

Revisión

La transición nemático-isotrópico bajo confinamiento

Jacqueline Quintana

Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior Cd. Universitaria, Coyoacán, México D.F. 04510, México
E-mail: quintana@alquimia.iqunam.mx

Recibido el 20 de enero del 2000; aceptado el 17 de febrero del 2000

Dedicado a la memoria del Dr. Raúl Cetina Rosado

Resumen. En la termodinámica más tradicional cuando se estudian transiciones de fases de un sistema se consideran muestras macroscópicas. El interés acerca de las transiciones de fases de sistemas que no son macroscópicos en cuando menos una dirección (*sistemas confinados*) data desde mediados del siglo XIX cuando Lord Kelvin estudió el fenómeno. Sin embargo, es hasta fechas recientes en donde su estudio ha cobrado gran interés tanto desde el punto de vista básico como aplicado. En este artículo se describirá brevemente la modificación que sufre el diagrama de fases cuando el confinamiento es causado por medio de dos superficies paralelas con respecto al diagrama de fases de un sistema macroscópico o no confinado. Así mismo se discutirá el efecto que tiene la naturaleza de las superficies mediante las cuales se origina el confinamiento. En particular se analizará la transición nemático-isotrópico (NI) de los cristales líquidos.

Palabras clave: Cristales líquidos, nemáticos, fluidos confinados.

Antecedentes

La investigación reciente en áreas de frontera entre la física y la química ha fructificado en nuevas ideas y nuevos métodos. Algunos ejemplos de fenómenos interdisciplinarios cuya comprensión básica empieza a emerger son: los fenómenos en regiones interfaciales, los fenómenos colectivos en fluidos complejos, el comportamiento y la estructura de cristales líquidos, de las microemulsiones, así como la descripción del comportamiento termodinámico de estos sistemas bajo condiciones extremas de confinamiento mediante superficies de naturaleza diversa. El caso de la condensación capilar estudiado empíricamente desde la época de Lord Kelvin [1], y microscópicamente en décadas pasadas por Evans *et al.* [2] es un ejemplo del efecto del confinamiento de la transición líquido-vapor, en donde la condensación de un vapor en un líquido tiene lugar en un espacio confinado como un poro, o un capilar, o formando una película entre dos superficies planas y paralelas separadas por una distancia L . En este caso cuando la fase líquida es favorecida por los dos sustratos la condensación toma lugar a una presión p_L menor a la presión p_∞ para la coexistencia de fases en el sistema no confinado. Esto tiene como resultado una modificación del diagrama de fases que se manifiesta

Abstract. The traditional thermodynamical studies of phase transitions are performed on macroscopic samples. The interest on phase transitions that occur in finite-sized systems (confined systems) begins in the XIX century when Lord Kelvin studied the phenomenon of capillary condensation. However, it is only recently that this topic has become important from both the basic and the applied points of view. In this paper we describe briefly the modification of the phase diagram, of a microscopic system due to confinement imposed by two parallel surfaces. We also discuss the effect that the surface interactions have on the phase transition, in particular we analyze the case of the isotropic-nematic transition.

Keywords: Liquid crystals, nematic, confined fluids.

como un corrimiento de la curva de coexistencia en una representación típica de presión-temperatura.

En particular el proceso de confinamiento de cristales líquidos es de gran interés debido a sus aplicaciones en el diseño de celdas empleadas como dispositivos, como son los despliegues ópticos de cristales líquidos de los equipos electrónicos. En estos estudios es de gran importancia el uso de las analogías que existen entre el ordenamiento que se presenta entre las moléculas de los cristales líquidos y el que sufren algunos materiales al magnetizarse y otros al transformarse en superconductores o en superfluidos.

