S_0 = 0 \quad (5.2.8)$$

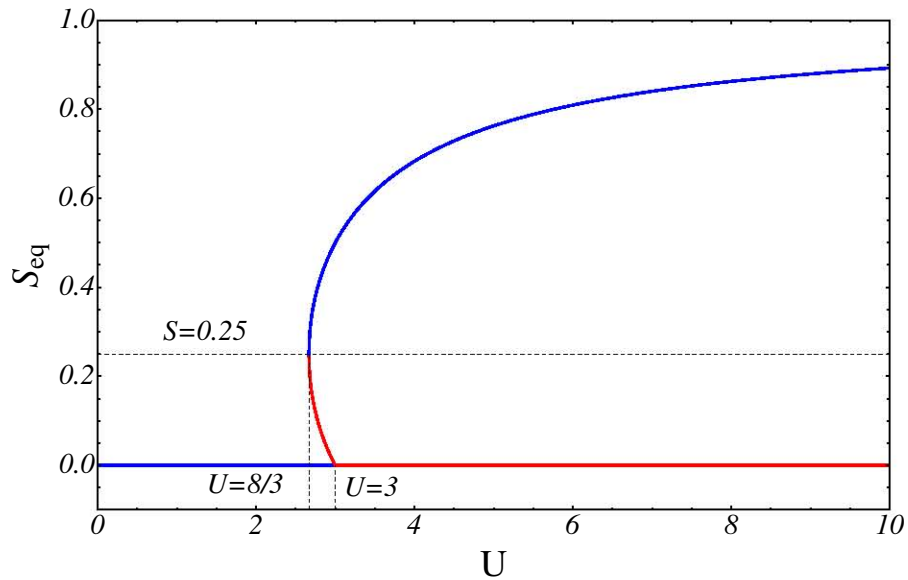
$$b) S_0 = \frac{U_0 - \sqrt{3U_0(-8 + 3U_0)}}{4U_0} \quad (5.2.9)$$

$$c) S_0 = \frac{U_0 + \sqrt{3U_0(-8 + 3U_0)}}{4U_0} \quad (5.2.10)$$

$$d) U_0 = U_0(\mathbf{r}) \quad (5.2.11)$$



(a) Energía Libre  $A(S, U)$  en función de  $S$  para varios valores de  $U$ . La línea correspondiente a  $U = 2.5$  sólo muestra un mínimo en  $S = 0$  y corresponde al estado isotrópico. Cuando  $U = 8/3$  aparece otro mínimo con  $S \neq 0$  que corresponde al estado nemático, sin embargo el estado isotrópico sigue siendo más estable ya que su energía es menor. El sistema se encuentra en un estado biestable, cuando el isotrópico y nemático tienen la misma energía, para  $U = 2.7$ . Conforme  $U$  sigue aumentando, el estado nemático se vuelve más estable que el isotrópico hasta llegar a  $U = 3$  donde el estado isotrópico deja de ser estable.



(b) Diagrama de bifurcaciones para  $S_0$  en función de  $U$ . Las líneas azules corresponden a estados de equilibrio estables y las rojas a estados de equilibrio inestables.

Figura 5.2.1

Si se analizan las segundas derivadas de  $A(S, U)$  se observa que

$$S_0 = 0$$

es un mínimo de la energía libre  $A(S, U)$  cuando  $U < 3$  y un máximo de  $A(S, U)$  para  $U > 3$ .

$$S_0 = \frac{U_0 - \sqrt{3U_0(-8 + 3U_0)}}{4U_0}$$

es un máximo de  $A(S, U)$  para  $\frac{8}{3} < U < 3$  y un mínimo de  $A(S, U)$  para  $U > 3$ . Sin embargo, que en este caso sea un mínimo implica que los valores de  $S$  son negativos, i.e  $S < 0$ , pero  $S \in [0, 1]$ , de modo que físicamente el sistema no puede acceder a esos estados. Dicho de otro modo, para  $U > 3$  el único estado estable del sistema es el estado nemático. Finalmente

$$S_0 = \frac{U_0 + \sqrt{3U_0(-8 + 3U_0)}}{4U_0}$$

es un mínimo para  $U > \frac{8}{3}$ .

Los mínimos de la energía libre corresponden a estados de equilibrio estable mientras que los máximos corresponden a estados de equilibrio inestable. A partir de ellos se puede construir un diagrama de bifurcaciones para  $S$  en función de  $U$ .

En la figura (5.2.1), inciso b), se ve claramente que cuando el parámetro de acoplamiento  $U$  está entre 0 y  $\frac{8}{3}$  el único estado de equilibrio estable corresponde a  $S = 0$  y por lo tanto el sistema está en un estado isotrópico. La única región de coexistencia de estados estables, isotrópico-nemático, de  $S$  es para  $\frac{8}{3} < U < 3$  y, finalmente, para valores de  $U$  mayores a 3 se tiene que el único estado de equilibrio estable es  $S = \frac{U + \sqrt{3U(-8 + 3U)}}{4U}$  y el sistema está en una fase nemática.

### 5.3. Estabilidad del sistema

El sistema que estamos estudiando, al ser no lineal, puede pasar de un estado estacionario estable a uno de los múltiples estados inestables disponibles del sistema. Los procesos irreversibles y las condiciones a la frontera no son lo único que determina el estado fuera de equilibrio al cual evolucionará el sistema; impulsado por fluctuaciones internas o por otras pequeñas perturbaciones, el sistema deja el estado estacionario para evolucionar a uno de los nuevos posibles estados. Estos nuevos estados pueden ser altamente organizados. En este régimen de inestabilidad y

evolución a nuevas estructuras organizadas, factores muy pequeños, a menudo más allá del control del laboratorio, comienzan a decidir el destino del sistema.

Para determinar cómo evoluciona el sistema estudiado, cuando se encuentra en un estado estacionario y sufre una pequeña perturbación, se debe analizar siguiendo la teoría de estabilidad de Lyapunov, i.e. ver si las perturbaciones decaerán o crecerán cerca del punto estable.

Partiendo de las ecuaciones (4.2.1), (4.2.2) y (4.2.6) se observa que es necesario calcular la matriz Jacobiana del sistema. Ésta se calcula, conforme a la ecuación (4.2.5), de la manera siguiente:

$$\Lambda = \left[ \begin{array}{cc} \frac{\partial}{\partial S} (\bar{D} \nabla^2 S + F(S, U)) & \frac{\partial}{\partial U} (\bar{D} \nabla^2 S + F(S, U)) \\ \frac{\partial}{\partial S} \left[ \bar{D} \left( 1 - \frac{3}{\rho^*} S^2 \right) \nabla^2 U + G(U, S) \right] & \frac{\partial}{\partial S} \left[ \bar{D} \left( 1 - \frac{3}{\rho^*} S^2 \right) \nabla^2 U + G(U, S) \right] \end{array} \right] \Bigg|_{U, S=U_0, S_0}$$

Y las entradas de  $\Lambda$  quedan entonces definidas por

$$\Lambda_{11} = \bar{D} \nabla^2 - 6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U_0}{3} \right) - \frac{2U_0}{3} S_0 + 2U_0 S_0^2 \right] \quad (5.3.1)$$

$$\Lambda_{12} = -6\mathcal{D} \left[ -\frac{S_0}{3} - \frac{S_0^2}{3} + \frac{2}{3} S_0^3 \right] \quad (5.3.2)$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla U_0 \cdot \nabla + 3\nabla S_0 \cdot \nabla U_0 + 2S_0 \nabla^2 U_0 + 2U_0 \nabla S_0 \cdot \nabla + U_0 S_0 \nabla^2 + U_0 \nabla^2 S_0] \quad (5.3.3)$$

$$\Lambda_{22} = \bar{D} \nabla^2 - \frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla S_0 \cdot \nabla + S_0^2 \nabla^2 + \nabla S_0 \cdot \nabla S_0 + S_0 \nabla^2 S_0]. \quad (5.3.4)$$

Si se separa la matriz  $\Lambda$  en dos partes, una relacionada a los términos difusivos de la perturbación y otra relacionada con los términos reactivos, se tiene entonces que

$$\Lambda = \Xi \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} + \Gamma \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} \quad (5.3.5)$$

donde  $\Xi$  es la parte difusiva de  $\Lambda$  determinada por

$$\Xi_{11} = \bar{D} \nabla^2 \quad (5.3.6)$$

$$\Xi_{12} = 0 \quad (5.3.7)$$

$$\Xi_{21} = -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla U_0 \cdot \nabla + 2U_0 \nabla S_0 \cdot \nabla + U_0 S_0 \nabla^2] \quad (5.3.8)$$

$$\Xi_{22} = \bar{D} \nabla^2 - \frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla S_0 \cdot \nabla + S_0^2 \nabla^2] \quad (5.3.9)$$

y  $\Gamma$  es la parte no difusiva de  $\Lambda$  que a su vez está determinada por

$$\Gamma_{11} = -6\mathcal{D} \left[ \left(1 - \frac{U_0}{3}\right) - \frac{2U_0}{3}S_0 + 2U_0S_0^2 \right] \quad (5.3.10)$$

$$\Gamma_{12} = -6\mathcal{D} \left[ -\frac{S_0}{3} - \frac{S_0^2}{3} + \frac{2}{3}S_0^3 \right] \quad (5.3.11)$$

$$\Gamma_{21} = -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3\nabla S_0 \cdot \nabla U_0 + 2S_0\nabla^2 U_0 + U_0\nabla^2 S_0] \quad (5.3.12)$$

$$\Gamma_{22} = -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [\nabla S_0 \cdot \nabla S_0 + S_0\nabla^2 S_0]. \quad (5.3.13)$$

Se tiene entonces que alrededor del equilibrio, las ecuaciones linealizadas son

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \Xi \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} + \Gamma \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} \quad (5.3.14)$$

Para *ecuaciones lineales* de este tipo, la parte espacial de las soluciones puede siempre escribirse como combinaciones lineales de  $\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  y  $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$ , donde los números de onda  $\mathbf{k}$  se seleccionan de manera que se satisfagan las condiciones a la frontera. Esto quiere decir que si se entiende el comportamiento de una perturbación de la forma

$$\begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta S(t) \\ \delta U(t) \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (5.3.15)$$

donde las partes espacial y temporal están separadas explícitamente, entonces se puede deducir el comportamiento de todas las posibles combinaciones lineales de estas soluciones básicas.

Antes de continuar, es importante analizar el producto  $\Xi \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix}$ . Utilizando el hecho de que

$$\nabla e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (5.3.16)$$

$$\nabla^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = -k^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

se tiene que el producto

$$\Xi \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \quad (5.3.17)$$

$$= \begin{pmatrix} -k^2 \bar{D} & 0 \\ -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla U_0 \cdot i\mathbf{k} + 2U_0 \nabla S_0 \cdot i\mathbf{k} - k^2 U_0 S_0] & -k^2 \bar{D} - \frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3S_0 \nabla S_0 \cdot i\mathbf{k} - k^2 S_0^2] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix}$$

Utilizando las siguientes aproximaciones:

$$\nabla = \frac{1}{\mathcal{L}}; \quad \nabla Y \cdot i\mathbf{k} = \frac{ik}{\mathcal{L}} Y, \quad (5.3.18)$$

donde  $\mathcal{L}$  es una distancia característica definida como:

$$\mathcal{L} = \sqrt{\frac{2\bar{D}}{\mathcal{D}}}, \quad (5.3.19)$$

la ecuación (5.3.20) toma la forma

$$\Xi \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \quad (5.3.20)$$

$$= \begin{pmatrix} -k^2 \bar{D} & 0 \\ -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3\frac{ik}{\mathcal{L}} S_0 U_0 + 2\frac{ik}{\mathcal{L}} U_0 S_0 - k^2 U_0 S_0] & -k^2 \bar{D} - \frac{3\bar{D}}{\rho^*} [3\frac{ik}{\mathcal{L}} S_0^2 - k^2 S_0^2] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix}.$$

El sistema se puede expresar entonces como

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \Lambda \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} \quad (5.3.21)$$

donde las componentes de  $\Lambda$  están dadas, después de hacer las aproximaciones correspondientes, por

$$\Lambda_{11} = -k^2 \bar{D} - 6\mathcal{D} \left[ \left(1 - \frac{U_0}{3}\right) - \frac{2U_0}{3} S_0 + 2U_0 S_0^2 \right] \quad (5.3.22)$$

$$\Lambda_{12} = -6\mathcal{D} \left[ -\frac{S_0}{3} - \frac{S_0^2}{3} + \frac{2}{3} S_0^3 \right] \quad (5.3.23)$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{3\bar{D}}{\rho^*} S_0 U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right] \quad (5.3.24)$$

$$\Lambda_{22} = -k^2 \bar{D} - \frac{3\bar{D}}{\rho^*} S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right]. \quad (5.3.25)$$

Gracias al análisis realizado en la sección 4.2, en particular por la ecuación (4.2.7), se sabe que las perturbaciones son de la forma:

$$\begin{pmatrix} \delta S \\ \delta U \end{pmatrix} = \mathbf{a}_1 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \lambda_1 t) + \mathbf{a}_2 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \lambda_2 t) \quad (5.3.26)$$

donde  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los eigenvectores de  $\Lambda$ .

Para que las perturbaciones  $\delta S$  y  $\delta U$  sean inestables, i.e. no relajen al equilibrio nuevamente, al menos un eigenvalor debe tener parte real positiva. Los eigenvalores de  $\Lambda$  son demasiado complicados para analizar analíticamente pero la figura 5.3.1 muestra los valores, calculados numéricamente, de la parte real de uno de los eigenvalores para distintos valores de los parámetros  $\mathcal{D}$ ,  $\bar{D}$ ,  $\rho^*$  y  $U$ .

z

Si todos los eigenvalores son reales, entonces las perturbaciones evolucionarán hasta formar patrones espaciales estacionarios conocidos como estructuras de Turing. Si alguno de los eigenvalores es complejo entonces las perturbaciones inestables también oscilarán en el tiempo y por lo tanto las perturbaciones formarán ondas planas viajeras. A pesar de que la parte real de uno de los eigenvalores es negativa para cualquier valor de los parámetros (ver figura 5.3.2), el hecho de que el otro eigenvalor tenga parte real positiva para ciertos valores es suficiente para que las perturbaciones evolucionen en patrones de Turing o en ondas viajeras planas.

Como ambos eigenvalores son complejos, i.e.  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ , entonces los valores de  $k$  para los cuales  $Re[\lambda_1] > 0$  corresponden a los números de onda de ondas viajeras planas como las que se muestran en las figuras 5.3.3 y 5.3.4.

La figura 5.3.5 muestra un posible patrón de Turing en 2 dimensiones.



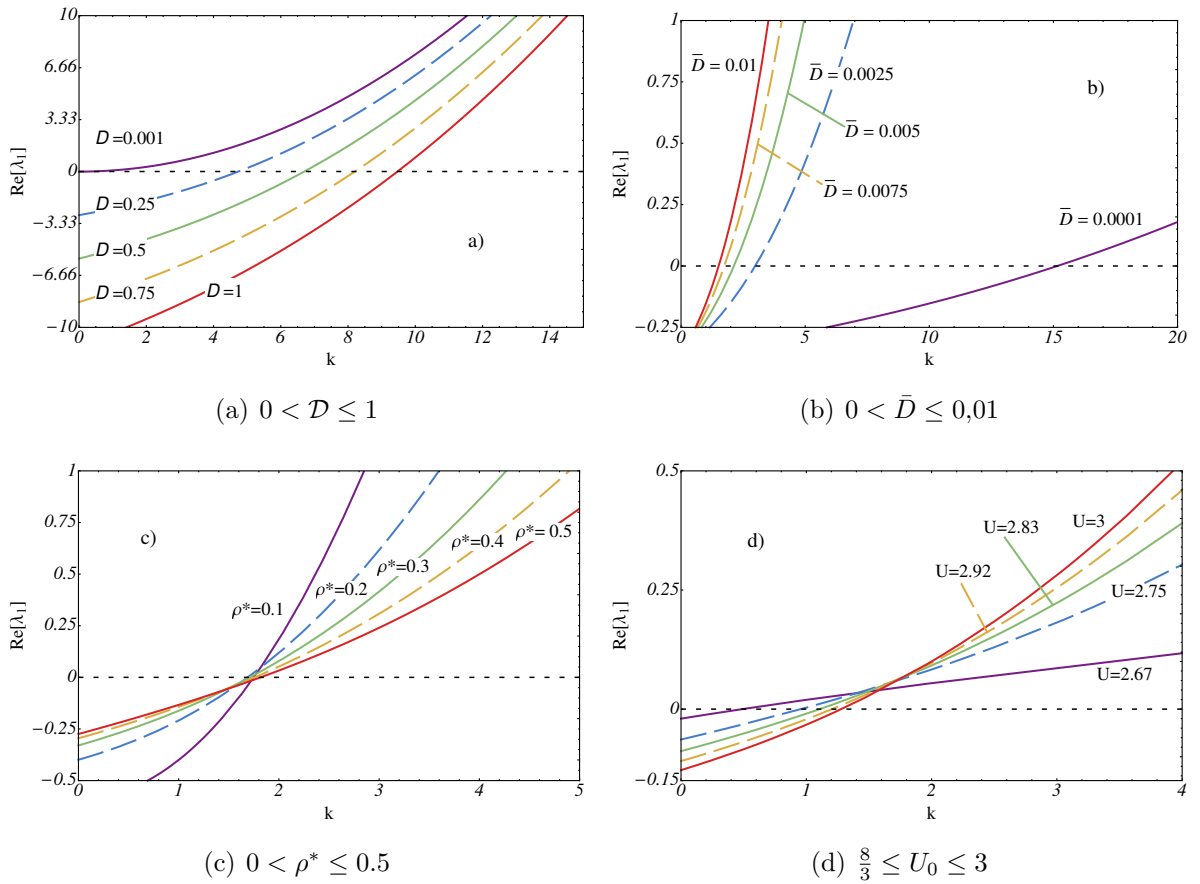


Figura 5.3.1: La parte real de un eigenvalor,  $\text{Re}[\lambda_1]$ , como función de  $k$  para varios valores de los parámetros  $\mathcal{D}$  (fig. a),  $\bar{\mathcal{D}}$  (fig. b),  $\rho^*$  (fig. c) y  $U_0$  (fig. d). Nótese cómo al incrementarse la  $\mathcal{D}$  (fig. a) el valor de  $k$  para el que existen patrones también aumenta.

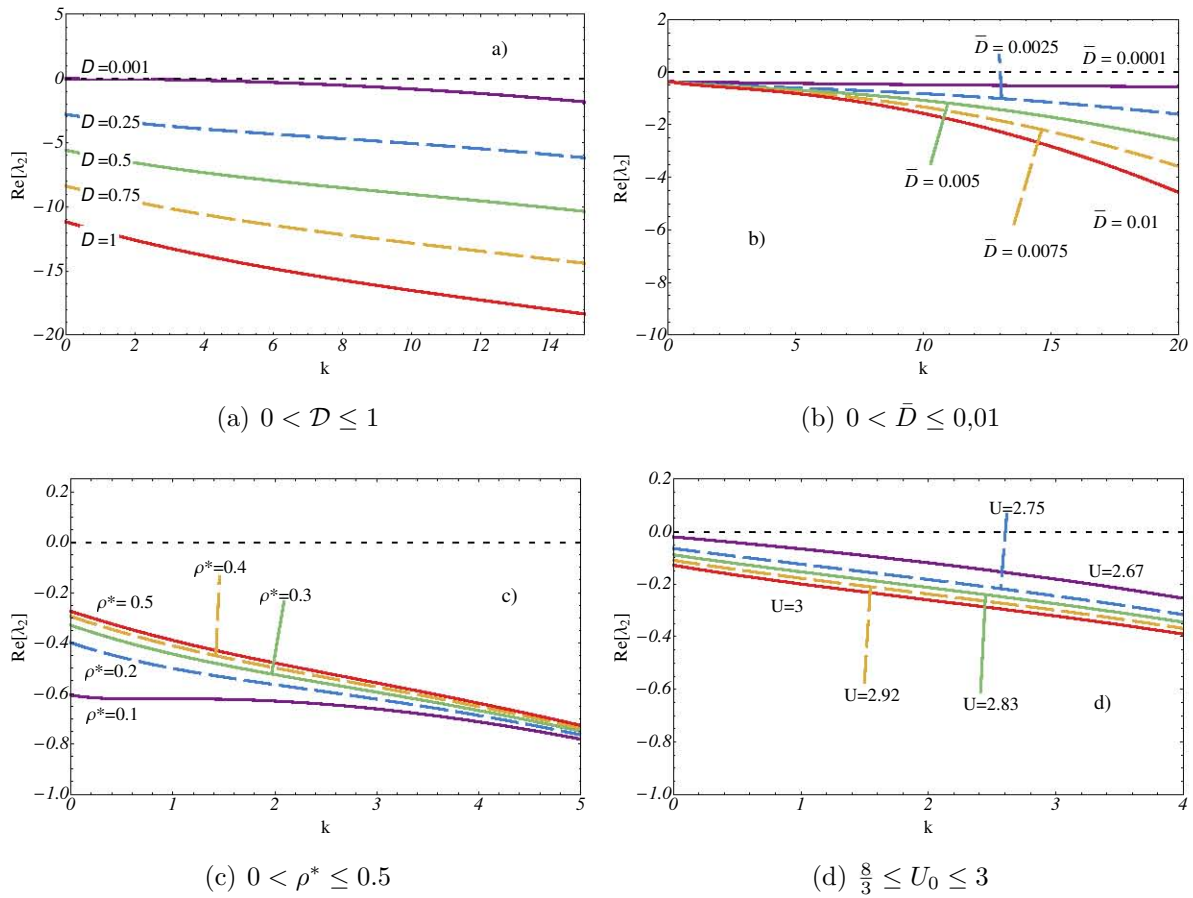


Figura 5.3.2: La parte real del otro eigenvalor,  $\text{Re}[\lambda_2]$ , como función de  $k$  para varios valores de los parámetros  $\mathcal{D}$  (a),  $\bar{\mathcal{D}}$  (b),  $\rho^*$  (c) y  $U_0$  (d) .

