

Implementacion De La Metodologia Meeps Para La Generacion De Un Programa Monte Carlo Annealing Que Permita Determinar La Transición De Fase Isotropico-Nematico De Esferocilindros

Luis Eduardo Bañuelos García

<http://orcid.org/0000-0002-6304-5383>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Mario Molina Almaraz

<http://orcid.org/0000-0002-4779-6312>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Ileri Aydee Sustaita Torres

<http://orcid.org/0000-0002-6381-6387>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Osbaldo Vite Chávez

<https://orcid.org/0000-0003-0438-8105>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Sahara Araceli Pereyra López

<https://orcid.org/0000-0001-7659-6697>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

José Manuel Cervantes Viramontes

<https://orcid.org/0009-0009-8379-6713>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Ana Lourdes Aracely Borrego Elías

<https://orcid.org/0000-0003-3890-5027>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

Eduardo García Sánchez

<http://orcid.org/0000-0002-5219-4623>

*Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas”
Zacatecas, México*

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la implementación de la metodología MEPPS para la generación de un programa de cómputo que permita minimizar el funcional de la energía libre de Helmholtz para caracterizar el comportamiento experimental en la transición de fase Isotrópico-Nemático de esferocilindros, a través del programa Visual Studio 2005. Se encontró que dicho programa generaba el comportamiento presión – fracción de empaquetamiento (densidad) característico de los Cristales Líquidos.

Date of Submission: 14-08-2024

Date of acceptance: 29-09-2024

I. INTRODUCCION

El objetivo principal de cualquier investigador es generar o predecir cualitativamente y/o cuantitativamente el comportamiento experimental (modelo o sistema real) presente en la naturaleza. Por esto, se han establecido modelos teóricos que permiten hacer inferencias de un fenómeno en particular, por medio de la generación de una teoría o por simulaciones por computadora. Además, es necesario evaluar la capacidad de predicción, sin embargo, cuando un modelo teórico es generado, en muchos casos, el estudio es limitado a describir cualitativamente el comportamiento experimental, y describir parcialmente el comportamiento de forma cuantitativa. Las causas por las que esto puede ocurrir, podrían ser que el investigador, en su formación académica, no haya desarrollado la competencia investigativa, la cual puede adquirirse mediante el uso e implementación de metodologías para realizar un trabajo de investigación. Un ejemplo particular de esto, se presenta en estudios donde el objetivo es la predicción del comportamiento termodinámico, en las transiciones de fase de los Cristales Líquidos, los cuales son materiales que presentan una estructura cristalina parcialmente ordenada y fluides. En este trabajo se describirá, con fines didácticos, todo el proceso que implica implementar la metodología MEPPS (Cervantes et al., 2017) para predecir el comportamiento experimental del cristal líquido MBBA (4-methoxybenzilidene-4'-butylaniline) y que tradicionalmente no se presentan en artículos de revistas indizadas (García-Sánchez et al., 2015)

II. CONCEPTO O PRE-PRODUCCION

Una de las aplicaciones más conocidas en la actualidad, en donde se hace uso de las propiedades optoelectrónicas que presentan los Cristal Líquidos, es para la generación de pantallas de Cristal Líquido (LCD) en ordenadores portátiles, monitores de ordenador, pantallas de calculadoras y relojes (Van Hecke, 2001). Sin embargo, el MBBA es afectado por la generación de impurezas y la modificación de sus propiedades ópticas. Aunque, esto se puede solucionar al combinar al MBBA con otros componentes, y puede ser utilizado para la generación de lubricantes, al tener una viscosidad más pequeña en la fase Nemática (N) que en la fase Isotrópica (I), y por otro lado, los coeficientes de fricción se mantienen conforme existe un incremento de la temperatura, aun cuando se sobrepasa el punto de transición de fase I-N, esto se debe a que dicha transición varía también en función de la Presión y la Densidad (Deshamps et al., 2008, Kuss, 1978).

III. ANALISIS

Las predicciones teóricas que han dado resultados cuantitativos del comportamiento experimental (García-Sánchez et al., 2015) se enfocan en predecir el comportamiento presión-temperatura en la transición I-N, dejando de lado el comportamiento densidad-temperatura que es el objetivo de este trabajo, esto, utilizando como comparación los datos experimentales reportados por Kuss (1978)

IV. DISEÑO

En este trabajo utilizaremos las teorías de perturbaciones a primer orden de Williamson (1998) y González-Cabrera et al. (2009), y de Segundo orden de García-Sánchez et al. (2002), que han sido utilizadas para predecir el comportamiento presión-temperatura en la transición I-N.

Las teorías de perturbaciones, que describen la expresión de la Energía Libre de Helmholtz A , que serán utilizadas en este trabajo, de manera general, presentan las siguientes contribuciones:

$$a = \frac{\beta A}{N} = \frac{A}{Nk_B T} = \frac{A_{ideal}}{Nk_B T} + \frac{A_{\Omega}}{Nk_B T} + \frac{A_{exceso}}{Nk_B T} + \frac{A_{atractiva}}{Nk_B T} \quad (1)$$

Donde $\beta = 1/k_B T$, A es la energía libre de Helmholtz, A_{ideal} es la contribución ideal a la energía libre, A_{Ω} es la contribución a la energía libre producto de la pérdida de entropía debido al orden orientacional, A_{exceso} es la energía libre de exceso del fluido de referencia y $A_{atractiva}$ es la contribución atractiva a la energía libre. La contribución ideal está dada por

$$\frac{A_{ideal}}{Nk_B T} = \ln\left(\frac{\rho \Lambda^3 h^2}{8\pi^2 I k_B T}\right) - 1 = \ln(\eta) + \ln\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{\Lambda^3 h^2}{8\pi^2 I k_B V_0}\right) - 1 \quad (2)$$

Donde $\rho = N/V$ y $\eta = \rho V_0$. El término orientacional de la energía libre está dado por la expresión de Onsager (1949)

$$\frac{A_{\Omega}}{Nk_B T} = \int f(\Omega) \ln[4\pi f(\Omega)] d\Omega \quad (3)$$

Donde $f(\Omega)$ es la función de distribución orientacional por partícula para un ángulo sólido Ω . Onsager que

$$f(\Omega) = f(\theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad \text{para la fase N y}$$

$$f(\Omega) = f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \quad \text{para la fase I. La energía libre de exceso o de coraza dura está dada por}$$

$$\frac{A_{exceso}}{Nk_B T} = \frac{\langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}}{8V_m} \left[\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] \quad (4)$$

