



00550
25

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

MODELO BIDIMENSIONAL DE ENANTIÓMEROS:
UNA SIMULACIÓN DE MONTE CARLO.

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

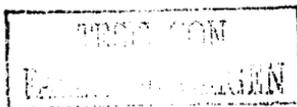
RAÚL ALEJANDRO PERUSQUIA FLORES



Ciencias
Químicas

TUTOR: DRA. JACQUELINE QUINTANA
AÑO: 2003

A





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional

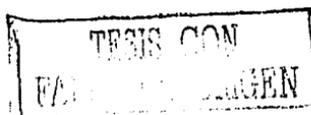
NOMBRE: Ruiz Ponce de León

FECHA: 17/11/03

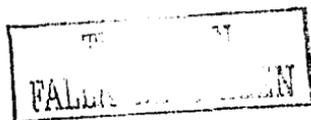
FIRMA: [Firma]

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	V
Introducción	VII
1. Antecedentes	1
1.1. Bases Teóricas de las Simulaciones	2
1.1.1. Transiciones de Fase	4
1.1.2. Transiciones de Fase en 2 Dimensiones	8
1.2. Simulaciones Numéricas	13
1.2.1. Método de Monte Carlo	14
1.2.2. Estimación de Errores en los Métodos Monte Carlo	19
2. Introducción Estereoquímica	23
2.1. Actividad Óptica y Quiralidad	23
2.2. Propiedades de los Enantiómeros	26
2.3. Mezclas Racémicas	27
2.4. Importancia de la Resolución de Enantiómeros	28
2.4.1. Métodos Químicos Empleados para la Obtención de Enantiómeros Puros	29
2.4.2. Separación por Métodos Físicos	30
2.5. Estudios Teóricos de Fluidos Quirales	31
3. El Modelo	35
3.1. Cristales Líquidos	35
3.1.1. Clasificación de Cristales Líquidos	36
3.2. Modelos Teóricos de Cristales Líquidos	40

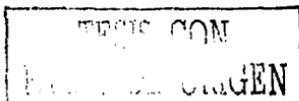


3.2.1. Modelos con Potenciales Duros en 2D	41
3.3. Modelo Estudiado	44
4. Detalles de las simulaciones	49
4.1. Condiciones Periódicas	49
4.2. Movimientos de las Partículas y Criterio de Traslape	50
4.3. Cálculo del Potencial Químico	51
4.4. Parámetro de Orden Nemático	53
4.5. Parámetro de Orden Esméctico	54
4.6. Cálculo de la Constante de Frank	55
4.7. Prueba del Código	56
5. Resultados	59
5.1. Propiedades Termodinámicas y Estructurales	59
5.1.1. Agujas Dobladas con $\theta \approx 18^\circ$	60
5.1.2. Agujas Dobladas con $\theta \approx 45^\circ$	68
5.1.3. Agujas Dobladas con $\theta \approx 90^\circ$	78
5.2. Propiedades de las Mezclas y Separación de Fases	89
5.2.1. Propiedades de las Mezclas	91
5.2.2. Separación de Fases	97
6. Conclusiones	103
A. Números Aleatorios	109



Dedicatoria

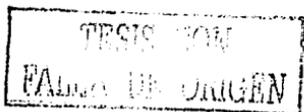
A Jandia.
A mis padres.



Agradezco a la Dirección General del Personal Académico, por el apoyo económico.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mi director de tesis, la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, por dirigirme este trabajo. Gracias a mis sinodales por el tiempo invertido en este trabajo y por su ayuda para mejorarlo. Por último quisiera agradecer al Instituto de Química de la UNAM por permitirme utilizar sus instalaciones en la elaboración de esta tesis, al CONACyT por el apoyo económico.



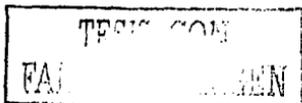
Introducción

El propósito de esta tesis es proponer y estudiar un modelo suficientemente simple que sirva como base para analizar el problema de la separación de enantiómeros, así como el estudio de el diagrama de fases de dicho modelo.

Los enantiómeros son *isómeros* que son imágenes especulares una de otra, tienen las mismas propiedades físicas y químicas y sin embargo los sistemas biológicos son capaces de diferenciarlos. En la naturaleza, en la gran mayoría de los casos, los enantiómeros son producidos de manera asimétrica es decir se encuentra solo uno de los isómeros, pero en general en el laboratorio cuando se sintetiza este tipo de moléculas se obtienen mezclas racémicas, las cuales están formadas 50% de cada isómero. En la industria farmacéutica, es frecuente encontrar que en ciertos casos mientras que uno de los isómeros ópticos sirve como medicamento el otro puede ser nocivo. Esto tiene como consecuencia que la separación de enantiómeros sea de gran importancia. Además del interés tecnológico del problema, desde el punto de vista fundamental es muy interesante estudiar la separación de enantiómeros. En particular es de interés analizar este fenómeno desde el punto de vista microscópico. Es decir poder predecir ciertas características macroscópicas, como la separación de fases de la termodinámica, a partir de la descripción microscópica del potencial intermolecular del sistema.

En esta tesis lo que se pretende es aportar elementos que permitan la comprensión del problema desde el punto de vista termodinámico-mecánico estadístico. Es muy importante resaltar que a la fecha son pocos los estudios que se han reportado en la literatura en donde se estudia este problema de esta forma.

En el modelo que se planteó en esta tesis se ha supuesto que las interacciones intermoleculares son puramente repulsivas, esta basado en uno previamente propuesto por Frenkel [17], el cual consiste en agujas unidimensionales de longitud L , situadas en el plano bidimensional, el hecho de que la agujas

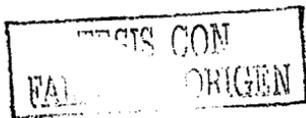


no tengan "área" hace que estas no puedan formar fase sólida, observándose solamente la presencia de fases isotrópica y nemática con una transición entre ellas por un mecanismo tipo Kosterlitz-Thouless. En nuestro caso se le agregaron más grados de libertad a dicha agua doblándola (ver figura 3.6), al hacer esto encontramos que el diagrama de fases es hizo mucho más rico teniendo aparte de las fases isotrópica y nemática otras como la esméctica y la esméctica plegada la cual hasta donde conocemos no se ha reportado antes en la literatura.

Por otra parte se encontró que tal como ocurre en la naturaleza donde ciertas sustancias quirales se pueden separar por cristalización y otras no, nuestro modelo presenta separación espontánea a altas densidades para ciertos parámetros estructurales, cabe mencionar que se lograron observar dichas separaciones sin aplicar ninguna regla de mezclado "a priori".

Estos resultados se obtuvieron por medio de simulaciones numéricas. Se eligió el método de Monte Carlo a presión y a volumen constante para estudiar las propiedades termodinámicas del sistema. Para el estudio de la separación de fases se utilizó llamado 'ensamble estadístico'.

Este trabajo se divide en cinco capítulos, los primeros cuatro capítulos son introductorios; el primero se da una breve introducción a algunos aspectos básicos de la mecánica estadística y de los métodos numéricos que son empleados a lo largo de esta tesis; en el segundo se da una introducción a la estereoquímica la cual es necesaria para entender el problema de la separación de enantiómeros; en el tercer capítulo se habla de los distintos modelos relacionados al utilizado en esta trabajo indicando cuales son sus aplicaciones y que resultados pueden obtenerse de ellos así como la presentación del modelo que fue usado en este trabajo; el cuarto capítulo explica los detalles de las simulaciones empleadas, es decir como se calcularon los parámetros de orden y los potenciales químicos y en general como se llevaron a cabo todo el trabajo computacional. En los dos últimos capítulos se presenta los resultados y conclusiones de este trabajo.