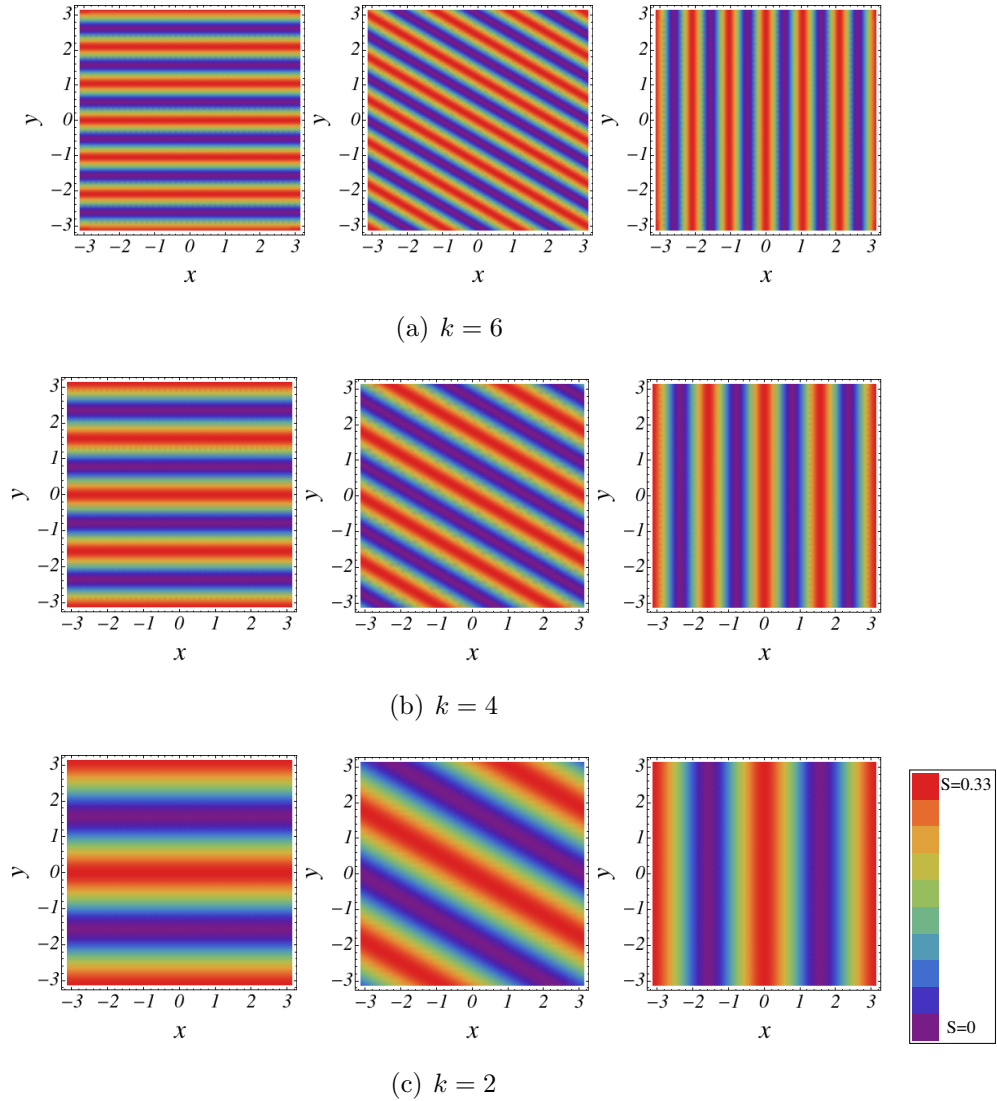


Figura 5.3.3: Estructura espacial de  $\delta S$  para tres diferentes valores de  $k$  y diferentes orientaciones de  $k$ . Las regiones de colores representan valores de  $S$  entre 0 y 1. Según la figura 5.2.1, el valor  $S=0.33$  corresponde a un ordenamiento nemático débil.

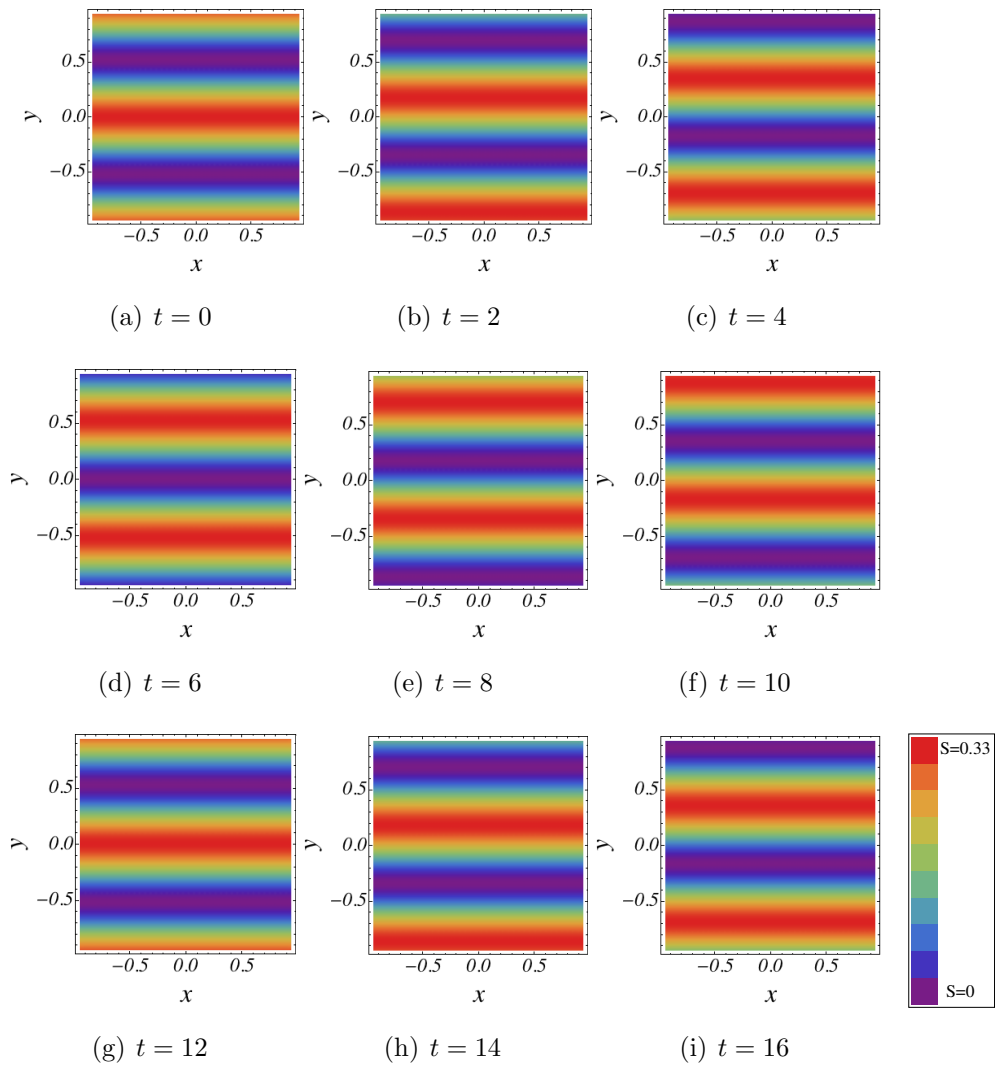


Figura 5.3.4:  $\delta S$  como onda viajera. Cada figura es un instante diferente en el tiempo. Las regiones de colores diferentes corresponden a distintos valores de  $S$  entre 0 y 1.

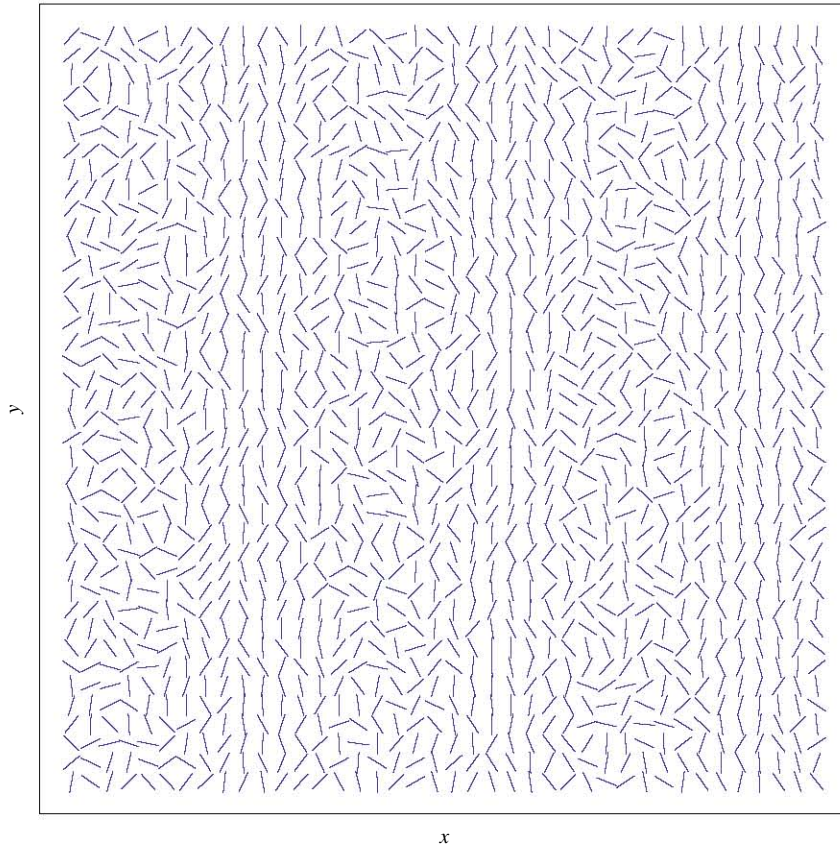


Figura 5.3.5: Patrón de Turing para un sistema de 2 dimensiones formado tras perturbar el sistema. Las barras representan los polímeros tipo barra que muestran distintos grados de ordenamiento orientacional.

# 6 Más allá de la aproximación de desacoplamiento en la transición isotrópico - nemática

Los momentos de la distribución de orientaciones se definen mediante tensores simétricos sin traza de rango 2, 4, etc. y corresponden a una expansión multipolar del grado de libertad de orientación  $\mathbf{u}$ . Esta expansión multipolar corresponde a una infinidad de ecuaciones acopladas. En general, la ecuación de evolución para el momento de orden  $n$  tiene términos que contienen los momentos de orden  $n - 2$  y  $n + 2$ , por lo tanto acoplado la jerarquía completa de ecuaciones [25].

Para “cortar” esta expansión multipolar infinita se debe utilizar una aproximación de clausura. Esto es, se debe definir un momento en función de momentos de orden inferior únicamente. Hasta este punto, para encontrar una ecuación de evolución para  $S$ , sólo se ha utilizado la aproximación de desacoplamiento (3.3.13) propuesta por Doi [8] y Hess [12], que consiste en una regularización Gaussiana del problema. Esta es la clausura que se utiliza en la referencia [8], para cerrar la jerarquía infinita de las ecuaciones de evolución de los momentos. Esta aproximación no es ni la única ni la mejor. Se han propuesto muchas otras clausuras en la literatura. Una comparación de la validez y consistencia física de las más representativas se puede encontrar en la referencia [26].

Vale la pena mencionar que los tiempos característicos de relajación para cada una de las ecuaciones en la expansión multipolar es proporcional a  $\mathcal{D}^{-1}$  [21]. Como consecuencia, no es posible dar un criterio general basado en las escalas de tiempo para cortar la expansión multipolar infinita en algún punto y buscar clausuras dinámicas consistentes. Esta es una de las razones por las que existen varias clausuras dinámicas.

Para los fines del presente trabajo analizaremos 3 aproximaciones además de la anteriormente estudiada, que llamaremos aproximación de Doi-Hess (DH).

## 6.1. Cerradura exacta de equilibrio (IHK)

El modelo exacto de equilibrio propuesto en 2011 por Ilg-Hütter-Kröger (IHK) utiliza una energía libre termodinámica derivada mediante la maximización del postulado de entropía de Gibbs, Ec. (4.3.1), tomando el estado isotrópico como el estado de referencia. Es conveniente notar que el mismo postulado de Gibbs puede ser usado para construir las cerraduras dinámicas que estudiaremos en las secciones siguientes (así como la de Doi-Hess presentada anteriormente) por lo que se espera que las cerraduras dinámicas sean consistentes con la de equilibrio. Esto se mostrará más adelante al comparar los diagramas de bifurcación correspondientes.

La energía libre obtenida por IHK está dada por [27]

$$A(S, U) = -US^2 - S(1 - S)^2 - \log(1 - S) - S^3(1 - \log 3) \quad (6.1.1)$$

y muestra que para  $U < 4.58$  sólo existe un mínimo en  $S = 0$  correspondiente a la fase isotrópica, para  $4.58 < U < 5$  existen 2 mínimos, uno para  $S = 0$  y otro para  $S > 0$  que corresponden a las fases isotrópica y nemática respectivamente; y para  $5 < U$  sólo existe un mínimo para  $S > 0$  ya que  $S = 0$  se vuelve un máximo y por lo tanto la fase isotrópica se vuelve inestable. Nótese que la expresión obtenida para  $A(S, U)$  asegura la condición  $S < 1$  para cualquier energía.

Las ecuaciones (3.3.16), (6.2.3) y (6.3.6) son similares a la ecuación fenomenológica de Onsager (3.3.4) pero difieren en el hecho que ambas tienen términos difusivos. Sin embargo, esto sugiere como una manera posible para derivar una ecuación dinámica difusiva para  $S$  utilizando un término que juegue el papel de una energía libre  $F(S, U)$  para, derivando, obtener la parte reactiva de la ecuación y posteriormente añadir un término difusivo. El resultado es

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\mathcal{D}\frac{\partial F}{\partial S} + \bar{D}\nabla^2 S. \quad (6.1.2)$$

Si se utiliza la  $A(S, U)$  de la ecuación (6.1.1) la ecuación anterior da la ecuación de evolución para  $S$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D}\nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left[ \frac{S(2U - 5) + S^2(10 - 2U - 3 \log 3) + S^3(3 \log 3 - 6)}{S - 1} \right]. \quad (6.1.3)$$

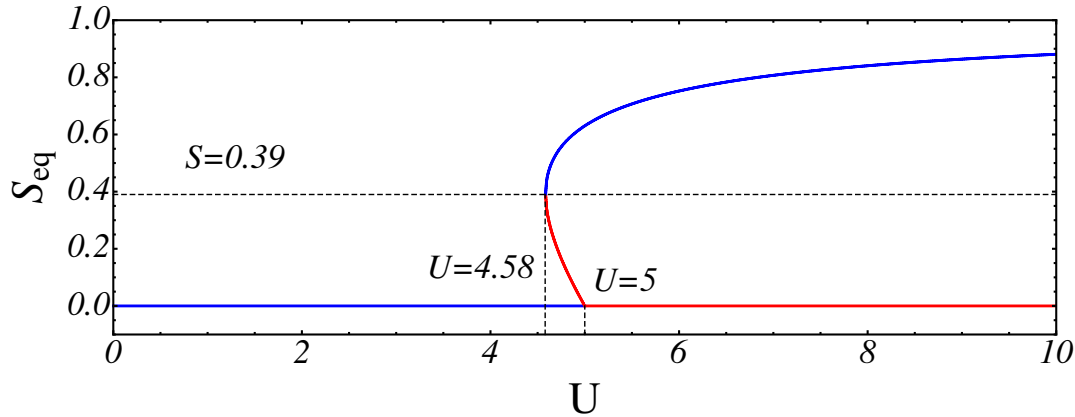


Figura 6.1.1: Diagrama de bifurcaciones para correspondiente al modelo IHK. Las líneas azules corresponden a estados de equilibrio estables y las rojas a estados de equilibrio inestables.

## 6.2. Cerradura paramétrica (KAC)

La aproximación paramétrica fue propuesta en 2008 por Kröger-Ammar-Chinesta (KAC) [26] y consiste en expresar los parámetros escalares de orden 4,  $W = \langle P_4(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \rangle$ , y de orden 6,  $Z = \langle P_6(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \rangle$ , donde  $P_m$  es el polinomio de Legendre de orden  $m$  [21], en términos del momento de orden 2 ( $S$ ). Para realizar la aproximación se obtienen las relaciones entre  $S$ ,  $W$ , y  $Z$  a partir de una distribución de Bingham [26, 28]. Así, se aproxima a  $W$  y a  $Z$  como

$$W = S [1 - (1 - S)^\nu], \quad (6.2.1)$$

$$Z = S^6. \quad (6.2.2)$$

El resultado de aproximar  $W$  y  $Z$  de esta forma es que la ecuación de evolución para  $S$  queda dada por

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left\{ \left(1 - \frac{U}{5}\right) S - \frac{U}{7} S^2 + \frac{12}{35} U S^2 [1 - (1 - S)^\nu] \right\}. \quad (6.2.3)$$

Utilizando la ecuación (6.2.3) se puede identificar una función que juega el papel de la energía libre  $A(S, U)$  por medio de la relación fenomenológica (3.3.4). En este caso  $A$  tiene la forma explícita [26]



$$A = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{5}\right) S^2 + \frac{U}{15} S^3 + \frac{12U(1 - S^{1+\nu}) \{2 + S(1 + \nu)[2 + S(2 + \nu)]\}}{35(1 + \nu)(2 + \nu)(3 + \nu)}. \quad (6.2.4)$$

La expresión de  $W$  es una forma de interpolación del resultado numérico exacto. El exponente  $\nu$  puede tomar diferentes valores, aunque comúnmente se supone igual a  $3/5$ . En este caso,  $A$  muestra que para  $U < 4.48$  sólo existe un mínimo en  $S = 0$  correspondiente a la fase isotrópica, para  $4.48 < U < 5$  existen 2 mínimos, uno para  $S = 0$  y otro para  $S > 0$  que corresponden a fases isotrópica y nemática respectivamente; y para  $5 < U$  sólo existe un mínimo para  $S > 0$  ya que  $S = 0$  se vuelve un máximo y por lo tanto la fase isotrópica se vuelve inestable.

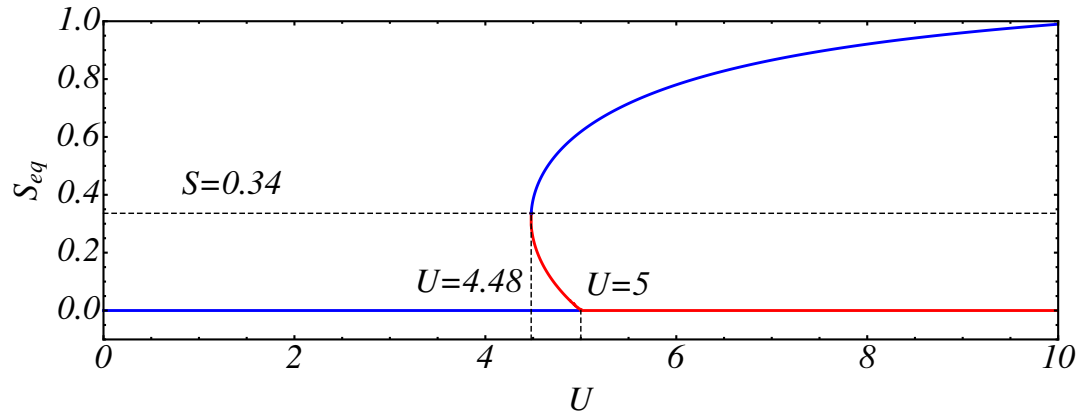


Figura 6.2.1: Diagrama de bifurcaciones para correspondiente al modelo KAC. Las líneas azules corresponden a estados de equilibrio estables y las rojas a estados de equilibrio inestables.

### 6.3. Cerradura dinámica (HMS)

A diferencia de la aproximación anterior (KAC), que calcula los momentos de orden 4 ( $W$ ) y 6 ( $Z$ ) a partir de una distribución de equilibrio (es decir, supone que estos momentos ya equilibraron), la clausura dinámica propuesta por Híjar-Marquina-Santamaría (HMS) [21], está motivada por la forma explícita de las ecuaciones de evolución para  $S$  y  $W$  que están dadas por [21]

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\mathcal{D} \left(1 - \frac{U}{5}\right) S + \frac{6}{7}\mathcal{D}US^2 - \frac{72}{35}\mathcal{D}USW, \quad (6.3.1)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -20\mathcal{D}W + \frac{20}{7}\mathcal{D}US^2 + \frac{60}{77}\mathcal{D}USW - \frac{40}{11}\mathcal{D}USZ. \quad (6.3.2)$$

La relación de clausura se propone de la siguiente manera. En primer lugar se supone que la relajación está dominada por los términos lineales de las ecs. (6.3.1) y (6.3.2) y por tanto se desprecian los términos no lineales. Las ecuaciones resultantes son

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\mathcal{D}S \quad (6.3.3)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -20\mathcal{D}W \quad (6.3.4)$$

(el término  $US$  es cuadrático pues  $U$  también fluctúa). Resolviendo estas dos ecuaciones se puede hallar que la relación entre  $W$  y  $S$  queda expresada por

$$W = S^{\frac{10}{3}}. \quad (6.3.5)$$

Se puede verificar que (6.3.5) es exacta en dos casos límite importantes: para  $U \ll 1$ , i.e. en la fase isotrópica; y para  $U \gg 1$ , i.e. cerca de la fase completamente alineada o nemática pura. Esta nueva relación de clausura no pretende ser exacta, pero es una expresión de interpolación consistente con la evolución temporal de los parámetros de orden escalares. Además resulta de aproximar a  $W$  con el mismo grado de precisión que la ecuación (6.2.1), con desviaciones estándar máximas de 0.065 % para (6.3.5) y 0.052 % para (6.2.1) [21]. La aproximación de KAC presenta las desviaciones máximas para  $S \approx 1$  mientras que es en la misma región donde mejor se ajusta la aproximación de HMS.

