

Efecto del alcance del potencial en el comportamiento presión-temperatura en la transición isotrópico-nemático del 4-4'-bis(etiloxi)azobenceno (p-azoxifenetol, pap), 4-pentil-4'-cianobifenilo (5cb), p-metoxibenciliden-p-n-butilanilina (mbba) y del p-etoxibenciliden-p-n-butilanilina (ebba)

Effect of Potential Range in Pressure-Temperature Behavior in Isotropic-Nematic Transition of 4-4'-Bis(Ethyloxy)Azoxybenzene (P-Azoxyphenetole, Pap), 4-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl (5cb), P-Methoxybenzylidene-P-N-Butylaniline (Mbba) and P-Ethoxybenzylidene-P-N-Butylaniline (Ebba)

García-Sánchez E.

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma de Zacatecas
E-mail: eduardogarciasanchez@gmail.com

Cervantes-Viramontes J.M.

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma de Zacatecas
E-mail: joscervan@yahoo.com.mx

Castañeda-Ramírez C.H.

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma de Zacatecas
E-mail: chcramire@gmail.com

Información del artículo: recibido: abril de 2008, aceptado: noviembre de 2010

Resumen

En este trabajo utilizamos la teoría de los funcionales de la densidad (modelo IPCM) para calcular el volumen molecular y k , así como la teoría de perturbaciones propuesta por García-Sánchez *et al.* (2002) para predecir el diagrama de fase y el comportamiento experimental presión-temperatura para la transición isotrópico-nemático del 4-4'-bis(etiloxi)azobenceno (p-azoxifenetol, PAP), 4-pentil-4'-cianobifenilo (5CB), p-metoxibenciliden-p-n-butilanilina (MBBA) y del p-etoxibenciliden-p-n-butilanilina (EBBA) a 1 atm. Si se consideran en la predicción teórica valores cada vez más grandes del alcance del potencial de pozo cuadrado ($\lambda > k$) se tendrán mejores predicciones del comportamiento experimental. Lo antes mencionado está de acuerdo con el planteamiento teórico de la teoría de perturbaciones a segundo orden donde se incluye la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon.

Descriptores

- convex peg
- transición de fase
- cristal líquido
- modelo IPCM
- isotrópico-nemático
- funcionales de la densidad

Abstract

*In this work we employed the Density Functional Theory (IPCM model) to calculate molecular volume and k , and the perturbation theory proposed by García-Sánchez *et al.* (2002) to predict phase diagram and experimental behavior pressure-temperature for isotropic-nematic transition of 4-4'-bis(ethyloxy)azoxybenzene (p-azoxyphenetole, PAP), 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB), p-methoxybenzylidene-p-n-butylaniline (MBBA) and p-ethoxybenzylidene-p-n-butylaniline (EBBA) at 1 atm. If during the theoretical prediction bigger potential values of potential range of square well ($\lambda > k$) are considered in the theoretical model, it is possible to get better prediction of the experimental behavior. The above mentioned is according with the theoretical formulation of the Second Order Perturbation Theory since Ponce-Renon approximation is included.*

Keywords

- convex peg
- phase transitions
- liquid crystal
- IPCM model
- isotropic-nematic
- density functional