El entendimiento de las transiciones de fases, y del fenómeno crítico, en sistemas confinados, tales como fluidos en capilares, películas de cristal líquido, cintas magnéticas, etc., tiene en la actualidad gran importancia teórica y experimental a la vez que se relacionan con el comportamiento de los dispositivos mencionados. Estudios de mecánica estadística efectuados en los últimos años han establecido que los efectos de tamaño finito en los cambios de fase dependen crucialmente del carácter del substrato que confina al fluido o cristal líquido, o equivalentemente de la naturaleza de las superficies del magneto. Así, podemos distinguir dos situaciones en el caso que los sustratos sean dos superficies planas paralelas: paredes se-

mejantes que favorecen la existencia de la misma fase y paredes opuestas que compiten por diferentes fases. En el primer caso se observa el fenómeno del tipo condensación capilar y en el segundo una modificación drástica del diagrama de fases que reemplaza la coexistencia de fases por un estado de tipo interfacial. La relación de este fenómeno con las llamadas transiciones de fase superficiales de mojado ha sido recientemente esclarecida [3] y [4]. La oportunidad de corroborar particularmente estas predicciones experimentalmente se ha concretado con el desarrollo reciente del Instrumento de Medición de Fuerzas Moleculares [5] con el cual se determinan con gran precisión las propiedades de fluidos confinados por paredes paralelas que forman películas extremadamente delgadas.

Los cristales líquidos

En la naturaleza la mayor parte de las sustancias se agrupan o arreglan desde un punto de vista termodinámico, en las conocidas fases: sólido, líquido y vapor. Sin embargo, existen ciertos materiales orgánicos llamados cristales líquidos en los que se presentan más de las tres fases típicas y las propiedades de éstas se ubican entre las del cristal y las del líquido. La característica fundamental necesaria a nivel molecular para que esto se lleve a cabo es que las moléculas tengan una simetría lineal. Además de esto, en los casos más comunes las moléculas deben ser suficientemente elongadas, sin embargo recientemente se encontró que moléculas con forma de discos también presentan este tipo de fases intermedias, a estos cristales líquidos se les llama discóticos. En la mayor parte de los sistemas la transición del sólido al líquido ocurre en una sola etapa, es decir, se pierde el orden espacial de largo alcance, tanto de las posiciones como de las orientaciones de las moléculas de manera simultánea. En los cristales líquidos, la geometría de las moléculas que los componen les permite hacer en varias etapas la transición de la fase ordenada a la desordenada, pasando por fases intermedias llamadas mesofases. En algunos casos la propiedad física que determina el cambio de una fase a otra es la temperatura y a estos cristales líquidos se les llama *termotrópicos*. Existe otro tipo en donde la concentración de estos en un solvente toma el lugar de la temperatura en los termotrópicos, a estos se les llama cristales líquidos *liotrópicos*. En este artículo se van a tratar solo los cristales líquidos termotrópicos.

Entre los ejemplos más comunes de las mesofases están las llamadas nemática, esmética y colestérica. El arreglo molecular en la fase isotrópica o líquida es uno en donde no existe ningún tipo de orden ni en las posiciones ni en las orientaciones de las moléculas del sistema. En la fase nemática, las posiciones de las moléculas carecen de orden posicional pero existe una tendencia de las moléculas a orientarse preferencialmente en una dirección específica definida por un vector llamado *director*. En la fase esmética las orientaciones de las moléculas siguen básicamente ordenadas pero sus posiciones se mantienen ordenadas sólo en una dirección, desarrollando lájas de material, siendo esta dirección (el orden posicional,

perpendicular a los planos que forman las lájas. Las posiciones de las moléculas vistas en el plano de las lájas se encuentran desordenadas. Por esta razón a veces se le llama a esta fase líquido bidimensional. La fase colestérica es similar a la nemática en cuanto a que las posiciones de las moléculas están desordenadas, sin embargo, el director no es un vector uniforme o constante en el espacio, sino que describe una rotación a lo largo de un eje en el espacio, dando como resultado una estructura helicoidal.

Desde el punto de vista de su composición química, algunos ejemplos de cristales líquidos termotrópicos son: algunos compuestos orgánicos cuyo rasgo molecular general es cierta elongación, un ejemplo clásico es p-azoxianisol (PAA) ver figura 1. Otro ejemplo de interés práctico es *N*-(I)-metoxibenzoilideno)-*p*-butilanilina (MBBA) [6] ver figura 2. La estructura mostrada en la figura 3 corresponde a una clase más amplia de moléculas orgánicas con el mismo patrón general. Así como también la familia de los ésteres de colesterol [7] cuya fórmula se ilustra en la figura 4.