La aproximación de HMS (6.3.5) da la siguiente ecuación de evolución para  $S$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D}\nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left[ \left(1 - \frac{U}{5}\right) S - \frac{U}{7}S^2 + \frac{12}{35}US^{\frac{13}{3}} \right] \quad (6.3.6)$$

Una vez más, utilizando la relación fenomenológica (3.3.4) se puede obtener una función que juega el papel de la energía libre  $A(S, U)$

$$A = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{5}\right) S^2 - \frac{U}{21}S^3 + \frac{9}{140}US^{\frac{16}{3}} \quad (6.3.7)$$

y muestra que para  $U < 4.15$  sólo existe un mínimo en  $S = 0$  correspondiente a la fase isotrópica, para  $4.15 < U < 5$  existen 2 mínimos, uno para  $S = 0$  y otro para

$S > 0$  que corresponden a fases isotrópica y nemática respectivamente; y para  $5 < U$  sólo existe un mínimo para  $S > 0$  ya que  $S = 0$  se vuelve un máximo y por lo tanto la fase isotrópica se vuelve inestable.

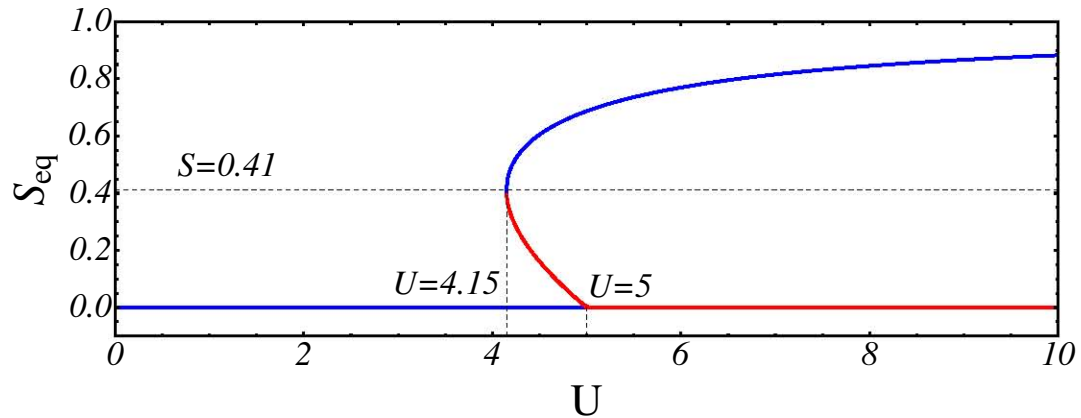


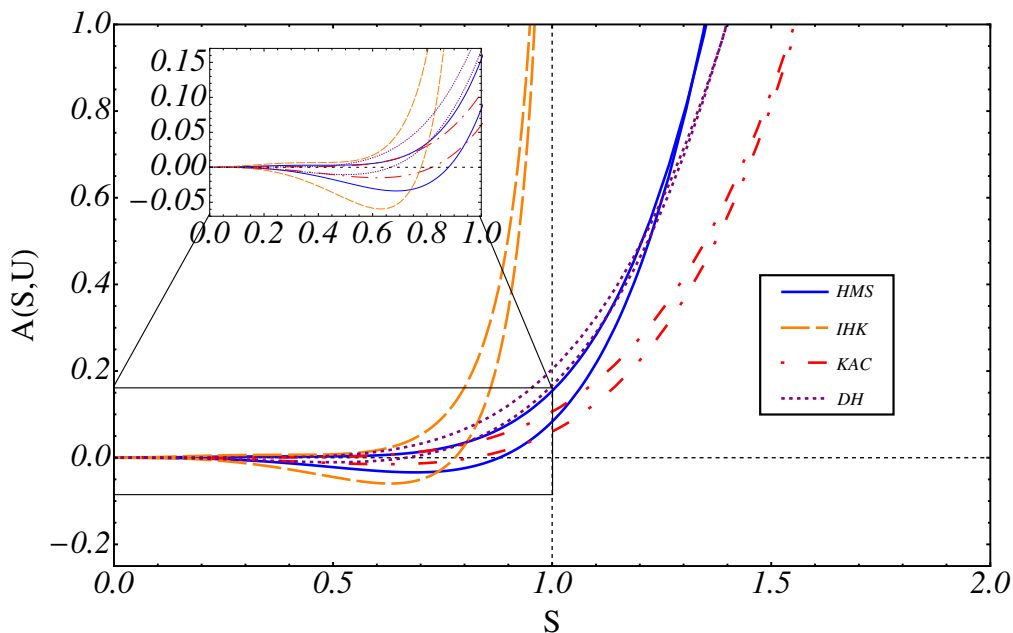
Figura 6.3.1: Diagrama de bifurcaciones para correspondiente al modelo HMS. Las líneas azules corresponden a estados de equilibrio estables y las rojas a estados de equilibrio inestables.

Otra característica que comparten las clausuras dinámicas (e.g. KAC y HMS) es que los últimos tres términos de la derecha de las ecuaciones (6.2.3) y (6.3.6) son proporcionales al parámetro de acoplamiento  $U$ . Esto es un resultado característico de las clausuras dinámicas en sistemas uniaxiales.

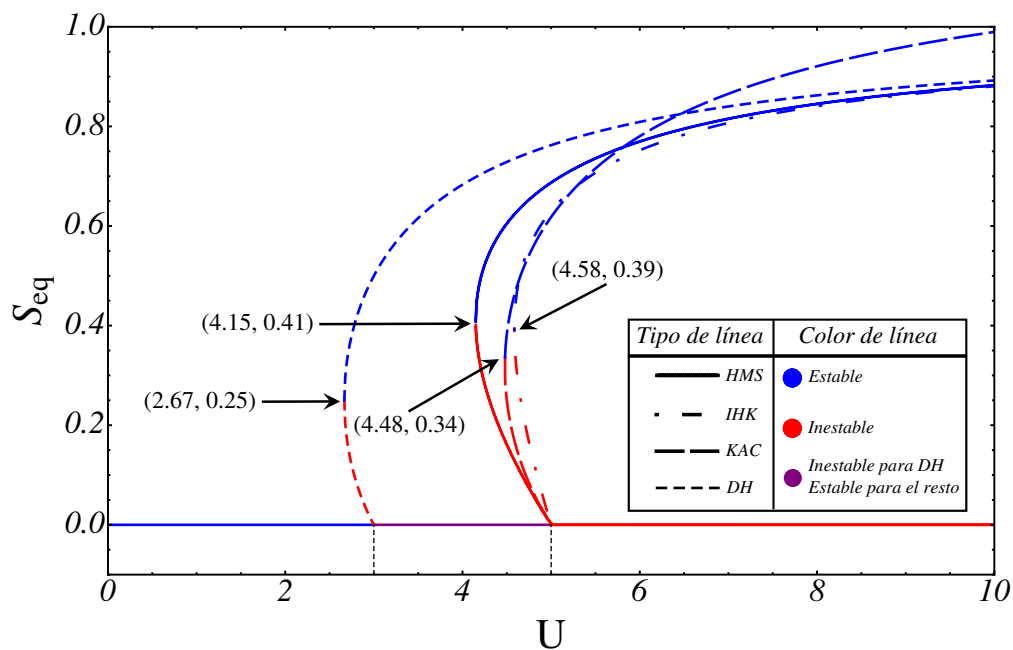
El inciso a) de la figura 6.3.2 muestra las funciones que juegan el papel de la energía libre para cada una de las cuatro aproximaciones, DH, IHK, KAC, HMS. En la ampliación se observa cómo todas presentan comportamientos similares para valores pequeños de  $S$ , sin embargo al aumentar  $S$  se comportan de maneras diferentes.

La figura 6.3.2, inciso b), muestra un diagrama de bifurcaciones donde se compara la estabilidad de las diferentes aproximaciones de clausura. Se puede observar como las aproximaciones DH, IHK y HMS convergen para valores de  $U$  grandes. Para valores de  $U$  menores a 5, IHK y KAC son las más parecidas entre sí.

Nótese que los valores de  $S_0$  para los cuales comienzan a coexistir ambas fases para KAC, IHK y HMS, 0.34, 0.39 y 0.41, son mayores que el obtenido con el modelo de Doi-Hess, 0.25.



(a) Energías libres para las 4 aproximaciones de clausura diferentes. Cada color representa una clausura diferente y cada línea un valor de  $U$  diferente en la región de coexistencia de los estados isotrópico y nemático. Aunque las energías para DH, KAC y HMS muestran un comportamiento típico para describir una transición de fase del estado isotrópico al nemático, no son completamente consistentes ya que para  $S = 1$  son finitas e incluso pueden tomar valores finitos para  $S > 1$ .



(b) Diagrama de bifurcaciones comparativo para 4 aproximaciones de clausura diferentes.

Figura 6.3.2

	Modelo			
	IHK	KAC	HMS	DH
$U_1^*$	4.58	4.48	4.15	2.67
$U_2^*$	5	5	5	3
$S_0(U_1^*)$	0.39	0.34	0.41	0.25

Cuadro 6.1: Tabla comparativa con los valores críticos del parámetro de acoplamiento  $U_1^*$ , para el cual comienza a existir el estado nemático.  $U_2^*$  es el valor característico en el que deja de existir el estado isotrópico.  $S_0(U_1^*)$  es el valor del parámetro de orden orientacional mínimo que caracteriza al estado nemático.

## 6.4. Formación de patrones y ondas viajeras para los modelos IHK, KAC y HMS

De manera similar al caso de la aproximación de desacoplamiento (DH), en esta sección presentamos el análisis de estabilidad lineal que permite determinar si las nuevas clausuras propuestas (IHK, KAC y HMS) presentan la formación de estructuras de no equilibrio.

### i) Cerradura exacta de equilibrio (IHK)

A partir de la ecuación (6.1.3) se sigue que la matriz  $\Lambda$  está dada por:

$$\Lambda_{11} = \bar{D}\nabla^2 - 6\mathcal{D} \left[ \frac{1}{(S_0 - 1)^2} + 6S_0(\log(3) - 2) - U_0 + 4 \right] \quad (6.4.1)$$

$$\Lambda_{12} = -6\mathcal{D} [S_0] \quad (6.4.2)$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0 U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right] \quad (6.4.3)$$

$$\Lambda_{22} = -k^2 \bar{D} - \frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right]. \quad (6.4.4)$$

Al igual que para el caso Doi-Edwards en la sección 5.3, la figura 6.4.1 muestra el mismo comportamiento de la parte real de uno de los eigenvalores lo que también implica la formación de patrones u ondas viajeras.

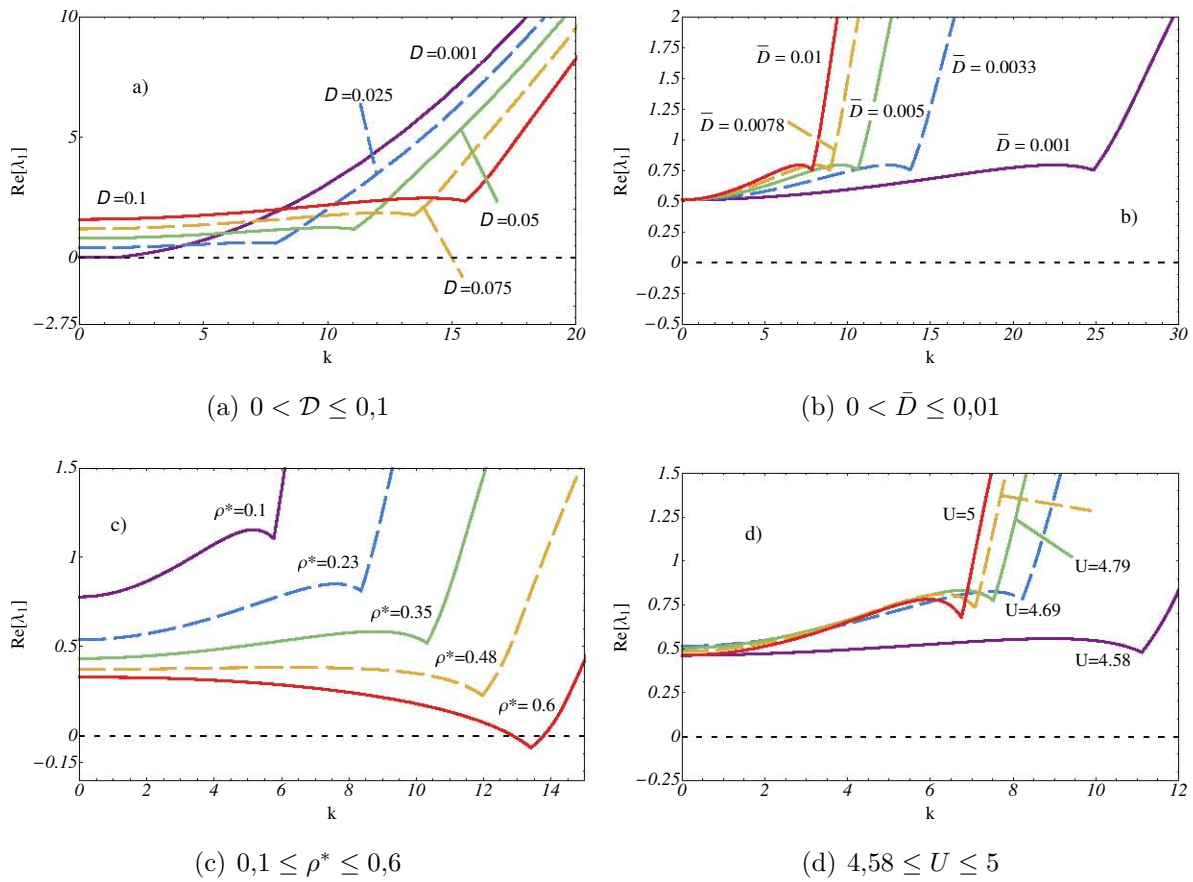


Figura 6.4.1: La parte real de un eigenvalor,  $\text{Re}[\lambda_1]$ , correspondiente a la clausura  $IHK$ , como función de  $k$  para varios valores de los parámetros  $\mathcal{D}$  (a),  $\bar{\mathcal{D}}$  (b),  $\rho^*$  (c) y  $U$  (d).

**ii) Cerradura paramétrica (KAC)**

A partir de la ecuación (6.2.3) se sigue que la matriz  $\Lambda$  está dada por:

$$\Lambda_{11} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{6}{35}\mathcal{D} \left[ (24S_0^3U_0\nu^2 - 24S_0^3U_0\nu - 36S_0^2U_0\nu + 10S_0U_0 + 7U_0 - 35) \right] \quad (6.4.5)$$

$$\Lambda_{12} = -\frac{6}{35}\mathcal{D} \left[ S_0 (6S_0^3\nu^2 - 6S_0^3\nu - 12S_0^2\nu + 5S_0 + 7) \right] \quad (6.4.6)$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*}S_0U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right] \quad (6.4.7)$$

$$\Lambda_{22} = -k^2\bar{D} - \frac{5\bar{D}}{\rho^*}S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right]. \quad (6.4.8)$$

Al igual que para el caso Doi-Edwards en la sección 5.3, la figura 6.4.2 muestra el mismo comportamiento de la parte real de uno de los eigenvalores lo que también implica la formación de patrones u ondas viajeras.

**iii) Cerradura dinámica (HMS)**

A partir de la ecuación (6.3.6) se sigue que la matriz  $\Lambda$  está dada por:

$$\Lambda_{11} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{6}{35}\mathcal{D} \left[ \left( 52S_0^{10/3} - 10S_0 - 7 \right) U_0 + 35 \right] \quad (6.4.9)$$

$$\Lambda_{12} = -\frac{6}{35}\mathcal{D} \left[ S_0 \left( 12S_0^{10/3} - 5S_0 - 7 \right) \right] \quad (6.4.10)$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*}S_0U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right] \quad (6.4.11)$$

$$\Lambda_{22} = -k^2\bar{D} - \frac{5\bar{D}}{\rho^*}S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right]. \quad (6.4.12)$$

Como en las secciones anteriores, la figura 6.4.3 muestra el comportamiento de la parte real de uno de los eigenvalores. Claramente éste es positivo para ciertos valores de los parámetros como en los casos anteriores, lo que implica la evolución de las perturbaciones en patrones u ondas viajeras.

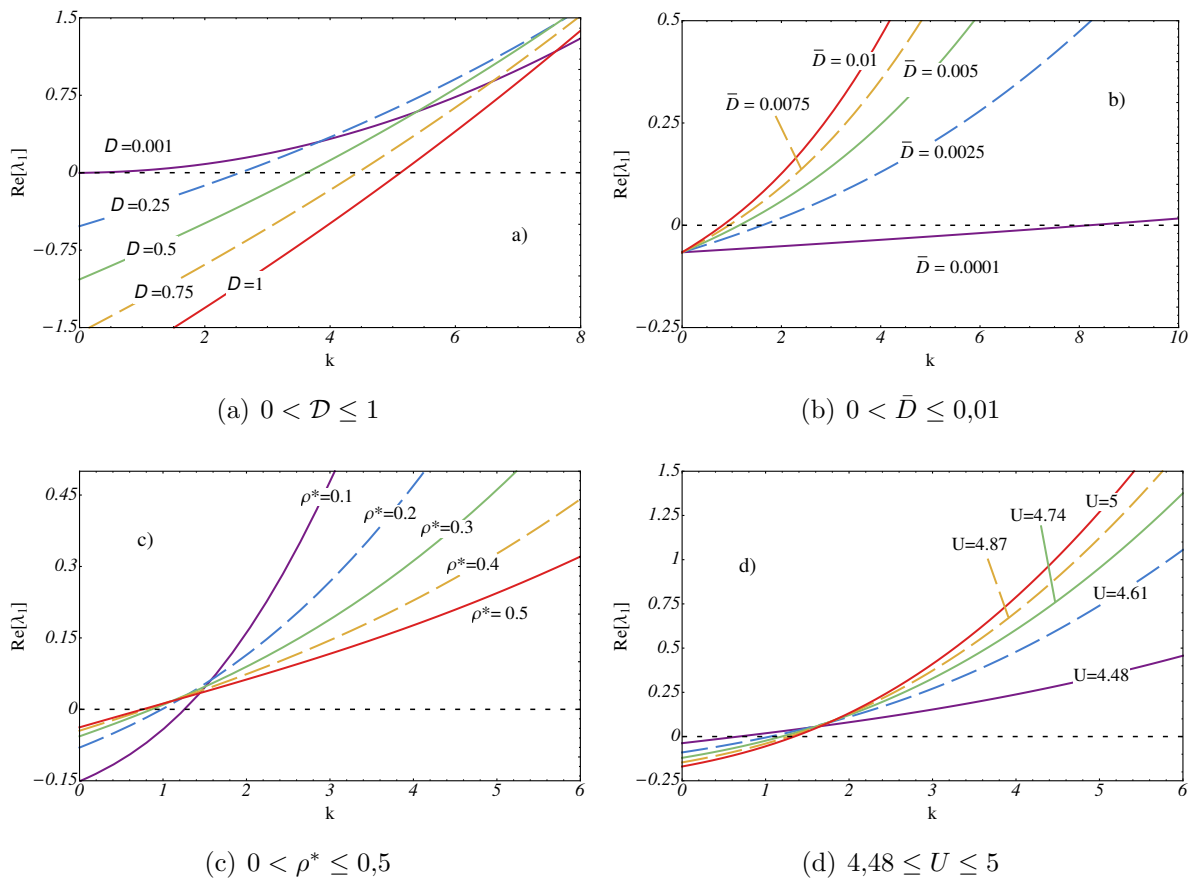


Figura 6.4.2: La parte real de un eigenvalor,  $\text{Re}[\lambda_1]$ , correspondiente a la clausura  $KAC$ , como función de  $k$  para varios valores de los parámetros  $\mathcal{D}$  (a),  $\bar{\mathcal{D}}$  (b),  $\rho^*$  (c) y  $U$  (d).