Aquí $\langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} = \iint V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2$ y $V_m = V_m^{HC} = V_0$, donde

$V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2)$ es el volumen excluido de una coraza dura debido a la presencia de una segunda, el cual, comprende la región espacial descrita por la separación entre los centros de masa de dos corazas convexas, y están en función de las orientaciones relativas entre ellas. Para el caso en que la región de interacción (atractiva o repulsiva) o coraza presenta una geometría elipsoidal, el volumen excluido puede ser expresado como (González-Cabrera, 2008):

$$\frac{\langle V_{excl}^{elipsoide}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}}{8V_m^{HC}} = d_0(k) - 16\pi^2 \sum_{n=1}^4 d_n(k) \left[\int_0^1 P_n(x) f(x) dx \right]^2 \quad (5)$$

Donde los coeficientes $d_n(k)$ se pueden apreciar en la Tabla 1,

Tabla 1

Coefficientes del proceso de ajuste a los polinomios de Legendre del Volumen Excluido entre dos elipsoides

$d_{2n}(k)$	Ajuste de los coeficientes a polinomio de diferentes grados
$d_0(k)$	$1.0404224126634527 - 0.2124822065050437911k + 0.200376367800779497k^2$ $-0.0452960284393375545k^3 + 0.00574306142400010699k^4$ $-0.000379115304850269341k^5 + 0.0000101212234726092131k^6$
$d_2(k)$	$0.0179333444346647663 - 0.181480728982367889k + 0.19209470067370038k^2$ $-0.047788875213772485k^3 + 0.00632342440673977534k^4$ $-0.000426752674233666162k^5 + 0.000011536970888947082k^6$
$d_4(k)$	$0.0194078111400190493 - 0.0239566112411885301k$ $+0.00203625455229150542k^2 + 0.00598992119559058089k^3$ $-0.00180995207304058407k^4 + 0.00024059689272044018k^5$ $-0.000022211094866727814k^6 + 0.0000100621182481881099k^7$
$d_6(k)$	$-0.010292896516519108 + 0.0245974193467313462k$ $-0.022282083144730383k^2 + 0.00958219741464688645k^3$ $-0.0021002657855277954k^4 + 0.000276712894861745617k^5$ $-0.000022211094866727814k^6 + 0.00000100621182481881099k^7$ $-0.0000000197936446851484646k^8$
$d_8(k)$	$0.00340145568249058971 - 0.0103737138719856858k$ $+0.0128603133989782225k^2 - 0.00834614249029559651k^3$ $+0.00306427700897882848k^4 - 0.00065850083307786612k^5$ $+0.0000871812524289356005k^6 - 0.00000703189845731186569k^7$ $+0.000000317576022608253305k^8 - 0.0000000061611627577897798k^9$

Williamson (1998) desarrollo una teoría de perturbaciones a primer orden tipo Barker-Henderson para el modelo Convex Peg HERSWS, que comprende una coraza rígida elipsoidal circunscrita en una coraza atractiva esférica, expresada de la siguiente manera:

$$\frac{A_{atractiva}^W}{Nk_B T} = \frac{-4\eta}{T^*} \left[\frac{\lambda^3}{k} - \frac{3 \langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}}{8V_m^{HC}} \left[\frac{K_{HS} - 1}{24\eta} \right] \right] \quad (6)$$

Donde $k = a/b$, $T^* = k_B T / \varepsilon$ y K_{HS} es el factor de compresibilidad de esferas duras, que esta expresado de la siguiente manera: $K_{HS} = \frac{(1-\eta)^2}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4}$, García-

Sánchez (GS) et al. (2002) efectuaron una extensión a Segundo orden de la teoría desarrollada por Williamson (1998), expresada por:

$$\frac{A_{Atractiva}^{GS}}{Nk_B T} = \left(\frac{A_{Atractiva}^W}{Nk_B T} \right) - \frac{\eta}{2T^{*2}} \left[1 + \frac{k \langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} [K_{HS} - 1]}{8V_m^{HC}} \right] \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{T^* A_{Atractiva}^W}{Nk_B T} \right) \right\} \quad (7)$$

González-Cabrera (GC) et al. (2009) desarrollaron una teoría de perturbaciones a primer orden que comprende una coraza rígida elipsoidal circunscrita en una coraza atractiva elipsoidal,

$$\frac{A_{Atractiva}^{GC}}{Nk_B T} = -4\eta \left(e^{\frac{1}{T^*}} - 1 \right) \left[\left(\frac{b_\lambda}{b} \right)^2 \frac{\langle V_{excl}^\lambda(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}}{\langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}} - 1 \right] \left(\frac{\langle V_{excl}^{HC}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}}{8V_m^{HC}} \right) \quad (8)$$

Además, se considera que $\frac{V_m^{atractivo}}{V_m^{HC}} = \left(\frac{b_\lambda}{b} \right)^2$. Para determinar las propiedades termodinámicas de presión y

potencial Químico se pueden obtener a través de $P^* = \frac{P V_m^{HC}}{k_B T} = \eta \left[1 + \eta \left(\frac{\partial(A-A^{ideal})}{\partial \eta} \right) \right]$ y

$\mu^* = \frac{\mu}{k_B T} = \ln(\eta) + \left(\frac{A-A^{ideal}}{Nk_B T} \right) + \eta \left(\frac{\partial(A-A^{ideal})}{\partial \eta} \right)$ Los parámetros y variables de entrada, internos, de salida y los correspondientes al modelo teórico se concentran en la Tabla 2.

Tabla 2
Parámetros y variables del modelo teórico y respectivas restricciones.