Por otro lado, algunos ejemplos de cristales líquidos liotrópicos son: algunos polipéptidos sintéticos diluidos en solventes adecuados que presentan una conformación de tipo de barras cilíndricas suficientemente elongadas (largo \approx 300Å y ancho \approx 20Å), que a concentraciones altas presentan mesofases. Otros sistemas capaces de desarrollar mesofases son el ácido desoxiribonucleico (DNA) y ciertos virus, como por ejemplo el virus del tabaco TMV, cuyas dimensiones son largo \approx 3000Å y ancho \approx 200Å. Otro ejemplo a una escala mayor es el de fibras plásticas o de vidrio (diámetro \approx 10 nm y longitud \approx 10 mm) inmersas en agua.

Finalmente y de gran auge durante las décadas anteriores son los llamados *anfífilos* que cuando se encuentran en solución también se asocian dando lugar a comportamientos mesofásicos. En este caso los anfífilos pueden ser del tipo termotrópico o liotrópico, como por ejemplo mezclas de agua y jabón (soluciones micelares), o mezclas de agua, jabón y algún líquido orgánico inmiscible en agua (microemulsiones).

Teorías y aproximaciones

El estudio de las transiciones de fases presenta en general grandes retos, ya sea desde el punto de vista teórico o experimental, aun en los casos más simples. Los primeros estudios tanto teóricos como experimentales para tratar el fenómeno de las transiciones de fases se efectuaron para sistemas de tamaño macroscópico es decir, en el llamado límite termodinámico, que considera un sistema de tamaño infinito en todas las direcciones del espacio. Entre los trabajos teóricos más notables están el de Onsager [8] que estudió la transición de fases de un sistema magnético en dos dimensiones. Onsager también fue pionero en el estudio de la transición NI [9] al proponer una minimización de la energía libre de un modelo de agujas rígidas. Más adelante, de Gennes [10] propuso la existencia de una orientación molecular preferencial en la transición NI. En este trabajo por primera vez se sugirió que un

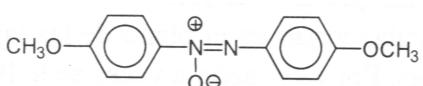


Fig. 1. Fórmula química del *p*-azoxianisol (PAA), ésta molécula orgánica es una de las más pequeñas que puede desarrollar comportamiento líquido cristalino.

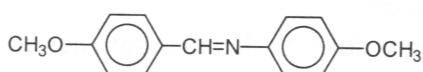


Fig. 2. Fórmula química del *N*-(*p*-metoxibencilideno)-*p*-butylanilina (MBBA), ésta molécula también genera mesofases.

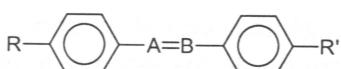


Fig. 3. Fórmula de una clase más general de compuestos que presentan el mismo patrón que las de las figs. 1 y 2. R y R' simbolizan cadenas cortas parcialmente flexibles.

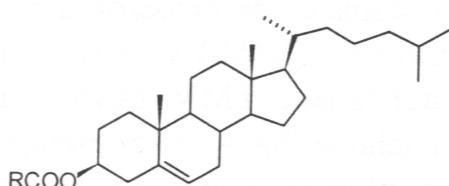


Fig. 4. Moléculas que presentan mesofases son los ésteres de colesterol cuya fórmula general se muestra.

modelo matemático a nivel molecular adecuado para tratar cristales líquidos es aquel cuyas partículas tienen simetría lineal y una forma elongada. Cabe mencionar que un modelo matemático es en buena medida una idealización del sistema en cuestión, sin embargo, debe de contener ciertos rasgos fundamentales que permitan reproducir el fenómeno en estudio. Desde el punto de vista teórico, los enfoques más utilizados para estudiar transiciones de fases tanto de sistemas macroscópicos como confinados son principalmente:

- a) teorías que permitan modelar directamente a la energía libre, propiedad idónea para estudiar el fenómeno, o bien,
- b) las simulaciones numéricas, en donde la modelación es a nivel del potencial intermolecular.

Entre las del primer tipo se encuentra la teoría de funcionales de la densidad en donde hasta la fecha se sigue usando la aproximación conocida como *campo medio* que consiste en reemplazar las fluctuaciones térmicas del sistema por la acción de un campo externo equivalente. Esta, que es la aproximación más fuerte en lo que respecta a limitar el papel de las

fluctuaciones y simplifica considerablemente el problema. Este método ha resultado ser a menudo el de mayor utilidad al iniciarse la investigación mecánico estadística de un nuevo campo, ya que permite avanzar en el entendimiento del tema debido a que captura la naturaleza de las transiciones de las fases presentes, [2-4, 11, 12].

