

## EL MODELO “CONVEX PEG” APLICADO AL p-AZOXIANISOL

## THE “CONVEX-PEG” MODEL APPLIED TO p-AZOXY-ANISOL

A. Martínez-Richa\*, E. García-Sánchez y D. C. Williamson

*Facultad de Química, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n. Guanajuato, Gto. 36050.México.***Resumen**

En este trabajo se presenta una teoría de perturbaciones tipo Barker-Henderson de primer orden para el modelo “convex peg”. La aproximación de largo alcance de Ponce y Renon de un fluido tipo pozo cuadrado esférico es usada en conjunción con la aproximación de desacoplamiento de Parsons. La teoría es extendida para incluir la fase nemática. Para el diagrama de fases se predice un punto triple Vapor-Líquido-Nemático, debajo del cuál la fase nemática coexiste con la fase Vapor. El modelo “convex peg” es usado para modelar la transición de fase isotrópica-nemática del p-azoxianisol (PAA), obteniéndose buenos resultados en la predicción de algunas propiedades termodinámicas. Las limitaciones que presenta este modelo en la predicción de propiedades termodinámicas de sistemas de cristales líquidos reales son discutidas.

*Palabras clave:* modelo convex peg, transición isotrópica-nemática, teoría de perturbaciones, cristales líquidos.

**Abstract**

In this work a first-order Barker-Henderson perturbation theory for the “Convex Peg” model is presented. The long-range approximation of Ponce and Renon for the spherical square-well fluid is used in conjunction with Parsons decoupling approximation. The theory is extended to include the nematic phase. For the phase diagram, a vapour-liquid-nematic triple point is predicted below which the nematic phase coexists with the vapour phase. The “Convex Peg” model is used to predict the Isotropic-Nematic transition for p-azoxyanisole (PAA). Thermodynamic properties are predicted with good accuracy. Limitations of the present model in the prediction of thermodynamics properties of real liquid crystal systems are discussed.

*Key words:* convex-peg model, isotropic-nematic transition, perturbation theory, liquid crystals.

**1. Introducción**

En el trabajo inicial de Onsager (1949) se demuestra que, a densidades suficientemente altas, un fluido que contiene moléculas con una geometría de varillas duras puede presentar en forma espontánea una transición de fase entre una fase isotrópica y una fase ordenada orientacionalmente. Esta teoría puede ser considerada como la base para teorías moleculares cuyo objetivo es describir transiciones de fase Isotrópico-Nemática (I-N). Aunque los resultados son exactos para modelar varillas infinitamente grandes, la teoría de Onsager presenta limitaciones al predecir cuantitativamente los diagramas de fase para un fluido de varillas duras de elongaciones intermedias.

Para mejorar la capacidad de predicción de la teoría de Onsager se han propuesto diferentes aproximaciones. La mayoría de ellos implica el considerar coeficientes viriales de orden más alto (Allen *y col.*, 1993; Vroege y Lekkerkerker, 1992). Lo anterior implica el manejo de un mayor número de parámetros, lo que se traduce en un mayor costo computacional. Un inconveniente de estas aproximaciones es que algunos de los parámetros involucrados no tienen un significado físico definido.

Paralelo al desarrollo de teorías moleculares para modelos de coraza dura, existen reportados en la literatura modelos que consideran la existencia de interacciones atractivas del tipo Maier y Saupe (De Gennes y Prost, 1993).

\*Autor para la correspondencia. E-mail: [richa@quijote.ugto.mx](mailto:richa@quijote.ugto.mx)  
Tel./Fax: (47) 37320006 Ext. 8111

Estos modelos proponen que la transición de fase I-N se debe fundamentalmente a la anisotropía en las fuerzas atractivas de largo alcance. Lo anterior ha llevado al desarrollo de nuevas teorías en las que se consideran tanto las propiedades anisotrópicas del sistema como las interacciones atractivas del tipo Maier-Saupe (Tjipto-Margo y Evans, 1991; Williamson, 1998).

El objetivo principal de este trabajo es demostrar la aplicabilidad de una teoría de perturbación basada en los principios de la mecánica estadística, y desarrollada para un modelo de potencial sencillo, la cuál considera al mismo tiempo interacciones atractivas y repulsivas. El modelo se aplica para predecir el diagrama de fases y las propiedades fisicoquímicas del p-azoxianisol (PAA,  $CH_3OC_6H_4NONC_6H_4OCH_3$ ). Los resultados obtenidos demuestran que el modelo puede ser extendido para explicar los diagramas de fase y las propiedades termodinámicas de sistemas de cristales líquidos.