Parámetr o	Nombre	Tipo	Restricción	Unidades
A	Energía Libre de Helmholtz			J
k_B	Constante de Boltzmann		$1.38064852 \times 10^{-23}$	J/°K
a	Eje principal del elipsoide rígido		$a > b$	m
b, c	Semieje del elipsoide rígido		$b = c$	m
b_λ	Eje principal del elipsoide atractivo		$a > b_\lambda$	
$\frac{b_\lambda}{b}$	Razón entre los semiejes de las corazas atractiva y repulsiva	De entrada		
k	Razón entre el eje principal y el semieje del elipsoide		$3 \leq k \leq 10$	
Λ	Longitud de onda de De Broglie		$\Lambda > 0$	m
I	Momento de inercia molecular		$I > 0$	Kg m
h	Constante de planck		6.628×10^{-34}	J s
α	Parámetro variacional	Interno	$\alpha > 0$	
θ	Ángulo polar del eje molecular		$0 \leq \theta \leq 2\pi$	rad
ϕ	Ángulo azimutal		$0 \leq \phi \leq \pi$	rad
N	Número de moléculas		$N > 0$	moléculas
V	Volumen del sistema		$V > 0$	m ³
T	Temperatura		$T > 0$	°K
T*	Temperatura reducida	De Entrada	$T^* \geq 0$	
P	Presión		$P > 0$	Pa y bar
P*	Presión reducida		$P^* \geq 0$	
P_i^*	Presión reducida Isotrópica	De Salida	$P_i^* \geq 0$	
P_N^*	Presión reducida Nemática	De Salida	$P_N^* \geq 0$	
μ	Potencial químico			G
μ^*	Potencial químico reducido			
μ_i^*	Potencial químico Isotrópico	De salida	$\mu_i^* \geq 0$	
μ_N^*	Potencial químico Nemático	De salida	$\mu_N^* \geq 0$	
S_2	Parámetro de Orden	De Salida	$0 \leq S_2 \leq 1$	
ρ	Densidad numérica		$\rho > 0$	Moléculas/m ³
ρ_i	Densidad en la fase Isotrópica		$\rho_i > 0$	gr/cm ³

ρ_N	Densidad en la fase Nemática		$\rho_N > 0$	gr/cm ³
η	Fracción de empaquetamiento		$0 \leq \eta \leq 1$	
η_I	Fracción de empaquetamiento en la fase Isotrópica	De Salida	$0 \leq \eta_I \leq 1$	
η_N	Fracción de empaquetamiento en la fase Nemática	De Salida	$0 \leq \eta_N \leq 1$	
ε	Profundidad del potencial de pozo cuadrado			J
λ	Alcance del potencial del pozo cuadrado	De entrada	$\lambda = k$	
λ_{eff}	Alcance efectivo		$\lambda_{eff} = (\lambda^3 / k)^{1/3} \geq 2$	
V_m	Volumen molecular de la coraza dura y de la molécula		$V_m > 0$	m ³
$V_m^{atractiva}$	Volumen molecular de la coraza atractiva		$V_m^{atractiva} \geq V_m$	m ³

Para efectuar los cálculos en la región del diagrama de fase correspondiente a la transición de fase I-N, se evalúan los parámetros o variables de entrada, la función de prueba de Onsager (1949) para la fase Nemática y para la fase I en la expresión de la energía libre, a continuación, se llevan a cabo las integrales correspondientes en ambas expresiones. En el caso de la fase N, se procede a efectuar el proceso de minimización de la energía libre con respecto al parámetro interno variacional sobre un amplio rango de valores de la fracción de empaquetamiento, los valores obtenidos con el proceso de minimización, son ajustados a un polinomio en función de la fracción de empaquetamiento, después, estos son sustituidos de nuevo en el funcional de la energía libre para la fase N. Finalmente, se determinan la presión y el potencial químico reducidos utilizando la expresión de la energía libre, esto, para cada una de las fases, con estas expresiones, se procede a encontrar que valores de la fracción de empaquetamiento cumplen con la condición de equilibrio, que consiste en que el potencial químico y la presión sean iguales respectivamente en cada fase.

V. Desarrollo

En la Tabla 3, se presentan los volúmenes moleculares correspondientes a las regiones de interacción atractiva y repulsiva, así como a las relaciones adimensionales que describen las razones entre las dimensiones, que corresponden a los ejes principales y semiejes de las corazas elipsoidales de los modelos Convex Peg, tanto atractivos, como repulsivos (García-Sánchez et al., 2015; González-Cabrera, 2009).

Tabla 3
Parámetros teóricos requeridos para predecir el comportamiento experimental del MBBA.

Cristal	Volumen	Volumen	a/b	a/b _λ	b _λ /b
Líquido	Molecular	Molecular			
	Individual	0.002			
	0.08	electrons/Å ³			
	electrons/Å ³				
MBBA	89.15	371.90	3.0	1.469	2.042
MBBA	82.85	343.14	3.0	1.474	2.035
MBBA	82.82	341.48	3.0	1.477	2.031
(MBBA) ₆	81.52	330.48	3.0	1.490	2.013
	81.52	330.48	3.0	1.490	2.013

VI. IMPLEMENTACION

En esta sección se lleva a cabo la generación de los algoritmos para las teorías de perturbaciones desarrolladas por Williamson (W) (1998), García-Sánchez et al. (2002) y González-Cabrera (GC) et al. (2009), esto, con el fin de predecir el comportamiento experimental densidad-temperatura en la transición de fase I-N del MBBA LC. Dicha programación se llevó a cabo utilizando el software Mathematica 4.0. Durante el proceso de generación del programa de simulación se pueden generar errores de compilación en tiempo de ejecución y errores de ejecución, entre los que se pueden mencionar los errores de sintaxis, procesos no válidos, lógicos, etc. Dichos errores son detectados en la etapa de Validación y Verificación del programa del modelo teórico, y es en esta etapa de implementación, en donde se procede a corregir el programa de simulación.

VII. VALIDACION Y VERIFICACION

Verificación del modelo no Formal o Conceptual. El proceso de verificación fue llevado a cabo por los revisores de cada uno de los artículos publicados en las respectivas revistas.

Validación del modelo no Formal o Conceptual. El proceso de validación del modelo no formal comprendió tres etapas fundamentales y que se presentan a continuación: **a) Validación por expertos.** El proceso de validación del modelo conceptual por expertos, se llevó a cabo durante el proceso de revisión de los sinodales que evaluaron los artículos desarrollados por Williamson (1998), García-Sánchez et al. (2002) y González-Cabrera et al. (2009), en donde se validó que los modelos no formales o conceptuales son representativos del sistema real, ya que pueden describir teóricamente la transición de fase I-N, **b) Mediciones en el Sistema Real.** El proceso de validación se llevó a cabo por los sinodales que evaluaron los artículos desarrollados por Williamson (1998), García-Sánchez et al. (2002) y González-Cabrera et al. (2009), al constatar que las teorías mencionadas anteriormente, describen en su momento, de manera cuantitativa o cualitativa el comportamiento experimental de la transición I-N para diversos LC's y **c) Resultados Teóricos.** Este proceso de validación, fue llevado a cabo, únicamente con la teoría de perturbaciones descrita por Williamson (1998), ya que, en este trabajo se presenta una comparación de datos generados por el modelo conceptual, que fueron comparados con datos de simulación Monte Carlo para ese modelo en particular.