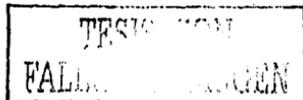
PAGINACION

DISCONTINUA

Capítulo 1

Antecedentes

La mecánica estadística es un enfoque basado en teorías de campo como son la mecánica clásica y cuántica para reproducir el conocimiento fenomenológico de la termodinámica. Más explícitamente, uno de los objetivos más importantes de la Mecánica Estadística es proporcionar una prescripción que permita describir un sistema macroscópico por medio de un número reducido de variables tomando como base el conocimiento del potencial intermolecular de la materia. De acuerdo a la teoría atómica de la materia, las sustancias están compuestas de un gran número de partículas microscópicas, los movimientos de estas partículas (átomos y moléculas) son descritos por las leyes de la mecánica cuántica, y en muchos casos estos sistemas pueden ser estudiados adecuadamente por las leyes de la mecánica clásica. Las fuerzas entre los átomos y moléculas son predominantemente de origen electromagnético. Suponiendo que se conociera exactamente la forma del potencial intermolecular de un sistema macroscópico, se podría en principio, intentar resolver las ecuaciones de movimiento de este sistema incluyendo todas las fuerzas interatómicas. Sin embargo, en un mol de una sustancia hay un número grande ($N_A = 6.22 \times 10^{23}$) de átomos o moléculas. Por lo que para resolver este sistema exactamente se necesitaría resolver 10^{23} ecuaciones acopladas de movimiento. Lo cual además de impracticable, es probablemente innecesario al menos para los fines de la termodinámica.



1.1. Bases Teóricas de las Simulaciones

Como se mencionó antes la mecánica estadística establece una conexión entre las interacciones microscópicas de las partículas que constituyen un sistema y las propiedades macroscópicas de éste. Esta relación se puede establecer vía cualquier relación fundamental como la energía libre de Helmholtz $F = F(N, V, T)$, donde N es número de partículas del sistema, V el volumen y T la temperatura del sistema de una sola especie. Las relaciones fundamentales como esta energía libre, contienen toda la información termodinámica relevante del sistema y no tienen la información detallada del movimiento de las partículas, la cual determina el estado microscópico del sistema. Esta información está dada por las coordenadas y momentos de las N partículas

$$q^N = \{q_1, q_2, \dots, q_N\},$$

$$p^N = \{p_1, p_2, \dots, p_N\}.$$

este estado microscópico del sistema o microestado se denota por (q^N, p^N) y el espacio de todas las coordenadas y momentos se le llama *espacio fase* Γ y su dimensión es $3N$.

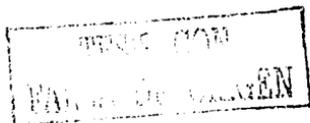
La interacción entre estas partículas está definida en el hamiltoniano del sistema, $H(q^N, p^N)$, y la evolución en el tiempo de los microestados del sistema está dada por la mecánica clásica, al menos en principio.

Sin embargo las observables macroscópicas no están determinadas por el movimiento exacto de todas las partículas, sino por promedios temporales de la observable en estudio. Si el sistema está en equilibrio, el valor esperado $\langle A \rangle$ de una variable dinámica $A(q^N, p^N)$, está dado por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{t_1}^{t_1 + \tau} A(q^N(t), p^N(t)) dt, \quad (1.1)$$

durante el periodo de tiempo τ , las q^N y p^N de las partículas del sistema recorrerán una parte de Γ pasando por las configuraciones de equilibrio consistentes con el estado termodinámico del sistema. En el régimen de equilibrio la memoria del estado inicial del sistema no contribuye al promedio.

En los casos en donde la hipótesis ergódica se cumple, es posible reemplazar este promedio temporal por un promedio en el *ensemble*. Este ensemble o conjunto de sistemas, termodinámicamente idénticos, está definido por el conjunto de microestados en Γ que corresponden al estado termodinámico



del sistema. Cada elemento del ensemble se puede pensar como una réplica del sistema macroscópico en el microestado definido por $(q^N(t), p^N(t))$.

Dependiendo de las constricciones impuestas a las distintas variables termodinámicas se pueden definir diferentes ensembles. Estos están descritos por medio de una densidad de probabilidad, $\rho(q^N, p^N)$. Esta función indica la probabilidad que tiene cada elemento del ensemble de encontrarse en determinado punto del espacio fase Γ . El promedio en el ensemble para una observable A es:

$$\langle A \rangle = \int dq^N dp^N A(q^N, p^N) \rho(q^N, p^N). \quad (1.2)$$

Como la función $\rho(q^N, p^N)$ es una distribución de probabilidades, ésta debe ser siempre positiva en todo el intervalo y estar normalizada,

$$\int dq^N dp^N \rho(q^N, p^N) = 1. \quad (1.3)$$

Una hipótesis fundamental de la mecánica estadística de sistemas en equilibrio es que cuando tenemos un conjunto de ensambles en donde el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T de cada uno de estos están fijos mientras que existe un intercambio de energía entre ellos, manteniendo la energía total fija, la ρ sigue la distribución canónica, es decir:

$$\rho(q^N, p^N) = \frac{\exp(-\beta H(q^N, p^N))}{Z}, \quad (1.4)$$

donde Z es llamada función de partición canónica. En esta ecuación es el factor de normalización y esta dada por la siguiente expresión

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dq^N dp^N \exp(-\beta H(q^N, p^N)), \quad (1.5)$$

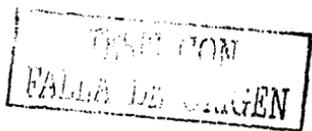
está relacionada con la temperatura absoluta mediante

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (1.6)$$

donde la constante de Boltzmann k_B , experimentalmente se ha encontrado que tiene un valor de 1.38×10^{-23} erg-grado y h es la constante de Planck.

La función de partición canónica Z está relacionada a la energía libre de Helmholtz F por

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (1.7)$$



Ecuaciones como ésta son las que hacen posible la conexión entre la información intermolecular de la materia y la termodinámica.

El valor promedio de las propiedades en el equilibrio se puede expresar en términos de la función de partición. Esta ruta está bien definida, sin embargo en la práctica no es factible realizar este cálculo, esto se debe a que a pesar de que el hamiltoniano de un sistema de interés se conozca, para calcular Z , sería necesario realizar una integral $2N$ -dimensional definida por la ecuación (1.5). Es necesario mencionar que además de esta dificultad, en diversos casos tampoco se conoce con exactitud el hamiltoniano del sistema. Esto ha llevado a la necesidad de idealizar los sistemas reales generando así los llamados *modelos*.

1.1.1. Transiciones de Fase

Una fase es un estado de la materia que es uniforme tanto en su composición química como en su estado físico. Cuando se altera una variable termodinámica como la temperatura, presión etc, puede ocurrir de pronto un cambio dramático en las propiedades del sistema. A este fenómeno se le llama transición de fase.

Según Ehrenfest las transiciones de fase se clasifican de acuerdo a las discontinuidades en las derivadas de la energía libre de Gibbs, siendo una transición de n -orden aquella en donde la derivada n -ésima de $G(N, p, T)$ con respecto a las variables N, p y T sufre una discontinuidad.

Como ejemplos de transiciones de fase de primer orden se encuentran la transición líquido-vapor del fluido y la transición orden-desorden del sistema magnético. Esto ocurre para una región termodinámica definida por una temperatura que merece especial interés, llamada *crítica* y que se denota por T_c . En este régimen de temperatura, en el fluido por ejemplo, al pasar de una fase a otra existe una discontinuidad en la densidades y entropías, las cuales están relacionadas con las primeras derivadas de la energía libre:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}$$

Similarmente, en el caso de los sistemas magnéticos, el momento magnético cambia discontinuamente cuando el campo externo es cero ($H = 0$).

Al aumentar la temperatura del sistema, el sistema se acerca a una temperatura crítica (T_c), en donde estas discontinuidades desaparecen, y la transi-



Sistema	Parámetro de orden		
Ferromagneto	magnetización	\mathbf{M}	vector
Ferroeléctrico	polarización	\mathbf{P}	vector
Fluido	Diferencia en densidades	$\rho_1 - \rho_2$	escalar real
Superconductor	Función de onda	Ψ	Complejo escalar

Cuadro 1.1: Algunos ejemplos de parámetros de orden

sición de fase cambia de características, presentándose una transición de fase continua o de segundo orden.

En las transiciones de segundo orden tanto el volumen o la magnetización cambian continuamente y son variables como α , κ_T , C_V y C_p las que son discontinuas.