Introducción

Onsager (1949) mostró que a densidades altas, un fluido que presenta moléculas cuya geometría tiene forma de varillas duras, puede presentar espontáneamente una transición de fase entre una fase isotrópica y una fase nemática (I-N), es decir, una fase ordenada orientacionalmente, por lo cual, puede ser considerado como una de las piedras angulares para teorías moleculares, cuyo objetivo sea describir dicha transición. La teoría de Onsager (1949) presenta limitaciones al tratar de predecir cuantitativamente dicha transición para varillas duras de elongaciones intermedias, pero para varillas infinitamente grandes los resultados son exactos. Una de las alternativas que se presentan para mejorar las predicciones cuantitativas de dicha teoría ha sido tradicionalmente la inclusión de coeficientes viriales de orden superior (Allen *et al.*, 1993; Vroege *et al.*, 1992), dentro de las cuales, una de las aproximaciones más exitosas ha sido el método de escalamiento propuesto por Lee (1988), en la cual, se propuso la utilización de la aproximación de Parsons (Parsons, 1979) para la función de distribución por pares para fluidos de coraza dura no-esférica. Por otro lado, existen reportados en la literatura modelos que consideran la existencia de interacciones atractivas del tipo Maier-Saupe (De Gennes *et al.*, 1993), los cuales permiten que dicha transición pueda ser descrita por medio de las interacciones atractivas de dispersión de largo alcance. En la actualidad, hay una gran cantidad de estudios referentes a describir la transición de fase I-N de diversos cristales líquidos, uno de los más estudiados ha sido tradicionalmente el p-azoxianisol (PAA). Dentro de dichos estudios, es importante resaltar el efectuado por Williamson (1998), que desarrolló una teoría de perturbaciones de primer orden tipo Barker-Henderson (Barker *et al.*, 1976) utilizando al modelo "Convex Peg" e incorporando la

aproximación de largo alcance de Ponce y Renon (1976) en conjunción con la aproximación de desacoplamiento de Parsons (1979) para efectuar una comparación entre la predicción teórica y algunos valores experimentales para la transición de fase I-N a 1 atmósfera de presión del PAA, empleando el procedimiento de ajuste realizado por Tjipto-Margo y Evans (1991) para dos corazas de elipsoides rígidos uniaxiales, que radica en fijar el valor del volumen molecular (volumen de un esferoide, 230 \AA^3) y utilizar a ϵ (profundidad del potencial de pozo cuadrado) como el parámetro de ajuste en conjunto con la temperatura de transición I-N a 1 atmósfera; sin embargo, los resultados obtenidos por él al efectuar la comparación, indican que la teoría empleada es poco eficaz, ya que las predicciones teóricas tuvieron poca concordancia. Utilizando la teoría desarrollada por Williamson (1998) para el mismo caso, Martínez-Richa *et al.* (2003) adicionalmente determinaron el volumen de la molécula PAA evaluando los parámetros del eje principal del elipsoide a y los semiejes del elipsoide de revolución b y c , para el caso uniaxial ($b = c$) en la fórmula del volumen para un elipsoide de revolución, con los parámetros a y b , obtenidos por García-Sánchez *et al.* (2002), encontraron que el volumen molecular era aproximadamente de 150 \AA^3 , al efectuar una comparación entre los resultados del trabajo de Williamson (1998) y de Martínez-Richa *et al.* (2003) para dos corazas de elipsoides rígidos uniaxiales 3.5:1, se encontró que, la mejor predicción teórica del comportamiento experimental del PAA la presentó Martínez *et al.* (2003). Por otro lado, García-Sánchez *et al.* (2002) propusieron una teoría de perturbaciones a segundo orden en conjunción con la aproximación de Parsons y la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon para analizar también dicho comportamiento, pero a diferencia de los trabajos anteriores, optimizaron la geometría del PAA aplicando el método semiempírico PM3 con la finali-