Verificación del Modelo Formal o Modelo de Simulación. El proceso de verificación se realizó llevando a cabo una revisión exhaustiva para determinar que el modelo formal o de simulación cumpla, por un lado, con los requisitos de diseño, y por otro lado, que el modelo no formal fue correctamente implementado en los algoritmos que comprenden el programa de simulación.

Validación del Modelo Formal o Modelo de Simulación. Para llevar a cabo el proceso de validación, se efectuaron **corridos de prueba**, de la manera siguiente: a) Se introdujeron parámetros o variables de entrada válidos y que cumplieran con las restricciones definidas en el modelo no formal o de simulación, y a continuación se ejecutó el programa. En el caso, en que existieron errores, se regresó a la etapa de implementación para identificarlos y corregirlos, b) Se sustituyeron los valores de los parámetros de estado válidos, y que cumplieran con las restricciones definidas en el modelo no formal, esto, en líneas de código que así lo permitían. En los casos en que existieron errores, se regresó a la etapa de implementación para identificarlos y corregirlos. C) Se procedieron a efectuar corridas de prueba, introduciendo variables y parámetros de estado que no cumplieran con las restricciones definidas en el modelo no formal, esto con el objeto de detectar errores y además, delimitar y validar el campo de actuación del modelo formal. En los casos en que se presentaron errores, se regresó a la etapa de implementación para identificarlos y corregirlos.

En lo que respecta a la delimitación del campo de actuación del modelo no formal y formal, se consideró analizar únicamente parte del diagrama de fase. Específicamente, el comportamiento experimental en la Transición de fase I-N para el MBBA LC, para lo cual, se requiere definir y delimitar los parámetros de entrada del modelo no formal, y que son determinados en base a determinadas características intrínsecas presentes en el MBBA LC (García-Sánchez et al., 2015; González-Cabrera, 2009), dichos valores son presentados en la Tabla 4.

Tabla 4

Teoría	Parámetros del modelo no formal que delimitan los casos de estudio			
	MBBA			
	$k = \frac{a}{b}$	λ	$\frac{a}{b_{\lambda}}$	$\left(\frac{b_{\lambda}}{b}\right)^2$
Williamson (1998)	3.0	3.0		
García-Sánchez y col. (2002)	3.0	3.0		
González-Cabrera y col. (2009)	3.0		1.469	4.171
			1.474	4.142
			1.477	4.126
			1.490	4.054

Con el objetivo de optimizar el proceso de simulación, se incorporaron a los algoritmos, las líneas de código descritas a continuación, que permiten encontrar gráficamente valores aproximados a los valores de la fracción de empaquetamiento óptimos que cumplen con la condición de equilibrio para la transición de fase I-N, lo cual, nos permite disminuir notablemente el tiempo de simulación que se lleva para encontrar un punto en el diagrama de fase.

```
ppnem = ParametricPlot[{pnem[et], unem[et]}, {et, 0.495, 0.505}]
ppiso = ParametricPlot[{piso[et], uiso[et]}, {et, 0.59, 0.6}]
```

Show[ppnem, ppiso]

El proceso para encontrar los valores óptimos de las fracciones de empaquetamiento que cumplen con la condición de equilibrio, consiste en asignarle un rango de valores a las fracciones de empaquetamiento I y N, que nos permiten evaluar la presión y el potencial químico, tanto para la fase I como para la N, teniendo en consideración que la fracción de empaquetamiento correspondiente a la fase I es menor que la correspondiente a la fase N, después, se procede a visualizar gráficamente que valores permiten que las líneas rectas que se encuentran debajo de la curva se interceptan en algún punto, como se puede apreciar en la Figura 1, que al momento de cumplirse, nos permiten generar valores muy cercanos a los valores que cumplen con la condición de equilibrio y que en su momento serán utilizados en la línea de código descrita a continuación, la cual, permite encontrar los valores de la fracción de empaquetamiento óptimos para cada fase, que cumplen con la condición de equilibrio en el proceso de simulación.

fin = FindMinimum[qfun[etiso, etnem], {etiso, 0.0116}, {etnem, 0.3236}]

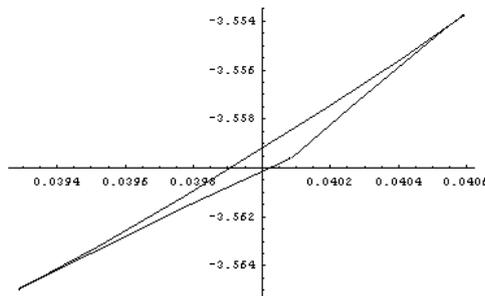


Figura 1. Punto de la transición de fase I-N

Verificación Operacional o de Resultados. Para llevar a cabo la verificación, se deben hacer, si es posible efectuar, las siguientes actividades: **a) Calibración.** El proceso de calibración de los resultados de simulación se llevó a cabo, con los datos obtenidos en este trabajo (Tabla 5) utilizando la teoría desarrollada por Williamson (1998) con $k = \lambda = 3$, al compararlo con los datos reportados por Williamson (1998) y Martínez-Richa et al. (2003). Como se puede apreciar en dicha tabla, los datos que se obtuvieron en este trabajo prácticamente son iguales a los que obtuvo Martínez-Richa et al. (2003). Sin embargo, difieren con lo que obtuvo Williamson (1998), esto se debe, a que en este trabajo utilizamos los mismos coeficientes descritos en la Tabla 1 que utilizó Martínez-Richa et al. (2003) para el volumen excluido entre dos corazas elipsoidales, a diferencia de Williamson (1998). Con este resultado podemos decir que el proceso de verificación operacional o de resultados fue exitoso. **b) Generación y documentación de datos de simulación.** En esta sección, se muestran los resultados de simulación obtenidos en este trabajo utilizando la teoría de Williamson (1998) (Tabla 6), la teoría de García-Sánchez et al. (2002) (Tabla 7) y la teoría de González-Cabrera et al. (2009) (Tabla 8, 9, 10 y 11) en base a los parámetros y variables de entrada descritos en la Tabla 6 y **c) Verificación de los datos de simulación.** En esta etapa, se efectuó el proceso de verificación de todos los datos de simulación que se obtuvieron en este trabajo, encontrando que son reproducibles y no presentan desviaciones en sus respectivos valores de una simulación a otra.