## 2. Teoría

El modelo “convex peg” considera en primer lugar las interacciones repulsivas de corto alcance, las cuales son modeladas a través de la interacción entre dos corazas elipsoidales. En la Fig. 1 se muestran las interacciones atractivas modeladas usando un potencial de tipo pozo cuadrado esférico. En esta Fig. 1,  $a$  representa el semieje mayor del elipsoide; en este trabajo, se considera que los otros dos semiejes son iguales ( $b = c$ ). El valor de  $\lambda\sigma$  representa el alcance del potencial considerado en el espacio. A valores grandes de  $\lambda\sigma$ , el potencial repulsivo es nulo. El potencial de pozo cuadrado esférico atractivo correspondiente es:

$$u(r_{ij}; \Omega_i, \Omega_j) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \in V_{ex}(\Omega_i, \Omega_j) \\ -\varepsilon & r_{ij} \leq \lambda\sigma \\ 0 & r_{ij} > \lambda\sigma \end{cases}$$

En donde  $V_{exl}(\Omega_i, \Omega_j)$  es el volumen de contacto entre los centros de masa de dos cuerpos convexos rígidos elipsoidales.

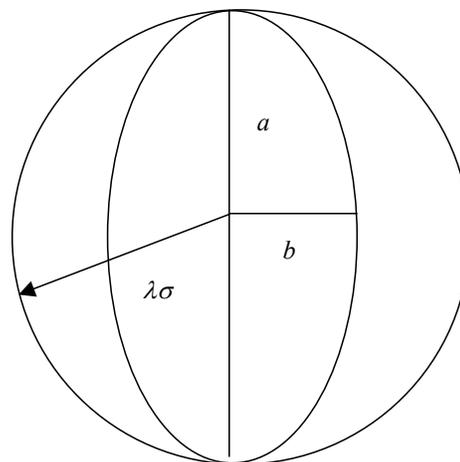


Fig. 1. El modelo “Convex Peg” comprende una coraza dura convexa (elipsoidal) con una razón de semiejes  $a:b$  rodeada por un pozo cuadrado atractivo esférico de profundidad  $\varepsilon$  y rango  $\lambda\sigma$ .

A partir de teoría de perturbaciones se puede demostrar que la energía libre de Helmholtz, para un sistema de  $N$  moléculas contenidas en un volumen a una determinada temperatura y que interactúan a través de un potencial que incluye los efectos atractivos y repulsivos, puede ser descrita por la ecuación (Tjipto-Margo y Evans, 1991):

$$\frac{A}{NKT} = \frac{A^{ref}}{NKT} + \frac{A^{at}}{NKT} \quad (1)$$

Es de uso común separar la energía libre de referencia en dos componentes, según la expresión

$$\frac{A^{ref}}{NKT} = \frac{A^{ideal}}{NKT} + \frac{A^{exceso}}{NKT} \quad (2)$$

en donde

$$A^{ideal} = \ln \frac{\rho\Delta^3}{NKT} - 1 + \int f(\Omega) d\Omega \quad (3)$$

El último término constituye la contribución cinética de la energía libre. La energía libre de exceso puede ser obtenida a partir de la expresión propuesta por Parsons (1979):

$$\frac{A^{\text{exceso}}}{NKT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \int \frac{V_{\text{excl}}(\Omega_1, \Omega_2)}{8V_m} f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (4)$$

Donde  $f(\Omega)$  es la función de distribución orientacional de las moléculas, que cumple con la condición de normalización:

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1 \quad (5)$$

En la ecuación de Parsons, las propiedades termodinámicas de un fluido de coraza dura elipsoidal pueden ser obtenidas al mapear las propiedades de un fluido de esferas duras efectivo a las de un fluido de coraza dura elipsoidal. Si se desprecia la contribución de los términos mayores al de primer orden en la expansión de energía libre para la parte atractiva, se puede obtener la siguiente expresión para la energía libre de Hemholtz (Williamson, 1998):

$$\frac{A^{\text{at}}}{NKT} = \frac{-4\eta}{T^*} \left[ \frac{\lambda^3}{a/c} + \frac{(K_{hs} - 1)}{24\eta} \int \frac{3V_{\text{excl}}(\Omega_1, \Omega_2)}{8V_m} f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \right] \quad (6)$$