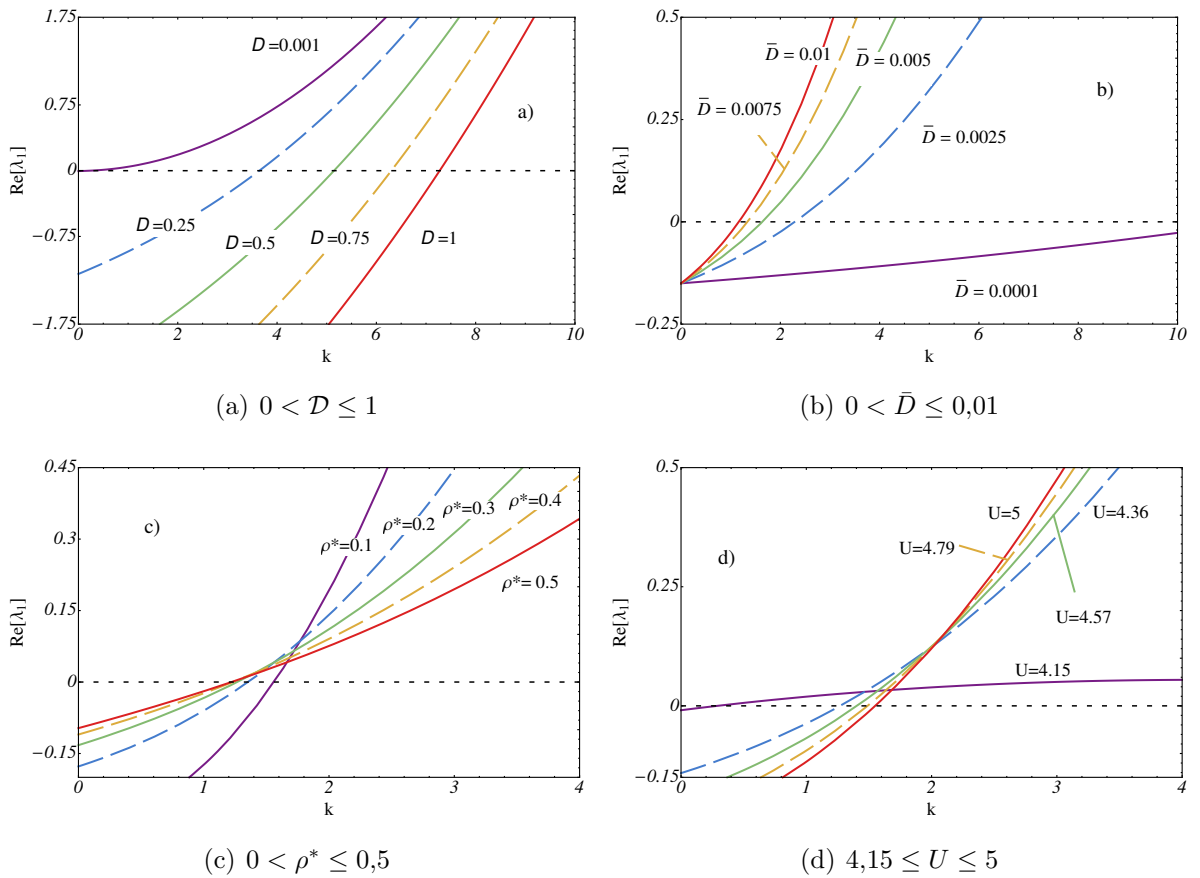


Figura 6.4.3: La parte real de un eigenvalor,  $\text{Re}[\lambda_1]$ , correspondiente a la clausura HMS, como función de  $k$  para varios valores de los parámetros  $\mathcal{D}$  (a),  $\bar{\mathcal{D}}$  (b),  $\rho^*$  (c) y  $U$  (d).

## 7 Transición al estado esméctico

Hasta este momento en el presente trabajo no se han considerado los efectos de las perturbaciones en  $\rho$ . Debido a que se supuso que el vector de onda  $\mathbf{k}$  es el mismo para  $S$  que para  $U$ , los patrones de ambos  $S$  y  $U$  se propagan en la misma dirección.

Uno de los resultados más importantes obtenidos es el de la ecuación (5.3.26) que describe el comportamiento de las perturbaciones e indica que son ondas planas. Por lo tanto, se sabe que la densidad se comporta como una onda unidimensional en la dirección  $\mathbf{k}$  dada por

$$\rho = \rho_0 + \hat{\mathbf{j}} \cdot [\mathbf{a}_1 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \lambda_1 t) + \mathbf{a}_2 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \lambda_2 t)] \quad (7.0.1)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad en equilibrio,  $\hat{\mathbf{j}}$  es el vector  $(0, 1)$  y  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los eigenvec-tores de la matriz  $\Lambda$ .

En la sección 3.4 se explicó que es posible describir la estructura del esméctico como un fluido orientacionalmente ordenado al cual se sobrepone una onda unidi-mensional que modula la densidad en una dirección  $\hat{\mathbf{z}}$  ortogonal a la de las capas, Ec. (3.4.1). La onda de densidad está dada por

$$\rho(\mathbf{z}) = \rho_0 [1 + C \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{z} - \varphi)] \quad (7.0.2)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad promedio,  $C$  la amplitud,  $k_s$  el vector de ondad cuya norma es  $||\mathbf{k}_s|| = 2\pi/d$  en donde  $d$  es la distancia entre capas y  $\varphi$  un factor de fase que determina la posición de las capas.

Comparando las ecuaciones (7.0.1) y (7.0.2) se observa que tienen la misma forma. De hecho se puede obtener una a partir de la otra si se sustituyen las siguientes equivalencias

$$C = \left[ \hat{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{a}_1 \exp(\lambda_1 t) + \hat{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{a}_2 \exp(\lambda_2 t) \right] \quad (7.0.3)$$

$$\varphi = 0. \quad (7.0.4)$$

Esto implica que, de acuerdo con lo analizado en la sección 3.4, el sistema evoluciona, al ser perturbado, de la fase nemática a la fase esméctica, es decir una fase en la que la densidad está modulada por una onda.

Utilizando los resultados obtenidos con la aproximación de clausura HMS y, por cuestiones de simplicidad, utilizando  $k = 1$  (en la figura 6.4.3 (d) se observa que es una longitud de onda posible) se obtuvieron configuraciones para el sistema en fase esméctica.

## 7.1. Vector director paralelo a $\hat{z}$ : esméctico A

Las figuras 7.1.1 a 7.1.4 muestran los efectos en el sistema debidos a la densidad modulada para el vector director en la dirección  $\hat{z}$  desde distintos puntos de vista. Estas figuras fueron hechas superponiendo 2 ondas al sistema: una que modula la densidad  $\rho$  y otra que modula el parámetro de orden escalar  $S$ , con el mismo vector de onda  $\mathbf{k}$  en la dirección  $\hat{z}$ . Vale la pena mencionar que las figuras no son simulaciones numéricas para las soluciones a las ecuaciones de evolución, sino son imágenes teóricas hechas con los resultados teóricos como la ecuación (7.0.1).

En la figura 7.1.1 se observan regiones en las que los cristales no tienen ningún tipo de orden (fase isotrópica) cuando  $z$  tiene valores cercanos a los múltiplos enteros de  $\pi$ ; y regiones mucho más ordenadas (fase nemática) cuando  $z$  tiene valores cercanos a los múltiplos enteros de  $\pi/2$ .

La figura 7.1.5 muestra cortes paralelos al plano  $xy$  para distintos valores de  $z$ . Los primeros cuatro cortes, (a) hasta (d), corresponden a la sección inferior del sistema que se muestra en la figura 7.1.2 empezando en  $z = -\pi/2$  y posteriormente en  $-\pi/3$ ,  $-\pi/4$  y finalmente  $-\pi/6$ .

El quinto corte corresponde al punto de mínima densidad  $z = 0$ , i.e. el espacio casi vacío que separa a las dos regiones del sistema donde  $\rho \approx 0$ .

Los cortes (f) a (i) corresponden, de manera simétrica a los cortes (a) a (d), a la sección superior del sistema de la figura 7.1.2. Los valores de  $z$  correspondientes son  $z = \pi/6$ ,  $\pi/4$ ,  $\pi/3$  y  $\pi/2$ .

En cada corte se puede apreciar cómo cambia la densidad y el orden al ir moviéndose en la dirección  $\hat{z}$ . Los cortes (a) e (i) son los más densos y más ordenados ( $S \approx 0.69$ ). Tanto la densidad como el orden van disminuyendo hasta llegar al corte (e) donde son cercanas a 0.

Nótese que aunque desde un punto de vista macroscópico los cortes (a) a (d) son iguales a los cortes (f) a (i) cada corte es único debido a las posiciones de los cristales y es sólo al promediar que la equivalencia es válida.

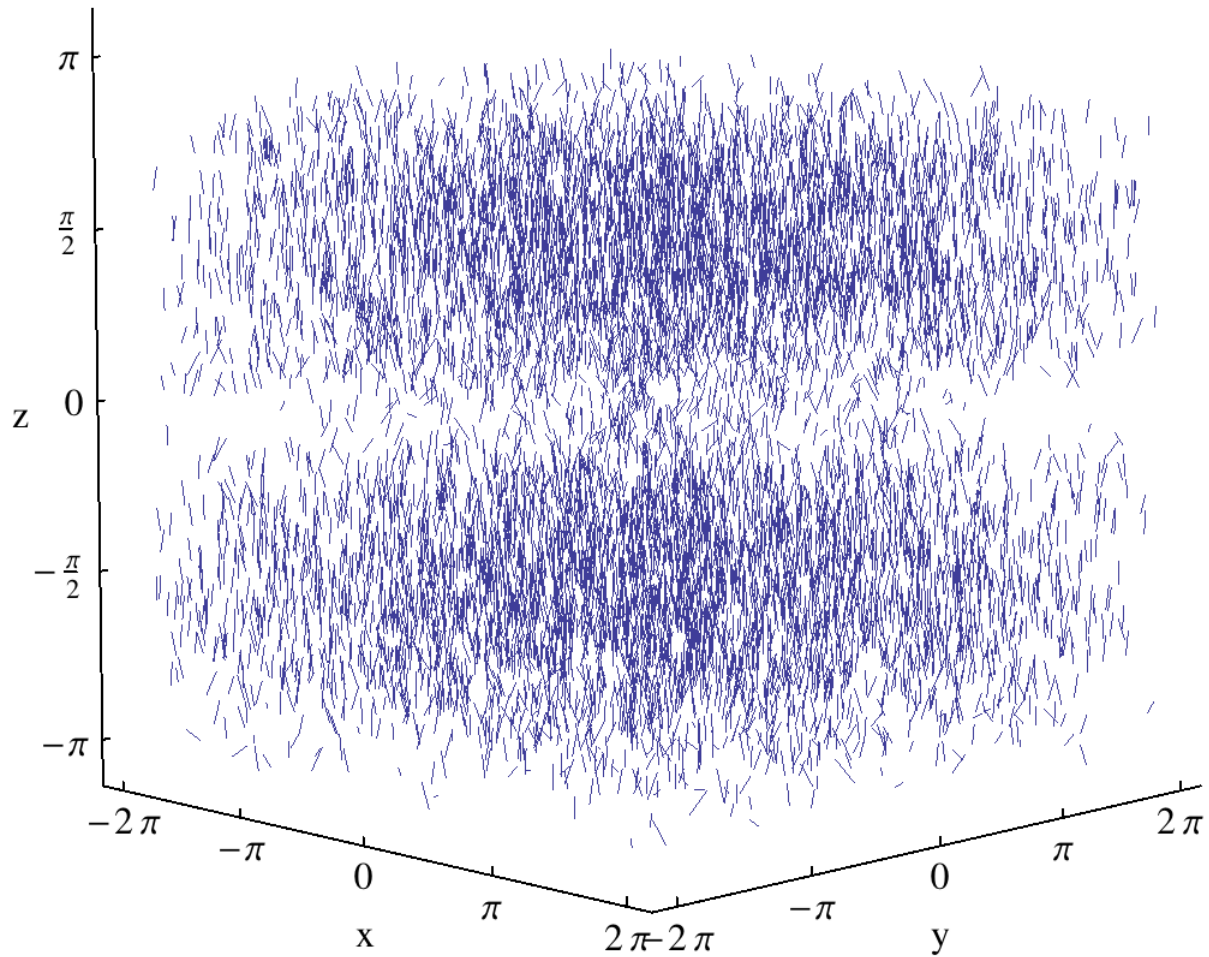


Figura 7.1.1: El sistema en estado esméctico, i.e. la densidad es modulada por una onda sinusoidal. Se observa que como el número de onda  $k$  es el mismo para  $S$  y para  $U$ , las regiones más densas son también las más ordenadas ( $S \approx 0.69$ ). Las regiones menos densas ( $S \approx 0$ ) son las menos ordenadas aunque es difícil notarlo debido a la escasez de moléculas en estas regiones.

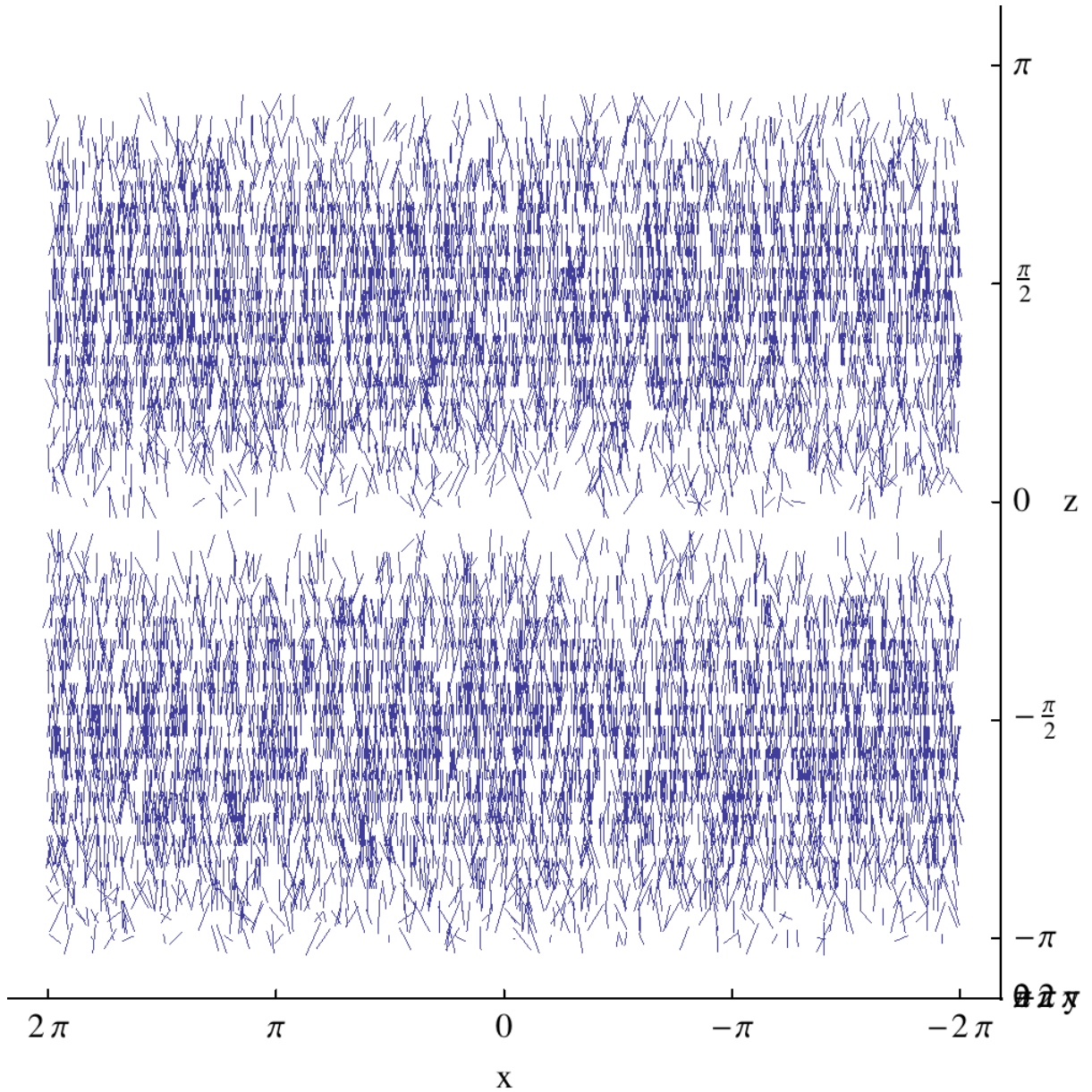


Figura 7.1.2: El sistema en estado esméctico, i.e. la densidad es modulada por una onda sinusoidal, visto perpendicular al plano  $xz$ . Se observa que como el número de onda  $k$  es el mismo para  $S$  y para  $U$ , las regiones más densas son también las más ordenadas ( $S \approx 0.69$ ). Las regiones menos densas ( $S \approx 0$ ) son las menos ordenadas aunque es difícil notarlo debido a la escasez de moléculas en estas regiones.

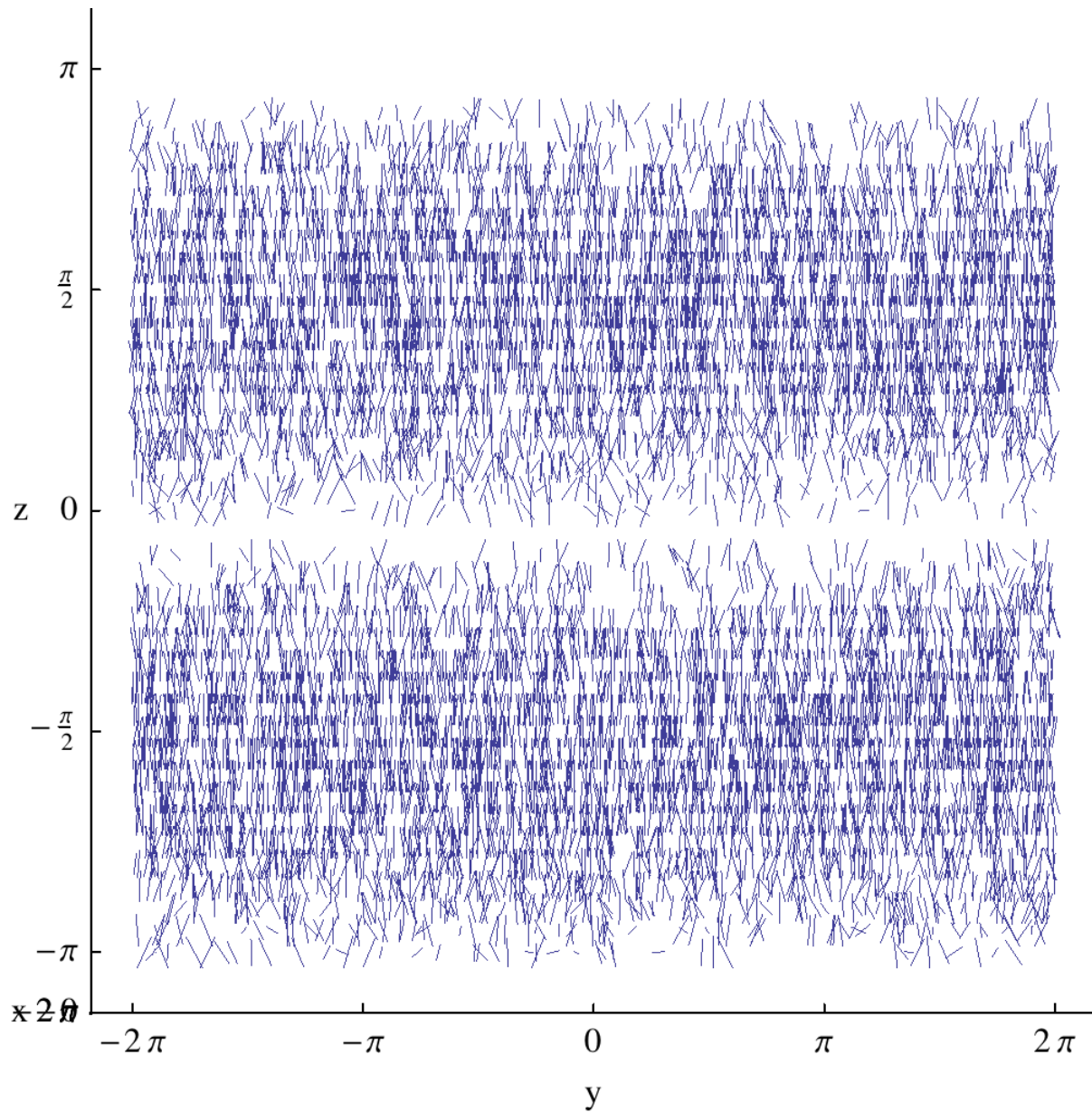


Figura 7.1.3: El sistema en estado esméctico, i.e. la densidad es modulada por una onda sinusoidal, visto perpendicular al plano  $yz$ . Se observa que como el número de onda  $k$  es el mismo para  $S$  y para  $U$ , las regiones más densas son también las más ordenadas ( $S \approx 0.69$ ). Las regiones menos densas ( $S \approx 0$ ) son las menos ordenadas aunque es difícil notarlo debido a la escasez de moléculas en estas regiones.