En una transición de fase las variables termodinámicas que tienen cierto valor finito en una fase y un valor igual a cero en la otra, son llamadas parámetros de orden.

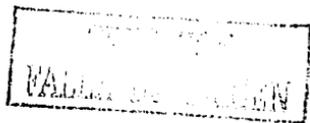
En el fluido, el parámetro de orden es la diferencia de densidades entre las dos fases coexistentes y en el caso de los sistemas magnéticos es la magnetización. Los parámetros de orden no son necesariamente una cantidad escalar, por ejemplo la magnetización de un ferromagneto es un vector y en un cristal líquido es en general un tensor; en la tabla 1.1 se presentan algunos ejemplos de parámetros de orden.

En la naturaleza existen muchos ejemplos de transiciones de fase entre ellas se encuentran la condensación de gases y la fusión de los sólidos, la separación de fase de las mezclas y soluciones, los fenómenos de ferromagnetismo y antiferromagnetismo, las transiciones *lambda* como la transición de fluido a superfluido en Helio o la transición de un material conductor a uno superconductor.

Transiciones de Fase y Tamaño del Sistema

En esta tesis se utilizaron simulaciones Monte Carlo y por lo tanto se usó un número *finito* de partículas para estimar distintas propiedades termodinámicas del sistema. Debido a que se empleó un número finito de partículas es necesario tener presente las conclusiones obtenidas por teorías como la de Yang y Lee en relación a la existencia de transiciones de fases en un sistema que no cumple con el límite termodinámico.

En 1952 Yang y Lee [48] demostraron que para sistemas con potencial



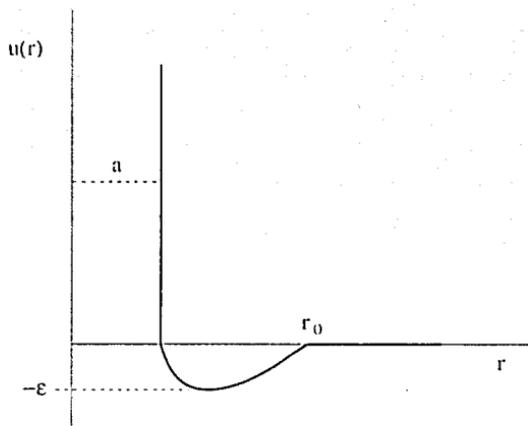


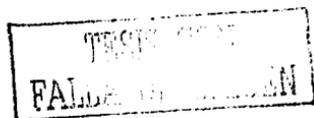
Figura 1.1: Potencial intermolecular empleado en la teoría de Yang y Lee para las transiciones de fase, consta de una parte infinitamente repulsiva y otra atractiva, los potenciales intermoleculares que se presentan ordinariamente en los sistemas reales presentan un comportamiento similar, por lo esperamos que las conclusiones de esta teoría no sean muy distintas a lo que ocurren en los sistemas físicos reales.

intermolecular del tipo (ver figura 1.1):

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & (r \leq a) \\ 0 < u(r) &< -\epsilon & (a < r \leq r_0) \\ u(r) &= 0 & (r \geq r_0). \end{aligned}$$

sólo pueden existir formalmente transiciones de fase en el límite termodinámico, es decir cuando tanto el número de partículas como el volumen del sistema tienden a infinito ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$) y el volumen molar se mantiene finito ($v = V/N$).

La demostración detallada se puede ver en [23]. Aquí se presenta parte de la teoría, en la cual se muestra que para sistemas con un número de partículas finito, no es posible la existencia de transiciones de fase.



La función de partición gran canónica, Ξ , tiene la siguiente forma,

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(V, T) z^N \quad (1.8)$$

donde $z = \exp\{\beta\mu\}$ es llamada fugacidad del sistema, y Z_N la función de partición canónica, a partir de esta función de partición se pueden obtener las siguientes ecuaciones de estado

$$\beta p = \frac{1}{V} \ln[\Xi] \quad (1.9)$$

y

$$\frac{1}{c} = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \ln[\Xi]. \quad (1.10)$$

Yang y Lee que estudiaron el comportamiento analítico de la función de partición gran canónica, Ξ . Como ya se había mencionado antes, cuando se tiene una transición de fase existen discontinuidades en las derivadas de las funciones de partición, estas singularidades en las ecuaciones de estado se dan cuando $\Xi(z, V, T) = 0$.

Para sistemas con V finito y debido a que el potencial intermolecular es infinitamente repulsivo para $r < a$, existe un número máximo de partículas N_m que pueden ser acomodadas en el volumen V . Para toda $N > N_m$ la energía potencial es infinita y por lo tanto,

$$Z_N(V, T) = 0 \quad \text{para} \quad N > N_m$$

la ecuación (1.8) se convierte en un polinomio en z de grado N_m

$$\Xi(z, V, T) = 1 + z Z_1(V, T) + z^2 Z_2(V, T) + \dots + z^{N_m} Z_{N_m}(V, T) \quad (1.11)$$

Debido a que todos los coeficientes Z_i de este polinomio son por definición positivos, las raíces z_i de la ecuación

$$\sum_{N=0}^{N_m} z^N Z_N = 0$$

deben ser complejas. Entonces cuando N y V son finitas, $\Xi(z, V, T) \neq 0$ a cualquier temperatura y densidad, por lo que las ecuaciones de estado (1.9)



y (1.10) no presentan comportamientos discontinuos asociados a transiciones de fases.

Al incrementar N , el grado del polinomio aumenta y con ello el número de raíces, en el límite $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$, las posiciones de estas raíces en el plano complejo, se aproximan al eje real, presentando una singularidad en la función de partición, lo que nos indica que existe una transición de fase.

En los sistemas donde N y V son finitos la energía libre se comporta como una función analítica de sus variables independientes y las transiciones de fase no ocurren en sentido estricto. Esto tiene como consecuencia que aquellas propiedades que serían discontinuas en un sistema macroscópico se vuelvan continuas pero conservando rasgos del comportamiento macroscópico [7]. Esto es lo que permite el estudio de las transiciones de fases por medio de simulaciones numéricas.

1.1.2. Transiciones de Fase en 2 Dimensiones

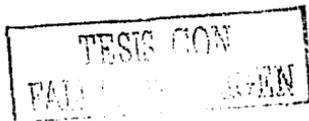
En los sistemas en dos dimensiones las transiciones de fase tienen un comportamiento distinto a las que ocurren en tres dimensiones [7].

Transición de Fase Isotrópico-Nemático en 2 Dimensiones

La transición isotrópico-nemática para un fluido nemático en dos dimensiones puede explicarse por medio de un mecanismo tipo Kosterlitz-Thouless [29, 26], donde la transición es producida por defectos en el cristal líquido llamados disclinaciones. La energía asociada a esos defectos es obtenida utilizando la teoría elástica continua la cual es presentada brevemente a continuación.

Frank, Osser y Zocher [10] desarrollaron una teoría fenomenológica con la cual pudieron explicar varias propiedades de los cristales líquidos. A esta teoría se le conoce como teoría continua elástica y en ésta se describe el cristal líquido como un medio continuo el cual posee un conjunto de constantes elásticas, cada punto del material *medio continuo* está caracterizado por un director local \mathbf{n} . Según esta teoría un cristal líquido nemático tiene un mínimo de energía libre cuando todos los directores locales tienen un alineamiento paralelo. Cualquier deformación de este estado de equilibrio hace que la energía libre del sistema aumente, por lo que la energía del sistema deformado está dada por:

$$E_{\text{deformado}} = E_{\text{equilibrio}} + E_D$$



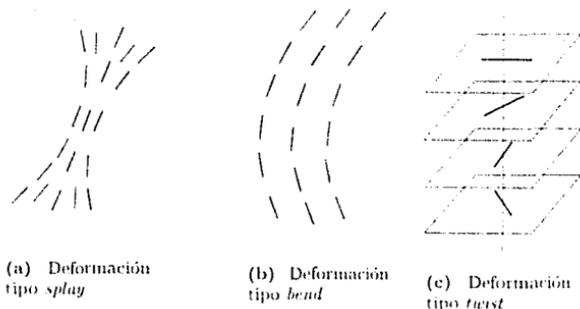
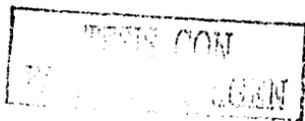


Figura 1.2: Diferentes deformaciones que puede sufrir un cristal líquido nemático: Cuando $\nabla \cdot \hat{n} \neq 0$ el sistema presenta deformaciones tipo *splay*, cuando $\hat{n} \times \nabla \times \hat{n} \neq 0$ tipo *bend* y cuando $\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n} \neq 0$ tipo *twist*.

donde F_D es el incremento de energía libre debido a la deformación.

