

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 isotropa-nemático

E. García-Sánchez*

*Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Av. Ramón López Velarde No. 801, Zacatecas, Zac., 98060, México,
TEL. 492 9239407 Ext. 1511 y 1512
e-mail: eduardogarciasanchez@gmail.com*

L.H. Mendoza-Huizar

*Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria,
Km. 4.5, Carretera Pachuca-Tulancingo, Pachuca, Hidalgo, México,
TEL. 771 717 20000 Ext. 6785,
e-mail: hhuitar@uaeh.reduaeh.mx*

J. Álvarez Lozano, C. Rentarías Muñoz y M.Á. Flores Gómez

*Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica Campus Jalpa, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Libramiento Jalpa km. 156 + 300, Fraccionamiento Solidaridad, Jalpa, Zac., 99601, México.*

Recibido el 18 de agosto de 2006; aceptado el 27 de abril de 2007

En este trabajo utilizamos la teoría de los funcionales de la densidad para determinar las propiedades termodinámicas de las fases isotropa y nemática de los cristales líquidos, basados en el modelo Convex Peg. La energía libre de Helmholtz del sistema molecular, una coraza dura circunscrita por un potencial tipo pozo cuadrado esférico (SW), es obtenida de una teoría de perturbaciones a segundo orden para partículas no esféricas SW, combinadas con la aproximación de desacoplamiento de Parsons de los grados de libertad traslacionales y rotacionales, y una aproximación de largo alcance para la evaluación de los términos de perturbación. La teoría es aplicada para predecir el diagrama de fase y la transición isotropa-nemática del p-azoxianisol (PAA), 4 – pentyl – 4' - cyanobiphenyl (5CB) y el 4 - 4' - bis (heptiloxo) azoxybenzene (HOAOB). Para hacer esto fueron derivadas una estimación del volumen y k del cristal líquido utilizando cálculos IPCM; el volumen obtenido es mapeado al volumen de un elipsoide de revolución rígido de una molécula Convex Peg. Un muy buen acuerdo es obtenido en la predicción de las propiedades termodinámicas cuando son comparadas con los datos experimentales.

Descriptor: Cristal líquido; transición isotropa-nemática; Convex Peg; B3LYP.

In this work, we employed the Density Functional Theory to determine thermodynamic properties of isotropic and nematic phases of liquid crystals, based on a “Convex Peg” model. The Helmholtz-free energy of the molecular system, a convex hard core within an encircling spherical square-well (SW) potential, is obtained from a second-order perturbation theory for SW nonspherical particles, combined with the Parsons decoupling approximation of the translational and rotational degrees of freedom, and a long-range approximation for the evaluation of the perturbation terms. The theory is applied to predict the phase diagram and isotropic-nematic transition of p-azoxianisole (PAA), 4 – pentyl – 4' - cyanobiphenyl (5CB) and 4 - 4' - bis (heptiloxo) azoxybenzene (HOAOB). To do this, an estimation of the volume and k of a Liquid Crystal molecule was derived using IPCM calculations; the volume obtained is mapped into a hard ellipsoid revolution volume of a Convex Peg molecule. A very good agreement in the prediction of the thermodynamic properties is obtained when they are compared with experimental data.

Keywords: Liquid Crystal; Isotropic-Nematic Transitions; Convex Peg

PACS: 61.30.-v; 64.70.Md; 31.15.Ew

1. Introducción

En 1916 Max Born [1-2] fue el primer investigador que describió la transición isotropa-nemático (I-N) argumentando que las fuerzas dipolares son las responsables de la aparición de las fases cristal líquidas. En 1949 Onsager [3] demostró que considerar dichas fuerzas no era un requisito necesario, ya que la transición de fase I-N se puede describir por medio de la anisotropía de las fuerzas repulsivas de corto alcance. Más adelante, en 1958, Maier y Saupe [4] demos-

traron que dicha transición puede ser descrita también por medio de las interacciones atractivas de dispersión de largo alcance. Aunque en las teorías de Onsager y de Maier-Saupe los principios básicos difieren, en ambas teorías se considera que la energía libre de Helmholtz está compuesta por un término de entropía de mezclado, debido a que las moléculas con orientaciones diferentes se consideran como especies diferentes, además, entre ellas se presenta un término de interacción energética. Recientemente, estudios de simulación por computadora para modelos moleculares con coraza du-

ra anisotrópica han confirmado que la anisotropía en la forma de las moléculas es una característica esencial para las condiciones de fase de los cristales líquidos [5-10]. Así, por ejemplo, para elipsoides de revolución duros, se ha encontrado que presentan una fase nemática para elongaciones mayores que 2.75:1 [5], mientras que para los esferocilindros duros exhiben una fase nemática para elongaciones mayores que 4:1 [6,7].

La teoría de Onsager fue la primera que predijo la transición de fase I-N para un fluido de varillas duras y, aunque es exacta en el límite para varillas infinitamente grandes, cuantitativamente es deficiente para varillas de elongaciones intermedias. Se ha reportado que es posible mejorar las predicciones cuantitativas en la teoría de Onsager mediante la inclusión de coeficientes viriales de orden superior [11]. Entre dichas modificaciones, una de las aproximaciones más útiles y exitosas utilizadas para predecir las propiedades de la transición de fase I-N para fluidos de coraza dura ha sido el método de escalamiento propuesto por Lee [12-13]. En ese trabajo se propuso la aproximación de Parsons [14] para obtener la función de distribución por pares para fluidos de coraza dura no-esférica. Esta aproximación ha sido empleada también para esferocilindros [7] y elipsoides de revolución rígidos [15], obteniéndose una adecuada descripción de la transición de fase I-N. En 1971, Alben [16] consideró a un fluido de varillas duras moviéndose en un campo promedio uniforme independiente de la orientación. Esta aproximación fue extendida por Cotter [17] y por Gelbart y Baron [18] para un fluido de varillas duras en un campo promedio dependiente de la orientación con una teoría generalizada tipo Van der Waals. Recientemente, este trabajo fue extendido por Linder y Kromhout [19] para estudiar esferoides duros con interacciones de London utilizando una teoría generalizada aumentada tipo Van der Waals.

Algunos trabajos reportados en la literatura han utilizado diferentes modelos y teorías para describir la transición de fase I-N del PAA a 1 atm de presión [20-23]. Por ejemplo, Williamson [20] desarrolló una teoría de perturbaciones a primer orden tipo Barker-Henderson [24]. Dicha teoría se basa en el modelo Convex Peg (CP) e incorpora la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon [25] en conjunción con la aproximación de desacoplamiento de Parsons [14], empleando el mismo procedimiento de ajuste realizado por Tjipto-Margo y Evans para dos corazas de elipsoides rígidos uniaxiales 3:1 con $\delta = 0$. Este procedimiento radica en mantener fijo el valor del volumen molecular en 230 \AA^3 y considerar a ϵ (profundidad del SW) como el parámetro de ajuste con la temperatura de transición para predecir la transición I-N a 1 atm de presión. Sin embargo, la comparación entre la predicción teórica obtenida por Williamson para la transición de fase I-N del PAA a 1 atm y los resultados experimentales [26], obtenidos para el comportamiento presión contra temperatura, indican que la teoría empleada por él es poco eficaz, ya que las predicciones de estas propiedades tuvieron poca concordancia con las propiedades termodinámicas medidas experimentalmente. Por otro lado, en este trabajo se encontró que las pre-

dicciones de los diagramas de fase efectuadas por Williamson fueron mejores a otras predicciones teóricas tipo Van der Waals [21,27] reportadas hasta ese momento, y con excelente concordancia con los datos de simulación para corazas uniaxiales prolatas 3:1 [28] para $\delta \geq 0$.