Tabla 5

Comparación de datos de simulación con resultados reportados en la Literatura para la teoría de Williamson [57] en la transición de fase I-N para $k = \lambda = 3$

T^*	η_I	η_N	P^*	η_I	η_N	P^*	η_I [57]	η_N	P^*
2.8	0.561	0.570	11.10	0.561	0.570	11.10	0.558	0.567	10.73
2.6	0.560	0.570	10.74	0.560	0.570	10.74	0.557	0.566	10.41
2.4	0.560	0.570	10.31	0.560	0.569	10.31	0.556	0.565	9.81
2.2	0.559	0.569	9.81	0.559	0.569	9.81	0.554	0.563	9.22
2.0	0.559	0.569	9.21	0.558	0.569	9.22	0.553	0.562	8.63
1.8	0.558	0.568	8.49	0.558	0.568	8.49	0.553	0.562	7.92
1.6				0.557	0.567	7.58	0.552	0.561	7.06

1.4				0.555	0.566	6.43	0.550	0.561	5.94
1.2				0.553	0.565	4.91	0.548	0.559	4.44
1.0	0.550	0.564	2.81	0.550	0.565	2.81	0.545	0.557	2.39
0.9	0.548	0.563	1.43	0.548	0.563	1.43	0.543	0.556	1.05
0.89				0.548	0.563	1.27	0.543	0.556	0.89
0.88				0.547	0.563	1.12	0.542	0.556	0.74
0.87				0.547	0.563	1.00	0.542	0.556	0.59
0.86				0.547	0.563	0.79	0.542	0.556	0.43
0.85				0.546	0.563	0.62	0.542	0.556	0.25
0.845							0.542	0.556	0.18
0.842							0.541	0.555	0.11
0.841							0.541	0.555	0.09
0.84				0.546	0.563	0.45	0.541	0.555	0.00
0.83	0.546	0.563	0.28	0.546	0.562	0.28			
0.82	0.546	0.562	0.10						
0.816	0.546	0.562	0.02	0.545	0.562	0.03			
0.815	0.546	0.562	0.01	0.545	0.562	0.01			
0.814	0.545	0.562	0.00	0.545	0.562	0.00			

Tabla 6

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por Williamson (1998) para la transición de fase I-N para $k = \lambda = 3$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
2.8	0.560855	0.570262	11.1045	20.4429	0.567222	0.449577
2.6	0.56042	0.569951	10.7389	19.2549	0.568984	0.455768
2.4	0.55991	0.569596	10.3137	17.871	0.570821	0.463403
2.2	0.559304	0.569188	9.81292	16.2387	0.572221	0.473065
2	0.558571	0.568706	9.21444	14.284	0.574085	0.485183
1.8	0.557664	0.568108	8.48643	11.9009	0.577519	0.500162
1	0.549944	0.563939	2.80704	-	0.604955	0.66459
0.9	0.547834	0.563118	1.42743	6.91468	-	0.722205
0.83	0.545675	0.562528	0.27646	11.5487	0.615611	0.77816
0.82	0.545675	0.562445	0.09704	-15.435	0.621398	0.77816
0.816	0.545513	0.562413	0.0241204	-	0.622642	0.787642
0.815	0.54552	0.562406	0.00577298	16.0426	-	0.791563
0.814	0.545491	0.562398	-0.012603	16.2896	0.623154	0.791563
				16.7976	-	0.792708
				-16.414	0.623592	0.792708
					0.623709	0.793709

Tabla 7

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por García-Sánchez y col. (2002) para la transición de fase Isotrópico-Nemático para $k = \lambda = 3.0$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
0.814	0.54537	0.562608	0.391358	-15.839	0.062782	0.777914
0.805	0.545081	0.562545	0.233319	-	0.628203	0.786676

				16.3929		
0.8	0.544917	0.562511	0.144141	-	0.629422	0.791726
				16.7058		
0.795	0.544753	0.562484	0.0541831	-17.022	0.630131	0.797045
0.793	0.544682	0.562464	0.0175982	-	0.630338	0.799012
				17.1501		
0.792	0.544648	0.562458	0.0000000	-	0.630474	0.80008
				17.2142		

Tabla 8

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) para la transición de fase I-N para $k = 3.0$ y $a/b_\lambda = 1.469$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
1	0.508196	0.523297	4.0483	2.9644	0.632781	1.05745
0.9	0.49619	0.514592	2.40784	-	0.65196	1.35534
				2.21554		
0.8	0.477887	0.504025	0.354334	-	0.684891	2.01624
				9.05979		
0.79	0.47547	0.502456	0.122607	-	0.689729	2.12856
				9.86249		
0.788	0.474778	0.502743	0.0759538	-	0.691424	2.15365
				10.0254		
0.786	0.474463	0.502536	0.0285658	-	0.691959	2.1778
				10.1903		
0.785	0.478203	0.502433	0.0048012	-	0.692241	2.19012
				10.2732		
0.784	0.473941	0.502329	0	-	0.692533	2.2026
				10.3563		

Tabla 9

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) para la transición de fase I-N para $k = 3.0$ y $a/b_\lambda = 1.474$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
1	0.508948	0.523902	4.16485	3.32914	0.63161	1.05407
0.9	0.497124	0.515252	2.5334	-	0.650577	1.32402
				1.80574		
0.8	0.479178	0.504628	0.487867	-	0.689094	1.96881
				8.59588		
0.785	0.475465	0.503128	0.135291	-	0.679286	2.1208
				9.80874		
0.78	0.474304	0.502476	0.0201972	-10.215	0.623773	2.19656
0.779	0.474039	0.502372	0	-	0.694011	2.2091
				10.2989		