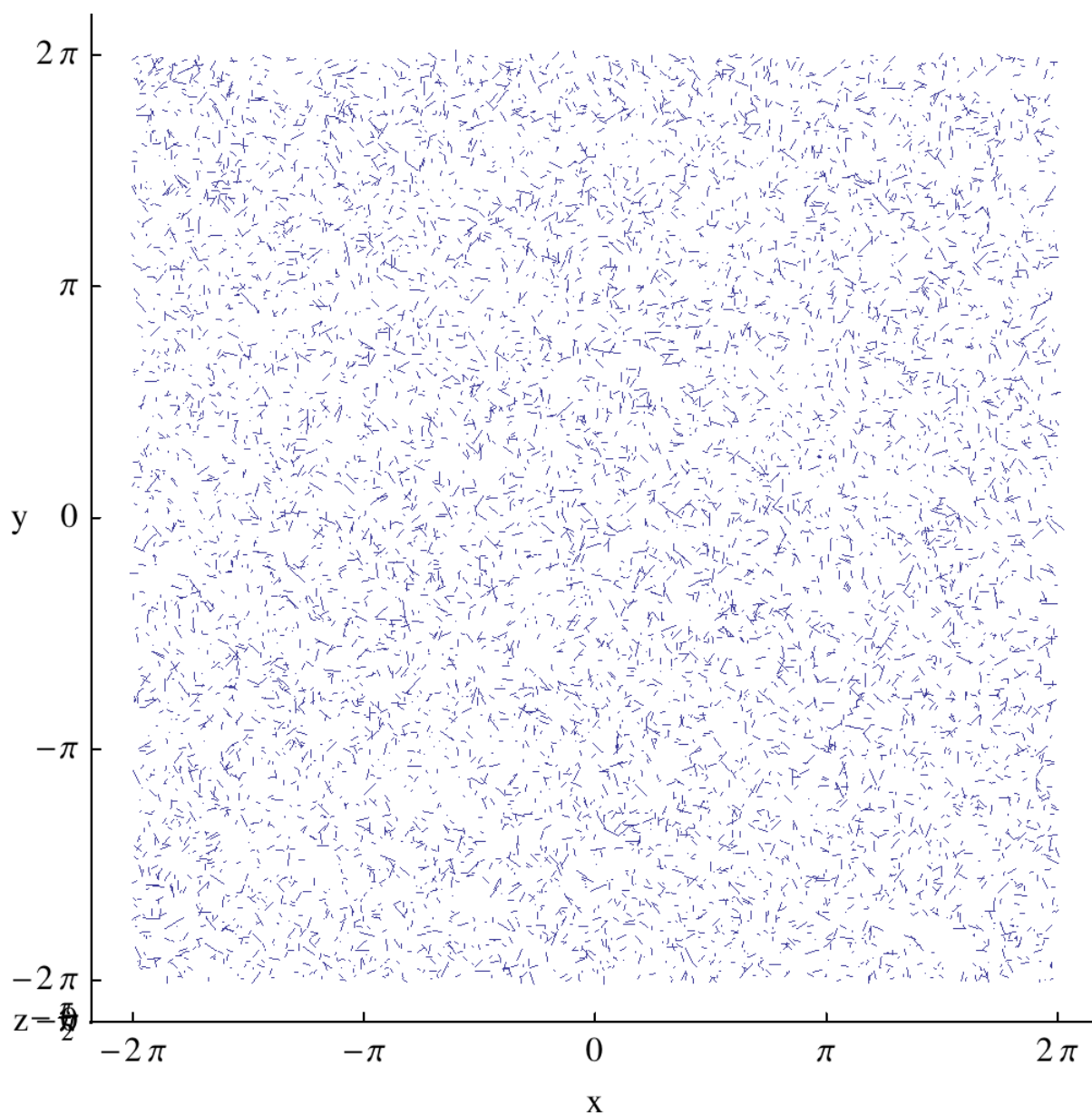


Figura 7.1.4: El sistema en estado esméctico, i.e. la densidad es modulada por una onda sinusoidal, visto perpendicular al plano  $xy$ . Se observa que como el número de onda  $k$  va en dirección  $\hat{z}$ , y por lo tanto la mayoría de las moléculas está orientada en esta dirección desde donde se observa este plano, las moléculas parecen puntos. Las regiones más densas son también las más ordenadas ( $S \approx 0.69$ ). Las regiones menos densas ( $S \approx 0$ ) son las menos ordenadas aunque es difícil notarlo debido a la escasez de moléculas en estas regiones.

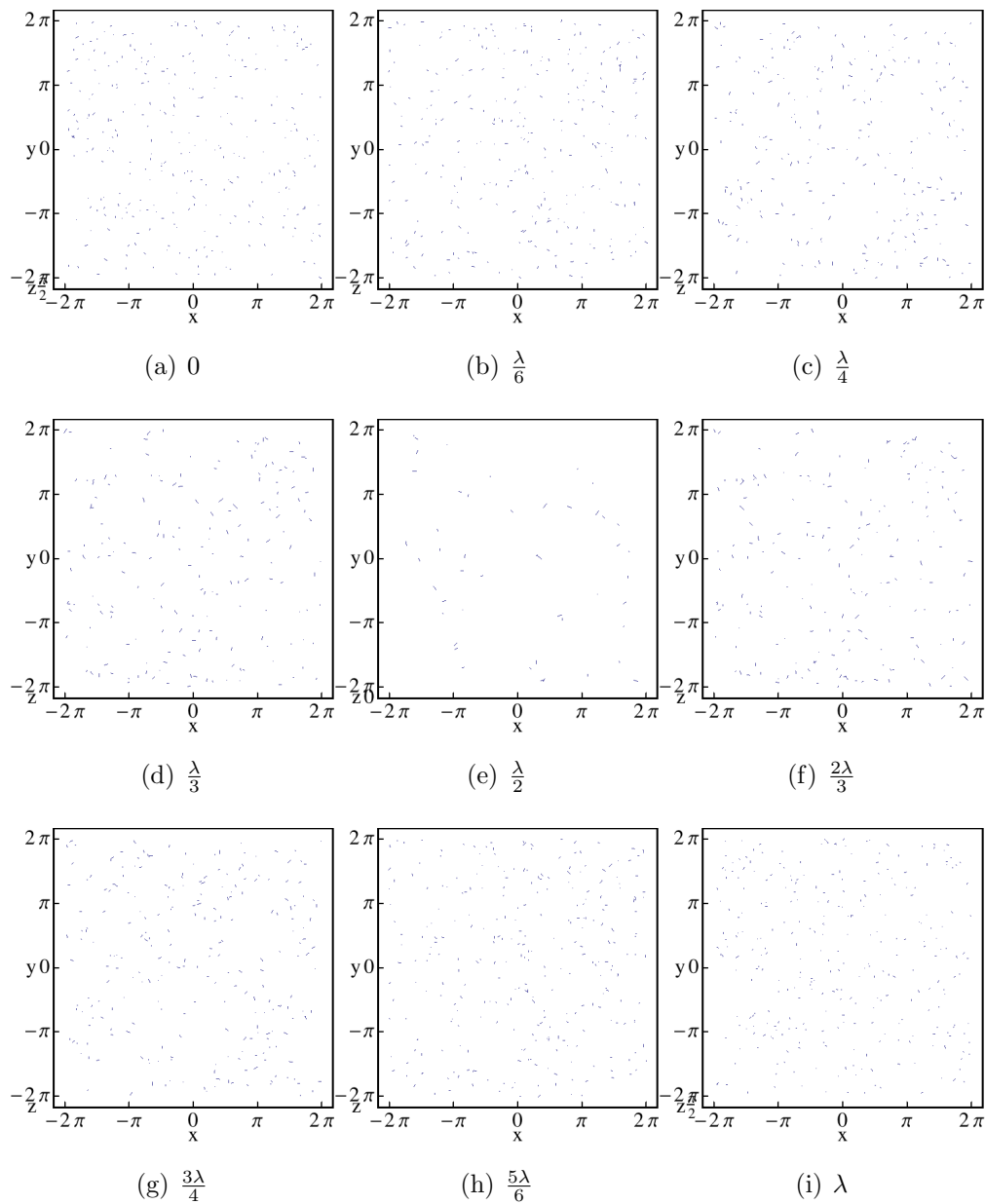


Figura 7.1.5: Cortes paralelos al plano  $xy$  para distintos valores de  $z$  para el cristal de las figuras 7.1.1 a 7.1.4, i.e. el vector director apunta en la dirección  $z$  normal al plano de los cortes. Los cortes fueron realizados a lo largo de una longitud de onda en las fracciones de longitud de onda indicadas bajo cada imagen.  $S$  varía desde el estado isotópico  $S \simeq 0$  hasta un estado nemático para  $S \simeq 0.69$ .





## 8 Discusión y conclusiones

En este trabajo se estudiaron las condiciones físicas que permiten la formación de patrones nemáticos en cristales líquidos poliméricos a partir de un esquema novedoso de campo medio basado en ecuaciones tipo reacción difusión para el parámetro de orden orientacional escalar  $S$  y la densidad de moléculas  $\rho$ . La novedad del esquema radica en el hecho de que la densidad de moléculas es proporcional al parámetro de acoplamiento  $U$  que mide la interacción entre una partícula y el medio que la rodea. Se estudió la formación de estructuras de no equilibrio para distintas aproximaciones al problema, y se mostró que el acoplamiento inhomogéneo entre  $S$  y  $U$  predice, en efecto, la formación de dichas estructuras en la forma de ondas viajeras. Finalmente, mostramos también como es posible obtener estados esmécticos a partir de nuestra aproximación.

El sistema específico bajo estudio consistió en una suspensión de polímeros rígidos tipo barra. El desarrollo del trabajo se llevó a cabo dentro del marco de la termodinámica mesoscópica y la termodinámica irreversible lineal. Para obtener las ecuaciones dinámicas se partió de las ecuaciones de Fokker Planck respectivas a cada variable y se utilizó una teoría de campo medio basada en la energía de interacción del tipo de Maier-Saupe (3.3.6) que acopla los grados de libertad mesoscópicos con el valor promedio del parámetro de orden  $S_{\alpha\beta}$ .

Las aproximaciones diferentes dan lugar a las fases isotrópica y nemática, sin embargo las regiones de coexistencia varían con respecto a  $U$ . Para el caso de la aproximación de Doi-Edwards se tiene que la región de coexistencia existe para  $U$  entre  $8/3$  y  $3$ , con valores para  $S$  que van desde  $0.25$  hasta  $0.5$ ; para la aproximación *HMS* la región de coexistencia existe para  $U$  entre  $4.15$  y  $5$ , con valores para  $S$  que van desde  $0.41$  hasta  $0.69$ ; en el caso de la aproximación *KAC* la región de coexistencia existe para  $U$  entre  $4.48$  y  $5$ , con valores para  $S$  que van desde  $0.34$  hasta  $0.62$ ; finalmente para la aproximación *IHK* la región de coexistencia existe para  $U$  entre  $4.58$  y  $5$ , con valores para  $S$  que van desde  $0.39$  hasta  $0.63$ . La transición de fase de isotrópico a nemático es más ordenada, i.e. el parámetro de orden nemático es mayor, para la aproximación *HMS*.

Al tener un sistema de ecuaciones de evolución acopladas para  $S$  y para  $\rho$  se analizó la respuesta del sistema a una perturbación del tipo (5.3.15) y como resultado se obtuvo que, en el caso de las cuatro aproximaciones diferentes, las perturbaciones evolucionan en ondas viajeras planas. Esto significa que se forman regiones en el cristal líquido con orden nemático y otras con orden isotrópico que van alternando en el tiempo.

Además, cuando se analiza el comportamiento simultáneo para  $S$  y  $\rho$  se obtiene que la perturbación de la densidad evoluciona hasta formar un cristal de tipo esméctico, es decir, se tiene una transición de fase. En este caso se estudió un cristal del tipo esméctico A pero podrían darse cristales esmécticos C si se asume que el vector director del cristal  $\mathbf{n}$  no es paralelo al vector de onda  $\mathbf{k}$ .

Un punto importante es que las perturbaciones crecen exponencialmente en el tiempo debido a la inestabilidad del punto de equilibrio pero esto sólo debe considerarse en un rango en el que la aproximación a primer orden (4.2.6) siga siendo válida. Es decir, las perturbaciones no pueden crecer exponencialmente durante un tiempo ilimitado sino que sólo lo suficiente para llegar a un nuevo sistema ordenado. Por lo anterior es difícil saber hasta qué punto crecerán las oscilaciones.

También se debe tener en cuenta la validez de la aproximación (5.3.18). Ésta aproximación facilita mucho los cálculos, sin embargo el rango en el que es válida no puede ser muy grande.

En resumen, el análisis hecho en el presente trabajo demuestra que es posible describir la transición de fase de isotrópico a nemático y de nemático a esméctico mediante el uso de la termodinámica irreversible lineal, la termodinámica mesoscópica y la dinámica de polímeros mediante una pequeña perturbación. Se mostró que los patrones y ondas viajeras pueden presentarse en estos sistemas siguiendo un mecanismo diferente a los mecanismos previamente discutidos en la literatura, donde el efecto de una fuerza externa era considerada. Esto abre las puertas para explorar nuevos comportamientos, impredecibles de otra manera hasta ahora, de este tipo de sistemas en los que existen ecuaciones de reacción difusión y éstas están acopladas.

## APÉNDICE I

---

### Publicaciones

# Pattern formation from consistent dynamical closures of uniaxial nematic liquid crystals

Humberto Híjar,<sup>1,a)</sup> Diego Marquina de Hoyos,<sup>2</sup> and Iván Santamaría-Holek<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Sistemas Inteligentes, Facultad de Ingeniería, Universidad La Salle, Benjamín Franklin 47, 06140, D. F., México

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior de Ciudad Universitaria, 04510, D. F., México

<sup>3</sup>UMJ-Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Juriquilla, Querétaro 76230, México

(Received 18 October 2011; accepted 19 February 2012; published online 19 March 2012)

Pattern formation in uniaxial polymeric liquid crystals is studied for different dynamic closure approximations. Using the principles of mesoscopic non-equilibrium thermodynamics in a mean-field approach, we derive a Fokker-Planck equation for the single-particle non-homogeneous distribution function of particle orientations and the evolution equations for the second and fourth order orientational tensor parameters. Afterwards, two dynamic closure approximations are discussed, one of them considering the relaxation of the fourth order orientational parameter and leading to a novel expression for the free-energy like function in terms of the scalar order parameter. Considering the evolution equation of the density of the system and values of the interaction parameter for which isotropic and nematic phases coexist, our analysis predicts that patterns and traveling waves can be produced in lyotropic uniaxial nematics even in the absence of external driving. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3692600>]

## I. INTRODUCTION

The study of anisotropic fluids is a very active field of research in soft condensed matter<sup>1–19</sup> in which important results have been achieved very recently.<sup>18,19</sup> One of the main aspects of this study is the obtention of free energies able to describe the transition from orientational disordered to ordered states in relation to density or temperature conditions.<sup>1,2</sup> The evaluation of this free energy is a difficult task<sup>7</sup> in which mean-field theories of anisotropic molecules in suspensions or pure systems have proven to be very powerful. The two general approaches to the determination of the free-energy function can be categorized as equilibrium and dynamic ones, and lead to different non-trivial structural and dynamic properties of nematic liquid crystals.<sup>1,2,4,7,18,19</sup>

Equilibrium approaches are focused on the direct calculation of the canonical distribution function, the partition function, and the free energy by taking into account the general symmetry properties of the system.<sup>11,14,19,20</sup> For uniaxial systems, this implies that the fourth order scalar orientational parameter can be expressed in terms of the second order scalar orientational parameter.<sup>1</sup> Recently, a step forward in the equilibrium approach has been given in Ref. 19 where, by using the maximum entropy principle based on Gibbs entropy postulate,<sup>11</sup> a very general method for calculating the free energy was proposed. In contrast, dynamic approaches to the problem are based on a closure of the evolution equations for the hierarchy of moments of the non-equilibrium distribution function, typically obtained from a Fokker-Planck equation (FPE).<sup>1,2,7,18,21</sup> An excellent

analysis of the physical consistency of several dynamic closures proposed in the literature is given in Ref. 18.

We consider that these two approaches to the problem are complementary since the equilibrium canonical distribution containing the specific interaction model for the system may be used to calculate both the equilibrium free energy and the corresponding FPE for the non-equilibrium case.<sup>1,2,7</sup>

In general, the results obtained by these two approaches are different even if the same interaction model is assumed. To take an example, for the Maier-Saupe interaction model in the uniaxial case, which introduces a parameter  $U$  measuring the degree of coupling of one molecule with the average system surrounding it, the equilibrium approach leads to an expression of the free energy in which the dependence on  $U$  enters through one term (see, for instance, Eq. (20) of Ref. 19). If entropic effects are adequately taken into account, other terms of this free energy appear which are independent of the strength of interaction.<sup>19</sup> In contrast, for this model the dynamic approach leads to expressions of a function playing the role of a free energy in which the parameter  $U$  multiplies several terms that cannot be reduced to that of the equilibrium approach (see, for instance, Eqs. (36) and (37) of Ref. 18, among others). In fact, the expression of this function depends on the way in which the hierarchy of equations is closed. This situation is usual in non-equilibrium statistical mechanics when dealing with closure problems. Different approximations may have advantages under different physical conditions.

We may attribute these differences between free energies derived from equilibrium and dynamic approaches to the fact that dynamic closures may incorporate the effect of the relaxation of, in principle, all the moments of the distribution function. As a consequence of this, it is important to check

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: [hijar@daad-alumni.de](mailto:hijar@daad-alumni.de) and [isholek.fc@gmail.com](mailto:isholek.fc@gmail.com).

the performance of the obtained results by following general criteria, such as those proposed in Ref. 18. In addition, because the equilibrium approach is general, it seems appropriate to establish a distinction by referring to *free energy* when it is derived from equilibrium schemes and to a *free-energy like* function when the corresponding quantity is derived from dynamic calculations.<sup>2,18</sup>

Here, we concentrate our analysis on the dynamic closure approach for uniaxial systems and its coupling with the evolution equation of system's mass density. This non-homogenous problem is less studied in the literature despite its great interest because it allows to analyze the physical conditions in which an appropriate perturbation may produce patterns and/or traveling structures in the system, a question of great technological interest.

The existence of these spatial and temporal structures is analyzed by first using, in Sec. II, the Gibbs entropy postulate<sup>19,22</sup> and the rules of mesoscopic non-equilibrium thermodynamics<sup>22-25</sup> in order to derive a FPE governing the evolution of the non-homogeneous distribution of particle orientations. In Sec. III, this equation is used in turn to derive the evolution equations of the second and fourth order orientational tensor parameters in the homogeneous case. Then, the dynamic closure problems are addressed in Sec. IV, where we consider a recent approach<sup>18</sup> to determine the fourth order scalar parameter as a function of the second order one and then obtain the corresponding evolution equation for the scalar second order parameter. We also consider an approximation of the dynamic equations for both scalar orientational order parameters that allows to propose a novel closure relation leading to a novel expression for the free-energy like function. We test this closure in comparison with those proposed in Refs. 18 and 19 by analyzing its performance under equilibrium and flow conditions. In Sec. V we derive the non-homogeneous evolution equation for system's density and coupling parameters, and for the scalar second order parameter. Using the mentioned closures, we make a linear stability analysis and search for the conditions in which patterns and traveling structures appear. Finally, the main conclusions are presented in Sec. VI.

## II. DERIVATION OF THE ORIENTATIONAL FOKKER-PLANCK EQUATION

We shall consider a system of  $N$  elongated uniaxial molecules in a thermal bath. The state of each molecule is specified by the position of its center of mass,  $\vec{r}$ , and by the unitary orientational degree of freedom,  $\vec{u}$ , associated with its long axis. The dynamics of the system can be described in terms of the single-particle distribution function  $f(\vec{r}, \vec{u}, t)$  that is a conserved quantity and evolves in time by following the continuity equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla_i (f V_i) - \hat{R}_i (f \Omega_i), \quad (1)$$

where  $V_i$  and  $\Omega_i$  are the conjugate velocities to  $x_i$  and  $u_i$ , respectively. Here,  $\nabla_i$  is the  $i$ th spatial derivative and  $\hat{R}_i$  is the  $i$ th component of the rotational operator:

$$\hat{R}_i = \varepsilon_{ijk} u_j \frac{\partial}{\partial u_k}.$$

Here,  $\varepsilon_{ijk}$  represents the Levi-Civita antisymmetric symbol and summation over repeated indexes will be implicit throughout this paper.

We will adopt a mean-field approach in which interactions of a single molecule with other molecules are represented by the mean-field potential  $\mathcal{U}_{\text{mf}}$  that can be a function of both position and orientation vectors, i.e.,  $\mathcal{U}_{\text{mf}} = \mathcal{U}_{\text{mf}}(\vec{r}, \vec{u})$ . In addition, we will also consider an external non-homogeneous time-dependent force characterized by the potential  $\mathcal{U}_e$  that acts on the ensemble of molecules and drives it out from equilibrium. Such a force may represent, for instance, the influence of an electric field.<sup>15,17,24-26</sup> The spatial and temporal variations of the total potential field  $\mathcal{U} = \mathcal{U}_{\text{mf}} + \mathcal{U}_e$  are assumed to evolve in space and time-scales large as compared to the time-scales of the relaxation of fluctuations. Accordingly, we assume the existence of a local-equilibrium probability distribution,  $f^{\text{leq}}(\vec{r}, \vec{u}; t)$ , which is defined in terms of the previous potential by the canonical relation

$$f^{\text{leq}}(\vec{r}, \vec{u}, t) = \frac{1}{z^{\text{leq}}(T; t)} \exp\left[-\frac{\mathcal{U}(\vec{r}, \vec{u}, t)}{k_B T}\right], \quad (2)$$

where  $z^{\text{leq}}$  is the corresponding partition function,  $T$  is the temperature, and  $k_B$  is the Boltzmann constant. The particular expression for  $f^{\text{leq}}$  can be obtained from equilibrium calculations.<sup>11,19,20</sup>

The explicit form of Eq. (1) in terms of  $f(\vec{r}, \vec{u}, t)$  can be obtained by calculating the rate of entropy production of the system during its evolution in time with the help of the Gibbs entropy postulate<sup>19,22,25,27</sup>

$$\mathcal{S} = -k_B \iint d\vec{r} d\vec{u} f(\vec{r}, \vec{u}, t) \ln \left[ \frac{f(\vec{r}, \vec{u}, t)}{f^{\text{leq}}(\vec{r}, \vec{u}; t)} \right] + \mathcal{S}^{\text{leq}}, \quad (3)$$

where  $\mathcal{S}^{\text{leq}}$  is the entropy of the local-equilibrium state. The entropy production rate  $\sigma = \partial(\mathcal{S} - \mathcal{S}^{\text{leq}})/\partial t$ , is therefore obtained by calculating the time derivative of Eq. (2), and using Eq. (1). This procedure yields

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{1}{T} \iint d\vec{r} d\vec{u} [\mu \nabla_i (f V_i) + \mu \hat{R}_i (f \Omega_i)] \\ & + k_B \iint d\vec{r} d\vec{u} f \frac{\partial}{\partial t} \ln f^{\text{leq}}, \end{aligned} \quad (4)$$

where the non-equilibrium chemical potential,  $\mu = \mu(\vec{r}, \vec{u}, t)$ , has been defined by

$$\Delta\mu(\vec{r}, \vec{u}, t) = k_B T \ln \left[ \frac{f(\vec{r}, \vec{u}, t)}{f^{\text{leq}}(\vec{r}, \vec{u}, t)} \right]. \quad (5)$$

As we mentioned before, changes in time of the local-equilibrium distribution can be neglected in the limit of slow external perturbations and, consequently, the second term on the right hand side of Eq. (4) vanishes. In this case, Eq. (4) takes the form

$$\sigma = -\frac{1}{T} \iint d\vec{r} d\vec{u} (f V_i \nabla_i \mu + f \Omega_i \hat{R}_i \mu), \quad (6)$$

where we have performed an integration by parts and assumed an infinite system with vanishing probability density at the boundaries in  $\vec{r}$ -space as well as periodic conditions in  $\vec{u}$ -space.