dad de encontrar la estructura de mínima energía de dicha molécula, con esta, determinaron la región que caracteriza al elipsoide de revolución que envuelve a esta estructura para determinar el volumen de la molécula y a los valores a y b para el caso uniaxial, específicamente encontraron que $k = a/b \approx 3.5$ y que el volumen molecular era de 70.7 \AA^3 , al comparar las predicciones teóricas para la razón 3.5:1 obtenidas por García *et al.* (2002) con las obtenidas por Williamson (1998) y Martínez *et al.* (2003) con el comportamiento experimental, se encontró que los resultados de García *et al.* (2002) presentan la mejor predicción. Analizando lo anterior, se puede observar que el valor del volumen molecular es esencial en la predicción de dicho comportamiento presión contra temperatura y en la calidad de los resultados obtenidos. Recientemente, García *et al.* (2007) utilizando la teoría de perturbaciones desarrollada por García *et al.* (2002) y proponiendo calcular el volumen de la molécula aislada, a través de la densidad de enlace con teoría de funcionales de la densidad, específicamente, con el modelo de isodensidad del continuo polarizado (IPCM), analizaron el comportamiento experimental presión contra temperatura para el PAA. En este trabajo, García *et al.* (2007) encontraron con el modelo IPCM, que el volumen de la molécula para el PAA era de 70.6 \AA^3 . Al efectuar el análisis para la razón 3.5:1 con los estudios descritos anteriormente, encontraron que este trabajo presentaba la mejor predicción teórica del comportamiento experimental. Adicionalmente, en este trabajo se encontró que los valores para a y b permiten determinar el valor de $k \approx 3.643$, por lo cual, en dicho trabajo se efectuaron cálculos teóricos para las razones 3.6:1 y 3.7:1. Además, efectuaron un análisis del efecto del parámetro k en la predicción teórica al comparar los resultados experimentales, pero se restringió el estudio para el caso particular en que $k = \lambda$, dicho estudio se efectuó para los casos reportados en la literatura ($k = 3$ y 3.5) y los encontrados con el modelo IPCM ($k = 3.6$ y 3.7). En dicho análisis se encontró que para el caso $k = \lambda = 3$, la predicción teórica sobreestima el comportamiento experimental del PAA, pero en cambio, para el caso $k = \lambda = 3.5$ se tiene la mejor predicción teórica del experimento. Adicionalmente, en este trabajo se analizaron los cristales líquidos 5CB y HOAOB.

Considerando el hecho, de que la teoría desarrollada por García *et al.* (2002) incorpora la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon (1976), la cual presenta implícitamente, la consideración de que el alcance de potencial debe tender a infinito, lo que permite suponer que dicha teoría debe ser más exacta, en la medida de que el alcance del potencial pueda presentar valores bastante grandes. En el presente artículo se propone

efectuar el estudio del efecto que tendría, el considerar valores más grandes para el alcance de potencial del pozo cuadrado, en la predicción teórica del experimento, pero con la finalidad de generalizar el estudio a otros cristales líquidos que no han sido tan estudiados, se eligieron los cristales líquidos PAP, 5CB, MBBA y EBBA.

Desarrollo

Utilizando la teoría de perturbaciones (Energía Libre de Helmholtz) desarrollada por García *et al.* (2002), evaluando dicha expresión para cada una de las fases I y N, efectuando el proceso de minimización de la energía libre por medio del método de función de prueba propuesto por Onsager (1949) para cada una de las fases, calculando la presión y el potencial químico para cada una de las fases respectivamente y, aplicando las condiciones de equilibrio que implica considerar igualdad de temperaturas, presión y potencial químico para ambas fases, se encontró teóricamente un solo tipo de diagrama de fase.

Las características generales que presenta son las siguientes: una coexistencia Vapor-Líquido (V-L) con un punto crítico de temperatura (T_c) a valores de densidad menores al punto triple, a valores de temperatura $T > T_c$ en dicha coexistencia, existe una fase isotrópica homogénea. Además, existe un punto triple (T_t) Vapor-Líquido-Nemático (V-L-N), a valores mayores de T_t el diagrama presenta una región bifásica I-N a valores grandes de densidad. Aunque la teoría desarrollada por García *et al.* (2002) pudiera estar limitada a la existencia de fases ordenadas en la posición, como por ejemplo, un punto triple Vapor-Líquido-Esmético (V-L-Sm) o Vapor-Líquido-Sólido Cristalino (V-L-K) muy cercano al punto triple predicho por medio de dicha teoría, en el estudio de los cristales líquidos MBBA, EBBA, 5CB y PAP no habría ningún problema, ya que no presentan experimentalmente puntos triples V-L-Sm y V-L-K.