Por otro lado, García-Sánchez *et al.* [29] propusieron una teoría de perturbaciones a segundo orden para partículas no esféricas tipo pozo cuadrado, combinada con la aproximación de Parsons [14] y la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon [25], para predecir el comportamiento experimental presión contra temperatura para la transición I-N del PAA, utilizando en una primera etapa, el ajuste propuesto por Tjipto-Margo y Evans [21], empleando un valor de volumen molecular de 230 \AA^3 , en donde dicho volumen representa el volumen de un esferoide [18-30]. Con este volumen se ajustó el valor de ϵ para el punto triple en el valor de T^* considerando el valor experimental de la temperatura T en dicha transición. Los resultados obtenidos por García-Sánchez *et al.* [29] muestran que P tiene una dependencia lineal en función de T . Más aún, es claro que la comparación de los resultados teóricos obtenidos con los datos experimentales reportados [31] para dicho comportamiento en la transición I-N, para el PAA a una 1 atmósfera de presión, indican que la metodología utilizada no es capaz de describir el comportamiento experimental.

En vista de los resultados anteriores, García-Sánchez *et al.* [29] propusieron mejorar la predicción a través del cálculo de parámetros moleculares, tales como las distancias de enlace y la geometría molecular optimizada a través de métodos mecano-cuánticos [32]. En dicho trabajo se realizó una optimización de geometría del PAA utilizando el método semiempírico PM3 [32], con la finalidad de encontrar la estructura de mínima energía, la que debe corresponder a la que existe en la naturaleza, determinaron la región que caracteriza al elipsoide de revolución que envuelve a esta estructura y a los valores del eje principal (a) y de los semiejes (b y c) de dicho elipsoide uniaxial ($b = c$), con lo cual mapearon dicho volumen obtenido de esta forma con el volumen molecular utilizado en el modelo CP, además de determinar la razón a/b , ambos, parámetros esenciales para el cálculo de los diagramas de fase [29]. Con esta metodología se encontró que el valor $2a$, correspondiente al eje principal del elipsoide de revolución, corresponde a la distancia entre los hidrógenos H_{14} y H_{18} localizados en los extremos de la molécula PAA (ver Fig. 1). El valor del primer semieje ($2b$) es la distancia entre H_1 y H_5 , que se encuentran localizados en el centro de la molécula, y $2c$ (segundo semieje) es la distancia entre N_1 y O_3 . Los valores obtenidos por el método PM3 fueron $a = 7.6 \text{ \AA}$, $b = 2.15 \text{ \AA}$ y $c = 2.17 \text{ \AA}$, con esto se obtuvo que $k = a/b \approx 3.5$ y el correspondiente volumen molecular resultó 70.7 \AA^3 , mismo que se determinó calculando el espacio ocupado por la densidad electrónica de la molécula. Empleando este volumen se encontró una muy buena predicción del comportamiento experimental presión contra temperatura para el PAA [29].

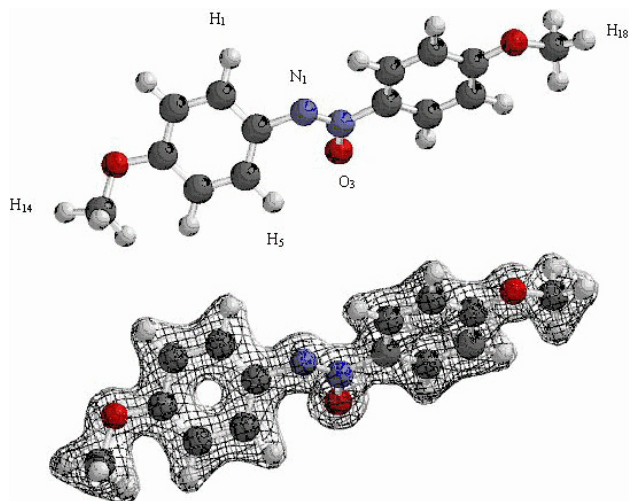


FIGURA 1. Geometría molecular de mínima energía del cristal líquido p-azoxianisole o 4,4'-dimethoxyazoxybenzene ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NONC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, PAA) obtenido por el método PM3 [32].

Por otro lado, Martínez-Richa *et al.* [33], utilizando la teoría de perturbaciones a primer orden para el modelo Convex Peg para elipsoides rígidos uniaxiales desarrollada por Williamson [20], analizaron el mismo comportamiento experimental del PAA a 1 atmósfera de presión, pero a diferencia de los trabajos anteriores, determinaron el volumen molecular sustituyendo los valores obtenidos para a y b por García-Sánchez *et al.* [29] en la fórmula correspondiente del volumen para un elipsoide de revolución, específicamente para el caso uniaxial ($b = c$), obteniendo un valor de 150 \AA^3 . Con esto, la predicción teórica del comportamiento experimental presión contra temperatura fue mejor que para el caso del volumen del esferoide, sin embargo fueron más inexactos que los obtenidos por García-Sánchez *et al.* [29], por lo que lo anterior sugiere que el valor del volumen molecular es esencial en la predicción de dichas propiedades y en la calidad de los resultados obtenidos.

En otro contexto, hasta donde sabemos, el comportamiento de la presión en función de la temperatura y otras propiedades termodinámicas en la transición I-N, para los cristales líquidos 4 - pentyl - 4' - cyanobiphenyl (5CB) y el 4 - 4' - bis (heptiloxo) azoxybenzene (HOAOB) utilizando como modelo al CP en teoría de perturbaciones, no se ha reportado en la literatura. Más aún, el comportamiento experimental de los cristales líquidos 5CB y HOAOB no se encuentra bien entendido aún [34]. Por lo anterior en el presente artículo empleamos la metodología reportada por nuestro grupo de investigación para predecir también el comportamiento de estos cristales.

En el presente trabajo proponemos utilizar la teoría de los funcionales de la densidad (TFD) [35] para calcular la densidad de enlace de los cristales líquidos PAA, 5CB y HOAOB, y utilizar el volumen mapeado a través del valor de densidad de enlace como volumen molecular, la razón a/b obtenida con TFD y la teoría desarrollada por García-Sánchez *et*

al. [29] para determinar las propiedades termodinámicas de dichos cristales en la transición I-N a 1 atm de presión. Es decir, se pretende refinar la forma de determinar los parámetros antes mencionados, ya que, por un lado, la TFD tiene ventajas sobre los métodos semiempíricos (como el PM3 [32]) y la mayoría de los cálculos realizados con el método Hartree-Fock [36], en el cálculo de las propiedades electrónicas debido a la inclusión de la correlación electrónica (interacción electrón-electrón). Es decir, proponemos calcular el volumen de una molécula aislada a través de la densidad de enlace (densidad de enlace de $0.08 \text{ electrones/\AA}^3$) con TFD.