The entropy production rate given by Eq. (6) has the form of a sum of products of generalized currents,  $V_i$  and  $\Omega_i$ , with generalized forces,  $\nabla_i\mu$  and  $\hat{R}_i\mu$ . According to the rules of mesoscopic non-equilibrium thermodynamics, we may follow a linear response scheme in which currents are proportional to forces.<sup>22,28</sup> Thus, the currents  $V_i$  and  $\Omega_i$  are given in terms of  $\nabla_i\mu$  and  $\hat{R}_i\mu$  by the relations

$$V_i = -K_{ij}\nabla_j\mu - M_{ij}\hat{R}_j\mu, \quad (7)$$

$$\Omega_i = -L_{ij}\hat{R}_j\mu - \tilde{M}_{ij}\nabla_j\mu, \quad (8)$$

where  $K_{ij}$ ,  $L_{ij}$ , and  $M_{ij}$  are Onsager coefficients with  $M_{ij} = -\tilde{M}_{ij}$ . Replacing Eqs. (7) and (8) into Eq. (1), using the expressions for the local-equilibrium distribution (2) and the non-equilibrium chemical potential (5), we finally obtain a closed differential equation for  $f$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \nabla_i \left[ D_{ij} \left( \nabla_j f + \frac{f}{k_B T} \nabla_j \mathcal{U} \right) \right] \\ + \hat{R}_i \left[ D_{ij} \left( \hat{R}_j f + \frac{f}{k_B T} \hat{R}_j \mathcal{U} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Here, we have introduced the diffusion tensors  $D_{ij} = k_B T K_{ij}$  and  $\mathcal{D}_{ij} = k_B T L_{ij}$ . For anisotropic molecules both rotational and translational diffusion tensors depend on the orientational degrees of freedom  $u_i$ . The translational diffusion tensor can be expressed in terms of the parallel  $D_{\parallel}$  and perpendicular  $D_{\perp}$  (to the symmetry axis) coefficients in the form<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} D_{ij} = D_{\parallel} u_i u_j + D_{\perp} (\delta_{ij} - u_i u_j) \\ = \bar{D} \delta_{ij} + D_a \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

where we have defined  $\bar{D} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$  and  $D_a = D_{\parallel} - D_{\perp}$ .

At mesoscopic level, the FPE (9) provides the complete dynamical description of an ensemble of uniaxial molecules subjected to mean-field and external forces. It coincides with the ones derived in Refs. 1 and 14 and therefore shows their compatibility with the second law of thermodynamics. A detailed analysis of the relation of this equation with its counterpart derived from kinetic theory arguments in different physical situations can be found in Refs. 2 and 21. In addition, it is convenient to mention that the present formalism can be generalized to consider the effect of the relaxation of the fluctuating velocities (angular and translational) of the molecules in the macroscopic relaxation of the system. This may lead to non-trivial diffusion effects, especially in the case of flowing systems.<sup>29,30</sup>

### III. HIERARCHY OF MACROSCOPIC DYNAMIC EQUATIONS

Experimental data characterizing the behavior of a system is more frequently obtained through the time course of the components of the tensor order parameter and higher order moments of the distribution function  $f$ , than from the form and behavior of the distribution itself. Thus, it is convenient to derive the evolution equations for these moments. For simplicity, this will be done for the case when non-homogeneities

can be neglected and therefore we shall assume that no external fields are applied and that the description can be carried out in terms of the reduced probability density

$$g(\vec{u}, t) = \int d\vec{r} f(\vec{r}, \vec{u}, t), \quad (11)$$

which obeys the reduced FPE

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \hat{R}_i \left[ \mathcal{D}_{ij} \left( \hat{R}_j g + \frac{g}{k_B T} \hat{R}_j \mathcal{U} \right) \right]. \quad (12)$$

Here, we will assume that each molecule evolves in the presence of a Maier-Saupe mean-field potential of the form<sup>1,2</sup>

$$\mathcal{U}_{\text{mf}} = -\frac{3}{2} U k_B T u_i u_j S_{ij}, \quad (13)$$

where  $S_{ij}$  is the second order orientational tensor whose mathematical definition is given in Eq. (14) below. In addition,  $U$  is a parameter that measures the degree of coupling of the particle with its surroundings and depends on the molecular structure and interactions.<sup>31</sup> For a concentrated solution of rigid rodlike polymers of length  $L$  and diameter  $b$ ,  $U$  is proportional to  $\rho b L$ , where  $\rho$  is the number of polymers per unit volume.<sup>2</sup>

Following Ref. 1, the moments of  $g$  are defined through symmetric traceless tensors of rank two, four, etc., corresponding to a multipolar expansion of the orientational degree of freedom. In the next, the dyad product of a vector,  $\vec{u}$ , with itself  $n$  times, will be denoted by  $\mathbf{u}_{(n)}$  and  $\mathbf{1}$  will denote the unitary tensor of rank two. General tensors will be denoted by blackboard bold characters,  $\mathbb{A}$ ,  $\mathbb{B}$ , etc. Indices notation will be also used when convenient. Finally,  $[\mathbb{A}]^s$  will denote the symmetric part of the tensor  $\mathbb{A}$ .

The symmetric traceless tensors of rank two, four, and six, are, respectively, defined by the following averages over the distribution  $g$ ,<sup>1</sup>

$$\mathbb{S} = \left\langle \mathbf{u}_{(2)} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right\rangle, \quad (14)$$

$$\mathbb{W} = \left\langle \mathbf{u}_{(4)} - \frac{6}{7} [\mathbf{u}_{(2)} \mathbf{1}]^s + \frac{3}{35} [\mathbf{1} \mathbf{1}]^s \right\rangle, \quad (15)$$

$$\mathbb{Z} = \left\langle \mathbf{u}_{(6)} - \frac{15}{11} [\mathbf{u}_{(4)} \mathbf{1}]^s + \frac{15}{33} [\mathbf{u}_{(2)} \mathbf{1} \mathbf{1}]^s - \frac{5}{231} [\mathbf{1} \mathbf{1} \mathbf{1}]^s \right\rangle. \quad (16)$$

Following an usual scheme in studying the mesoscopic dynamics of nematic liquid crystals,<sup>2</sup> we shall assume that rotational diffusion is isotropic, that is,  $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D} \delta_{ij}$  with  $\mathcal{D}$  being a constant. This assumption is consistent with the preaveraging approximation where a constant preaveraged rotational diffusion coefficient is introduced.<sup>2,16,32</sup>

Thus, using the reduced FPE (12), and the previous definitions, the explicit evolution equations obtained for  $\mathbb{S}$  and  $\mathbb{W}$  are

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{S} = -6\mathcal{D}\mathbb{S} + 6\mathcal{D}U \\ \times \left[ \frac{1}{5} \mathbb{S} + \frac{3}{7} \left( \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \frac{1}{3} \mathbb{S} : \mathbb{S} \mathbf{1} \right) - \mathbb{W} : \mathbb{S} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W} = & -20\mathcal{D}\mathbb{W} + \frac{4}{49}\mathcal{D}U(35[\mathbb{S}\mathbb{S}]^s + 2\mathbb{S} : \mathbb{S}[\mathbf{1}\mathbf{1}]^s \\ & - 20[\mathbb{S} \cdot \mathbb{S}\mathbf{1}]^s) + \frac{36}{11}\mathcal{D}U \\ & \times \left( [\mathbb{S} \cdot \mathbb{W}]^s - \frac{3}{7}[\mathbb{S} : \mathbb{W}\mathbf{1}]^s \right) - 12\mathcal{D}UZ : \mathbb{S}. \end{aligned} \quad (18)$$

Equations (17) and (18) are the first two of an infinite hierarchy of coupled differential equations for the moments of the orientational distribution. It is important to notice that, in general, the evolution equation for the moment of order  $n$  has terms containing the moments of order  $n - 2$  and  $n + 2$ , thus coupling the whole hierarchy of equations. This is a well known result that is explained in whole detail in the classical textbook by Kröger where the complete hierarchy is explicitly calculated.<sup>1</sup>

An important fact to mention is that the characteristic relaxation time for each one of the equations in this hierarchy is proportional to  $\mathcal{D}^{-1}$ . As a consequence of this, it is not possible to give a general criterium based on time scales to cut the hierarchy of equations and search for consistent dynamic closures. Due to this fact, many dynamic closures to the problem have been proposed in the literature to cut the hierarchy. The validity and physical consistency of the most representative of them have been analyzed in detail in Ref. 18. However, for comparison purposes, let us recall the classical decoupling approximation proposed in Refs. 1, 2, and 7 where

$$\langle \mathbf{u}_{(4)} \rangle : \mathbb{S} = \langle \mathbf{u}_{(2)} \rangle \langle \mathbf{u}_{(2)} \rangle : \mathbb{S}.$$

In terms of the tensors  $\mathbb{S}$  and  $\mathbb{W}$ , the previous relation can be written in the form

$$\mathbb{W} : \mathbb{S} = -\frac{2}{15}\mathbb{S} - \frac{4}{7}\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} : \mathbb{S}\mathbb{S} + \frac{4}{21}\mathbb{S} : \mathbb{S}\mathbf{1}. \quad (19)$$

Indeed, by replacing Eq. (19) into Eq. (17), we recover the well-known closed expression for the order parameter of the Doi-Hess model:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{S} = & -6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U}{3} \right) \mathbb{S} - U \left( \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \frac{1}{3}\mathbb{S} : \mathbb{S}\mathbf{1} \right) \right. \\ & \left. + U\mathbb{S} : \mathbb{S}\mathbb{S} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

This approximation, as the other ones analyzed in Ref. 18, truncates the infinite hierarchy of equations for the moments of the distribution to the lowest possible order. An important fact to mention here is that the last three terms at the right hand side of the previous equation are proportional to the coupling parameter  $U$ . As mentioned in the Introduction, this is a characteristic result of the dynamic closures in uniaxial systems. The corresponding free-energy like function that may be obtained from it by setting the time derivative equal to zero will contain only one term independent of  $U$ , which arises from the first term in Eq. (20) and is related to the entropic force term of the reduced FPE (12).<sup>2</sup>

#### IV. DYNAMIC CLOSURES FOR THE EVOLUTION EQUATIONS OF THE SCALAR ORDER PARAMETERS

We shall consider here a uniaxial nematic liquid crystal. For simplicity, it will be assumed to be initially oriented by an external field along the unitary vector  $\vec{n}$ , which is called the director. In the following, the dynamics of this phase will be described in terms of the scalar order parameters  $S$ ,  $W$ , and  $Z$ , which are, respectively, defined in terms of  $\vec{n}$  and the order parameters tensors  $\mathbb{S}$ ,  $\mathbb{W}$ , and  $\mathbb{Z}$ , Eqs. (14)–(16), by<sup>1</sup>

$$S = \frac{3}{2}n_i S_{ij} n_j = \langle P_2(\vec{u} \cdot \vec{n}) \rangle, \quad (21)$$

$$W = \frac{35}{8}n_i n_j W_{ijkl} n_k n_l = \langle P_4(\vec{u} \cdot \vec{n}) \rangle, \quad (22)$$

$$Z = \frac{231}{16}n_i n_j n_k Z_{ijklpq} n_l n_p n_q = \langle P_6(\vec{u} \cdot \vec{n}) \rangle, \quad (23)$$

where  $P_m$  is the Legendre polynomial of order  $m$ . Notice that  $S$ ,  $W$ , and  $Z$  are zero in the isotropic limit and 1 in the completely ordered phase.

In terms of  $S$ ,  $W$ , and  $Z$ , the following closure relation can be written for  $\mathbb{Z}$  in terms of  $\mathbb{S}$  and  $\mathbb{W}$ :

$$\mathbb{Z} = \frac{Z}{SW} \left\{ [\mathbb{W}\mathbb{S}]^s - \frac{8}{11}[\mathbb{S} \cdot \mathbb{W}\mathbf{1}]^s + \frac{4}{33}[\mathbb{S} : \mathbb{W}\mathbf{1}\mathbf{1}]^s \right\}, \quad (24)$$

where the right hand side contains the symmetric traceless part of the product of  $\mathbb{W}\mathbb{S}$ . This explicit relation representing  $\mathbb{Z}$  is indeed a particular case of the general closure equation for moments of arbitrary order derived in Ref. 18.

Using Eq. (24) the evolution equations for the first two scalar moments can be obtained by projecting Eqs. (14) and (15) on  $\vec{n}$ . The result of this procedure is

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\mathcal{D} \left( 1 - \frac{U}{5} \right) S + \frac{6}{7}\mathcal{D}U S^2 - \frac{72}{35}\mathcal{D}U S W, \quad (25)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -20\mathcal{D}W + \frac{20}{7}\mathcal{D}U S^2 + \frac{60}{77}\mathcal{D}U S W - \frac{40}{11}\mathcal{D}U S Z. \quad (26)$$

Notice that an infinite hierarchy of coupled equations for the scalar moments is obtained, which must be closed at a certain level. In Subsections IV A–IV C, two different closure relations will be discussed.

##### A. Parametric closure

With the purpose of closing the infinite hierarchy of coupled equations for the scalar order parameters, approximate relationships between  $S$ ,  $W$ , and  $Z$  can be obtained based on the uniaxial orientational distribution of the Maier-Saupe type<sup>18</sup>

$$g(\vec{u}) = G \exp[a\vec{u} \cdot \mathbb{A} \cdot \vec{u}], \quad (27)$$

which is a special case of the Bingham distribution.<sup>20</sup> Here,  $a$  is a parameter,  $\mathbb{A}$  is a symmetric traceless matrix, and  $G$  is the normalization constant.

Using Eq. (27),  $S$ ,  $W$ , and  $Z$  can be calculated in terms of  $a$ , from which the numerical relation between these quantities can be obtained. From this analysis it has been shown in



Refs. 11 and 18 that  $W$  and  $Z$  can be very well approximated in terms of  $S$  by

$$W = S(1 - (1 - S)^\nu), \quad (28)$$

with  $\nu = 3/5$  and

$$Z = S^6, \quad (29)$$

respectively. The first expression can be used in Eqs. (25) and (26) in order to close the hierarchy of equations upto order  $S$ , while the latter allows for closing it at order  $W$ .

Equation (28) will be referred hereafter as the parametric closure. It has been shown to fulfill the constraints imposed by the nematic symmetry and to be correct in the isotropic and totally aligned cases. It also yields the following evolution equation for  $S$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6D \left[ \left(1 - \frac{U}{5}\right) S - \frac{U}{7} S^2 + \frac{12}{35} U S^2 (1 - (1 - S)^\nu) \right]. \quad (30)$$

Dynamic equations of the form of the previous one have been extensively used in the literature of the field since the pioneer works of Doi and Hess in order to identify a function  $A = A(U, S)$  through the phenomenological relation<sup>2,18</sup>

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -L \frac{\partial A}{\partial S}, \quad (31)$$

such that  $A$  plays the role of a free energy. As we mentioned previously, it is convenient to refer to this quantity as a *free-energy like* function since it differs from those calculated following equilibrium techniques. In the present case, the dynamic closure was implemented by calculating the equilibrium averages of the second and fourth order orientational parameters, and using an interpolation function directly in the evolution equation for the second order orientational parameter.<sup>18</sup> In Subsection IV B, we will show how the dynamic closure approximation is modified when the relaxation of the fourth order orientational parameter is also taken into account.

For the parametric model,  $A$  has the explicit form originally obtained in Ref. 18

$$A = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{5}\right) S^2 + \frac{U}{15} S^3 + \frac{12U(1 - S^{1+\nu}) \{2 + S(1 + \nu)[2 + S(2 + \nu)]\}}{35(1 + \nu)(2 + \nu)(3 + \nu)}, \quad (32)$$

and predicts that for  $U < U_1^* = 4.48$ ,  $A$  has only one minimum at  $S = 0$ , corresponding to the isotropic phase. For  $U_1^* < U < U_2^* = 5$ ,  $A$  has two minima, one at  $S = 0$  and the other one at  $S > 0$ , indicating that the system can be found in the nematic or the isotropic phase depending on the initial value of  $S$ . For  $U \geq U_2^*$ ,  $A$  has a local maximum at  $S = 0$ , and the nematic phase is the stable one.

The equilibrium values of the order parameter can be found from the condition

$$\left. \frac{\partial A}{\partial S} \right|_{S_{\text{eq}}} = 0, \quad (33)$$

from which it follows that  $S_{\text{eq}}(U_1^*) = 0.31$ .

It should be stressed that although function  $A$  given by Eq. (32) exhibits the typical behavior used for describing the I-NPT, it is not completely consistent as long as it is finite at  $S = 1$ , thus allowing for  $S$  to take nonphysical values, i.e.,  $S > 1$  for finite energies. This problem has been successfully solved in Ref. 19, where a thermodynamic free-energy has been derived by maximizing the Gibbs entropy postulate (3) with the isotropic state as the reference one. The obtained expression ensures the constraint  $S < 1$  for arbitrary energies.

Concerning the high order closure relation (29), it should be mentioned that when it is replaced into Eqs. (25) and (26), and the resulting closed system is used to find the equilibrium values of the order parameter  $S$  by imposing static conditions, i.e.,  $\partial S/\partial t = \partial W/\partial t = 0$ , then nonphysical behavior is observed in  $A$  since  $S_{\text{eq}}$  turns out to be a decreasing function of  $U$  for relative large values of this quantity. Therefore, it should be remarked that although Eq. (29) can be used to approximate very well the values of  $Z$ , it cannot be used consistently in the dynamic equations for  $S$  and  $W$  by imposing the static conditions already mentioned. This suggests that having expressions for higher order moments which approximate very well their exact values might not be sufficient to fulfill the requirements imposed by the dynamic equations.

## B. Dynamic closure

Here we shall introduce an alternative closure relation for  $W$  in terms of  $S$ , which has the explicit dependence

$$W = S^{\frac{10}{3}}, \quad (34)$$

and will be referred hereafter as the dynamic closure relation since it is motivated by the explicit form of the evolution equations for  $S$  and  $W$ , Eqs. (25) and (26). Indeed, it can be verified that Eq. (34) is exact in two important limiting cases, namely: for  $U \ll 1$ , i.e., in the isotropic phase; and for  $U \gg 1$ , i.e., close to the completely aligned phase.

Consequently, this new closure relation is not intended to be exact, but it is an interpolating expression which is consistent with the time evolution of the scalar order parameters. Furthermore, it turns out to approximate the correct parametric relation within the same accuracy degree than Eq. (28). This is explicitly shown in the left panel of Fig. 1, where the deviations from the closure relations, Eqs. (28) and (34), from the exact numerical parametric value of  $W$  are presented. It can be noticed that the maximum deviation observed for the parametric closure, Eq. (28), is 0.052; while the corresponding value for the dynamic approximation, Eq. (34), is 0.065. Notice also that the parametric closure exhibits its maximum deviations in the region  $S \simeq 1$ , where the dynamic closure approximates  $W$  better.

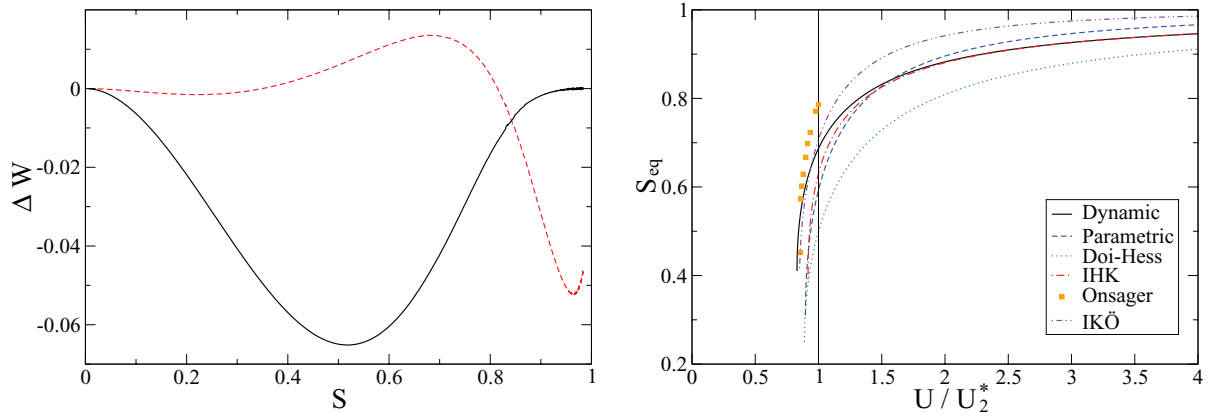


FIG. 1. Left panel: Performances of the parametric closure, Eq. (28) (dashed line), and the dynamic closure, Eq. (34) (solid line).  $\Delta W$  represents the difference of the approximated expressions (28) and (34) with respect to the numerical value of the order parameter  $W$  obtained from the orientational distribution (27). Right panel: Equilibrium values of the order parameter,  $S_{eq}$ , for the nematic phase. The black solid line corresponds to the dynamic closure (36), which incorporates the effects of the relaxation dynamics of  $S$  and  $W$ . Orange square symbols were taken from Ref. 14 and correspond to the numerical solution of the Onsager model. The red dashed-dotted line corresponds to the IHK model Ref. 19 that incorporates entropic effects in the Maier-Saupe potential, whereas the blue dashed line comes from the (KAC) (Ref. 18) parametric closure (28). IKÖ model Ref. 14 is represented by the purple dashed double-dotted line, and finally the green dotted line represents the classical solution obtained from the Doi-Hess model Ref. 2.