Siguiendo la metodología propuesta por García *et al.* (2007), se obtuvieron los valores para k y para el volumen proveniente de la densidad de enlace para los cristales líquidos MBBA, EBBA, 5CB y PAP utilizando un cluster Beowulf de 6 procesadores de 2.4 GHZ cada uno y 1 GB de memoria, los cálculos fueron realizados con el paquete Gaussian 98 versión A. 11 y visualizados con Spartan 5.1.1 con una optimización de geometría al nivel B3LYP/6-31G utilizando el modelo de Isodensidad del Continuo Polarizado (IPCM), dichos resultados fueron los siguientes: para el MBBA ($k=3.0$ y $V_m=89.15$

\AA^3), EBBA ($k=3$ y $V_m=89.07 \text{ \AA}^3$), 5CB ($k=3.7$ y $V_m=80.08 \text{ \AA}^3$) y PAP ($k=3.6$ y $V_m=60.62 \text{ \AA}^3$)

Es importante comentar que puede surgir una limitación en la teoría de perturbaciones propuesta por García *et al.* (2002) al tratar de efectuar las predicciones de los comportamientos experimentales de los cristales líquidos MBBA, EBBA, 5CB y PAP (Van, 2001), ya que se utilizan valores del alcance del potencial altos ($\lambda \geq 3$), pero Williamson (1998) sugiere que una expansión de energía libre para la contribución de pozo cuadrado del modelo Convex Peg, que incorpore la expansión de largo alcance de Ponce y Renon (1976), puede dar una buena predicción al satisfacer el alcance efectivo la condición de que $\lambda_{\text{eff}} \geq 2$, que se expresa como

$$\lambda_{\text{eff}} = \left(\frac{\lambda^3}{ab/c^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

En la tabla 1 se muestra un concentrado de los alcances efectivos utilizados en este trabajo para predecir las propiedades de los cristales líquidos MBBA, EBBA, 5CB y PAP. En ella se puede observar que se cumple satisfactoriamente la consideración para valores del alcance del potencial $a/b = \lambda \geq 3$. Una limitación adicional aparece por el hecho de utilizar una teoría de perturbaciones, descrita por una expansión a segundo orden en la energía libre de Helmholtz a altas temperaturas. Esto conlleva a una deficiencia en la predicción teórica a bajas temperaturas. Sin embargo, Gil *et al.* (1996) han demostrado que para fluidos esféricos de pozo cuadrado (SW) caracterizados por una expansión a altas temperaturas en la aproximación de largo alcance, ésta puede ser inadecuada cuando la temperatura es del orden de $0.6 T_c$; sin embargo, evaluando la temperatura en el

punto triple I-L-N para los casos particulares presentados en este trabajo muestran que es posible aplicar la teoría, ya que en general T_t presenta valores entre $0.358T_c$ y $0.381T_c$.

Siguiendo la metodología propuesta por García *et al.* (2002) para efectuar la comparación teórica con el comportamiento experimental presión contra temperatura para la transición I-N a 1 atmósfera de presión para los cristales líquidos PAP, 5CB, MBBA y EBBA (Van, 2001), en este trabajo se encontró lo siguiente, en la figura 1 se muestran los resultados de la comparación para el PAP a 1 atm (en esta figura y en las siguientes, se consideró mostrar en ellas un margen de error de 5% para el comportamiento experimental), como se puede observar, al efectuar el análisis del efecto del alcance del potencial en la predicción, se encontró que la mejor predicción se tiene para el valor más alto, que es 6.0, en comparación con 3.6 y 5.0.

Para el caso 5CB a 1 atm (figura 2) la mejor predicción la da 6.5 en comparación con los otros valores (4 y 6). En la figura 3 se muestran los resultados para el MBBA a 1 atm, en cuyo caso la mejor predicción se obtiene con un valor del alcance de 5. Finalmente, en la figura 4 se muestra el análisis para el caso EBBA a 1 atm, en dicha figura se puede apreciar que la mejor predicción la genera el caso en el que el alcance del potencial vale 5.

Analizando estos resultados, se puede apreciar que conforme se considere un valor mayor del alcance de potencial en la teoría, se presenta una mejor predicción teórica del comportamiento experimental, lo cual, llevaría a pensar que conforme se considere un valor grande en el alcance del potencial, se tendrá una mejor predicción, esto, está de acuerdo con la consideración teórica implícita en la teoría de perturbaciones propuesta por García *et al.* (2002), en la cual se considera que el alcance de potencial debe tender a infinito, o en su defecto, debe presentar un valor más grande en comparación con el valor k .