2. Teoría

La predicción de diagramas de fase de cristales líquidos puede llevarse a cabo a través del modelo CP. En este modelo se considera una coraza dura convexa dentro de un potencial de pozo cuadrado esférico, en donde este potencial puede ser considerado como una interacción atractiva. Se ha observado que una interacción atractiva con simetría esférica alrededor de una coraza dura introduce anisotropías que no son despreciables en las fuerzas atractivas. Evans *et al.* [37,38] han examinado diagramas de fase para fluidos interactuando con el potencial CP, utilizando una teoría tipo Van der Waals, en la cual, la coraza dura caracteriza la interacción de tipo repulsivo y las contribuciones de las fuerzas atractivas son incorporadas utilizando una expansión en el límite de altas temperaturas del segundo coeficiente virial [21] para un caso, o el segundo coeficiente virial completo [37] para otro. Estas teorías dan las características generales del diagrama de fase, pero ambas difieren sustancialmente al comparar los resultados con aquellos obtenidos por De Miguel y Allen [38] por medio de simulaciones por computadora.

En el modelo CP la repulsión anisótropa de corto alcance se considera que ocurre a través de la interacción entre corazas duras elipsoidales con longitudes de los semiejes a , b y c , donde a es el eje principal de simetría, b y c son los ejes transversos. En el presente trabajo se consideran corazas uniaxiales, es decir, $b = c$. Las interacciones atractivas son modeladas utilizando un potencial SW de alcance $\lambda\sigma$, donde $\sigma = 2b$ y $\lambda = (a/b) + \delta$ (ver Fig. 2), por lo que el potencial de pozo cuadrado (SW) correspondiente es

$$U(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} \infty & r_{12} \in V_{\text{excluido}} \\ -\varepsilon & r_{12} \leq \lambda\sigma \\ 0 & r_{12} > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (1)$$

donde ε es la profundidad del potencial SW, es el volumen $_{\text{excluido}}$ que depende de las orientaciones de las partículas, λ es el alcance del SW y σ en este caso es la distancia unitaria. Para un sistema de N moléculas contenidas en un volumen V a una temperatura T y densidad numérica $\rho \equiv N/V$, las coordenadas del centro de masa de una molécula i son descritas por el vector \mathbf{r}_i y las coordenadas orientacionales como Ω_i . Además las coordenadas orientacionales se encuentran normalizadas, es decir, $\int d\Omega_i = 1$. En

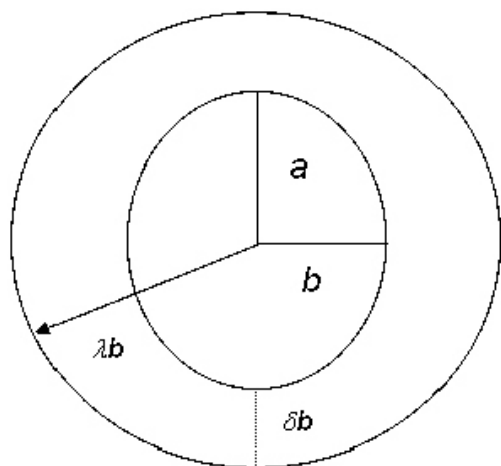


FIGURA 2. El modelo "Convex Peg" comprende una coraza dura elipsoidal uniaxial con semiejes a y b circundada por un potencial de tipo pozo cuadrado esférico de profundidad ϵ y alcance λb . El pozo cuadrado se extiende hacia fuera de la coraza convexa a una distancia δ .

este trabajo, se utilizó la teoría de perturbaciones a segundo orden, desarrollada por García-Sánchez *et al.* [29], en dicha teoría se requiere minimizar el funcional de la energía libre, para esto, varias posibilidades pueden ser utilizadas. Una buena cantidad de métodos formales, los cuales dan resultados exactos para la minimización, fueron revisados por Vroege y Lekkerkerker [11].

En este artículo se adoptó el método de función de prueba; bajo esta aproximación la forma del funcional depende de $f(\theta)$, que adicionalmente puede ser función de uno o más parámetros variacionales. La función de prueba utilizada en este trabajo para determinar la fase nemática, fue la sugerida por Onsager [3] y se expresa como

$$f(\Omega) = f(\theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{\sinh \alpha}, \quad (2)$$

en la cual, α es el parámetro variacional. Esta función es particularmente apropiada para describir $f(\Omega)$, puesto que satisface la solución isótropa, esto es, cuando, $\alpha \rightarrow 0$ se tiene que $f(\Omega) = 1/4\pi$ y describe fases ordenadas débilmente, pero para sistemas que presentan una transición de fase I-N y fases altamente ordenadas, la función puede describir a una función tipo gaussiana. Al utilizar la función de prueba de Onsager en la expresión de la energía libre es necesario minimizar la energía con respecto a dicho parámetro variacional. En la fase isótropa $f(\Omega) = 1/4\pi$, que corresponde a una distribución uniforme de orientaciones moleculares. La minimización de la energía libre es efectuada numéricamente utilizando el paquete Mathematica [39]. Normalmente el procedimiento a seguir radica en elegir una temperatura y minimizar a la energía libre sobre un amplio rango de fracciones de empaquetamiento. Los valores minimizados para α son ajustados a un polinomio en η y sustituidos de nuevo en la energía libre, dando como resultado la energía libre minimizada para la fase N y para la fase I. Con esto se determinan la

presión y el potencial químico, los cuales pueden ser calculados con las siguientes expresiones:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3)$$

y

$$\mu = - \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (4)$$

Dichas expresiones se tienen que determinar para cada una de las fases; además de aplicar las condiciones de equilibrio, que implica, tener igualdad de temperaturas, presiones y potenciales químicos para ambas fases.

3. Determinación del volumen molecular

El volumen molecular puede definirse como la región del espacio que ocupa una molécula; este espacio ocupado está relacionado directamente con la distribución espacial de mínima energía de los núcleos y electrones que conforman a la molécula. Tal distribución puede obtenerse realizando una optimización de geometría y resolviendo, en la mayoría de los casos, la ecuación de Schrödinger para obtener la función de onda [36]. En este trabajo proponemos calcular el volumen molecular de un sistema determinando la cavidad que ocupa dicho sistema en un solvente. Esta cavidad puede determinarse utilizando métodos del tipo Self-Consistent Reaction Field (SCRF [35]). En estos métodos el solvente se modela como un continuo de constante dieléctrica uniforme y el soluto se coloca en una cavidad dentro del solvente. El volumen de dicha cavidad debe corresponder al volumen del sistema molecular en el medio que se considera. El método más simple de los SCRF es aquel donde la constante dieléctrica que modela el solvente se obtiene mediante el modelo de Onsager [40]. En este método el soluto (molécula a calcular el volumen) ocupa una cavidad esférica de radio a_0 dentro del solvente. El dipolo en la molécula inducirá un dipolo en el medio, y el campo eléctrico aplicado por el dipolo del solvente interactuará con el dipolo del soluto, provocando una estabilización neta. Otra forma de calcular el volumen de esta cavidad es utilizando el modelo del continuo polarizado de Tomasi (PCM [41-42]), en donde se define la cavidad como aquella formada por la unión de esferas de radio atómico que se interconectan entre sí. Uno de los métodos más adecuados para calcular el volumen de dicha cavidad es el modelo de isodensidad del continuo polarizado (IPCM). Este método describe de manera natural una cavidad que corresponde a la forma real de la molécula y no considera una sobreestimación del volumen como en los métodos anteriores. En el cálculo de la cavidad utilizando el método IPCM [35] se realiza un proceso iterativo en el que el ciclo autoconsistente converge hacia la cavidad de isodensidad. La función de onda resultante en este proceso genera una nueva superficie de isodensidad y el ciclo se repite hasta que la forma de la cavidad no cambia.