Suponiendo el caso en el que las variaciones de $n(\mathbf{r})$ son adecuadamente pequeñas, es posible aproximar a F_D como una serie de potencias de n_α y $dn_\alpha/d\beta$, alrededor del estado de equilibrio definido por $dn_\alpha/d\beta = 0, \forall \alpha, \beta$, en donde $\alpha, \beta = x, y, z$ y $n \equiv \hat{n}(\mathbf{r})$. Las condiciones físicas del sistema sugieren tomar en cuenta ciertas consideraciones: La energía libre debe ser una cantidad escalar, el sistema es invariante ante cambios de n por $-n$, por lo que las potencias impares de n no deben aparecer en la aproximación, y finalmente, una consecuencia de que F_D es el incremento de la energía libre respecto al estado de equilibrio, $(dn_\alpha/d\beta) = 0$, es que los primeros términos en la serie son cuadráticos en $dn_\alpha/d\beta$. Tomado en cuenta estas condiciones se puede probar [16] que las únicas contribuciones a la energía libre están dadas por tres términos linealmente independientes y se pueden entender como tres tipos de deformación (ver figura 1.2). Por lo que esta energía libre se puede escribir de la siguiente manera y se le conoce como energía libre de Frank F_D

$$F_D = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 \quad (1.12)$$



donde K_1 , K_2 y K_3 son llamadas constantes elásticas isotópicas. Cada una de estas constantes está relacionada con un tipo específico de deformación elástica, estas deformaciones son: extendimientos, giros, doblamientos.¹

Estas constantes son distintas pero son del mismo orden de magnitud²; una aproximación útil, es la llamada "constantes elásticas iguales" en donde suponemos que $K_1 = K_2 = K_3 = K$, por lo que la ecuación (1.12) puede escribirse como:

$$F_D = \frac{1}{2}K[(\nabla \cdot \hat{n})^2 - (\nabla \times \hat{n})^2] \quad (1.13)$$

Energía Libre de Frank de un Nemático en 2D

La expresión para la energía libre de Frank de un nemático en dos dimensiones con la aproximación de constantes elásticas iguales y estando el director promedio en el eje de las x es la siguiente:

$$F_D = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 \quad (1.14)$$

donde θ es el ángulo entre el director promedio y el director local.

La minimización del funcional de la energía libre

$$\mathcal{F}_D = \int F_D d\mathbf{r} \quad (1.15)$$

nos lleva a la siguiente ecuación diferencial para θ :

$$\nabla^2\theta = 0. \quad (1.16)$$

Una solución trivial es: $\theta = \text{cte}$, la cual representa el estado de equilibrio con todos los directores locales paralelos.

Disclinaciones

Existen distintos tipos de defectos en un nemático, uno de ellos son las disclinaciones³ que son discontinuidades en la orientación de las partículas.

¹En la literatura inglesa se les conoce como splay, twist y bend

²Experimentalmente son del orden de 10^{-11}N

³La palabra disclinación fue inventada por E. C. Frank y viene del griego *klino* que significa pendiente



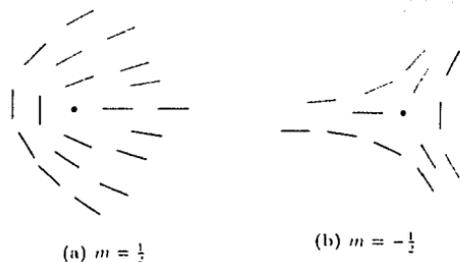


Figura 1.3: Dos ejemplos de disclinaciones, las disclinaciones se caracterizan por el valor de m , el cual se obtiene de la siguiente manera: Se sigue una trayectoria cerrada ($\Delta\phi = 2\pi$) alrededor del punto singular. El cambio del ángulo θ que forma el director local con respecto a un eje de coordenadas a lo largo de dicha trayectoria está dado por ($\Delta\theta = 2\pi m$), donde $m = \frac{1}{2}n$ ($n \in \mathbb{Z}$ a los enteros).

Se propone que $\theta(\mathbf{r})$ a lo largo de una trayectoria cerrada es igual a:

$$\theta(\mathbf{r}) = m\phi(\mathbf{r}) + \theta_0 \quad (1.17)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el ángulo entre \mathbf{r} y el eje x ($\phi = \arctan(x/y)$) y θ_0 es una constante.

Según la fórmula anterior un nemático con variaciones continuas en el director tiene un valor de m igual a cero, por otro lado cuando está presente una discontinuidad en las variaciones del director $m \neq 0$. En una disclinación m toma valores de $\frac{1}{2}n$ ($n \in \mathbb{Z}$ a los enteros). Ejemplos de disclinaciones con distintos valores de m se pueden ver en la figura 1.3.

La energía libre asociada a una disclinación puede calcularse a partir de (1.14) y (1.15) integrando en coordenadas polares y utilizando como límites de integración el radio de la singularidad a_0 y el tamaño del sistema L :

$$\mathcal{F}_s = \frac{1}{2}K \int_{a_0}^{2\pi} \int_{a_0}^L \left(\frac{m}{r}\right)^2 r dr d\phi = \pi K m^2 \ln\left(\frac{L}{a_0}\right) \quad (1.18)$$

en donde el valor de:

$$\nabla\theta = \frac{m}{r}$$



necesario para poder realizar la integración lo obtuvimos a partir de 1.17.

De la ecuación (1.18) se puede ver que $\mathcal{F}_L \rightarrow \infty$ cuando $L \rightarrow \infty$, lo que nos indica que la formación de disclinaciones es muy desfavorable desde el punto de vista energético.

La entropía de una disclinación está asociada con el número de distintas maneras de acomodar dicha disclinación en un área L^2 , si tomamos a a_0 como la unidad de longitud, la entropía configuracional de la disclinación está dada por:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{L}{a_0} \right]^2. \quad (1.19)$$

Combinando la expresión anterior y la obtenida para la energía libre elástica de una disclinación se puede expresar la energía libre total en un nemático debida una disclinación del tipo $m \pm 1/2$ en dos dimensiones como:

$$E_{\text{total}} = \left(\frac{\pi K}{4} - 2kT \right) \ln \left(\frac{L}{a_0} \right) \quad (1.20)$$

La ecuación anterior indica que si $kT < (\pi K/8)$ no es posible la existencia de disclinaciones libres, mientras que para $kT > (\pi K/8)$ la formación espontánea de disclinaciones es posible; según este escenario tipo Kosterlitz-Thouless de transición de fase mediada por defectos topológicos, la fase nemática no es estable abajo de la temperatura crítica

$$T_c = \frac{\pi K}{8k}. \quad (1.21)$$

Otros resultados muy importantes derivados de la teoría elástica continua aplicada para sistemas en dos dimensiones son los siguientes [17]: La amplitud de las fluctuaciones en las orientaciones de las partículas diverge logarítmicamente con el número de partículas N

$$\langle \phi^2 \rangle \sim \frac{kT}{4\pi K} \ln N \quad (1.22)$$

debido a esto el parámetro de orden¹ $\mathcal{S} = \langle \cos(2\phi) \rangle$ y la función de correlación orientacional $g(r) = \langle \cos[2(\phi(0) - \phi(r))] \rangle$ decaen algebraicamente y se hacen cero en los límites $N \rightarrow \infty$ y $r \rightarrow \infty$ respectivamente.

$$\mathcal{S} \sim cN^{-k_b T / 2\pi K} \quad (1.23)$$

¹Tener cuidado de no confundir el símbolo del parámetro de orden (\mathcal{S}) con el de la entropía (S).

$$g(r) \sim c'r^{-n} = c'r^{-12kT/2\pi k} \quad (1.24)$$

donde c y c' son constantes

Por lo tanto cuando tenemos un sistema confinado en dos dimensiones una posible descripción para la transición entre la fase nemática con cuasi-orden orientacional de largo alcance y una fase isotrópica es vía una transición tipo Kosterlitz-Thouless. Cuando el potencial intermolecular es del tipo duro, esta transición ocurrirá cuando la constante de Frank alcance su valor crítico K_c ,

$$\frac{\pi K_c}{8kT} = 1. \quad (1.25)$$

1.2. Simulaciones Numéricas

Las simulaciones numéricas son cada vez más usadas no sólo en la fisico-química, sino en distintas áreas del conocimiento. En el caso de la materia condensada las dos técnicas más utilizadas son la Dinámica Molecular (DM) y los métodos Monte Carlo (MC).