The dynamic closure relation, Eq. (34), yields the following dynamic equation for  $S$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6D \left[ \left(1 - \frac{U}{5}\right) S - \frac{U}{7} S^2 + \frac{12}{35} U S^{13/3} \right], \quad (35)$$

and the corresponding function  $A = A(U, S)$  for this approximation reads

$$A = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{5}\right) S^2 - \frac{U}{21} S^3 + \frac{9}{140} U S^{16/3}, \quad (36)$$

which predicts the values of the parameters characterizing the I-NPT  $U_1^*$ ,  $U_2^*$ , and  $S_{eq}(U_1^*)$ , shown in Table I, where these parameters are compared with those obtained from other models including the parametric closure.

The equilibrium values of the scalar order parameter in the nematic phase for the dynamic closure can be found from Eqs. (33) and (36). The solution is shown on the right panel of Fig. 1 as function of the reduced interaction strength  $U/U_2^*$ . Figure 1 also shows  $S_{eq}$  for other models including the classical model of Doi and Hess;<sup>2</sup> the numerical solution of the Onsager excluded volume theory as it appears in Ref. 14; the model proposed in Ref. 14 by Ilg, Karling, and Öttinger (IKÖ), where a generalized mean-field interaction is introduced; the solution obtained by Ilg, Hutter and Kröger

(IHK) in Ref. 19 using the maximum entropy principle based on Gibbs entropy postulate; and the solution obtained by Kröger, Ammar and Chinesta (KAC) from the parametric closure equation (28). It can be observed that our model predicts a wider range of values of  $U$  for the coexistence of the isotropic and nematic phases than all the other models. Finally, Fig. 2 shows the bifurcation diagram obtained from the parametric and the dynamic models.

### C. Performance of the parametric and dynamic closures under flow conditions

In order to rigorously test the performance of the novel closure approximation equation (34), we will study its behavior under flow conditions. For simplicity, we will restrict our analysis to a comparison with respect to the performance of the parametric closure equation (28), which in turn has been compared with several closure models as well as with exact results obtained from the numerical solution of the FPE.<sup>18</sup> Our comparison is justified since in the latter case it has shown that Eq. (28) is valid with high precision for a wide range of conditions.

We thus consider an elongated molecule immersed in a fluid with a velocity gradient and subject to the potential  $\mathcal{U}$ . The FPE corresponding to this problem has been calculated by considering the hydrodynamic torques which the fluid exerts on the molecule.<sup>2,7</sup> This calculation yields

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} = & -\omega_i \hat{R}_i g - \frac{1}{2} P \hat{R}_i [g \hat{R}_i (u_j u_k K_{jk})] \\ & + \hat{R}_i \left[ \mathcal{D}_{ij} \left( \hat{R}_j g + \frac{g}{k_B T} \hat{R}_j \mathcal{U} \right) \right], \quad (37) \end{aligned}$$

where  $\omega_i = \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \nabla_j v_k$  is the vorticity,  $K_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$  is the symmetric part of the velocity gradient, and  $P = (Q^2 - 1)/(Q^2 + 1)$  is the shape factor of an ellipsoid of revolution with axis ratio  $Q$ .

TABLE I. Parameters characterizing the I-NPT in diverse models.  $U_1^*$  represents the smallest value of  $U$  at which the nematic phase can be observed, while  $U_2^*$  is the strength of the mean-field interaction at which the isotropic phase becomes unstable.  $S_{eq}(U_1^*)$  is the equilibrium value of the order parameter at the I-NPT. This comparison can be extended by considering Ref. 18, where an extensive study which includes more models can be found.

Model	Equilibrium (IHK)	Parametric (KAC)	Dynamic (HMS)	Doi	IKÖ
$U_1^*$	4.59	4.48	4.15	2.67	6.22
$U_2^*$	5.0	5.0	5.0	3.0	7.34
$S_{eq}(U_1^*)$	0.39	0.31	0.41	0.25	0.37

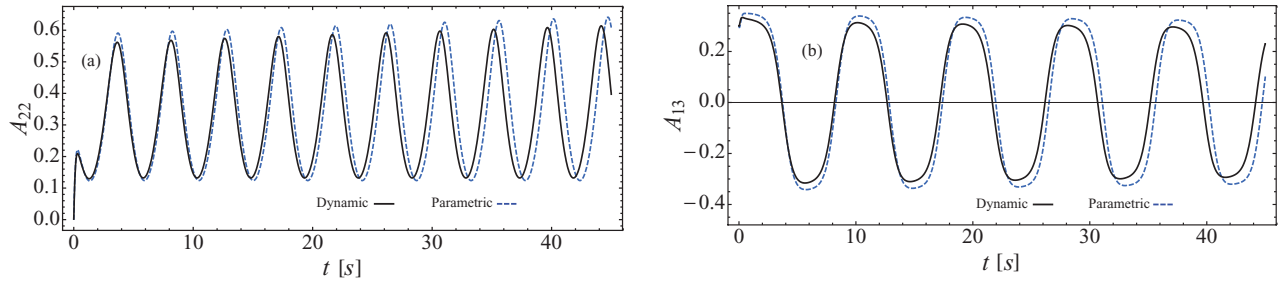


FIG. 2. Oscillations of two elements of the tensor  $\mathbb{A}$  in terms of time obtained after numerically solving Eq. (38). In (a) we present the diagonal component  $A_{22}$ , whereas in (b) the component  $A_{13}$  is shown. The values of the parameters used were  $D = 0.3$ ,  $U = 9$ ,  $Q = 1.5$  and the magnitude of the shear rate  $|\nabla \vec{v}| = 1.5$ .

Once again, we will consider only a mean-field potential of the Maier-Saupe type, Eq. (13), and calculate the evolution equation for the second order tensor,  $\mathbb{A} = \langle \mathbf{u}_{(2)} \rangle = S + \frac{1}{3} \mathbf{1}$ , in the presence of flow directly from Eq. (37). This equation involves the fourth order moment  $\mathbb{B} = \langle \mathbf{u}_{(4)} \rangle$ , and explicitly reads

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{A} + \vec{v} \cdot \nabla \mathbb{A} &= \mathbb{A} \cdot \mathbb{L} - \mathbb{L} \cdot \mathbb{A} + P (\mathbb{A} \cdot \mathbb{K} + \mathbb{K} \cdot \mathbb{A}) \\ &\quad - 2P\mathbb{K} : \mathbb{B} - 6D \left( \mathbb{A} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \\ &\quad + 6DU (\mathbb{A} \cdot \mathbb{A} - \mathbb{A} : \mathbb{B}), \end{aligned} \quad (38)$$

where  $L_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i v_j - \nabla_j v_i)$  is the antisymmetric part of the velocity gradient.

This equation can be closed by using the consistent closure relationship between  $\mathbb{A}$  and  $\mathbb{B}$ <sup>18</sup>

$$\mathbb{B} = \alpha [\mathbb{A}\mathbb{A}]^s - 2\beta [\mathbb{A}\mathbf{1}]^s - 2\gamma [\mathbf{1}\mathbf{1}]^s, \quad (39)$$

where the coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  depend on the scalar order parameters  $S$  and  $W$  through

$$\alpha = \frac{W}{S^2}, \quad (40)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{3} + \frac{2W}{21S} - \frac{3}{7}, \quad (41)$$

$$\gamma = \frac{3}{70} + \frac{2W}{45} - \frac{\alpha}{18} - \frac{2W}{63S}. \quad (42)$$

Thus, we replace Eq. (39) into Eq. (38) and solve the result numerically for the components  $A_{ij}$ . We consider both the parametric and the dynamic closure approximations, given by Eqs. (28) and (34), respectively, in order to compare their performances. For simplicity, we assume a homogeneous alignment tensor  $\mathbb{A}$ , and restrict our analysis to situations similar to those reported in the recent literature. Figure 3 summarizes our results. There, we present the behavior of two different components of  $\mathbb{A}$ , obtained for diverse values of the parameters  $P$ ,  $D$ ,  $U$ , and  $\nabla \vec{v}$  as indicated in the caption. It can be observed that the dynamic closure relation, Eq. (34), performs quantitatively very well when compared with the parametric closure equation (28), and consequently can be also used to approximate the exact solution with high precision at least for the range of values considered here.

## V. PATTERN FORMATION AS A CONSEQUENCE OF THE COUPLING OF THE DENSITY AND THE SCALAR ORDER PARAMETER

The FPE derived in Sec. II and the closure approximations discussed in Sec. IV can be used to show that patterns and traveling waves may emerge for these systems by following a mechanism different to those discussed previously in the literature, where the effect of an external driving was considered.<sup>34–36</sup> These non-equilibrium structures may occur when the parameter  $U$  takes values in the range  $U_1^* < U < U_2^*$ , that is, when coexistence of isotropic and nematic phases is possible.

Essentially, the existence of patterns comes from the fact that the degree of coupling  $U$  may depend on the number density of molecules  $\rho$ . For a lyotropic liquid crystal we may write  $U = (\rho/\rho^*)U_0$ , with  $U_0$  and  $\rho^*$  being the characteristic energy and density of the system, respectively.<sup>2</sup> This dependence indicates that when increasing the density of the system one also increases the interaction energy and the orientational order. This is the basic mechanism leading to the I-NPT. The formation of stationary and dynamic patterns comes from the fact that the resulting equations for  $S(\vec{r}, t)$  and  $\rho(\vec{r}, t)$ , or similarly  $U(\vec{r}, t)$ , constitute a set of two coupled equations of the reaction-diffusion type.<sup>37</sup>

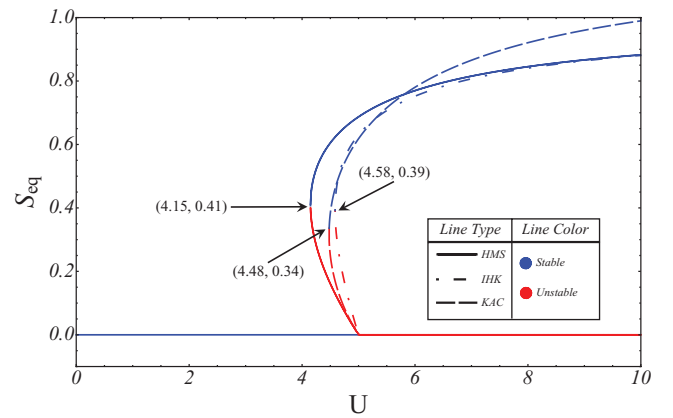


FIG. 3. Bifurcation diagram of the scalar order parameter  $S_{eq}$  as a function of the interaction strength  $U$ , as obtained from the parametric and the dynamic closures, Eqs. (28) (denoted by KAC, dashed line) and (34) (denoted by HMS as an acronym formed from the name of the present authors, solid line). We also included the equilibrium closure reported in Ref. 19 (denoted by IHL, dashed-dotted line). The blue portion of the lines indicates stable states whereas the red portion indicates unstable states. The purple portion indicates a stable region for KAC and HMS, and unstable for IHK.

To show this, let us first obtain a dynamic equation for the coupling parameter  $U(\vec{r}, t)$ , introduced in the description through the Maier-Saupe potential, Eq. (13). We start by deriving the dynamic equation for the reduced probability density  $\rho$  defined by

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv \int f(\vec{r}, \vec{u}, t) d\vec{u}. \quad (43)$$

Integrating the Fokker-Planck equation (9) over the solid angle yields the following evolution equation for the number density:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 \rho - \frac{1}{2} \bar{D} \nabla^2 (U S^2) - \frac{1}{2} \bar{D} \nabla \cdot [S^2 \nabla U(\rho)], \quad (44)$$

where we have used Eq. (13) and  $\bar{D}$  has been assumed to be constant. Using the relation  $\rho = (U/U_0)\rho^*$  with  $U_0 = 5$  in the left hand side of Eq. (44) and rearranging terms we finally obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} = & \bar{D} \left( 1 - \frac{5}{\rho^*} S^2 \right) \nabla^2 U - \frac{15}{\rho^*} \bar{D} S [\nabla S \cdot \nabla U] \\ & - \frac{5}{2\rho^*} \bar{D} U \nabla^2 S^2. \end{aligned} \quad (45)$$

This equation introduces the effective diffusion coefficient  $D_{\text{eff}} = \bar{D}(1 - \frac{5}{\rho^*} S^2)$ . It is interesting to notice that the correcting factor implies that when orientational order increases in the system the diffusion of the particles decreases. However, it is worth stress that molecular dynamics simulations predicted that the average diffusion coefficient  $\bar{D}$  may increase under these conditions.<sup>33</sup> This competing interplay may lead to an interesting non-trivial (non-monotonic) behavior of the effective diffusion coefficient.

To complete the description, we may use Eq. (9) to derive a general evolution equation for the non-homogeneous order parameter tensor  $S_{ij}(\vec{r}, t)$  defined in Eq. (14). Multiplying Eq. (9) by  $u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}$  and taking the orientational average of the result, an integration by parts and some algebra yield the equation

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} = & -6\mathcal{D} S_{ij} - 2 \frac{\mathcal{D}}{k_B T} \left\langle \left[ \bar{u} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \bar{u}} \right]_{ij}^s - u_i u_j u_k \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u_k} \right\rangle \\ & + \bar{D} \nabla^2 S_{ij} + D_a \nabla_k \nabla_j \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right. \\ & \times \left. \left( u_k u_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \right\rangle + \frac{\bar{D}}{k_B T} \nabla_k \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \nabla_k \mathcal{U} \right\rangle \\ & + \frac{D_a}{k_B T} \nabla_k \left\langle \left( u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left( u_k u_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \nabla_l \mathcal{U} \right\rangle, \end{aligned} \quad (46)$$

where the symbol  $\partial/\partial \bar{u}$  represents the gradient operator in  $\bar{u}$ -space. It is worth stressing that in the proper limiting situations, Eq. (46) reduces to diverse dynamic equations appearing in literature for the tensor order parameter.<sup>1,2,14</sup> Equation (46) is a particular case of an equation for poly-domain nematic liquid crystals under shear stresses used to derive microscopic formulae for the Frank-Ericksen elastic coefficients.<sup>16</sup> As indicated previously, Eqs. (45) and (46)

constitute a set of two coupled reaction-diffusion type partial differential equations for the scalar fields  $U(\vec{r}, t)$  and  $S(\vec{r}, t)$ .

With the aim to simplify the description, let us assume that  $D_a = 0$  and consider that the effective diffusion coefficient of the order parameter,  $\bar{D}$ , is again a scalar constant quantity. As a consequence of these assumptions and using Eqs. (32) and (36) the evolution equation for  $S(\vec{r}, t)$  reduces to

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} = & \bar{D} \nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U}{5} \right) S - \frac{1}{7} U S^2 + \frac{12}{35} \nu U S^3 \right. \\ & \left. + \frac{6}{35} \nu (1 - \nu) U S^4 \right] \end{aligned} \quad (47)$$

for the five order expansion of the free-energy like function in the parametric KAC closure,<sup>18</sup> and

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 S - 6\mathcal{D} \left[ \left( 1 - \frac{U}{5} \right) S - \frac{U}{7} S^2 + \frac{12}{35} U S^{13/3} \right] \quad (48)$$

for the dynamic closure.

The existence of stationary patterns can be proved by analyzing Lyapunov's stability around the nematic equilibrium state  $S_0$  shown by the free-energy like functions (32) and (36). In order to do this, we have to linearize the system of coupled equations (45) and (47) (for the parametric closure), and Eqs. (45) and (48) (for the dynamic closure) about  $S_0$  by assuming  $S = S_0 + \delta S$  and  $U = U_0 + \delta U$ .<sup>37</sup> This procedure allows us to calculate the elements of the matrix  $\underline{\Lambda}$  defining the resulting linear transformation  $\underline{\dot{X}} = \underline{\Lambda} \cdot \underline{X}$ , with  $\underline{X} = (\delta S, \delta U)$  and  $\underline{\dot{X}}$  being the corresponding time derivative. The corresponding elements of these matrices are given in the Appendix.

The solution of the perturbative system  $\underline{\dot{X}} = \underline{\Lambda} \cdot \underline{X}$  can be proposed in terms of the combination

$$\underline{X}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \underline{\Psi}_{\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} + \lambda_{\alpha} t}, \quad (49)$$

where  $\lambda_{\alpha}$  and  $\underline{\Psi}_{\alpha}$  are the corresponding eigenvalues and eigenvectors of  $\underline{\Lambda}$ .

By performing a numerical study, it can be shown that both eigenvalues are complex. In both cases one of the eigenvalues has a negative real part for all the combinations of values of the parameters  $\bar{D}$ ,  $\rho^*$ , and  $U_0$ , whereas the other one may have a positive real part for certain combinations of the parameters. Figures 4 and 5 show the corresponding results for the parametric and dynamic closures, respectively. These results imply that for the adequate combinations of parameters, i.e., physical conditions, the system presents patterns that evolve in time in the form of traveling waves.<sup>37</sup> The projections of these patterns on the  $x - y$  plane are illustrated in Fig. 6 for a wave vector of magnitude  $k = 6 \text{ cm}^{-1}$  and three different combinations of its components. Figure 7 illustrates the propagation of the patterns in time for the same wave number.

Finally, we have also analyzed the case of the exact IHK equilibrium closure given in Ref. 19 by assuming that the spatial and temporal evolution of the scalar order parameter may be determined by an equation similar to Eqs. (45) and (47), and according to the phenomenological



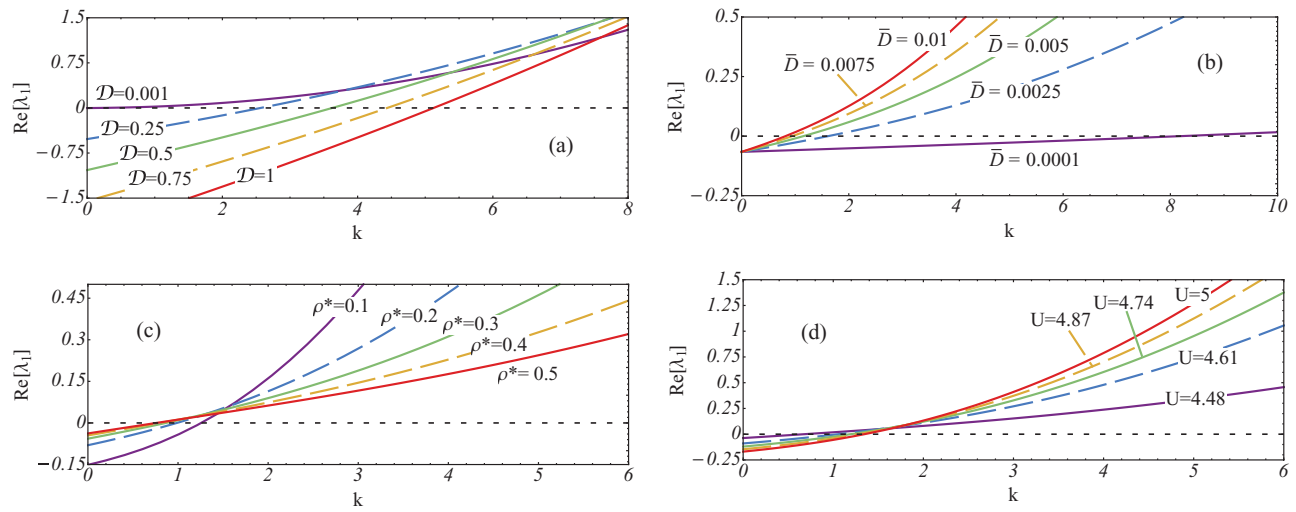


FIG. 4. The eigenvalue  $\lambda_1$  of the linearized equations (45) and (47) as a function of the wave number  $k$  in  $\text{cm}^{-1}$  for different values of the parameters  $\bar{D}$  in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (top);  $D$  in  $\text{s}^{-1}$  and  $\rho^*$  in  $\text{cm}^{-3}$  (bottom). The eigenvalue becomes negative for  $\rho^*$  larger than a certain critical value  $\rho^* > \rho_c$ . This means that large densities prevent the transition and the appearance of patterns.