Es importante notar que, empleando los métodos anteriores, es posible determinar el volumen de dicha cavidad relacionándolo con la región del espacio donde se mueven los

electrones en la molécula. Si consideramos que la densidad electrónica es el número de electrones entre volumen ocupado, un valor de densidad electrónica de 0.002 electrones/ \AA^3 contendrá el 99 % de todos los electrones del sistema y éste debería ser el mejor valor para calcular el volumen real de la molécula. Sin embargo para este valor de densidad electrónica el volumen obtenido es equivalente a aquel cuando se utilizan radios de Van der Waals, en donde las interacciones electrostáticas con otros sistemas son importantes y el volumen de una molécula puede sobreestimarse. Para el caso de moléculas aisladas o bien de sistemas en donde las interacciones entre ellas son muy débiles, las interacciones electrostáticas no tendrán mucho efecto en el volumen ocupado y este último estará dado por la región del espacio donde se encuentren los núcleos y los electrones del sistema a analizar. Bajo estas consideraciones la densidad de enlace deberá de describir de manera más adecuada el volumen molecular en ausencia de interacciones con otras moléculas [29]. En el presente trabajo proponemos calcular el volumen de una molécula aislada a través de la densidad de enlace (un valor de densidad electrónica de 0.08 electrones/ \AA^3) mediante un IPCM, que considera de manera más exacta la cavidad que ocupa la molécula en un solvente, sin considerar las interacciones electrostáticas que pudieran existir. Adicionalmente hemos considerado incluir los efectos de correlación electrónica (interacción electrón-electrón) en la molécula; lo anterior con la intención de que el volumen de la densidad de enlace sea lo más cercano posible al valor experimental.

4. Resultados y discusión

En el trabajo desarrollado por García-Sánchez *et al.* [29] presentan predicciones teóricas de un diagrama de fase para elipsoides de revolución con coraza dura $k = a/b = 3$ con $\delta = 0$, las cuales cualitativamente describen el diagrama de fase experimental que presentan los cristales líquidos PAA, 5CB y HOAOB. Las características generales del diagrama de fase mostrado es semejante a los reportados por Tjipto-Margo y Evans [21] y García *et al.* [43]. Este diagrama presenta una coexistencia vapor-líquido (V-L) con un punto crítico (T_c). A valores de $T > T_c$ en dicha coexistencia existe una fase isotrópica homogénea. También exhibe un punto triple (T_t) vapor-líquido-nemático (V-L-N), para valores mayores que T_t el diagrama presenta una transición de fase I-N bien definida para valores grandes de densidad; a valores menores del punto triple se observa una coexistencia entre una fase vapor (V) y una fase nemática (N). Telo da Gama [44-45] ha obtenido un diagrama de fase similar para un potencial diferente utilizando una teoría de campo promedio.

Algunas limitaciones que pudieran surgir al utilizar la teoría de perturbaciones desarrollada por García-Sánchez *et al.* [29] en este trabajo, y con el objeto de predecir el comportamiento experimental de los cristales líquidos en este estudio, tenemos el hecho de que los valores del alcance del potencial SW para el PAA, 5CB y HOAOB es muy alto ($\lambda \geq 3$). Es importante comentar en este punto, que del Río

et al. [46-49] analizaron expansiones de la energía libre de Helmholtz para un fluido SW con un alcance λ . Ellos desarrollaron expansiones de corto y largo alcance por separado para valores pequeños y grandes de λ , respectivamente. Henderson *et al.* [50] han mostrado que, lejos del punto crítico, el término de perturbación de primer orden presenta la mayor contribución a la energía, lo cual permite describir adecuadamente la termodinámica del fluido SW esférico de alcance $\lambda \geq 1.75$. Del Río y Lira [47] han mostrado que para $\lambda \geq 2$ la expresión de largo alcance de primer orden de Ponce y Renon [25] es muy precisa. Esto sugiere que una expansión de energía libre para la contribución SW del modelo Convex Peg, que incorpore la expansión de largo alcance de Ponce y Renon [25], puede dar una buena predicción al satisfacer el alcance efectivo la condición de que $\lambda_{eff} \geq 2$ [20].

Ya que la aproximación de Parsons es un método en el cual las propiedades termodinámicas de un fluido de coraza dura elipsoidal pueden ser mapeadas a otro fluido de esferas duras efectivo. Las esferas duras tienen el mismo volumen que las partículas no esféricas. Igualando los volúmenes del fluido del elipsoide con el del fluido esférico efectivo, el diámetro del fluido esférico efectivo en unidades de σ_0 puede ser escrito como

$$\frac{\sigma_{eff}}{\sigma_0} = \left(\frac{ab}{c^2} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Utilizando esto, el alcance SW del sistema esférico efectivo puede ser obtenido igualando los volúmenes del Convex Peg y el fluido efectivo. Por lo que se tiene la siguiente expresión [20]:

$$\lambda_{eff} = \left(\frac{\lambda^3}{ab/c^2} \right)^{1/3}. \quad (6)$$

En la Tabla I se muestran un concentrado de los alcances efectivos utilizados en este trabajo, para predecir las propiedades de los cristales líquidos PAA, 5CB y HOAOB. En ella se puede observar que se cumple satisfactoriamente la consideración para valores del alcance

$$a/b = \lambda \geq 3.$$

Particularmente, en este trabajo la teoría de perturbaciones a segundo orden, utiliza una expansión de largo alcance. Aunque la contribución de segundo término es pequeña en magnitud, ésta mejora las predicciones a bajas densidades, por lo que teniendo en consideración esto, se optó por utilizar la teoría desarrollada por García-Sánchez *et al.* [29]; aunque a densidades altas se sugiere que la serie de perturbación puede ser truncada antes del término de segundo orden con gran precisión en los resultados teóricos, pudiendo ser utilizada la teoría propuesta por Williamson [20].

Aun cuando esta teoría de perturbaciones da una buena descripción de las propiedades termodinámicas para un fluido "Convex Peg" con $\lambda \geq 3$, existen algunas limitaciones

TABLA I. Alcances efectivos para la familia de los "Convex Peg" con $\delta = 0$.

a : b : c	λ	λ_{eff}
3 : 1 : 1	3	2.080
3.5 : 1 : 1	3.5	2.305
3.6 : 1 : 1	3.6	2.348
3.7 : 1 : 1	3.7	2.392
3.8 : 1 : 1	3.8	2.435
3.9 : 1 : 1	3.9	2.477
4 : 1 : 1	4	2.519

adicionales muy importantes de la teoría en las cuales se debe poner especial atención. Una de estas limitaciones se presenta debido a que las teorías moleculares válidas en el estado líquido, incluyendo teoría de perturbaciones, son incapaces de predecir fases con ordenamiento en la posición (fases esmécticas o cristalinas). Esto se debe a que en estas teorías no se considera una dependencia que permita manejar el orden y desorden en la posición de las moléculas, con lo cual pueda ocurrir un rompimiento en la simetría de las posiciones de las moléculas. Con base en esto, puede ocurrir que el punto triple V-L-N este conectado a un punto triple vapor-líquido-esméctico (V-L-Sm) o vapor-líquido-sólido cristalino (V-L-K). Lo anterior ocurre cuando uno considera que el punto triple predicho por medio de teoría de perturbaciones ocurre para una presión cero. Sin embargo este comportamiento no se presenta experimentalmente para la molécula PAA [27] y 5CB [51] y HOAOB [34]. Para otros cristales líquidos [34], las predicciones teóricas para la transición de fase I-N cercanas al punto triple pueden ser consideradas limitadas por las razones mencionadas.