Para el cálculo del factor de compresibilidad  $K_{hs}$ , es conveniente utilizar la aproximación de Carnahan y Stirling según la ecuación (Hansen y McDonald, 1986):

$$K_{hs} = \frac{(1-\eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4} \quad (7)$$

Esta ecuación es válida si  $\lambda \geq 2$  y cuando se utilizan términos de perturbación de primer orden en el cálculo de la energía libre. Para el cálculo de la energía libre para la fase nemática, en lugar de minimizar al funcional de la energía libre con respecto a  $f(\Omega)$ , se puede utilizar una función de prueba normalizada con un parámetro variacional.

La función de prueba utilizada más comúnmente es la función propuesta originalmente por Onsager (1949), la cual depende únicamente del ángulo  $\theta$  (esto se justifica en base a la simetría uniaxial que presenta la fase nemática):

$$f(\Omega) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad (8)$$

Para el caso isotrópico se considera que  $f(\theta)$  es igual a 1. Una vez determinados los valores de estas ecuaciones para la energía libre, el siguiente paso consiste en calcular la presión y el potencial químico para cada una de las fases en la forma convencional

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (9)$$

$$\mu = - \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (10)$$

Al aplicar las condiciones de equilibrio, se pueden calcular los valores frontera que definen las transiciones en los diagramas de fase, es decir,  $T_i = T_n$ ,  $P_i = P_n$  y  $\mu_i = \mu_n$ .

En este trabajo se discutirán los resultados obtenidos en la predicción de diagramas de fase, así como la aplicación del modelo para predecir la dependencia de la Presión con respecto a la Temperatura (diagrama P contra T) para el PAA.

### 3. Resultados y discusión

El diagrama de fases obtenido para elipsoides 3:1:1 ( $a:b:c$ , Fig. 2), presenta una curva de coexistencia vapor-líquido (V-L), un punto triple  $T_i$ , vapor-líquido-nemático (V-L-N) y una transición I-N a altas densidades. Debajo del punto triple se encuentra una región de coexistencia vapor-nemático (V-N). Los resultados obtenidos son cualitativamente similares a los reportados por Tjipto-Margo y Evans (1991) y García y col. (2000).

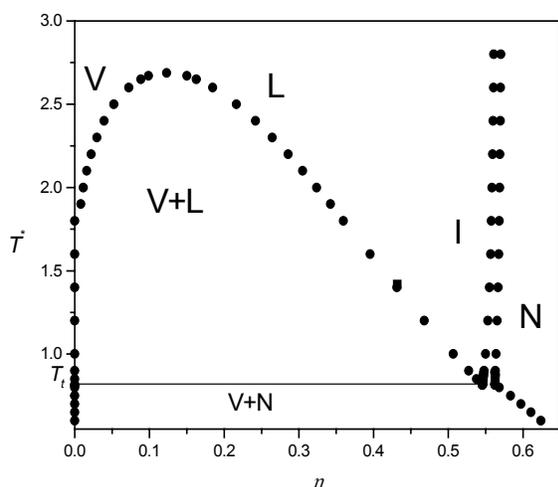


Fig. 2. Diagrama de fase parcial para un fluido "convex peg" de coraza dura elipsoidal 3:1:1.

Varios autores han propuesto diferentes modelos para describir la transición I-N del PAA a 1 atmósfera de presión. El particular interés que existe con respecto al diagrama de fases de esta molécula se debe a que éste puede ser modelado adecuadamente utilizando modelos teóricos basados en la mecánica estadística. Otro punto importante a considerar es el hecho de que la molécula de PAA presenta una forma geometría elongada muy semejante a la que se observa en moléculas mesogénicas que tienen propiedades de cristales líquidos. En ese sentido, esta molécula constituye un modelo aplicable a la predicción del comportamiento mesofásico de estos materiales.

Williamson (1998) estableció que la aplicación del modelo "convex peg" a sistemas de moléculas rígidas lleva a una predicción inexacta de los valores de entropía y parámetro de orden; sin embargo, estos resultados se pueden mejorar si se considera el uso de corazas biaxiales (Tjipto-Margo y Evans, 1991). Por otro lado, el modelo predice de manera adecuada los valores de presión y energía interna.