En el método de Dinámica Molecular estándar, se considera un sistema de partículas clásicas interactuando mediante un potencial intermolecular dado. Las ecuaciones de movimiento (leyes de Newton), se integran numéricamente y las observables macroscópicas se calculan directamente mediante promedios temporales.

En el método de Monte Carlo, en contraste, se intenta simular directamente alguna distribución, por ejemplo la distribución canónica. Los promedios de las variables dinámicas se calculan realizando un promedio de la propiedad de interés en las configuraciones generadas por la distribución de probabilidades involucrada. Debido a que en el método de Monte Carlo las ecuaciones de movimiento no se resuelven, la información dinámica del sistema se pierde.

Metropolis *et al.* [31] en 1953 realizaron la primera simulación de Monte Carlo de un sistema termodinámico. Este algoritmo es una modificación de los métodos tipo Monte Carlo los cuales se basan en la utilización de números aleatorios. Este algoritmo propone una forma eficiente de realizar el muestreo estadístico que es conocido como *muestra importante*.

A la fecha ambos métodos, DM y MC, se han aplicado a una amplia gama de sistemas, con potenciales duros, interacciones blandas, y contribuciones de la atracción al potencial intermolecular. Esto ha dado como resultado la

posibilidad de simular sistemas tan variados como agua, cristales líquidos, polímeros y proteínas.

Las simulaciones numéricas de sistemas clásicos de muchos cuerpos pueden ser consideradas, hasta cierto punto, como exactas. Es por ello que pueden ser usadas para probar resultados obtenidos de teorías aproximadas. Otra aplicación importante de las simulaciones es que en ciertos casos pueden ser usadas para estudiar situaciones que no son fácilmente alcanzadas en el laboratorio. Finalmente las simulaciones han permitido predecir cuantitativamente nuevos comportamientos y actuar como una guía tanto para el trabajo teórico como experimental.

En las últimas décadas, muchas técnicas de simulación han sido desarrolladas tanto para DM como para MC, para una consulta más profunda de estos temas se pueden ver el libro de Allen y Tildesley [4] como el de Frenkel y Smit [18].

1.2.1. Método de Monte Carlo

En el método de Monte Carlo se intenta resolver la integral (1.2) por medio de un muestreo aleatorio de los puntos o configuraciones $\{q^N, p^N\}$ del espacio fase Γ . Cada cada punto $\{q^N, p^N\}$ contribuye a la integral con un peso probabilístico acorde con la configuración del sistema físico. La forma de este peso probabilístico depende del ensemble estadístico en cuestión. En el caso del ensemble canónico, éste es el factor de Boltzmann $\exp(-\beta H(\{q^N, p^N\}))$, donde H y β están definidas en (1.6). Distintas regiones en el espacio fase tienen diferente probabilidad, esto es consecuencia de que hay configuraciones más probables que otras. Estas diferencias pueden ser de varios órdenes de magnitud. Esto tiene como resultado que si se realizara un muestro estadístico uniforme en Γ , se tomarían en cuenta regiones de Γ cuyo peso probabilístico es muy pequeño sin embargo, involucrarían un gasto computacional.

Metropolis *et al* desarrollaron un método en el cual se selecciona una secuencia de puntos o configuraciones $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ donde $X_i \equiv \{q^N, p^N\}$ en el espacio Γ cuya probabilidad es significativa, conocida como cadena de Markov. En este método de Metropolis el promedio de $A(X)$ está dado por

$$\langle A \rangle \equiv \int P(X) A(X) dX = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(X_n) \quad (1.26)$$

donde $P(X)$ es la probabilidad normalizada de la configuración X . En el caso



del ensemble canónico es

$$P(X) \propto \exp(-\beta H(X)).$$

La cadena de Markov está completamente determinada por una probabilidad de transición $T_{i \rightarrow j}$, que mide la probabilidad de pasar de un estado i a un nuevo estado j . Se puede probar [38] que existen dos restricciones para que la probabilidad de transición $T_{i \rightarrow j}$ genere una cadena de Markov que cumpla con (1.26). La primera es que la cadena sea ergódica es decir que cada punto del espacio fase sea accesible en un número finito de pasos, el segundo requerimiento dice que la probabilidad de transición debe cumplir la condición de balance detallado,

$$P_i T_{i \rightarrow j} = P_j T_{j \rightarrow i} \quad (1.27)$$

donde P_i es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado (configuración) i . Esta condición enuncia que el flujo $i \rightarrow j$ debe ser igual al flujo $j \rightarrow i$.

Debido a que la distribución de equilibrio que se desea muestrear está dada por (1.4) la condición de balance detallado puede ser escrita como

$$\frac{T_{i \rightarrow j}}{T_{j \rightarrow i}} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (1.28)$$

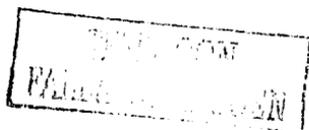
la condición de balance detallado sólo determina la razón las probabilidades de transición entre dos estados.

En la práctica, la cadena de Markov se genera siguiendo este procedimiento. Se un estado de prueba X_j como posible sucesor del i -ésimo elemento de la cadena. La probabilidad de que el estado sucesor, X_{i+1} , de X_i sea el estado de prueba X_j depende de la razón $r \equiv P_j/P_i$ de acuerdo con este criterio,

$$\begin{aligned} X_j &\rightarrow X_{i+1} && \text{si } r > \xi \\ X_i &\rightarrow X_{i+1} && \text{si } r \leq \xi \end{aligned} \quad (1.29)$$

donde $\xi \in (0,1)$ son números aleatorios uniformemente distribuidos en el intervalo.

A continuación se presenta un breve resumen de los distintos métodos de simulación Monte Carlo utilizados en este trabajo, esta información fue tomada del libro de Frenkel y Smit [18].



Simulaciones MC en el Ensemble Canónico

La función de distribución de probabilidad para el ensemble canónico es proporcional a

$$\rho_{NVT} \propto \frac{1}{Z} \exp(-\beta U) \quad (1.30)$$

en donde hemos omitido las contribuciones de la energía cinética para mayor simplicidad, y donde U denota la energía potencial del sistema para una configuración q .

En este método una partícula es seleccionada aleatoriamente de la caja de simulación, posteriormente es extraída e insertada de nuevo en una nueva posición al azar. En la práctica se selecciona una partícula al azar y posteriormente se desplaza aleatoriamente cierta distancia,

$$q_i \rightarrow q_i + \Delta_{\max}(\text{Rand} - 0.5)$$

donde Rand es un número aleatorio uniforme en el intervalo $(0, 1)$ y Δ_{\max} es el desplazamiento máximo que puede tener la partícula. Existe una relación entre el valor de Δ_{\max} y el número de movimientos aceptados durante la simulación, el valor óptimo de Δ_{\max} depende de cada tipo de simulación, pero generalmente su valor es escogido tal que el porcentaje de intentos aceptados sea del orden de 20-50%.