Otra limitación radica en que la teoría utilizada es una expansión a segundo orden de la energía libre de Helmholtz a altas temperaturas, por lo que presenta deficiencias a bajas temperaturas. Benavides *et al.* [48-49] han demostrado que para fluidos esféricos SW caracterizados por una ecuación de estado que utiliza una expansión a altas temperaturas en la aproximación de largo alcance, la teoría llega a ser inadecuada cuando la temperatura es del orden de $0.6T_c$. A pesar de las limitaciones de la teoría utilizada por García-Sánchez *et al.* [29] en la región a bajas temperaturas en el diagrama de fase, la predicción obtenida cerca del punto triple I-L-N que obtuvieron es $T_t \approx 0.3T_c$, lo que sugiere que es posible aplicar la teoría.

4.1. Predicción teórica para el cristal líquido PAA

En virtud de los resultados reportados por García-Sánchez *et al.* [29] y lo mencionado en la introducción, el volumen molecular utilizado en la predicción teórica está relacionado directamente con la calidad de los resultados obtenidos. En la Fig. 3 se muestra un estudio comparativo por medio de la teoría de perturbaciones a segundo orden desarrolla-

da por García-Sánchez *et al.* [29], empleando diferentes valores de volumen para el PAA para una coraza elipsoidal rígida 3.5:1 con $\delta = 0$. En dicha figura se observa que la predicción teórica considerando el volumen de un esferoide (que es 230 \AA^3 [18-30]) es la más inadecuada. La predicción, utilizando 150 \AA^3 [33], arroja una mejor descripción de los resultados experimentales que aquel obtenido con 230 \AA^3 [18-30]. Notesé que cuando se emplea el volumen molecular de 76.8 \AA^3 , calculado a través de las distancias interatómicas de la estructura optimizada con el método PM3 [29] y sustituyendo tales valores de distancia en el volumen de un elipsoide de revolución, se mejora la predicción obtenida que cuando se emplean los volúmenes de 230 \AA^3 [18-30] y 150 \AA^3 [33]. Sin embargo, la mejor predicción del comportamiento experimental se obtuvo con un valor de $V_m = 70.6 \text{ \AA}^3$ [29], que corresponde al espacio ocupado por la densidad electrónica de enlace de la molécula obtenida a un nivel semiempírico. Es importante comentar en esta parte que dicho valor de volumen molecular fue prácticamente el mismo que el que se obtuvo utilizando TFD. No así para los valores que definen la razón a/b, ya que para estos parámetros sí se obtuvieron pequeñas variaciones que a continuación se mencionan. Cabe aclarar que para los estudios que se presentan se utiliza el valor del volumen molecular que corresponde al espacio ocupado por la densidad electrónica de enlace, ya que éste es el que permite tener mejores resultados al predecir el comportamiento experimental.

En esta etapa se presenta en la Fig. 4 una comparación entre la mejor predicción encontrada para V_m , que fue de 70.6 \AA^3 [29] y los valores experimentales considerando un error en la predicción teórica del 5%. Como se puede observar en dicha figura, aun considerando un error del 5%, la teoría no puede predecir cuantitativamente el comportamiento experimental presión contra temperatura en la transición I-N del PAA a 1 atm. En virtud de que esto se mantiene en las otras predicciones que se presentan en este trabajo, ya no se presentará dicho análisis para los otros cálculos aquí encontrados.

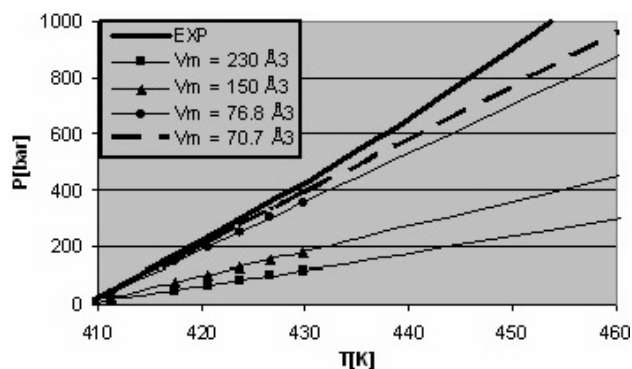


FIGURA 3. Gráfica de la comparación entre el experimento [51-52] y los resultados de la teoría para diferentes valores de V_m del comportamiento presión contra temperatura en la transición de fase I-N para el PAA a 1 atm.

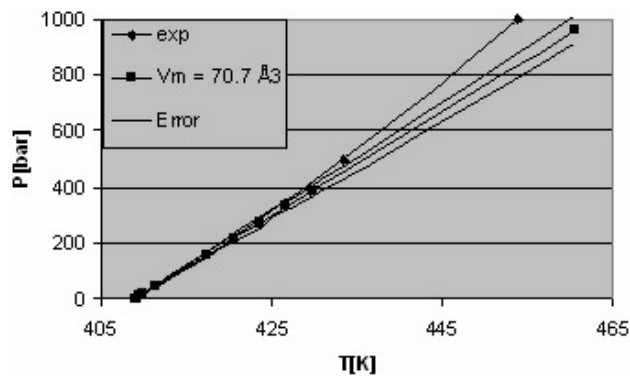


FIGURA 4. Gráfica de la comparación del comportamiento presión contra temperatura en la transición de fase I-N para el PAA a 1 atm., entre el experimento [51-52] y los resultados de la teoría para $V_m = 70.6 \text{ \AA}^3$ [29] considerando un error de $\pm 5\%$.

El volumen proveniente de la densidad de enlace se calculó en 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 version A. 11 [53] y visualizados con Spartan 5.1.1 [54]. Los cálculos involucraron una optimización de geometría al nivel B3LYP/6-31G [55-57]. Utilizando este método se encontró que el volumen molecular de la densidad de enlace es 70.6 \AA^3 , dicho valor es similar al calculado por García-Sánchez *et al.* [29] utilizando el método semiempírico PM3. Pero la diferencia sustancial entre los métodos IPCM y PM3 fue en los resultados obtenidos para a, b y c, esenciales en la determinación del valor k, en particular para los valores de a y b, esto en virtud de que el modelo es un elipsoide de revolución uniaxial ($b = c$). Los valores que se obtuvieron por el método IPCM, son $2a = 15.592 \text{ \AA}$ (la distancia entre los hidrógenos H_{14} y H_{18} del grupo methoxy localizados en los extremos de la molécula PAA) y $2b = 4.28 \text{ \AA}$ (la distancia entre los hidrógenos H_1 y H_5 en la posición meta en el anillo del benceno). Con esto se obtiene un valor de $k \approx 3.643$, teniendo con esto la disyuntiva de tomar el valor de $k = 3.6$ ó $k = 3.7$. Previendo que se tiene un margen de error en la determinación del valor de k, se procedió a efectuar la predicción con ambos valores.