Dentro del segundo tipo, están las técnicas de simulación que son básicamente el método de Monte Carlo y dinámica molecular y son consideradas como el enfoque más exacto de que se dispone. A la fecha se han estudiado diversos modelos como por ejemplo el de los elipsoides rígidos [13], [14]. Este modelo desarrollado por Frenkel *et al.* [13] fue uno de los primeros estudios de este tipo, en donde usando Monte Carlo se determinó el diagrama de fases, para este potencial intermolecular infinitamente repulsivo y sin parte atractiva. Entre las principales consecuencias de este trabajo resaltan la corroboración de que es suficiente que el potencial intermolecular sólo contenga una parte repulsiva para que la transición nemático-isotrópico ocurra tal y como lo había propuesto Onsager [8]. También se han estudiado otros modelos en los cuales la anisotropía molecular se manifiesta en la parte atractiva del potencial intermolecular, como por ejemplo en los modelos de Gay-Berne [15], [16] y Lebowitz-Lasher [17].

Cabe mencionar que las técnicas para la determinación del diagrama de fases mediante simulaciones numéricas son complejas y es hasta fechas recientes cuando se han desarrollado lo suficiente como para permitir la determinación de los rasgos de las transiciones de fases en cristales líquidos inhomogéneos como en el caso del confinamiento. Entre las técnicas más reconocidas que pueden aplicarse dependiendo de la situación en consideración, están el llamado ensamblaje de Gibbs de Panagiotopoulos [18], la integración mediante la ecuación de Gibbs-Duhem desarrollada por Kofke [14] y la técnica de los histogramas [19] y aplicada a este tipo de problemas [17], [20].

Para estudiar teóricamente el fenómeno de las transiciones de fases es necesario definir ciertos parámetros que permitan la descripción cuantitativa de dicho fenómeno, por tal razón es común seleccionar de entre las variables termo dinámicas del sistema lo que se conoce como parámetro de orden. La naturaleza de éste depende del sistema en estudio y se elige como alguna de las propiedades de éste, de tal manera que en una de las fases en cuestión su valor es cero mientras que en la otra fase es distinto de cero. Por lo cual la transición de fases ocurre en el momento en que el parámetro de orden deja de ser cero. Por ejemplo, en el caso de la transición líquido-vapor el parámetro de orden es $\mathbf{r}_L - \mathbf{r}_V$ donde $\mathbf{r}_L(\mathbf{r}_V)$ es la densidad del líquido (vapor), en el caso del sistema magnético o de espines es la magnetización espontánea y en el caso de la transición nemático-isotrópico en el caso mas general es un tensor de segundo orden [25], sin embargo, en ciertos casos en donde la simetría del problema lo permite, se puede definir una cantidad escalar cuya magnitud es el promedio sobre todas las orientaciones moleculares de $(1 - 3P_2(\cos(\mathbf{q})))$, donde $P_2(\cos(\mathbf{q}))$ es el segundo polinomio de Legendre, y donde \mathbf{q} es el ángulo que se forma entre el eje de simetría de cada molécula y el vector director.

Para sistemas macroscópicos se ha estudiado ampliamente la transición nemático-isotrópico ya sea utilizando alguna teoría [8] o simulaciones numéricas [20]. Los resultados coinciden en que ésta es de primer orden débil.

Propiedades bajo confinamiento

En general el caso de sistemas confinados incluyendo a los cristales líquidos está mucho menos estudiado. Una situación de gran interés es el confinamiento causado por dos superficies planas y paralelas, en donde principalmente existen dos casos:

- 1) Las superficies interactúan con el sistema favoreciendo a la misma fase (paredes iguales), que es a la fecha el más investigado.
- 2) Cada superficie favorece a fases diferentes generando una competencia entre ellas (paredes opuestas).