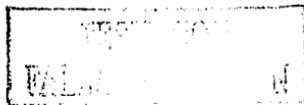
Si representamos a la configuración inicial C_i como q_{inicial}^N y a la configuración de prueba como q_{prueba}^N , la probabilidad de que el movimiento sea aceptado es:

$$A_{i \rightarrow j} = \min \left(1, \frac{\exp[-\beta U(q_{\text{prueba}}^N)]}{\exp[-\beta U(q_{\text{inicial}}^N)]} \right) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U_{ij})). \quad (1.31)$$

Simulaciones MC en el Ensemble Isotérmico-Isobárico

En el ensemble isotérmico-isobárico (NpT) el número de partículas N , la presión p y la temperatura T están fijas. Debido a que el sistema está descrito por la presión P en lugar de por el volumen V , no se debe usar la energía libre de Helmholtz, sino la energía libre de Gibbs $G = F + pV$, de forma análoga a la obtención de G a partir de una transformada de Legendre, es posible obtener la función de distribución de probabilidades para este ensemble, la cual es proporcional a

$$\rho_{NpT} \propto \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta PV) \exp(-\beta U) \quad (1.32)$$



donde nuevamente hemos omitido los términos de la energía cinética para dar más simplicidad. De acuerdo con esta distribución de probabilidades las variables que deben ser muestreadas son el volumen y las coordenadas de las partículas.

Los intentos de cambio de volumen del sistema son un poco más complicados, puesto que pueden afectar las posiciones de las partículas; por lo tanto es más conveniente expresar las posiciones de las partículas en coordenadas escaladas s , definidas para una caja de simulación cúbica como

$$s^N = \frac{1}{L^3} q^N. \quad (1.33)$$

Después de sustituir la ecuación (1.33) en (1.32), encontramos que los promedios determinados en el ensemble NPT son proporcionales a

$$\langle A \rangle_{NPT} \propto \frac{1}{\Xi} \int_V dV \exp(-\beta PV) V^N \int_{\mathcal{L}} ds^N A \exp(-\beta \mathcal{L}). \quad (1.34)$$

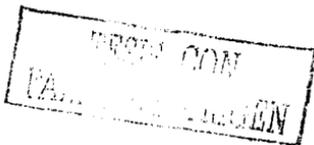
Siguiendo esta definición de promedio, se debe tratar de generar configuraciones con una probabilidad proporcional a

$$V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta U)$$

La manera más fácil de realizar un cambio de volumen en la simulación es intentar una expansión o compresión isotrópica, en la cual el volumen cambia de V a $V' = V + \Delta V$, escogiendo ΔV de forma aleatoria en el intervalo $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$ para asegurar que sea simétrica. Al cambiar el volumen se debe tomar en cuenta que el número de microestados cambia un factor $(V'/V)^N$ por lo que la probabilidad de aceptar el cambio de volumen debe ser

$$\begin{aligned} A_{\text{acepta}} &= \min \left(1, \left(\frac{V_{\text{prueba}}}{V_{\text{actual}}} \right)^N \frac{\exp[-\beta U(q_{\text{prueba}}^N)] - \beta PV_{\text{prueba}}]}{\exp[-\beta U(q_{\text{actual}}^N)] - \beta PV_{\text{actual}}]} \right) \\ &= \min \left(1, \exp \left[-\beta (P \Delta V + \Delta U) + N \ln \left(\frac{V_{\text{prueba}}}{V_{\text{actual}}} \right) \right] \right). \end{aligned} \quad (1.35)$$

Los movimientos de las partículas son aceptados o rechazados de la misma manera que la descrita para el ensemble canónico, de acuerdo con la ecuación 1.34



La mayoría de los experimentos en el laboratorio se hacen a presión y temperatura constante, por lo tanto este es el método natural para la simulación de sistemas que pueden reproducirse fácilmente en el laboratorio. Este tipo de simulación es útil para encontrar ecuaciones de estado y transiciones de fase.

Ensemble de Gibbs

Originalmente el ensemble de Gibbs [37] se diseñó para simular un sistema en donde dos de sus fases coexisten y posteriormente ha sido aplicado al estudio de sistemas inhomogéneos [11].

Las simulaciones en el ensemble de Gibbs [37] combinan las técnicas de simulación de los ensembles canónico, isobárico y gran canónico (todos a temperatura constante). En este ensemble se propone la simulación dual de la sustancia a estudiar en dos diferentes fases. Las partículas en los dos sistemas se mueven independientemente, pero el cambio de volumen y los cambios en el número de partículas están correlacionados.

Volúmenes y partículas son intercambiados entre los dos sistemas, es decir si un sistema cambia su volumen en una cantidad ΔV el otro sistema cambiaría forzosamente una cantidad $-\Delta V$ y la desaparición de una partícula en un sistema sólo puede ocurrir con la inserción de una nueva partícula en el otro.

La función de partición para un sistema de N partículas distribuidas en dos volúmenes V_1 y V_2 tal que $V = V_1 + V_2$, siendo V una constante es la siguiente:

$$Z_G = \sum_{N_1} \frac{1}{V_1^{N_1} N_1! N_2!} \int_a^V dV_1 V_1^{N_1} V_2^{N_2} \int dq_1^{N_1} \exp[\mathcal{H}(q_1^{N_1})] \int dq_2^{N_2} \exp[\mathcal{H}(q_2^{N_2})] \quad (1.36)$$

en donde N_1 es el número de partículas en el sistema uno y N_2 en el dos, por lo que $N_2 = N - N_1$. De la ecuación anterior se puede encontrar la probabilidad de encontrar una configuración con N_1 partículas en el sistema 1 con un volumen V_1 y en las posiciones $q_1^{N_1}$ es la siguiente:

$$\rho_G \propto \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \exp\{-\beta[U(q_1^{N_1}) + U(q_2^{N_2})]\}. \quad (1.37)$$

La distribución de probabilidades anterior se puede muestrear por medio del método de Metropolis siguiendo los siguientes pasos:

1. El desplazamiento de una partícula seleccionada al azar

$$Ac_{i \rightarrow j} = \min \left(1, \frac{\exp[-\beta U(q_j^N)]}{\exp[-\beta U(q_i^N)]} \right) \quad (1.38)$$

$$= \min(1, \exp[-\beta \Delta U]) \quad (1.39)$$

donde α es un índice que puede ser 1 o 2 dependiendo de la caja de simulación en donde se encuentre la partícula seleccionada al azar para intentar el cambio de posición.

2. Cambio de volumen

$$Ac_{i \rightarrow j} = \min \left(1, \frac{V_j^\alpha (V_i - V_j^\alpha)^{N-N_0}}{V_i^\alpha (V_j - V_i^\alpha)^{N-N_0}} \exp[-\beta(U(q_j^N) - U(q_i^N))] \right) \quad (1.40)$$

donde $V_j^\alpha = V_i^\alpha + \Delta V$ y α es 1 o 2 dependiendo de la caja que se utiliza como referencia para cambiar el volumen.

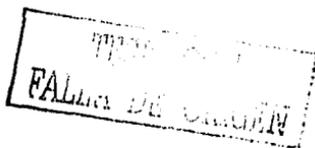
3. Transferencia de partículas de una caja de simulación a otra

$$Ac_{i \rightarrow j} = \min \left(1, \frac{N_{\alpha 1} V_{\alpha 2} \exp[-\beta U(q_j^N)]}{(N_{\alpha 2} + 1) V_{\alpha 1} \exp[-\beta U(q_i^N)]} \right); \quad (1.41)$$

ésta es la probabilidad de aceptación de intentar transferir una partícula de la caja $\alpha 1$ a la caja $\alpha 2$ donde $\alpha(1, 2)$ es escogido al azar.

1.2.2. Estimación de Errores en los Métodos Monte Carlo

Los métodos Monte Carlo nos dan respuestas aproximadas, cuya precisión y exactitud son afectados por dos tipos de errores: éstos son los errores sistemáticos y los errores estadísticos. La precisión es afectada por los errores estadísticos los cuales dependen de varios factores incluyendo la longitud de la simulación, y la autocorrelación al equilibrio. La exactitud de los resultados es afectada por los errores sistemáticos, las fuentes de los errores sistemáticos



en las simulaciones Monte Carlo de fluidos son la dependencia del tamaño del sistema y de los generadores de números aleatorios entre otros.

Después de realizar una simulación, disponemos solamente de un conjunto de datos. Sabemos por el teorema del valor medio (Apéndice A) que si estos datos son independientes, seguirán una distribución gaussiana. Por lo tanto, para poder estudiar el carácter cuantitativo de este conjunto hay que estimar la esperanza matemática (μ) y la desviación cuadrática media (σ); debido a que ambos parámetros determinan a la distribución gaussiana.