En la Tabla 1 se presentan los valores teóricos obtenidos a diferentes temperaturas y presiones reducidas para corazas duras elipsoidales con una razón a/b/c de 3:1:1. Los

resultados comparan bien con los valores experimentales (Chandrasekhar, 1992).

En la siguiente etapa de este trabajo, se utilizó la teoría del modelo "convex peg" para predecir la gráfica de Presión contra temperatura para el PAA. Como primera aproximación, se utilizó el tratamiento propuesto por Tjipto-Margo y Evans (1991), en el cual se considera un volumen molecular para el PAA de  $230 \text{ \AA}^3$ . A partir de los datos obtenidos para el punto triple, es decir, para  $T^*$  igual a  $0.814$ , y considerando que la temperatura de transición I-N igual a  $409 \text{ K}$ , se deriva el valor de  $\epsilon$ . Si se ajustan los datos para una presión de  $1 \text{ atm}$  a  $409 \text{ K}$ , se obtiene la línea punteada que se muestra en la parte inferior de la Fig. 3, y que difiere bastante de los datos experimentales (recta de líneas separadas ----).

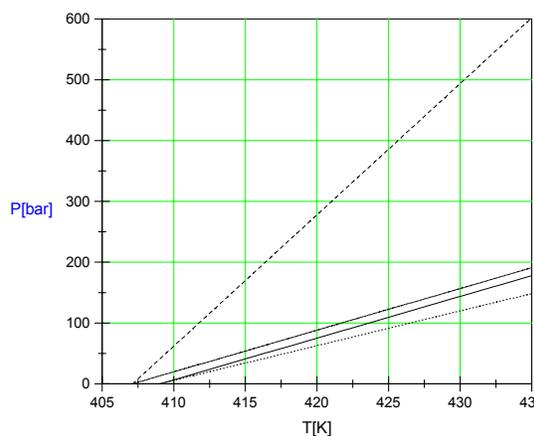


Fig. 3. Gráfica de presión contra temperatura para comparar datos teóricos y datos experimentales (recta de líneas separadas ----) para la transición de fase isotrópico nemática para el p-azoxianisol.

El segundo ajuste se hizo en base a las consideraciones sugeridas por Tjipto-Margo y Evans (1991). En este caso se consideró que el volumen teórico y el experimental son iguales a  $230 \text{ \AA}^3$ . Este valor corresponde al volumen del esferocilindro que circunscribe a la molécula. El resultado de este ajuste produce la línea sólida de la Fig. 3.

Los resultados obtenidos al utilizar los parámetros anteriores muestran también una fuerte desviación en la predicción del diagrama de fases. En una tercera aproximación, se utiliza el mismo volumen teórico y experimental antes mencionados, y se hace una corrección en el valor de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  ( $\eta = \rho V_m$ ). Así, los valores de la densidad de empaquetamiento para el valor determinado experimentalmente y el teórico (obtenida esta vez a partir de una geometría esfrocilíndrica de razón 3:3:1, y calculando el volumen molecular mediante la ecuación  $V_m = 4\pi/3 a b^2$ ) son:  $\eta_{exp} = 0.62$  y  $\eta_{teo} = 0.5627$ .

A partir de esta suposición, se introduce un factor de corrección  $f$  para la presión. Para el PAA, este factor es de aproximadamente 1.1.

De esta forma, la recta ajustada presenta una pendiente mayor (ver la línea sólida en la Fig. 3). El resultado que se obtiene, es una mejor predicción al comparar con los datos experimentales para el PAA. Una forma de mejorar la predicción es considerar que la temperatura del punto triple es de  $409\text{ K}$ , siguiendo el procedimiento propuesto por Tjipto-Margo y Evans (1991). El valor real de temperatura para el punto triple es  $407\text{ K}$  (Chandrasekhar, 1992) para el PAA; sin embargo, se puede observar en la Fig. 3 (línea recta formada por líneas con puntos) que la predicción mejora sustancialmente si se utiliza  $409\text{ K}$  para el punto triple. La recta obtenida se ajusta mejor en las cercanías de la transición Isotrópica-Nemática. Aunque las predicciones teóricas obtenidas aún no son satisfactorias, es digno de mencionar que al comparar los resultados del primero y segundo ajuste, se tiene como consecuencia que el volumen molecular disminuye. Esto sugiere en principio que la predicción podría ser mejorada si se considera al volumen molecular como un parámetro variable. De esta forma los valores de presión contra temperatura para la

transición de fase I-N para el PAA pueden ser predichos con muy buena aproximación.