Dentro del primer tipo de confinamiento, la condensación capilar fue el primer caso observado experimentalmente y descrito desde un punto de vista macroscópico o termodinámico [1]. Sin embargo es hasta fechas recientes en que se fundamentó [2] desde el punto de vista microscópico o mecánico estadístico. También se ha investigado el mismo tipo de fenómeno, a saber, sistemas confinados por paredes iguales, utilizando distintos modelos para tratar diferentes tipos de transiciones [21], como por ejemplo, la nemático-isotrópico encontrándose un efecto enteramente equivalente [22].

En la condensación capilar, el resultado del confinamiento cuando las paredes favorecen a la fase líquida es provocar la condensación a una presión p_L menor que la presión p_∞ correspondiente a la transición de fases del sistema no confinado. La modificación en el diagrama de fases es que existe un corrimiento de la curva de coexistencia tal que la temperatura crítica T_c^L del fluido confinado converge a la temperatura crítica T_c^∞ para el sistema no confinado, cuando $L \rightarrow \infty$.

Los efectos del confinamiento en la transición NI han sido estudiados, en una etapa inicial, para el caso de una pared interactuante (que impone un cierto alineamiento al sistema confinado) y la otra pared no-interactuante. En un primer estudio Sheng [23], consideró la teoría de Landau-de Gennes [4], el campo de superficie \mathbf{m}_S , que en la aproximación más simple, define la interacción de la pared con el fluido se eligió de manera que favorece el alineamiento homeotrópico (moléculas perpendiculares a la superficie). Para sistemas con simetría uniaxial, el resultado es un debilitamiento de la transición de primer orden y un incremento en la temperatura de transición T_{NI} cuando la separación L entre las superficies disminuye y/o la magnitud del campo de superficie aumenta. También se encontró, que para que para cualquier valor del campo de superficie diferente de cero, existe una separación crítica $L_c(\mathbf{m}_S)$ para la cual la transición se convierte en una de segundo orden y la transición desaparece para cualquier separación tal que $L < L_c(\mathbf{m}_S)$. En un trabajo posterior Poniewierski y

Sluckin [24] bajo el inismo formalismo pero bajo consideración de paredes iguales y con una aproximación más compleja (un término adicional cuadrático en los campos de superficie) mostró que el signo del corrimiento en temperatura de transición puede cambiar como función de la intensidad total del campo superficial. (El término cuadrático toma en cuenta el hecho de que las moléculas adyacentes a la superficie tienen un número menor de primeros vecinos respecto a las moléculas alejadas de la superficie). Se encontró que las curvas de coexistencia también terminan en una separación crítica. El comportamiento global que se determinó es análogo al bien conocido corrimiento del punto crítico de la transición en el cristal líquido macroscópico cuando un campo magnético (o eléctrico) se aplica a un cristal líquido que posee una susceptibilidad (o permitividad) anisotrópica positiva [25]. Estos resultados confirmaron la ocurrencia de la contraparte de la condensación capilar en el caso de los cristales líquidos confinados, sin embargo, estos únicamente ilustran algunos de los comportamientos de fases posibles que se obtienen en sistemas moleculares con grados de libertad orientacionales.

Para el caso de superficies que imponen a las moléculas una orientación aleatoria y paralela (a las superficies), la situación que se presenta es diferente [11]. Los campos de superficie inducen biaxialidad [25] superficial y el confinamiento entre dos superficies de este tipo produce una transición de un nemático planar aleatorio (uniaxial) a un nemático biaxial, la transición es continua para campos de superficie suficientemente intensos. Este comportamiento es análogo al ya conocido corrimiento y cambio en orden de la transición, de primero a segundo orden, de la transición que ocurre en el cristal líquido macroscópico cuando un campo magnético (o eléctrico) se aplica a un cristal líquido que posee una susceptibilidad (o permitividad) anisotrópica negativa [25]. El diagrama de fases para este caso en donde las dos superficies imponen orientaciones de las moléculas aleatorias y paralelas a la pared ha sido estudiada con el potencial de Lewbohl-Lasher [11]. Los resultados corresponden a la aproximación de campo medio. Cleaver *et al.* realizó la simulación correspondiente [17].