Tabla 10

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) para la transición de fase I-N para $k = 3.0$ y $a/b_\lambda = 1.477$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
1	0.508948	0.523902	4.16485	3.32914	0.63161	1.05407
0.9	0.497124	0.515252	2.5334	-	0.650577	1.32402
				1.80574		
0.8	0.479178	0.504628	0.487867	-	0.689094	1.96881

					8.59588	
0.785	0.475465	0.503128	0.135291	-	0.679286	2.1208
					9.80874	
0.78	0.474304	0.502476	0.0201972	-10.215	0.623773	2.19656
0.779	0.474039	0.502372	0	-	0.694011	2.2091
					10.2989	

Tabla 11

Determinación de parámetros utilizando la teoría desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) para la transición de fase I-N para $k = 3.0$ y $a/b_\lambda = 1.490$

T^*	η_I	η_N	P^*	μ^*	S_2	S^*
1.0	0.481922	0.494042	5.87328	13.5485	0.592988	0.841712
0.9	0.469334	0.492832	4.90873	10.9406	0.580043	1.27578
0.8	0.441636	0.458654	3.34855	6.73142	0.622384	1.25405
0.7	0.405875	0.431063	1.82479	2.03816	0.66113	1.83357
0.6	0.342285	0.404537	0.282142	-3.6548	0.74977	3.97309
0.59	0.331326	0.404391	0.137954	-	0.763402	4.5339
				4.27794		
0.583	0.322068	0.405051	0.0395745	-	0.77449	5.03966
				4.71873		
0.582	0.320528	0.40518	0.0254293	-	0.774439	5.11191
				4.78289		
0.58	0.317389	0.405534	0	-	0.777248	5.282
				4.90986		

Procesamiento de los datos de simulación. Para determinar la capacidad de predicción se requiere determinar el valor de la profundidad del pozo cuadrado $T^* = \frac{K_B T}{\epsilon}$ tomando el valor de T^* en el punto triple para cada caso de estudio, es decir, $T_{Tr}^* \equiv T_{IN}^*$ y el valor experimental del LC en dicho punto (318.7 °K para el MBBA) se puede determinar el valor de $\epsilon = \epsilon_{IN}$. En la Tabla 12 se presentan los diferentes valores del valor de la profundidad del pozo cuadrado para las diferentes teorías utilizadas en este trabajo. Para determinar los valores de la temperatura se necesita únicamente seleccionar el valor de $\epsilon = \epsilon_{IN}$ y sustituir el valor T^* que se obtuvo durante la simulación. Para determinar el valor de la presión se utiliza $P^* = \frac{PV_m}{\epsilon T^*}$, donde $P = P_f - P_i$, para este caso en particular, $P_i = 1$ atm. y V_m es el volumen molecular individual cuando el sistema está aislado, que ocurre cuando el valor de la densidad electrónica es 0.08 electrones/Å³. Para determinar la densidad, se requiere $\rho = \frac{M_r \eta}{N_A V_m}$. En esta expresión, N_A es el número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol) y M_r es el peso atómico o masa molecular relativa (267.358 gr/mol para el MBBA).

Tabla 12

Parámetros o variables para el MBBA requeridos para predecir el comportamiento densidad-temperatura en la transición de fase I-N.

Teoría	k	λ	$s = \frac{a}{b_\lambda}$	$\left(\frac{b_\lambda}{b}\right)^2$	T^*	ϵ/J	$V_m / \text{Å}^3$
Williamson (1998)	3.0	3.0			0.814	5.4056x10 ⁻²¹	89.15
García-Sánchez et al. (2002)	3.0[5]	3.0			0.792	5.5557x10 ⁻²¹	89.15
González-Cabrera et al.	3.0		1.469	4.171	0.784	5.6124X10 ⁻²¹	89.15
			1.474	4.142	0.779	5.6484X10 ⁻²¹	82.85

(2009)	1.477	4.126	0.779	5.6484×10^{-21}	82.82
	1.490	4.054	0.580	7.5864×10^{-21}	81.52

Validación Operacional o de Resultados. En lo que respecta al proceso de validación de resultados, podemos mencionar, que la teoría desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) puede predecir cuantitativamente el comportamiento presión-temperatura en la región del diagrama de fase, descrita por la transición de fase I-N del MBBA CL con $a/b=3.0$, $a/b_2 = 1.477$ and $b_2/b = 2.031$. En lo que respecta al comportamiento densidad-temperatura en la transición I-N, en la Figura 2 se muestra el comportamiento Isotrópico de dicha transición, en donde la línea con círculos describe los datos experimentales (Van Hecke, 2001), la línea con rombos presenta la predicción teórica utilizando la teoría de Williamson (1998), y la línea con cuadros, la teoría de García-Sánchez et al. (2002), estos, se encuentran más alejados del comportamiento experimental, en lo que respecta a las predicciones que se presentaron utilizando la teoría de González-Cabrera et al. (2009), la línea con triángulos representa los resultados para los casos en que $s=1.474$ y 1.477 , la línea con asteriscos para $s=1.469$ y la línea con equis para $s=1.49$, y aunque mejoran la predicción teórica, aún están alejados del comportamiento experimental, la mejor predicción teórica se presenta para el caso en que $s=1.49$. En la Figura 3 se muestra el comportamiento N de dicha transición, presentándose el mismo comportamiento.

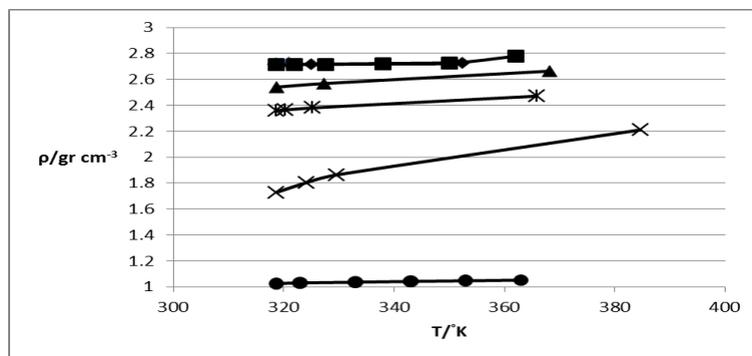


Figura 2. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales para el comportamiento Isotrópico para el MBBA con $k = 3$

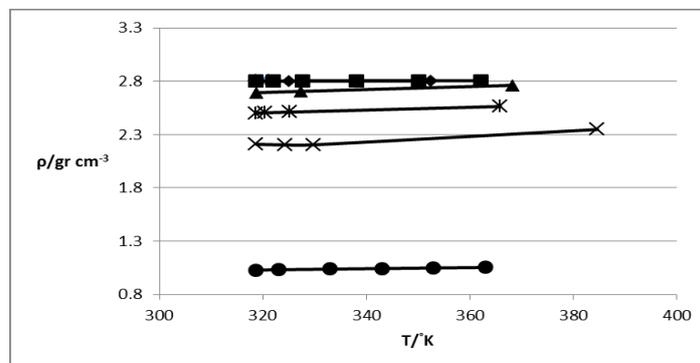


Figura 3. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales para el comportamiento Nemático para el MBBA con $k = 3$

Análisis de sensibilidad de resultados.