La *media general* se define de la siguiente manera:

Definición 1.1. Se llama *media general* \bar{x} de un conjunto $\mathcal{S} = \{x_1, x_1, \dots, x_N\}$, a la *media aritmética* de los valores de \mathcal{S} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_1 + \dots + x_N}{N}$$

donde N es el número de elementos de \mathcal{S} .

De la definición A.2 y utilizando la ecuación anterior encontramos que la *varianza muestral* de un conjunto \mathcal{S} es:

$$D_m(\mathcal{S}) = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad (1.42)$$

donde:

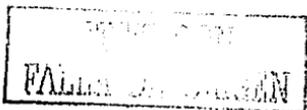
$$\bar{x} = \frac{\sum_i^n x_i}{n}, \quad \overline{x^2} = \frac{\sum_i^n x_i^2}{n}$$

A la raíz cuadrada de la *varianza muestral* se le conoce como *desviación cuadrática media muestral* o *desviación estándar*.

$$\sigma_m(\mathcal{S}) = \sqrt{D_m(\mathcal{S})}. \quad (1.43)$$

Para una distribución normal se cumple que:

- El 68% de los datos caen en el intervalo $\bar{x} \pm \sigma_m$.
- El 95% de los datos caen en el intervalo $\bar{x} \pm 2\sigma_m$.
- El 99.7% de los datos caen en el intervalo $\bar{x} \pm 3\sigma_m$.



Como se mencionó anteriormente, cada experimento estadístico tiene asociado un error estándar, este error se debe a que los datos obtenidos del experimento estadístico son solo una muestra aleatoria de una población mas grande. Una estimación de este error es el llamado error estándar de la media:

$$E_m = \frac{\sigma_m}{\sqrt{N}} \quad (1.44)$$

lo que nos indica que entre mayor sea la muestra el error asociado al valor medio es menor.

Al calcular E_m es necesario tomar en cuenta la correlación de las variables para no sobreestimar el tamaño de la muestra. En el caso de las simulaciones Monte Carlo que usan el método de Metropolis generalmente los pasos vecinos están fuertemente correlacionados, por lo que es necesario corregir la ecuación 1.44 [19, 14].

Para poder estimar el error estándar en muestras correlacionadas, primero se divide la muestra en b bloques de tamaño N_b tal que las medias de cada bloque no están correlacionadas. Para calcular el valor de N_b utilizamos la ineficiencia estadística que se define de la siguiente manera

Definición 1.2. Se llama ineficiencia estadística τ de un conjunto $\mathcal{S} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ ($N \rightarrow \infty$), a la razón límite entre la varianza observada y la varianza esperada si se tuviera estadísticas normales no correlacionadas

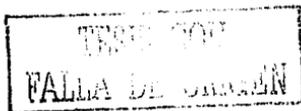
$$\tau = \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{b\mathcal{D}_m(\bar{x}_b)}{\mathcal{D}_m(\mathcal{S})}$$

donde b es el tamaño del bloque

Se puede determinar τ del análisis del conjunto de datos graficando $\mathcal{D}_m(\bar{x}_b)$ en función del tamaño del bloque.

Finalmente el error estándar de la media corregido está dado por la siguiente expresión

$$E_m = \sigma_m \sqrt{\frac{\tau}{N}} \quad (1.45)$$



Capítulo 2

Introducción Stereoquímica

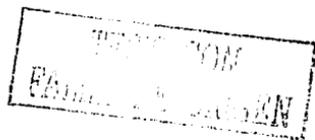
La estructura tridimensional de ciertos compuestos químicos hace que estos sean estereoisómeros. Los estereoisómeros son compuestos que están constituidos por los mismos átomos, unidos por la misma secuencia de enlaces pero que presentan una diferencia en la orientación espacial de sus átomos, es decir presentan configuraciones diferentes.

2.1. Actividad Óptica y Quiralidad

Los materiales que rotan el plano de luz polarizada son llamados ópticamente activos. Se ha encontrado experimentalmente que si un compuesto puro es ópticamente activo las moléculas que lo forman no pueden superponerse a las de sus imágenes especulares. A esta propiedad se le conoce como quiralidad. Desde el punto de vista de la simetría molecular una molécula es quiral cuando carece de elementos de simetría relacionados con operaciones de inversión como son: Un centro, un plano o un eje impropio, por lo tanto cuando una molécula posee uno o más de estos elementos de simetría se dice que es aquiral.

Cuando una sustancia pura tiene actividad óptica, las moléculas que la forman tienen un isómero. La sustancia compuesta por este isómero tiene la propiedad de rotar el plano de luz la misma magnitud pero en dirección contraria, estos isómeros son llamados enantiómeros. Los átomos de carbono con cuatro grupos distintos se los conoce como centro quiral o estereogénico. Solo los carbonos con hibridación sp^3 pueden ser quirales.

Cuando tenemos moléculas con centros quirales se utilizan los prefijos *R*



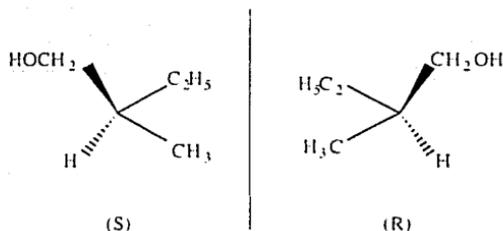


Figura 2.1: Para poder asignar la configuración a cada enantiómero del 2-metil-1-butanol, primero se asignan prioridades según las reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog; en este caso son las siguientes: (1) CH_2OH , (2) C_2H_5 , (3) CH_3 , (4) H . El grupo con menor prioridad es el H. Se visualiza la molécula tal que el H se encuentre en el extremo más alejado de la molécula y nos fijamos en la dirección de la secuencia (1)-(2)-(3), si esta sigue las manecillas del reloj la configuración se especificada como *R*, si no como *S*.

o *S* para poder identificar a cada uno de los enantiómeros. Para determinar cuando un isómero es *R* o *S* se procede de la siguiente manera:

1. Se asigna a cada sustituyente del carbono quiral una etiqueta, según las llamadas reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog [35] estas dependen del número atómico de los sustituyentes.
2. Se rota la molécula de tal forma que el grupo con menor prioridad esté apuntando en dirección opuesta a donde la estamos observando.
3. Se traza una línea, del sustituyente con mayor prioridad, pasando por el segundo y finalmente por el de menor prioridad. Si este trazo sigue el sentido de las manecillas del reloj se le asigna una configuración *R*, si la dirección es en contra de las manecillas del reloj se le asigna una configuración *S*. Un ejemplo se puede observar en la figura 2.1.

La causa más común de quiralidad en compuestos orgánicos es la presencia de uno o más átomos de carbono estereogénicos. Una molécula que contiene sólo un carbono estereogénico necesariamente es quiral. Sin embargo, la simple presencia de un carbono quiral no es una condición necesaria

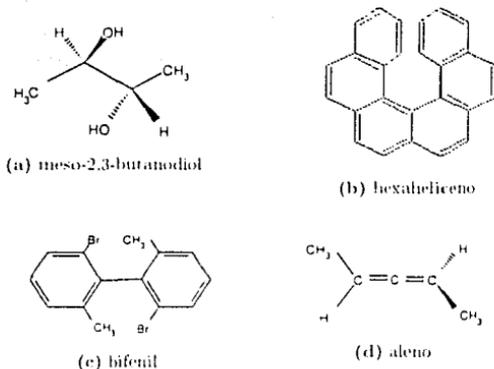


Figura 2.2: La molécula (a) tiene dos centros quirales pero no es quiral, mientras tanto las demás moléculas no presentan centros quirales pero sí lo son.

ni suficiente para la quiralidad ya que existen casos de moléculas con dos o más carbonos quirales en donde la molécula en su total no es quiral. Tal es el caso del meso-2,3-butanodiol. Esta molécula contiene dos átomos de carbono quirales, pero la molécula no es quiral. Ella tiene un plano de simetría que corta perpendicularmente el enlace C_2-C_3 .