El otro caso de interés, sistemas confinados por medio de paredes opuestas, ha sido menos investigado, pero en los estudios teóricos existentes que analizan el caso de un magneto simple descrito por el modelo de Ising [2], [3] se ha encontrado un efecto más complejo que en el caso de paredes iguales, esto es, la coexistencia de fases desaparece para cualquier separación L entre las paredes si la temperatura del sistema se encuentra en el intervalo $T_w(\mathbf{m}_S) \leq T \leq T_c^\infty$ donde $T_w(\mathbf{m}_S)$ es la temperatura para la transición de "mojado", \mathbf{m}_S es el campo o potencial químico de la superficie que describe la interacción entre la superficie y el fluido y T_c^∞ es la temperatura crítica del sistema no confinado. La coexistencia de fases en este tipo de confinamiento termina en un punto crítico cuya temperatura T_c^L es menor que $T_w(\mathbf{m}_S)$ es decir, $T_c^L < T_w(\mathbf{m}_S)$, pero en este caso, la temperatura crítica T_c^L converge a $T_w(\mathbf{m}_S)$, cuando $L \rightarrow \infty$.

En el caso del cristal líquido la transición NI [4] se obtienen los perfiles de parámetro de orden para el caso de paredes opuestas y utilizando la teoría de Landau-de-Gennes. En este

trabajo se determinó el diagrama de fases como función de la temperatura T , la intensidad del campo de superficie \mathbf{m}_s , y la separación entre las paredes L . Los campos de superficie son simétricamente opuestos, (igual intensidad y signos contrarios). Entre los resultados más importantes están que la transición NI no sufre ningún corrimiento ($T_{NI}^L = T_{NI}^\infty$ para toda L), sin embargo la transición sólo ocurre para separaciones $L < L^{tr}(\mathbf{m}_s)$, donde $L^{tr}(\mathbf{m}_s)$ es una separación máxima. La curva formada por $L^{tr}(\mathbf{m}_s)$ en una representación (L, \mathbf{m}_s) y la curva que define la temperatura de transición $T = T_{NI}$ establece la frontera entre dos regiones: la coexistencia de las dos fases inhomogéneas, nemática e isotrópica, que es la conocida transición de primer orden del cristal líquido, y la de los estados de tipo interfacial que se aproximan a la isotropía y al ordenamiento nemático en la dirección de cada superficie. L^{tr} diverge cuando $\mathbf{m}_s \rightarrow \mathbf{m}_s^m$ donde \mathbf{m}_s^m denota la intensidad del campo de superficie correspondiente a la transición de mojado del sistema semi-infinito a la temperatura $T = T_{NI}$. La curva que describe $L^{tr}(\mathbf{m}_s)$ delimita una transición de tipo cuasi-mojado que es de primer orden (un estado triple nemático-isotrópico-interfacial) si $\mathbf{m}_s < \mathbf{m}_s^m$, donde \mathbf{m}_s^m es un valor especial, y es de segundo orden si $\mathbf{m}_s > \mathbf{m}_s^m$. Estas dos ramas convergen en una transición tricrítica si $\mathbf{m}_s = \mathbf{m}_s^m$. El método utilizado en este tipo de problemas es donde se resuelve una ecuación de Euler-Lagrange que proviene de la minimización de la energía libre del sistema. Este método tiene diversas aplicaciones [26], además de otras áreas como por ejemplo en sistemas dinámicos.

La transición de mojado [27] para un sistema semi-infinito es una transición de fases que se presenta en un sistema que se encuentra en la región de coexistencia entre fases y que está localizado frente a una superficie. En este caso aparece o desaparece una película de una de las fases entre la superficie y la fase original.

De lo descrito en párrafos anteriores acerca de los efectos que se generan mediante los distintos tipos de paredes que pueden utilizarse para confinar un cristal líquido se basa el interés a nivel tecnológico en estudiar este tipo de fenómeno. Ya que este conocimiento pone de manifiesto la capacidad de manipular el alineamiento en las moléculas del sistema mediante la superficie a través de la cual se confina. A la fecha se han realizado diversos estudios sobre las propiedades de películas nemáticas generadas mediante superficies adecuadas que permiten manejar la orientación de las moléculas [22].

Desde el punto de vista experimental, el problema del tipo de la condensación capilar ha sido estudiado experimentalmente desde hace mucho tiempo [1], no así el que se origina por el confinamiento de paredes opuestas. El dispositivo adecuado para este tipo de experimento fue desarrollado por J. Israelachvili [5], y se le conoce como Instrumento de Medición de Fuerzas Superficiales.