Debido a los resultados arriba mencionados en la Fig. 5 se presenta una comparación de la predicción teórica del comportamiento experimental para los valores de k utilizados en la literatura ($k = 3$ y 3.5) y los encontrados con el método IPCM ($k = 3.6$ y 3.7) considerando el alcance del potencial SW λ igual que k. Como se puede observar para $k = 3$ y $\lambda = 3$, representado por la línea con cuadros, sobrestima el comportamiento experimental para el PAA. Para el caso $k = 3.5$ y $\lambda = 3.5$ (línea con triángulos) se tiene la mejor predicción para el comportamiento experimental del PAA en comparación con los otros casos. Finalmente para $k = 3.6$ y $\lambda = 3.6$ (línea con cruces) y para $k = 3.7$ y $\lambda = 3.7$ (línea con círculos) las predicciones están por debajo del caso $k = 3.5$ y $\lambda = 3.5$, respectivamente. En virtud de que se tienen valores de k y λ diferentes, se puede concluir que el valor de $k = 3$ y $\lambda = 3$ es inadecuado para predecir el comportamiento experimental y

que para el caso $k = 3.5$ y $\lambda = 3.5$ se tiene la mejor predicción del comportamiento experimental presión contra temperatura del PAA.

Adicionalmente en este trabajo, presentamos en la Tabla II un concentrado de los resultados reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo a 1 atm de presión. Entre los resultados que se presentan se observa que la predicción teórica para la temperatura de transición es predicha por la mayoría de los trabajos que se presentan en dicha tabla, esto se puede explicar debido al hecho de que la temperatura de transición en la mayoría de los casos sirve como un parámetro de ajuste. Para el caso del valor de la fracción de empaquetamiento en la transición de fase, ha sido sobrestimada por casi todas las predicciones (ver Tabla II). Es interesante notar que la densidad de transición obtenida por Tjipto-Margo y Evans para las corazas biaxiales sea más pequeña que la obtenida para las corazas uniaxiales. Sin embargo, se ha demostrado [21,63] que, para elipsoides biaxiales, el incremento en la biaxialidad incrementa la separación en la transición de fase I-N a altas densidades y altas presiones. Esta deficiencia puede ser atribuida a las suposiciones teóricas realizadas [21,63], es decir, la aproximación tipo Van der Waals al parecer sobrestima la dependencia angular de las fuerzas atractivas, lo cual resulta en un corte de la transición de fase a bajas densidades. En resumen, la biaxialidad ha mostrado una disminución en el cambio de densidad en la transición de fase I-N. Un resultado que se mantiene en los cálculos obtenidos en este trabajo. Esto fortalece el hecho de que la mejor predicción de dicho parámetro lo tiene Flapper *et al.* [60], los cuales utilizaron una ecuación de estado para esferas duras. También se ha demostrado que la biaxialidad predice un orden orientacional reducido en la fase nemática, lo cual lleva a una sobreestimación del parámetro de orden en la transición de fase. En la Tabla II, se puede observar esto claramente, con las predicciones teóricas para P_2 y P_4 para corazas uniaxiales, es decir, dichas predicciones son mucho más grandes que los valores experimentales, mientras que los resultados para las corazas biaxiales [63] están en excelente acuerdo con el experimento.

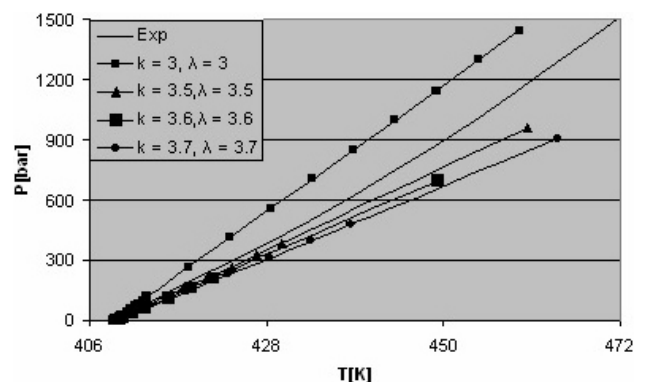


FIGURA 5. Gráfica de la comparación entre el Experimento [51,52] y los resultados de la teoría para diferentes valores de k y λ del comportamiento Presión contra temperatura en la transición de fase I-N para el PAA a 1 atm.

TABLA II. Comparación de varios parámetros obtenidos experimentalmente en la transición de fase I-N a 1 atm de presión para el PAA con las predicciones teóricas reportadas en la literatura.

Trabajo	$V_m [A^3]$	$\varepsilon/k[K]$	$(T[K])_{1atm}$	η	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	$\Delta S/Nk$
Experimento (PAA) [26,31,51]			408.9	0.620	0.360	0.070	0.170
Linder <i>et al.</i> [58]	230		408.0	0.220			0.120
Kromhout <i>et al.</i> [59]	230		408.0	0.380	0.200		
Eldredge <i>et al.</i> [52]	230		434.0	0.510	0.970		6.500
	295		295.0	0.510	0.970		6.500
Baron <i>et al.</i> [23]	230		627.0	0.450			3.500
	295		208.0	0.550	0.930		3.250
Flapper <i>et al.</i> [60]	230		409.0	0.620	0.437		0.536
	230		409.0	0.621	0.452		0.567
Ypma <i>et al.</i> [61]			409.0	0.596	0.473		0.590
Cotter M.A. [62]	230		410.4	0.445	0.542		0.887
Williamson D.C. [20]	100	486	408.8	0.548	0.570	0.230	0.670
	230	486	409.0	0.548	0.570	0.230	0.670
Tjipto-Margo <i>et al.</i> [63]	230	695	406.0	0.523	0.400	0.110	0.230
	230	738	411.0	0.523	0.360	0.090	0.230
Martínez-Richa <i>et al.</i> [33]	150	515.8	409.0	0.562	0.630	0.220	0.800
García <i>et al.</i> [29]	230	515.8	409.0	0.562	0.630	0.220	0.800
En este trabajo	70.7	307.0	409.0	0.519	0.690	0.300	1.070

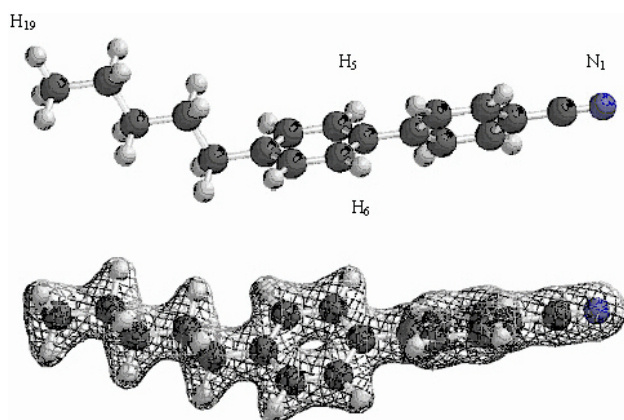


FIGURA 6. Geometría molecular de mínima energía del Cristal Líquido 5CB o 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl ($C_5H_{11}C_6H_4C_6H_4CN$) obtenido por el método IPCM [35].