Los resultados obtenidos en el ajuste de datos para la curva de *Presión* contra *Temperatura* indican que, para obtener un nivel aceptable de predicción, es necesario considerar de manera adecuada el volumen molecular de la molécula. Es importante mencionar que los cálculos consideran el volumen molecular correspondiente a una geometría elipsoidal en el cuál los ejes transversales o semiejes  $b$  y  $c$  son iguales. Tjipto-Margo y Evans (1991) determinaron que para el PAA, el volumen molecular es de aproximadamente  $230\text{ \AA}^3$ . Utilizando métodos de química cuántica para determinar la geometría molecular para el PAA (método semiempírico PM3, ver Jorgenson y Simons, 1986 y Steward, 1989), se pueden calcular las dimensiones de  $a$ ,  $b$  y  $c$  utilizando los siguientes criterios:  $2a$  es la distancia entre los hidrógenos de los grupos metoxilos localizados en el extremo de la molécula,  $b$  es la distancia entre el nitrógeno  $N_1$  y el oxígeno  $O_3$  del grupo azoxi ( $N_1-N_2-O_3$ ), y  $2c$  es la distancia entre los hidrógenos de las posiciones meta del anillo aromático. Los valores correspondientes del elipsoide son:  $a = 7.6\text{ \AA}$ ,  $b = c = 2.17\text{ \AA}$ . El volumen molecular correspondiente para estas dimensiones será de:

$$V_m = \frac{4\pi}{3} (7.6\text{ \AA}) * (2.17\text{ \AA})^2 = 150\text{ \AA}^3 \quad (11)$$

Este valor difiere sustancialmente del derivado por Tjipto-Margo y Evans (1991) para el PAA. Lo anterior implica que el valor empleado inicialmente en los cálculos ( $230\text{ \AA}^3$ ), sobreestima el valor real del volumen molecular. Por lo tanto, si se considera un valor para el volumen molecular más adecuado, se deberán obtener mejores resultados al comparar los datos teóricos con los datos experimentales. La importancia de considerar un volumen molecular más adecuado para el PAA se discutirá en un artículo futuro.

Tabla 1. Valores para temperatura reducida  $T^*$  ( $T^* = KT / \epsilon$ ), fracciones de empaquetamiento de las fases isotrópico y nemático ( $\eta_{iso}$ ,  $\eta_{nem}$ ), Cambio en la densidad de empaquetamiento  $\Delta\eta = \eta_{nem} - \eta_{iso}$ , a una presión reducida  $P^*$  ( $P^* = PV_m / KT$ ) para la transición de fase I-N considerando un fluido "Convex Peg" con una coraza dura elipsoidal 3:1:1 y  $\delta = 0$ .

$T^*$	$\eta_{iso}$	$\eta_{nem}$	$\Delta\eta$	$P^*$
$\infty$	0.566	0.574	0.008	15.941
2.8	0.561	0.570	0.009	11.104
2.6	0.560	0.570	0.009	10.739
2.4	0.560	0.569	0.009	10.313
2.2	0.559	0.569	0.010	9.813
2.0	0.558	0.569	0.010	9.215
1.8	0.558	0.568	0.010	8.486
1.6	0.557	0.567	0.011	7.582
1.4	0.555	0.566	0.011	6.428
1.2	0.553	0.565	0.012	4.907
1.0	0.550	0.564	0.014	2.807
0.9	0.548	0.563	0.015	1.427
0.89	0.548	0.563	0.015	1.273
0.88	0.547	0.563	0.016	1.116
0.87	0.547	0.563	0.016	0.955
0.86	0.547	0.563	0.016	0.791
0.85	0.546	0.563	0.016	0.623
0.84	0.546	0.563	0.016	0.452
0.83	0.546	0.562	0.016	0.276
0.82	0.546	0.562	0.017	0.097
0.819	0.545	0.562	0.017	0.078
0.818	0.545	0.562	0.017	0.060
0.817	0.545	0.562	0.017	0.042
0.816	0.545	0.562	0.017	0.025
0.815	0.545	0.562	0.017	0.006
0.814	0.000	0.563	0.563	0.000
0.800	0.000	0.568	0.568	0.000
0.750	0.000	0.583	0.583	0.000
0.700	0.000	0.597	0.597	0.000