Agradecimientos

Para Alberto Robledo, Raúl Perusquía F. y Guadalupe Pérez Caballero por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Referencias

- Thomson, W. T. (Lord Kelvin) *Phil. Mag.* **1871**, 42, 448.
- Evans, R.; Marconi, U.; Tarazona, P. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2376-2399; Evans, R.; Marconi, U. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 7138-7148.
- Swift, M. R.; Owczarek, A. L.; Indekeu, J. O. *Europhys. Lett.* **1991**, 14, 475-481; *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2174.
- Quintana, J.; Robledo, A. *Physica A* **1998**, 248, 28-43.
- Israelachvili, J. N. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 415.
- Collings, P. J.; Hilger, A. *Liquid Crystals* **1990**.
- Gray, G. W. *Molecular structure and properties of liquid crystals*, Academic Press, London, **1962**; Gray, G.; Windsor, P., ed. *Liquid crystals and plastic crystals*. Vols 1 and 2, Ellis Horwood Wyley, **1974**.
- Onsanger, L. *Phys. Rev.* **1944**, 65, 117-149.
- Onsanger, L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 627; Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1714-1721.
- de Gennes, P. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, 12, 193.
- Telo da Gama, M. M.; Tarazona, P. *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 1149-1152.
- Telo da Gama, M. M. *Mol. Phys.* **1984**, 52, 585-610.
- Frenkel, D.; Mulder, B. M. *Mol. Phys.* **1985**, 55, 1171-1192.
- Camp, P. J.; Manson, C. P.; Allen, M. P.; Khare, A. A.; Kofke, D. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2837-2849.
- de Miguel, E.; Rull, L. F.; Chalam, M. K.; Gubbins, K. E.; van Swol, F. *Mol. Phys.* **1990**, 72, 593-605.
- Chalam, M. K.; Gubbins, K. E.; de Miguel, E.; Rull, L. F. *Molecular Simulation* **1991**, 7, 375-385.
- Cleaver, D. J.; Allen, M. P. *Mol. Phys.* **1993**, 8, 253-276.
- Panagiotopoulos, A. Z. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 813-826.
- McDonald, I. R.; Singer, K. *Discuss. Faraday Soc.*, **1967**, 40.
- Zhang, Z.; Mouritsen, O. G.; Zuchermann, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2803-2806.
- Varea, C.; Campos-Terán, C.; Robledo, A., *Physica A* **1997**, 244, 440-452; Varea, C.; Robledo, A. *Physica A* **1999**, 268, 391-411.
- Sluckin, T. J.; Poniewierski, A. *Orientational wetting transitions and related phenomena in nematics*, en *Fluid Interfacial Phenomena*, C. A. Croxton, Ed., John Wiley, N.Y., **1986**, 215-253.
- Sheng, P. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 37, 1059; Sheng, P. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1610-1617.
- Poniewierski, A.; Sluckin, T. J. *Liquid Crystals* **1987**, 2, 281.
- Granmsbergen, E. F.; Longa, L.; de Jeu, W. H. *Phys. Rep.* **1986**, 135, 195-257.
- Robledo, A.; Quintana, J. *Physica A* **1998**, 257, 197-206; Quintana, J.; Robledo, A. *Mol. Phys.* **1998**, 95, 587-593.
- Robledo, A. *Ciencia* **1984**, 35, 143-152; Robledo, A.; Indekeu, J. O. *Europhysics Letters* **1994**, 25, 17-22; Varea, C.; Robledo, A.; Martina, E. *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 1825-1829; Indekeu, J. O.; Robledo, A. *Phys. Rev. E* **1993**, 47, 4607-4610; del Rio, E. M.; Telo da Gama, M. M.; de Miguel, E.; Rull, L. F. *Europhysics Letters* **1996**, 35, 189-194.

Fe de erratas

El título correcto de la contribución de Jorge Alberto García Martínez, del Instituto Mexicano del Petróleo, publicada en *Rev. Soc. Quím. Mex.* **1999**, 43, 230-234, es el siguiente: **Monitoreo selectivo de iones: una herramienta analítica en la determinación de trazas de propionitrilo en pentanos.**