4.2. Predicción teórica de propiedades termodinámicas para el cristal líquido 5CB

La metodología propuesta en el presente trabajo, misma que involucra la inclusión de la correlación electrónica para el cálculo del volumen molecular, permitió una adecuada predicción del comportamiento termodinámico del cristal líquido PAA, por lo que en esta sección empleamos dicha metodología para analizar el comportamiento del cristal líquido 5CB (Fig. 6). Hasta donde sabemos no existe ningún estudio teórico que utilice el modelo CP para el estudio del comportamiento del cristal líquido 5CB.

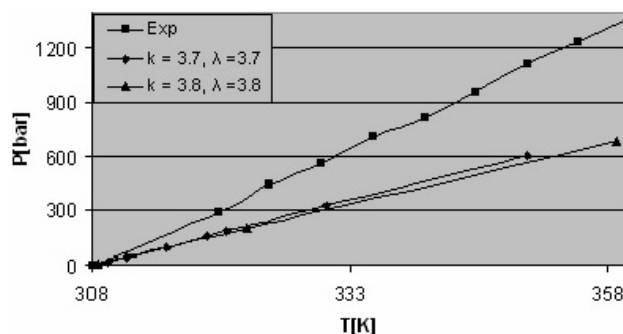


FIGURA 7. Gráfica de la comparación entre el Experimento [51] y los resultados de la teoría para diferentes valores de k y λ del comportamiento Presión contra temperatura en la transición de fase I-N para el 5CB a 1 atm.

Una vez que se optimizó la geometría de la molécula 5CB, al nivel B3LYP/6-31G, fue posible determinar los valores $2a = 15.87 \text{ \AA}$ (distancia entre los hidrógenos (H_{19} y N_1) localizados en los extremos de la molécula) y $2b = 4.24 \text{ \AA}$ (distancia entre los hidrógenos (H_5 y H_6) localizados en la posición meta en el anillo del benceno. Los valores anteriores permitieron obtener un valor de $k \approx 3.743$. El resultado anterior sugiere que se pueden tomar dos posibles valores para k , 3.7 ó 3.8, considerando que se tiene un pequeño margen de error en la determinación del valor de k . En el presente trabajo hemos decidido utilizar ambos valores por cuestión de comparación. Por otro lado, utilizando la metodología desarrollada en el presente trabajo se encontró que para la molé-

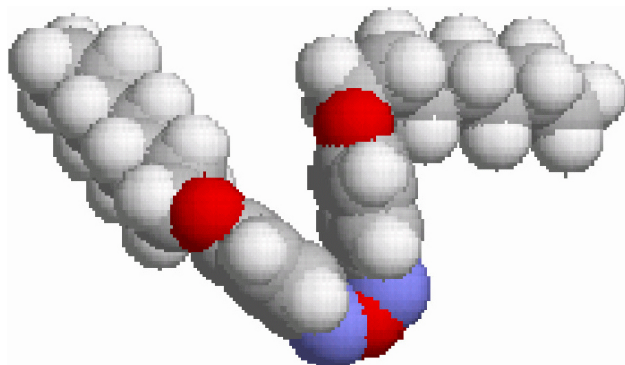


FIGURA 8. Geometría molecular de mínima energía del Cristal Líquido HOAOB o 4-4'-bis(heptiloxy)azoxybenzene ($C_{7}H_{15}OC_6H_4NONC_6H_4OC_7H_{15}$) obtenido por el método IPCM [35].

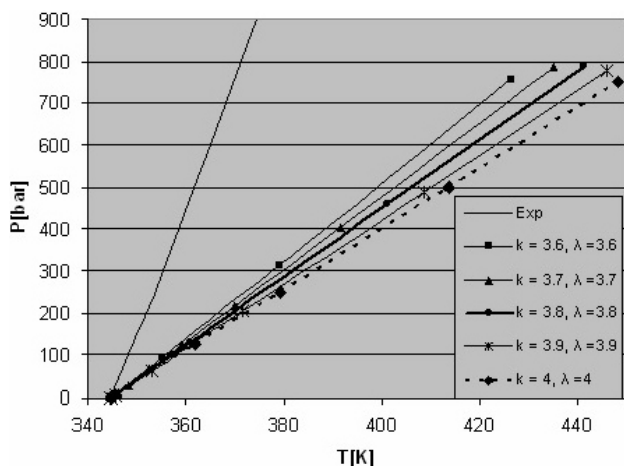


FIGURA 9. Gráfica de la comparación entre el Experimento [51] y los resultados de la teoría para diferentes valores de k y λ del comportamiento Presión contra temperatura en la transición de fase I-N para el HOAOB a 1 atm.

cula 5CB el volumen mapeado a través de la densidad de enlace obtenida al nivel B3LYP/6-31G fue de 80.08 \AA^3 .

En la Fig. 7 se presenta la comparación entre las predicciones teóricas del comportamiento presión contra temperatura, obtenidas con el modelo CP y los valores experimentales reportados para el 5CB [51]. Obsérvese que conforme la combinación k y λ disminuye, la predicción teórica es mejor; resultados similares se obtuvieron para el PAA. Lo anterior sugiere que una dependencia lineal entre los parámetros k y λ no son suficientes para obtener una predicción cuantitativa. Sin embargo, considerar una dependencia no lineal entre estos parámetros mejora las predicciones obtenidas. Para el 5CB la mejor predicción se obtuvo con los valores $k = 3.7$ y $\lambda = 3.7$ (ver Fig. 7).

4.3. Predicción teórica de propiedades termodinámicas para el cristal líquido HOAOB

La teoría CP desarrollada en el presente trabajo se ha aplicado para el estudio de los cristales líquidos PAA y 5CB.

Las moléculas anteriores pueden considerarse como moléculas rígidas debido a la existencia de pocas interacciones electrostáticas en sus extremos. Con la intención de analizar la aplicabilidad de la metodología desarrollada en el presente trabajo y el modelo CP en el caso de moléculas flexibles, hemos seleccionado al cristal líquido HOAOB (ver Fig. 8), debido a la gran flexibilidad de la molécula. Observe, que en esta molécula, no es posible tener valores aproximados para a y b (ver Fig. 8), debido a las interacciones electrostáticas entre sus fragmentos constitutivos. Lo anterior sugiere que para determinar el valor k que se requiere para aplicar la teoría CP, se tiene que proponer dicho valor mediante un proceso de ajuste. En vista de los resultados obtenidos para las moléculas rígidas PAA y 5CB, hemos examinado los siguientes rangos de valores $[3.6 - 4.0]$ y $[3.6 - 4.0]$ para k y λ , respectivamente, donde se ha realizado la restricción $k = \lambda$.