En base a los resultados que se muestran en las gráficas de las Figura 2 y 3, se puede apreciar que cuantitativamente no se predice el comportamiento experimental. Esto se debe a dos situaciones que se deben modificar, la primera, a que no se utilizó ningún valor experimental de la densidad en la transición I-N para ajustar los parámetros o variables de simulación y permitan fijar la región en la que se presentan los valores de esta variable, para lo cual se utilizan los valores experimentales de la densidad I y N correspondientes al punto de transición I-N (Van Hecke, 2001), y la segunda situación se debe, a que el factor que tiene efecto sobre la densidad, viene siendo el volumen molecular, sin embargo es importante comentar, que si este factor se modificará para mejorar la predicción del comportamiento experimental, la teoría ya no podría predecir cuantitativamente el comportamiento experimental presión-temperatura en la transición I-N para el MBBA LC, ya que el valor de la presión depende del volumen molecular. Para solventar esta situación, en este trabajo se efectuó un re-escalamiento de las variables o parámetros de entrada T^* y η , con el objetivo de introducir dos

factores de ajuste λ_I y λ_N , esto, sin modificar las expresiones para la presión y el potencial químico para cada fase, y los resultados de simulación y predicciones cuantitativas reportadas en la Literatura, sobre el comportamiento experimental presión-temperatura en la transición I-N para el MBBA LC (García-Sánchez et al., 2015), permitiendo con esto, fijar las predicciones teóricas al punto experimental en donde ocurre la transición de fase I-N de la siguiente manera: $\eta_{IN}^* = \lambda_{IN}\eta$ y $T_{IN}^* = T^*/\lambda_{IN} = \frac{k_B T}{\epsilon_{IN}}$ Con las cuales, se puede expresar a la densidad como $\rho = \frac{\eta_{IN}^* M_T}{\lambda_{IN} N_A V_m}$. Con esta expresión se pueden determinar las densidades para la fase Isotrópica y la Nemática, $\rho_I = \frac{\eta_{IN}^* M_T}{\lambda_{IN} N_A V_m} = \frac{\eta_I M_T}{\lambda_I N_A V_m}$ y $\rho_N = \frac{\eta_{IN}^* M_T}{\lambda_{IN} N_A V_m} = \frac{\eta_N M_T}{\lambda_N N_A V_m}$. Los valores de los factores de ajuste correspondientes a las densidades I y N se describen en la Tabla 13.

Tabla 13

Parámetros o variables para el MBBA requeridos para predecir el comportamiento densidad-temperatura en la transición de fase I-N.

Teoría	k	$s = \frac{a}{b_\lambda}$	λ_I	λ_N	T_{IN}^*	ϵ_{IN} / J	$V_m / \text{Å}^3$
Williamson (1998)	3		2.649049	2.725477	0.814	5.4056×10^{-21}	89.15
García-Sánchez et al. (2002)	3		2.644954	2.725866	0.792	5.5557×10^{-21}	89.15
González-Cabrera et al. (2009)	3	1.469	2.301511	2.434410	0.779	5.6124×10^{-21}	82.85
		1.474	2.477036	2.619696	0.779	5.6484×10^{-21}	82.82
		1.477	2.477036	2.619696	0.784	5.6484×10^{-21}	81.52
		1.490	1.685519	2.149280	0.580	7.5864×10^{-21}	81.52

En la Figura 4 se analiza el comportamiento Isotrópico utilizando los factores de ajuste, en donde la línea con círculos describe los datos experimentales (Van Hecke, 2001), la línea con rombos, que presenta la predicción teórica utilizando la teoría de Williamson (1998), y la línea con cuadros, que representa la teoría de García-Sánchez et al. (2002), tienen el mismo comportamiento, y se encuentran por debajo del comportamiento experimental, en lo que respecta a las predicciones que se presentaron utilizando la teoría de González-Cabrera et al. (2009), la línea con triángulos representa los resultados para los casos en que $s=1.474$ y 1.477 y la línea con asteriscos para $s=1.469$ presentan el mismo comportamiento y están por encima del comportamiento experimental, la línea con equis para $s=1.49$, se encuentra muy alejada del comportamiento experimental. Para valores mayores de temperatura a los que se presentan en la Figura 4, las mejores predicciones teóricas las presenta la teoría de González-Cabrera et al. (2009) para los casos de $s=1.474$ y 1.477 y para $s=1.469$. En la Figura 5 se presenta el comportamiento N de dicha transición, presentándose el mismo comportamiento.