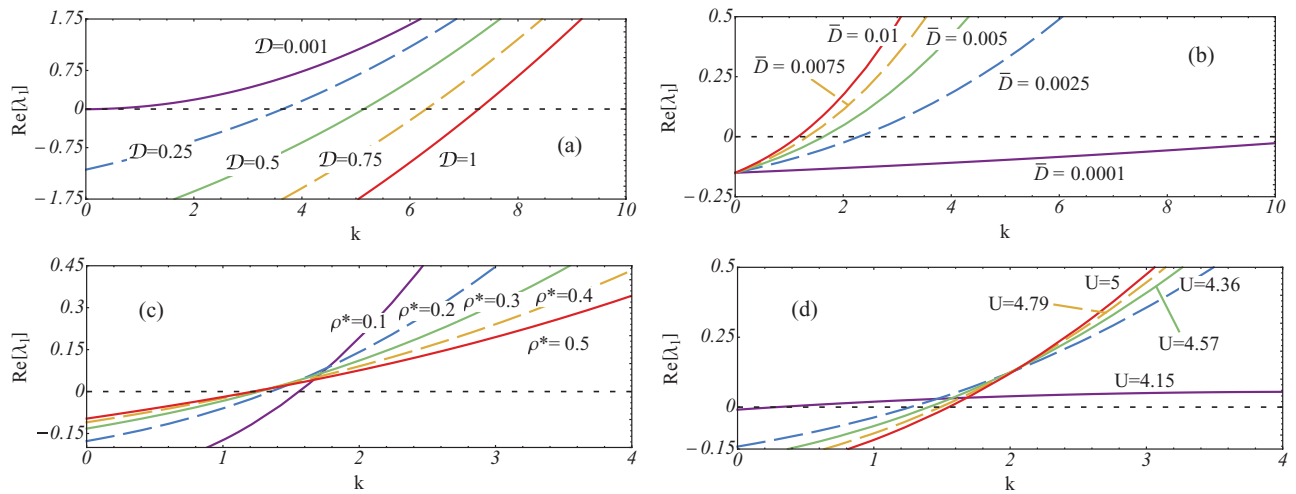


FIG. 5. The eigenvalue  $\lambda_1$  of the linearized equations (45) and (48) as a function of the wave number  $k$  in  $\text{cm}^{-1}$  for different values of the parameters  $\bar{D}$  in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (top);  $D$  in  $\text{s}^{-1}$  and  $\rho^*$  in  $\text{cm}^{-3}$  (bottom). As in the previous case, the eigenvalue may become negative for  $\rho^*$  larger than a certain critical value  $\rho^* > \rho_c$ .

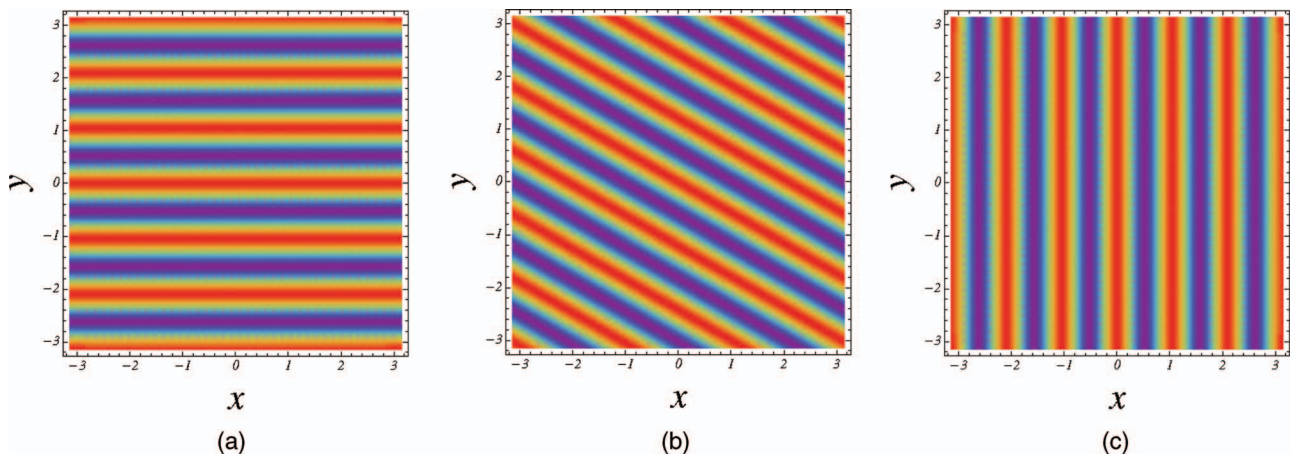


FIG. 6. Spatial structures of  $\delta S$  for different components of a wave vector with magnitude  $k = 6 \text{ cm}^{-1}$ . The colored regions correspond to different values of  $S$  between 0 and 1. The dark purple regions correspond to the isotropic state ( $S = 0$ ), whereas the red regions correspond to a state with higher nematic order ( $S = 0.63$ ). The lighter regions separating the previous ones correspond to a nematic order between 0 and 0.63.

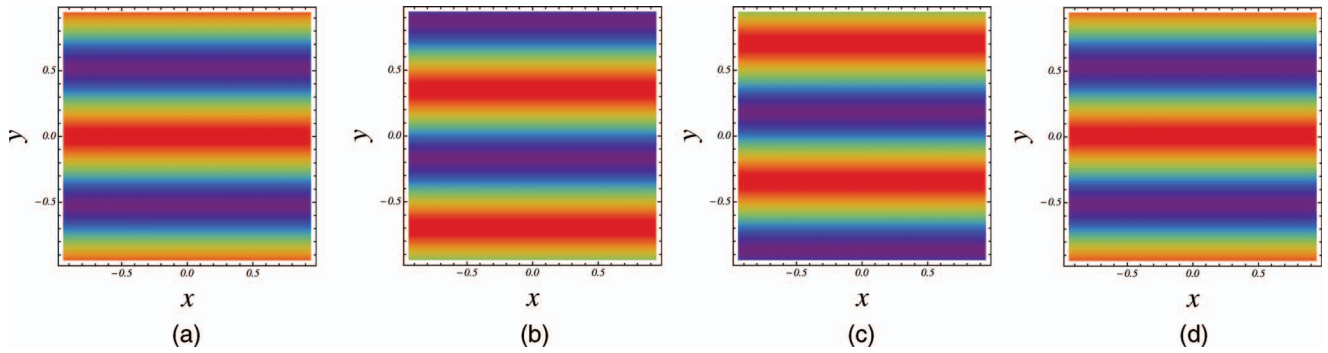


FIG. 7.  $\delta S$  as a propagating wave with  $k = 6 \text{ cm}^{-1}$ . Each panel shows the configuration of the system for  $t = 0, 4, 8, 12$  s. Colors mean the same as in Fig. 5.

approach. The existence of patterns and traveling waves is also possible in that case.

## VI. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In this paper, we calculated a FPE for the single-particle non-homogeneous distribution function of particle orientations by assuming an interaction energy of the Maier-Saupe type, which couples the mesoscopic degrees of freedom with the average value of the tensor order parameter  $S_{ij}$ . The FPE was derived by using the Gibbs entropy postulate (3), that is also used for equilibrium situations, and calculating the entropy production of the system during relaxation. The obtained FPE is consistent with previous descriptions of the dynamics of liquid crystalline phases.<sup>1,2,16</sup>

Afterwards, we used the FPE to derive the first two coupled evolution equations for the moments of the distribution, Eqs. (17) and (18), and truncated the corresponding hierarchy by adopting two dynamic closure approaches in which the expression of the scalar fourth order parameter is expressed in terms of the scalar second order one. The first parametric closure is equivalent to the exact closure reported in Ref. 18 whereas the second closure, called dynamic, represents a novel closure that takes into account the leading term in the relaxation dynamics of the second and fourth scalar order parameters, Eqs. (25) and (26). This novel closure has a good performance when compared with the parametric closure of Ref. 18 and with the exact equilibrium closure of Ref. 19, as shown in Figs. 1 and 3 and Table I. A comparative discussion on the performance of the parametric and dynamic closures in the presence of shear flow was also done. From it one may conclude that the dynamic closure relation, Eq. (34), performs quantitatively very well when compared with the parametric closure equation (28), and consequently can be also used to approximate the exact solution with high precision at least for the range of values considered here.

The non-equilibrium part of our analysis was motivated by the fact that Eqs. (25) and (26) are coupled in a similar way to Lotka-Volterra equations and, consequently, they allow for the possibility of oscillating behaviors.<sup>18</sup> We search for these behaviors in Sec. V, where we derived two coupled partial differential equations of the diffusion-reaction type for the scalar second order parameter  $S$  and the non-homogeneous degree of coupling  $U$ . A linear stability analysis of these coupled evo-

lution equations showed that patterns and traveling waves are indeed possible non-equilibrium solutions for the closure approximations discussed in this paper and even for the case of the equilibrium closure of Ref. 19.

In summary, we studied the dynamics of uniaxial nematic systems by using the mesoscopic non-equilibrium thermodynamics formalism in the context of a mean-field theory and within the approach of dynamic closures for the evolution equations for the orientational order parameters. The results emerging from this analysis allow us to state that the non-equilibrium structures associated to pattern formation and traveling waves are possible for these systems without the influence of an external driving.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Professor M. Rubi for critically reading this manuscript. H.H. acknowledges the postdoctoral program by UNAM-DGAPA for financial support and the facilities given by the Department of Physics of the Faculty of Sciences, UNAM, where this work was initiated. I.S.H. and D.M.H. thank UNAM-DGAPA for partial financial support of Grants Nos. IN102609 and ID100112-2.

## APPENDIX: EXPLICIT FORM OF THE LINEARIZED EQUATIONS FOR $\delta S$ AND $\delta U$

As mentioned in Sec. V, the linearization of the coupled equations for  $U$  and  $S$  about  $S_0$  by assuming  $S = S_0 + \delta S$  and  $U = U_0 + \delta U$  allows us to calculate the elements of the matrix  $\underline{\Lambda}$  that enters in the linear transformation  $\underline{\dot{X}} = \underline{\Lambda} \cdot \underline{X}$ . The elements of the corresponding Jacobian associated to the parametric closure, Eqs. (45) and (47), are

$$\Lambda_{ss} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{6}{35}\mathcal{D}[(24S_0^3U_0v^2 - 24S_0^3U_0v - 36S_0^2U_0v + 10S_0U_0 + 7U_0 - 35)], \quad (\text{A1})$$

$$\Lambda_{sp} = -\frac{6}{35}\mathcal{D}[S_0(6S_0^3v^2 - 6S_0^3v - 12S_0^2v + 5S_0 + 7)], \quad (\text{A2})$$

$$\Lambda_{\rho\rho} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*} [3S_0\nabla U_0 \cdot \nabla + 3\nabla S_0 \cdot \nabla U_0 + 2S_0\nabla^2 U_0 + 2U_0\nabla S_0 \cdot \nabla + U_0S_0\nabla^2 + U_0\nabla^2 S_0], \quad (\text{A3})$$

$$\Lambda_{\rho s} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{5\bar{D}}{\rho^*} [3S_0\nabla S_0 \cdot \nabla + S_0^2\nabla^2 + \nabla S_0 \cdot \nabla S_0 + S_0\nabla^2 S_0]. \quad (\text{A4})$$

In order to search for patterns, we have to propose solutions of the form  $\underline{X} = \underline{X}(t)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  with  $\vec{k}$  being the wave vector of the perturbation. Assuming that in Eqs. (A1)–(A4) we may approximate  $\nabla S_0 \sim S_0/\mathcal{L}$  and  $\nabla S_0 \cdot \nabla \sim (S_0/\mathcal{L})ik$ , we finally obtain the Fourier transformed relations

$$\Lambda_{ss} = -k^2\bar{D} - \frac{6}{35}\mathcal{D}[(24S_0^3U_0v^2 - 24S_0^3U_0v - 36S_0^2U_0v + 10S_0U_0 + 7U_0 - 35)], \quad (\text{A5})$$

$$\Lambda_{s\rho} = -\frac{6}{35}\mathcal{D}[S_0(6S_0^3v^2 - 6S_0^3v - 12S_0^2v + 5S_0 + 7)], \quad (\text{A6})$$

$$\Lambda_{\rho\rho} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right], \quad (\text{A7})$$

$$\Lambda_{\rho s} = -k^2\bar{D} - \frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right], \quad (\text{A8})$$

where  $\mathcal{L} = [\bar{D}/\mathcal{D}]^{1/2}$  is a characteristic length of the system.

In similar form, the elements of the corresponding Jacobian associated to the dynamic closure, Eqs. (45) and (48), are

$$\Lambda_{ss} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{6}{35}\mathcal{D}[(52S_0^{10/3} - 10S_0 - 7)U_0 + 35], \quad (\text{A9})$$

$$\Lambda_{s\rho} = -\frac{6}{35}\mathcal{D}[S_0(12S_0^{10/3} - 5S_0 - 7)], \quad (\text{A10})$$

$$\Lambda_{\rho\rho} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*} [3S_0\nabla U_0 \cdot \nabla + 3\nabla S_0 \cdot \nabla U_0 + 2S_0\nabla^2 U_0 + 2U_0\nabla S_0 \cdot \nabla + U_0S_0\nabla^2 + U_0\nabla^2 S_0], \quad (\text{A11})$$

$$\Lambda_{\rho s} = \bar{D}\nabla^2 - \frac{5\bar{D}}{\rho^*} [3S_0\nabla S_0 \cdot \nabla + S_0^2\nabla^2 + \nabla S_0 \cdot \nabla S_0 + S_0\nabla^2 S_0]. \quad (\text{A12})$$

The corresponding Fourier transformed relations are in this case

$$\Lambda_{ss} = -k^2\bar{D} - \frac{6}{35}\mathcal{D}[(52S_0^{10/3} - 10S_0 - 7)U_0 + 35], \quad (\text{A13})$$

$$\Lambda_{s\rho} = -\frac{6}{35}\mathcal{D}[S_0(12S_0^{10/3} - 5S_0 - 7)], \quad (\text{A14})$$

$$\Lambda_{\rho\rho} = -\frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0U_0 \left[ 5\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{6}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right], \quad (\text{A15})$$

$$\Lambda_{\rho s} = -k^2\bar{D} - \frac{5\bar{D}}{\rho^*} S_0^2 \left[ 3\frac{ik}{\mathcal{L}} + \frac{2}{\mathcal{L}^2} - k^2 \right]. \quad (\text{A16})$$

- <sup>1</sup>M. Kröger, *Models for Polymeric and Anisotropic Fluids*, Lecture Notes in Physics Vol. 675 (Springer, Berlin, 2005).
- <sup>2</sup>M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1998).
- <sup>3</sup>P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993).
- <sup>4</sup>L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- <sup>5</sup>W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **13**, 564 (1958).
- <sup>6</sup>P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **30A**, 454 (1969); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
- <sup>7</sup>S. Hess, *Z. Naturforsch. A* **31**, 1034 (1976).
- <sup>8</sup>E. J. Hinch and L. G. Leal, *J. Fluid Mech.* **76**, 187 (1976).
- <sup>9</sup>D. Thirumalai, *J. Chem. Phys.* **84**, 5869 (1986).
- <sup>10</sup>R. G. Larson, *Macromolecules* **23**, 3983 (1990).
- <sup>11</sup>H. Ehrentraut and S. Hess, *Phys. Rev. E* **51**, 2203 (1995).
- <sup>12</sup>Q. Wang, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **72**, 142 (1997).
- <sup>13</sup>C. V. Chaubal and L. G. Leal, *J. Rheol.* **42**, 177 (1998).
- <sup>14</sup>P. Ilg, I. V. Karlin, and H. C. Öttinger, *Phys. Rev. E* **60**, 5783 (1999).
- <sup>15</sup>E. Hershkovits and R. Hernández, *J. Chem. Phys.* **122**, 014509 (2005).
- <sup>16</sup>M. Kröger and P. Ilg, *J. Chem. Phys.* **127**, 034903 (2007).
- <sup>17</sup>O. Alarcón-Waess, *J. Chem. Phys.* **132**, 144902 (2010).
- <sup>18</sup>M. Kröger, A. Ammar, and F. Chinesta, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **149**, 40 (2008).
- <sup>19</sup>P. Ilg, M. Hutter, and M. Kröger, *Phys. Rev. E* **83**, 061713 (2011).
- <sup>20</sup>C. Bingham, *Ann. Stat.* **2**, 1201 (1974).
- <sup>21</sup>W. Muschik and B. Su, *J. Chem. Phys.* **107**, 580 (1997).
- <sup>22</sup>D. Reguera, J. M. Rubi, and J. M. G. Vilar, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21502 (2005).
- <sup>23</sup>J. M. Rubi and A. Pérez-Madrid, *Physica A* **298**, 177 (2001).
- <sup>24</sup>J. G. Méndez-Bermúdez and I. Santamaría-Holek, *Physica A* **389**, 1819 (2010).
- <sup>25</sup>H. Híjar, J. G. Méndez-Bermúdez, and I. Santamaría-Holek, *J. Chem. Phys.* **132**, 084502 (2010).
- <sup>26</sup>Z. Konstantinovic, M. García del Muro, M. Kovylyna, X. Battle, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* **79**, 094201 (2009).
- <sup>27</sup>I. Santamaría-Holek, A. Pérez-Madrid, and J. M. Rubi, *J. Chem. Phys.* **120**, 2818 (2004).
- <sup>28</sup>R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1991).
- <sup>29</sup>I. Santamaría-Holek, D. Reguera, and J. M. Rubi, *Phys. Rev. E* **63**, 051106 (2001).
- <sup>30</sup>I. Santamaría-Holek, G. Barrios, and J. M. Rubi, *Phys. Rev. E* **79**, 031201 (2009).
- <sup>31</sup>T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Dover, New York, 1986).
- <sup>32</sup>R. G. Larson and H. C. Öttinger, *Macromolecules* **24**, 6270 (1991).
- <sup>33</sup>S. Hess, D. Frenkel, and M. P. Allen, *Mol. Phys.* **74**, 765 (1991).
- <sup>34</sup>R. G. Larson and D. W. Mead, *Liq. Cryst.* **12**, 751 (1992).
- <sup>35</sup>M. G. Forest, Q. Wang, and Hong Zhou, *J. Rheol.* **43**, 1573 (1999).
- <sup>36</sup>M. G. Forest, Q. Wang, and Hong Zhou, *J. Rheol.* **48**, 175 (2004).
- <sup>37</sup>D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics* (Wiley, New York, 1999).

---

## Bibliografía

- [1] S. Chandrasekhar F.R.S., *Liquid Crystals*, Cambridge University Press; 2 edition (January 29, 1993)
- [2] E. B. Priestley, Peter J. Wojtowicz, Ping Sheng, *Introduction to liquid crystals*, Plenum Press, New York, 1975.
- [3] Collings, Peter J. and Michael Hird., *Introduction to liquid crystals chemistry and physics*, London, Taylor & Francis, 1997.
- [4] Instituto de ciencia de materiales de Aragón de la universidad de Zaragoza. <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/cristalesliq.html>
- [5] Shigeru Kondo & Rihito Asai, *Turing patterns in fish skin?*. Nature 380, 678 (25 April 1996)
- [6] Agnes Buka & Lorenz Kramer (editors). *Pattern Formation in Liquid Crystals (Partially Ordered Systems)*. Springer; 1 edition (May 15, 1996)
- [7] Sanjay Puri and Vinod Wadhawan, *Kinetics of phase transitions*, CRC Press, Boca Raton (2009)
- [8] M. Doi and S. F. Edwards , *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, USA (November 24, 1988)
- [9] Hill T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*,Dover Publications, New York, (1986), p 288
- [10] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, USA; 2 edition (August 10, 1995)
- [11] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch, 14a, 882 (1959); 15a, 287 (1960).



- [12] S. Hess, D. Frenkel, M. P. Allen, *Mol. Phys.* 74, 765 (1991).
- [13] S.R. de Groot & P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, New York, (1985)
- [14] Öttinger, Hans Christian, *Beyond Equilibrium Thermodynamics*, Wiley-Interscience; 1 ed. 2005
- [15] Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine, *Modern Thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*, Wiley, New York (1998)
- [16] Callen H.B., *Thermodynamics And An Introduction To Thermostatistics*, Wiley; 2 edition (August 29, 1985)
- [17] Santamaría, Iván. *Kinetic models from mesoscopic nonequilibrium thermodynamics*, Barcelona, 2003.
- [18] J.M. Rubí, A. Pérez-Madrid, *Mesoscopic non-equilibrium thermodynamics approach to the dynamics of polymers*, *Physica A* 298 (2001) 177–186
- [19] Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. *FÍSICA ESTADÍSTICA. Física teórica Vol. 5*, Barcelona : Reverte, 1986; 4a reimpresión: febrero de (2002)
- [20] Hannes Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications*. Springer; 2nd ed. 1989.
- [21] Híjar, H, Marquina, D. y Santamaría, I. *J. Chem. Phys.* 136, 114109 (2012).
- [22] Híjar, H., Mendez, B., Santamaría, I. *JCP* 2010
- [23] Mendez, B. y Santamaría, I. *Physica A* 2010
- [24] M. Kröger and P. Ilg, *J. Chem. Phys.* 127 034903 (2007).
- [25] M. Kröger, *Models for polymeric and anisotropic fluids*, vol. 675 of *Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin, 2005).
- [26] Kröger, Martin et ál. *Consistent closure schemes for statistical models of anisotropic fluids*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 149, (2008) pgs. 40-55.
- [27] Ilg, Patrick et ál. *Ideal contribution to the macroscopic quasiequilibrium entropy of anisotropic fluids*, *PHYSICAL REVIEW E* 83, 061713 (2011).

- [28] C. Bingham, *Ann. Stat.* 2, 1201 (1974).
- [29] Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. *MECÁNICA DE FLUIDOS. Física teórica Vol. 6*, Barcelona : Reverte, 1986; 4a reimpresión: febrero de (2002)
- [30] P. K. Kundu and I.M. Cohen, *Fluid Mechanics*, Academic Press; 2 edition (2002), p 78
- [31] Serra, Roberto et ál. *Introduction to the physics of complex systems : The mesoscopic approach to fluctuations, non linearity and self-organization*, Pergamon Press, Oxford (1986)
- [32] Pierre-Gilles de Gennes, *Simple Views on Condensed Matter. Series in modern condensed matter physics ; vol. 4*, World Scientific, Singapore (1992)