## Conclusiones

En este trabajo se presenta una teoría de perturbaciones tipo Barker-Henderson de primer orden para el modelo "Convex Peg". La aproximación de largo alcance de Ponce y Renon de un fluido de tipo pozo cuadrado esférico es usada en conjunción con la aproximación de Parsons. La aproximación utilizada en este trabajo permite predecir en forma satisfactoria el diagrama de fase observado para el PAA. El diagrama obtenido predice una curva de coexistencia V-L, un punto triple V-L-N y una transición I-N a

altas densidades; debajo del punto triple se observa una coexistencia V-N. El diagrama es cualitativamente parecido al que se obtiene experimentalmente para el PAA. Debido a que la geometría de la molécula de PAA es característica de las moléculas de cristales líquidos, es posible extrapolar estas aproximaciones para predecir los diagramas de fases de otras moléculas cristales líquidos.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por CONACYT (Proyecto 33523-E). El Dr. Eduardo García Sánchez agradece el apoyo dado por CONCyTEG a través de becas de doctorado 98-16-03-008, 99-16-203-001 y 00-16-203-001

## Nomenclatura

A	energía libre de Helmholtz, J
A	eje de simetría principal del elipsoide, cm
B	eje transversal del elipsoide, cm
C	eje transversal del elipsoide, cm
K	constante de Boltzmann, J/K
$K_{hs}$	factor de compresibilidad, adimensional
N	número de moléculas, adimensional
$r_{12}$	distancia entre los centros de masa, cm
T	temperatura absoluta, K
V	volumen, $cm^3$

## Símbolos griegos

$\alpha$	parámetro variacional, adimensional
$\rho$	densidad numérica, $cm^{-3}$
$\epsilon$	profundidad del pozo cuadrado, J
$\eta$	fracción de empaquetamiento, adimensional
$\lambda$	alcance del pozo cuadrado, adimensional
$\Delta$	longitud de onda térmica de DeBroglie, cm
$\Omega$	ángulo sólido normalizado, adimensional
$\sigma$	Diámetro del eje transversal del elipsoide, cm.

**Subíndices**

Exp	experimental
I	Isotrópico
iso	Isotrópico
N	Nemático
nem	nemático
teo	teórico

**Superíndices**

at	atractivo
ref	referencia
t	triple

**Referencias**

- Allen, M. P., Evans, G. T., Frenkel, D. y Mulder, B. M. (1993). Hard convex body fluids. In: (I. Prigogine y S. A. Rice, eds). *Advances in Chemical Physics* 86, 1-166.
- Barker, J. A., y Henderson, D. (1976). What is "liquid": understanding the states of matter. *Review Model Physics* 48, 587-671.
- Chandrasekhar, S. (1992). *Liquid Crystals*, (2<sup>nd</sup> ed). Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.
- De Gennes, P.G., y Prost, P. (1993). *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>a</sup> ed. Clarendon Press, Oxford, Reino Unido.
- García, E., Williamson, D.C., y Martínez-Richa, A. (2000). Effects of molecular geometry on liquid crystalline phase behaviour: Isotropic-nematic transition. *Molecular Physics* 98, 179-192.
- Hansen, J.P. y Mac Donald, I. R. (1986). *Theory of Simple Liquids*. 2<sup>a</sup> ed. Academic Press, Londres, Reino Unido.
- Jorgensen, P. y Simons, J. (1986). *Geometrical Derivations of Energy Surfaces and Molecular Properties*. Reidel, Dordrecht, Alemania.
- Lee, S.D. (1987). A numerical of nematic ordering based on a simple hard-rod model. *Journal of Chemical Physics* 87, 4972.
- Onsager, L. (1949). The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences* 51, 627-659.
- Parsons, J. D. (1979). Nematic ordering in a system of rods. *Physics Review A*, 19, 1225-1230.
- Steward, J. J. P. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry* 10, 209-212.
- Tjipto-Margo, B., and Evans, G.T. (1991). A van der Waals theory of nematic liquid crystals: a convex peg in a round hole potential. *Molecular Physics* 74, 85-101.
- Vroege, G. J. y Lekkerkerker, H. N. W. (1992). Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystal. *Report on Progress Physics* 55, 1241-1328.
- Williamson, D.C. (1998). The "convex peg" model: the long range approximation. *Molecular Physics* 95, 319-329.