Conclusiones

En este trabajo se encontró que al emplear la teoría de perturbaciones a segundo orden desarrollada por García *et al.* (2002) y al determinar el valor del volumen molecular y de k con el modelo IPCM para los cristales líquidos MBBA, EBBA, 5CB y PAP, se tendrán mejores predicciones teóricas para el comportamiento presión contra temperatura en la transición I-N a 1 atm, si se consideran valores grandes del alcance del potencial de pozo cuadrado del modelo teórico ($\lambda > k$), no así para el caso tradicional, en que se consideraba que λ y k eran iguales.

Tabla 1. Alcances efectivos del MBBA, EBBA, 5CB y PAP

Molécula	a:b:c	λ	λ_{eff}	T_c
PAP	3.6:1:1	3.6	2.349	1.456
		5.0	3.262	3.801
		6.0	3.915	6.522
EBBA	3:1:1	3.0	2.080	0.792
		3.5	2.427	1.225
		5.0	3.469	3.465
5CB	4:1:1	4.0	2.520	1.987
		6.0	3.780	6.561
		6.5	4.095	8.320
MBBA	3:1:1	3.0	2.080	0.792
		3.5	2.427	1.225
		5.0	3.469	3.465

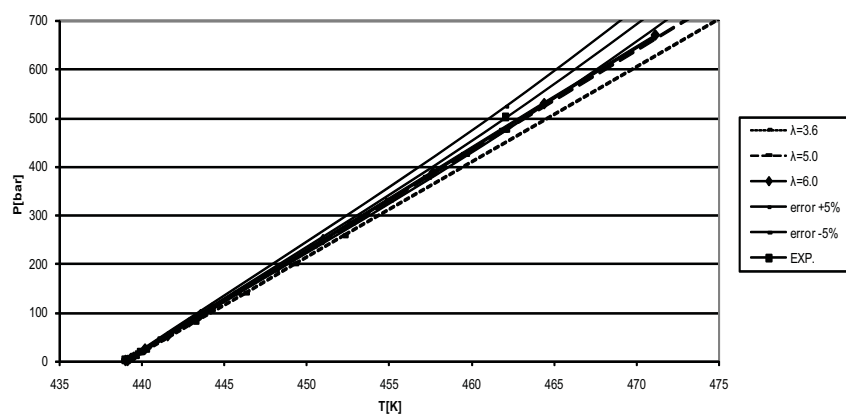


Figura 1. Comparación de la predicción teórica con el experimento para el PAP a 1 atm (Van, 2001)

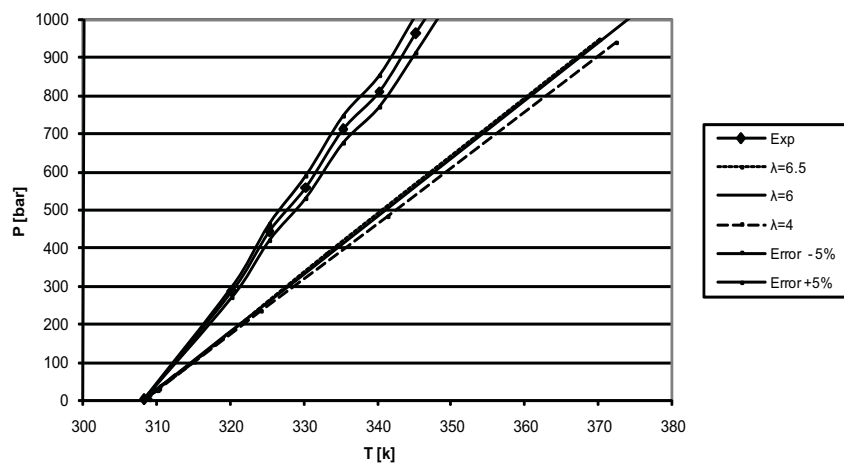


Figura 2. Comparación de la predicción teórica con el experimento para el 5CB a 1 atm (Van, 2001)