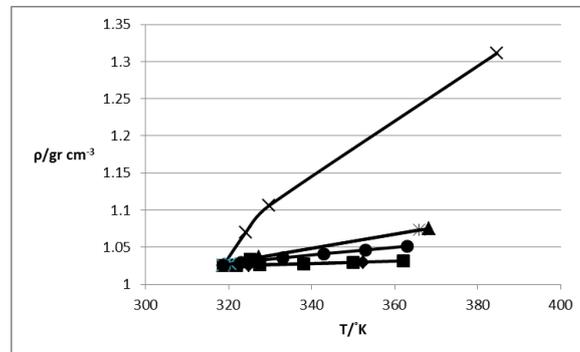


Figura 4. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales para el comportamiento Isotrópico utilizando los factores de ajuste para el MBBA con $k = 3$

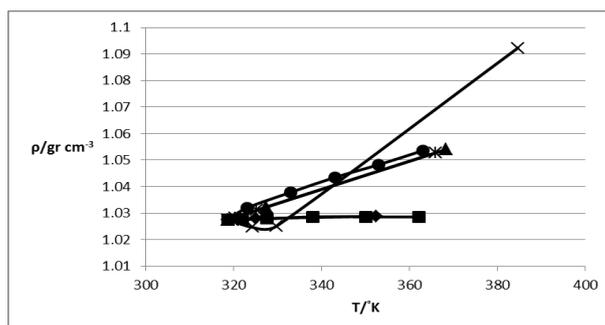


Figura 8. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales para el comportamiento Nemático utilizando los factores de ajuste para el MBBA con $k = 3$

Conforme en el sistema se presenta un incremento de la temperatura, las moléculas incrementan su energía cinética, lo que produce que estas puedan vencer las fuerzas de atracción de corto alcance y comiencen a generar colisiones entre ellas, provocando con esto, un incremento en la presión. Además, se observa que la densidad en la fase N es mayor que en la fase I, esto debido a que, las moléculas en la fase N se encuentran orientadas y se pueden mover y aglomerarse más fácilmente, a diferencia de la fase I, teniendo como consecuencia, que la viscosidad en la fase N sea más pequeña que en la fase I. Finalmente, producto del equilibrio entre ambas fases, del ordenamiento de las moléculas en la fase N y del incremento de la presión, compensan el incremento de la Temperatura, dando como resultado pequeñas variaciones en el valor de la densidad para ambas fases. Con respecto al comportamiento experimental Isotrópico de la densidad como función de la temperatura, en la región de la transición I-N reportada por Kuss (1978), y considerando un error menor al 5 %, este, puede ser predicho cuantitativamente por las teorías de Williamson (1998), García-Sánchez et al. (2002) y González-Cabrera et al. (2009) para los casos de $s=1.474$ y 1.477 y para $s=1.469$. Sin embargo, considerando valores de temperatura mayores, la mejor predicción se consigue con la teoría de González-Cabrera et al. (2009) para los casos de $s=1.474$ y 1.477 y para $s=1.469$. Es importante comentar, que, si se pretende reducir el margen de error de las predicciones teóricas con respecto al comportamiento experimental, es necesario incrementar el valor del alcance del potencial y la región descrita por las interacciones atractivas (García-Sánchez et al., 2011), esto debido a que, en la fase isotrópica, las moléculas se encuentran más separadas entre ellas con respecto a la fase N, lo que hace que la interacción entre ellas sea de largo alcance. En este trabajo, en el caso de la teoría de González-Cabrera et al. (2009), la mejor predicción se dio para los casos $s=1.474$ y 1.477 ($b_\lambda/b = 2.035$ y 2.031) y para $s=1.469$ ($b_\lambda/b = 2.042$), que presentaban una región de interacción atractiva mayor que para el caso $s=1.490$ ($b_\lambda/b = 2.013$). Con respecto al comportamiento experimental Nemático de la densidad como función de la temperatura, en la transición de fase I-N reportada por Kuss (1978), la teoría de González-Cabrera et al. (2009) predice cuantitativamente el comportamiento experimental para los casos de $s=1.474$ y 1.477 y para $s=1.469$.

En virtud de que la teoría de perturbaciones desarrollada por González-Cabrera et al. (2009) puede predecir cuantitativamente el comportamiento densidad-presión-temperatura en la región del diagrama de fase, descrita por la transición de fase I-N del MBBA CL con $a/b=3.0$, $a/b_\lambda = 1.477$ and $b_\lambda/b = 2.031$. El programa de simulación correspondiente a esta teoría, descrito en este trabajo, puede ser utilizado para predecir este comportamiento para otros Cristales Líquidos.

VIII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo, se analizó el comportamiento experimental Densidad- Temperatura en la transición Isotrópico-Nemático del cristal líquido MBBA a 1 atm utilizando las teorías de Williamson (1998), García-Sánchez et al. (2002) y González-Cabrera et al. (2009). Se obtuvo que la mejor predicción teórica del comportamiento experimental fue la teoría de González-Cabrera et al. (2009) para $a/b=3.0$, $a/b_\lambda = 1.477$ y $b_\lambda/b = 2.031$.

REFERENCIAS

- [1]. Cervantes, J. M., García, M. A., Escalera, J. J., Torres, V. y García-Sánchez, E. (2017). Metodología para el proceso de simulación MEPPS, DIFU100CI@, 10.
- [2]. Deschamps, J., Martín, J. P. y Jackson, G. (2008). Vapor pressure and density of thermotropic liquid crystals: MBBA, 5CB and Novel fluorinated Mesogens, J. Phys. Chem. B, 2008, 3918-3926.
- [3]. García-Sánchez, E., Martínez-Richa, A., Villegas-Gasca, J. A., Mendoza-Huizar, L. H. y Gil-Villegas, A. (2002) Predicting the phase diagram of a liquid crystal using the convex peg model and the semiempirical PM3 method, J. Chem. Phys. A., 106, 10342-10349.

- [4]. García-Sánchez, E., Mendoza-Huizar, L. H., Ramírez-García, U., Sustaita, I. A. y Alvarado, F. (2015). Analysis of the Influence of the Molecular Volume to predict experimental pressure-temperature behavior in the Isotropic-Nematic Phase Transition of PAP, 5CB, MBBA and EBBA. *Braz. J. Phys.* 45, 258-263.
- [5]. González-Cabrera, A. E. (2008). Desarrollo de una teoría de perturbaciones en conjunción con la teoría de funcionales de la densidad con el método IPCM para analizar el comportamiento termodinámico del cristal líquido p-azoxianisol, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas".
- [6]. Martínez-Richa, A., García-Sánchez, E. y Williamson, D. C. (2003). El modelo convex peg aplicado al p-azoxianisol, *Rev. Méx. Ing. Quím.* 2, 35-41.
- [7]. Onsager, L. (1949). The effects of shape on the interaction of colloidal particles, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51, 627-659.
- [8]. Van Hecke, G.R. (2001). Phase transitions and the effects of pressure, *Thermodynamics, Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, EMIS Datareviews Series; No. 25, Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 127-140.
- [9]. Williamson, D. C. (1998). The convex peg model: the long range approximation, *Mol. Phys.* 95 (1998) 319-329.