En la Fig. 9 se muestran los resultados obtenidos para las predicciones teóricas obtenidas. Obsérvese que la mejor predicción se obtiene para la combinación de valores $k = \lambda = 3.6$ (línea con cuadros), mientras que la predicción más alejada del valor experimental se obtuvo con los valores $k = \lambda = 4.0$ (línea punteada). Nótese que resultados similares se obtuvieron para el caso de los cristales líquidos PAA y 5CB, en donde la combinación de valores k y λ más pequeña, en el rango seleccionado, resultó dar la mejor predicción con la teoría CP.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio teórico sobre el comportamiento presión-temperatura de los cristales líquidos, PAA, 5CB y HOAOB, utilizando una teoría de perturbaciones tipo Barker-Henderson de segundo orden [29], la aproximación de largo alcance de Ponce y Renon [25] y la aproximación de desacoplamiento de Parsons [14] para el modelo CP. Adicionalmente a esto, una estimación del volumen y de la razón k del cristal líquido fueron derivados utilizando la teoría de los funcionales de la densidad y el método IPCM. La teoría desarrollada fue generalizada para que las propiedades termodinámicas de la fase nemática puedan ser evaluadas y por lo tanto poder estudiar la transición de fase I-N. La predicción del comportamiento P-T para el caso de moléculas que presentan una flexibilidad considerable (HOAOB) y una geometría molecular compleja el modelo CP no fue aplicable; lo anterior sugiere que es necesario incorporar interacciones debido a la flexibilidad en el modelo teórico. En cambio, para moléculas con una estructura rígida (PAA y 5CB), las predicciones teóricas mejoraron sustancialmente. Finalmente, podemos enfatizar que el uso combinado de una teoría de perturbaciones y un método adecuado de mecánica cuántica para obtener parámetros moleculares, como son la razón a/b y el volumen molecular dan una representación más adecuada para condiciones de fase de sustancias reales.

Agradecimientos

El Dr. Eduardo García Sánchez agradece el apoyo recibido por PROMEP para el proyecto PROMEP/103.5/04/1420,

con folio UAZAC-PTC-35 y número de registro UAZ-2005-35243, con lo cual se financio esta investigación. L.H.M.H. agradece el apoyo económico otorgado a través de los pro-

yectos PROMEP UAEHGO-PTC-148, CONACYT 46308 y PAI2006.

- *. Autor para correspondencia.
1. M. Born, *Sits. Phys. Maths.* **25** (1916) 614.
 2. M. Born, *Ann. Phys.* **55** (1918) 221.
 3. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51** (1949) 627.
 4. W. Maier y A. Saupe, *Z. Naturf.* **13** (1958) 564.
 5. D. Frenkel y B.M. Mulder, *Mol. Phys.* **55** (1985) 1171.
 6. D. Frenkel, H.N.W. Lekkerkerker y A. Stroobants, *Nature* **332** (1988) 822.
 7. S.C. McGrother, D.C. Williamson y G. Jackson, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6755.
 8. D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **91** (1987) 4912; *Mol. Phys.* **60** (1987) 1; *J. Chem. Phys.* **92** (1988) 3280; *Erratum* **92** (1988) 5314.
 9. M.P. Allen y M.R. Wilson, *J. Computer Aided Mol. Design* **3** (1989) 335.
 10. M.P. Allen, G.T. Evans, D. Frenkel y B.M. Mulder, *Adv. Chem. Phys.* **86** (1993) 1.
 11. G.J. Vroege y H.N.W. Lekkerkerker, *Rep. Prog. Phys.* **55** (1992) 1241.
 12. S.D. Lee, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 4972.
 13. S.D. Lee, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7036.
 14. J.D. Parsons, *Phys. Rev. A* **19** (1979) 1225.
 15. P.J. Camp, C.P. Mason, M.P. Allen, A.A. Khare, y D.A. Kofke, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 2837.
 16. R. Alben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13** (1971) 193.
 17. M.A. Cotter, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 1098.
 18. W.M. Gelbart, y B.A. Baron, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 207.
 19. B. Linder y R.A. Kromhout, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 6566.
 20. D.C. Williamson, *Mol. Phys.* **95** (1998) 319.
 21. B. Tjijto-Margo y G.T. Evans, *Mol. Phys.* **74** (1991) 85.
 22. M.A. Cotter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **97** (1983) 29.
 23. B.A. Baron u Gelbart, W.M., *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5795.
 24. J.A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2856.
 25. L. Ponce y H. Renon, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 638.
 26. S. Chandrasekhar *et al.*, *Pramana. Suppl.* (1975) 117.
 27. A. Sambroski y G.T. Evans, *Mol. Phys.* **80** (1993) 1257.
 28. E. De Miguel y M.P. Allen, *Mol. Phys.* **76** (1992) 1275.
 29. García-Sánchez, E., Martínez-Richa, A., Villegas-Gasca J. A., Mendoza-Huizar, L. H. and Gil-Villegas, A., *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 10342.
 30. J. Vieillard-Baron, *Mol. Phys.* **28** (1974) 809.
 31. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystal*, 2nd. (Edn., Cambridge University Press, 1992).
 32. J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 209.
 33. A. Martínez-Richa, E. García-Sánchez y D.C. Williamson, *Rev. Mex. Ing. Quím.* **2** (2003) 35.
 34. R. Shashidhar y S. Chandrasekhar, *Journal de Physique, Colloque C1*, supplément au n° 3, Tome 36, (1975) C1-49.
 35. J.B. Foresman y Frisch A.Eleen, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second edition (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA., USA, 1996).
 36. I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (Ed. Prentice Hall, USA, 1991).
 37. A. Sambroski y G.T. Evans, *Mol. Phys.* **80** (1991) 1257.
 38. E. De Miguel y M.P. Allen, *Mol. Phys.* **76** (1992) 1275.
 39. Wolfram Research, *Mathematica* v. 4.0.
 40. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486
 41. S. Miertus, E. Scrocco y J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **55** (1981) 117.
 42. J. Tomasi y M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027.
 43. E. García, D.C. Williamson, and A. Martínez-Richa, *Mol. Phys.* **98** (2000) 179.
 44. M.M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* **52** (1984) 585.
 45. M.M. Telo da Gama, *Observations, predictions and simulations of phase transitions in complex fluids*, edited by M. Baus, L.F. Rull y J.P. Pyckaert, (Dordrecht: Kluwer, 1995) p. 243.
 46. F. Del Río y L. Lira, *Mol. Phys.* **61** (1987) 275.
 47. F. Del Río y L. Lira, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7179.
 48. A.L. Benavides y F. Del Río, *Mol. Phys.* **68** (1989) 983.
 49. A.L. Benavides, J. Alejandre y F. Del Río, *Mol. Phys.* **74** (1991) 321.
 50. D. Henderson, D.H. Scalise y W.R. Smith, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2431.
 51. D. Dunmur, A. Fakuda y G. Luckhurst, *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, Published by: INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001.
 52. C.P. Eldredge, A. Robert, R.A. Kromhout y B. Linder, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 6235.
 53. Gaussian 98. Revisión A. 11, M.J. Frisco *et al.* (Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 2001).
 54. Spartan 02 for Linux Package. Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, C.A. Irving, 92612 USA.
 55. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1998) 3098.
 56. C. Lee., W. Yang y R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
 57. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
 58. B. Linder y R.A. Kromhout., *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 6566.
 59. R.A. Kromhout y B. Linder, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 1755.
 60. S.D.P. Flapper y G. Vertogen, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 3599.
 61. J.G.J. Ypma y G. Vertogen, *Phys. Rev. A* **11** (1978).
 62. M.A. Cotter, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 1098.
 63. B. Tjijto-Margo y G.T. Evans, *Mol. Phys.* **95** (1998) 85.