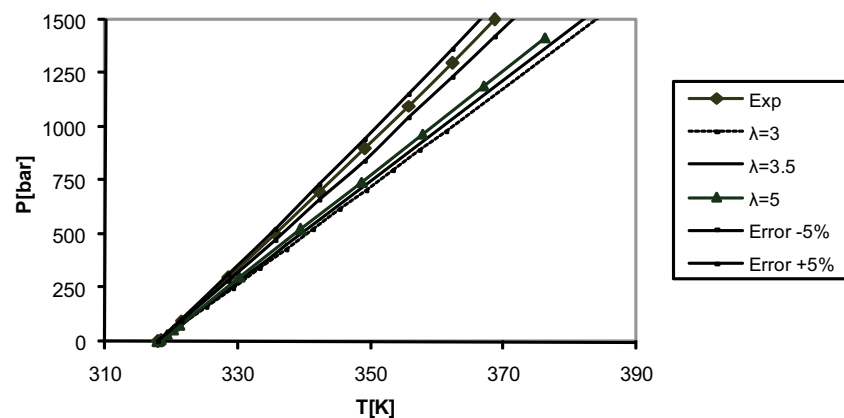


Figura 3. Comparación de la predicción teórica con el experimento para el MBBA a 1 atm (Van, 2001)

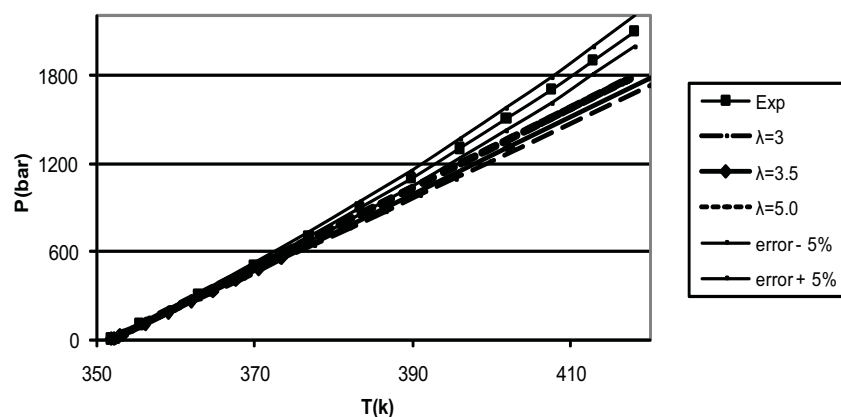


Figura 4. Comparación de la predicción teórica con el experimento para el EBBa a 1 atm (Van, 2001)

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por PROMEP (PRO-MEP/103.5/04/1420) y por la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ-2007-35691).

Referencias

- Allen M.P., Evans G.T., Frenkel D. y Mulder B.M. Hard Convex Body Fluids. *Advances in Chemical Physics*, 86:1-166. 1993. ISSN: 0065-2385.
- Barker J.A. y Henderson D. What is Liquid? Understanding the States of Matter. *Reviews of Modern Physics*, 48:587-671. 1976. ISSN:0034-6861.
- De Gennes P.G. y Prost P. *The Physics of Liquid Crystals*. Second edition. Oxford. United Kingdom. Clarendon Press. 1993. Pp. 66-73.
- García-Sánchez E., Martínez-Richa A., Villegas-Gasca J.A., Mendoza-Huizar L.H., Gil Villegas A. Predicting the Phase Diagram of a Liquid Crystal Using the Convex Peg Model and the Semiempirical PM3 Method. *Journal of Chemical Physics A*, 106(43):10342-10349. 2002. ISSN: 1089-5639.
- García-Sánchez E., Mendoza-Huizar L.H., Álvarez-Lozano J., Rentería-Muñoz C. y Flores-Gómez M.A. Análisis del comportamiento presión-temperatura y otras propiedades termodinámicas para los cristales líquidos PAA, 5CB y HOAOB utilizando el modelo convex peg y la teoría de los funcionales de la densidad en la transición isotrópica-nemática. *Revista Mexicana de Física*, 53:179-188. 2007. ISSN: 0035-001X.
- Gil-Villegas A., Del Río F. y Benavides A.L. Deviations from Corresponding-States Behavior in the Vapor-Liquid Equilibrium of the Square-Well Fluid. *Fluid Phase Equilibria*, 119:97-112. 1996. ISSN: 0378-3812.
- Lee S. The Onsager-Type Theory Ordering of Finite-Length Hard Ellipsoid. *Journal Chemical Physics*, 89:7036-7037. 1988. ISSN: 0021-9606.
- Martínez-Richa A., García-Sánchez E. y Williamson D.C. El Convex Peg aplicado al pazoxianisol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2:35-41. 2003. ISSN: 1665-2738.
- Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51:627-659. 1949. ISSN: 0077-8923.
- Parsons D. Nematic Ordering in a System of Rods. *Physical Review A*, 19:1225-1230. 1979. ISSN: 0378-4371.
- Ponce L. y Renon H. Analytical Equation for the Helmholtz Free Energy of a Pure Fluid, Using the Perturbation Theory and a Square Well Potential. *J. Chem. Phys.*, 64:638-640. 1976. ISSN: 0021-9606.
- Tjipto-Margo B., Evans G.T. A Van Der Waals Theory of Nematic Liquid Crystals: a Convex Peg in a Round Hole Potential. *Molecular Physics*, 74:85-101. 1991. ISSN: 1362-3028.
- Van-Hecke G.R. Phase Transitions and the Effects of Pressure. On: *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*. EMIS Data-reviews Series; No. 25, Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 127-140, London, United Kingdom, 2001, pp. 127-140.
- Vroege G.J. y Lekkerkerker H.N.W. Phase Transitions in Lyotropic Colloidal and Polymer Liquid Crystal. *Report on Progress Physics*, 55:1241-1328. 1992. ISSN: 0034 4885.
- Williamson D.C. The Convex Peg Model: The Long Range Approximation. *Molecular Physics*, 95:(2):319-329. 1998. ISSN: 1362-3028.

Semblanza de los autores

Eduardo García-Sánchez. Realizó sus estudios de licenciatura en física en la Escuela de Física de la Universidad Autónoma de Zacatecas, la maestría en física, en el Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato y el doctorado en química en el área de fisicoquímica, en el posgrado institucional en química de la Universidad de Guanajuato. Fue responsable de la unidad académica de ingeniería eléctrica campus Jalpa de la Universidad Autónoma de Zacatecas del 2003 al 2004. Actualmente es docente en la unidad académica de ingeniería eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, cuenta con el reconocimiento de Perfil PROMEP y es miembro del Sistema Nacional de Investigadores.

Carlos Héctor Castañeda-Ramírez. Realizó sus estudios como ingeniero en sistemas computacionales en el Instituto Tecnológico Regional de Zacatecas y la maestría en informática administrativa en la Universidad Autónoma de Durango Campus Zacatecas. Fue responsable de la especialidad en computación de la Universidad Autónoma de Zacatecas en el periodo 2000-2004 y actualmente es responsable del programa de ingeniero en computación de la Universidad Autónoma de Zacatecas en el periodo 2004-2008. Es docente en la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, además de que cuenta con el reconocimiento con Perfil PROMEP.

José Manuel Cervantes-Viramontes. Realizó los estudios de ingeniería eléctrica en la Escuela de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Zacatecas y su maestría en ciencias de la ingeniería eléctrica con especialidad en electrónica en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Ha sido evaluador de CIEES y CACEI, miembro del comité académico del CENEVAL, fue responsable de la carrera de ingeniería en comunicaciones y electrónica de la Facultad de Ingeniería en los periodos de 1991-1995 y 2004-2008. Es docente en la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, además de que cuenta con el reconocimiento con Perfil PROMEP.