También existen moléculas quirales que no tienen carbonos quirales. En esos casos si existe un centro estereogénico pero este no está localizado en un átomo de carbono. Los siguientes son solo algunos ejemplos.

- El hexaheliceno es un compuesto aromático cuya estructura se muestra a la derecha. La molécula no es completamente plana debido a que sus anillos del final de la *cadena* chocarían uno con otro. La molécula adquiere una conformación helicoidal.
- Algunos compuestos, como el biphenil que se muestra tienen enlaces $C-C$ simples (a) con rotación impedida debido a impedimento estérico. En este compuesto, los sustituyentes en los anillos impiden que estos

TESIS CON
FALLA DE TIPOGRAFIA

	(+)-2- metil-1-butanol	(-)-2- metil-1-butanol
Rotación específica	+5.90°	-5.90°
Punto de Ebullición	128.9°C	128.9°C
Densidad relativa	0.8193g/cm ³	0.8193g/cm ³
Índice de refracción	1.4107	1.4107

Cuadro 2.1: Algunas propiedades físicas del los enantiómeros (+)-2- metil-1-butanol y (-)-2- metil-1-butanol.

sean coplanares e impiden la rotación en el enlace que une los anillos, a este tipo de enantiómeros se les conoce como enantiómeros conformacionales.

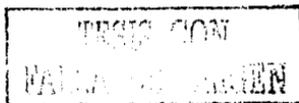
- Los alenos son compuestos con dos dobles enlaces adyacentes. En algunos de ellos, la sustitución de sus átomos de carbono puede dar origen a quiralidad. Hay que notar que el carbono central tiene hibridación *sp* y los sustituyentes en los carbonos están en planos perpendiculares.

2.2. Propiedades de los Enantiómeros

Los enantiómeros tienen las mismas propiedades físicas y químicas cuando se encuentran en *medios aquirales*: Por ejemplo, ambos 2- metil-1-butanoles tienen idénticos puntos de fusión y ebullición, densidades, índices de refracción, etc. como se puede ver en la tabla 2.1. Los dos 2- metil-1-butanoles disueltos en agua a concentraciones iguales presentan el mismo grado de ionización y pH. Estos no sólo forman los mismos productos alquenos por tratamiento con ácido sulfúrico caliente, bromuros de alquilo con HBr, ésteres con ácido acético, sino que también los forman exactamente a la misma velocidad, es decir los enantiómeros tienen la mismas velocidades de reacción con compuestos aquirales.

Por lo tanto cuando se sintetiza en el laboratorio una molécula ópticamente activa en un *medio aquiral* se obtiene una mezcla en partes iguales de los dos enantiómeros. Tal mezcla recibe el nombre de racemato o mezcla racémica.

Cuando los enantiómeros se encuentran en *medios quirales* tienen propiedades físicas y químicas distintas como:



- Rotan el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas. El isómero que rota el plano a la derecha (siguiendo las manecillas del reloj) se llama *levo* y se designa como (-), mientras que el otro isómero se le conoce como *dextro* y se designa como (+) en la nomenclatura.
- Reaccionan a diferentes velocidades con otros compuestos quirales. La diferencia de velocidades varía desde indetectable en algunos casos hasta el caso en donde solo un enantiómero reacciona. Esta es una de las razones de que algunos enantiómeros tengan actividad biológica y otros no.
- Si un catalizador ópticamente activo está presente, las velocidades de reacción de los enantiómeros con un compuesto aquiral pueden ser diferentes.
- Los enantiómeros pueden tener distinta solubilidad en un solvente ópticamente activo.

2.3. Mezclas Racémicas

En 1899 Roozeboom¹ caracterizó tres tipos fundamentales de mezclas racémicas según su diagrama de fases. Estos tipos son los llamados: conglomerados, compuestos racémicos y soluciones sólidas. Sus diagramas de fase se pueden observar en la figura 2.3.

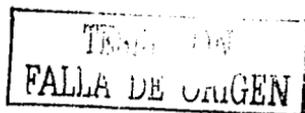
Conglomerados

Un conglomerado es una mezcla equimolecular de dos enantiómeros cristalizados que en principio son separables mecánicamente. El diagrama de fases de un conglomerado se muestra en la figura 2.3(a). Muy pocos enantiómeros cristalizan como conglomerados, de hecho sólo se han encontrado unas 250 sustancias solamente.

Compuestos Racémicos

El segundo tipo de racemato es llamado compuesto racémico y es aquél en donde los dos enantiómeros coexisten en la misma celda unitaria. La mayoría

¹ El artículo original de Roozeboom es el siguiente: H.W. Bakhuys Roozeboom, Z. Phys. Chem. (München) 28, 191 (1899).



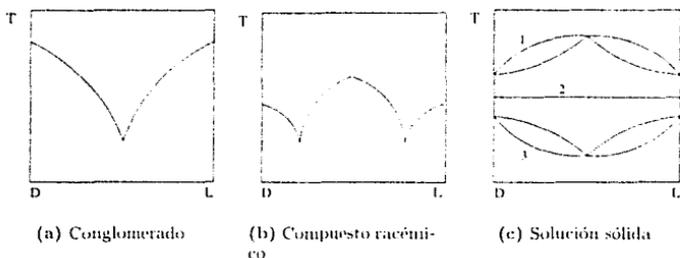


Figura 2.3: Diagramas de fases de los diferentes tipos de racematos.

de las sustancias quirales cristalizan de esta manera.

Soluciones Sólidas

En este racemato las moléculas de los enantiómeros están distribuidas al azar dentro de la malla cristalina, estas soluciones sólidas tienen las mismas características que los enantiómeros puros.

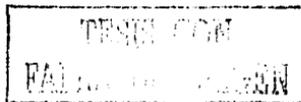
2.4. Importancia de la Resolución de Enantiómeros

La separación de los dos enantiómeros que constituyen un racemato es llamada resolución o resolución óptica.

Aproximadamente la mitad de los compuestos químicos con importancia farmacéutica contienen por lo menos un centro asimétrico y una cuarta parte de ellos son usados en formas racémicas o diastereoméricas [3].

Sin embargo, la magnitud de esta diferenciación por parte de los seres vivos hacia un determinado enantiómero es muy importante.

El azúcar D -glucosa desempeña un papel de gran importancia en el metabolismo animal y es la base de una industria de fermentación multimillonaria. Sin embargo, la D -glucosa no es metabolizada por los animales, ni fermentada por las levaduras. Cuando el moho *Penicillium glaucum* se



alimenta con una mezcla de ácidos tartáricos enantiómeros, sólo consume el (+)-enantiómero, dejando intacto al ácido (-)-tartárico. La actividad hormonal de la (-)-adrenalina es muchas veces superior a la de su enantiómero; sólo un estereoisómero de la cloromicetina es un antibiótico. La (+)-efedrina no sólo no tiene actividad como droga, sino que, de hecho, interfiere en la acción de su enantiómero. El olor característico del aceite de menta verde se debe a la (-)-carvona; pero la (+)-carvona es la esencia de la alcaravea.

La mitad de las 2000 drogas en el *USP Dictionary of U.S. Adopted Names and International Drug Names* (USAN), contiene al menos un centro quiral y un 25% de ellas se usan en forma racémica o diastereomérica.

Las diferencias entre las propiedades fisiológicas de los enantiómeros presentes en un mezcla racémica no han sido estudiados en muchos casos, principalmente porque es difícil obtener enantiómeros puros. Es posible que el paciente esté tomando sustancias sin actividad o peor aún con efectos indeseables al tomar una medicina en forma racémica, debido a estas diferencias de actividades farmacológicas que los enantiómeros presentan.

Ha habido efectos dramáticos producidos por la administración de algunos fármacos en su forma racémica. La talidomida, se utilizó como sedante en su forma racémica, comprobándose más tarde que el enantiómero (-) causaba deformaciones fetales importantes.

Este y otros ejemplos han forzado a la industria, ya no sólo farmacéutica sino química en general, a enfocar más sus objetivos sintéticos, ya no basta obtener productos con una conectividad atómica concreta, además se necesitan con una estereoespecificidad dada. Así como un estudio exhaustivo de la separación de mezclas racémicas por medios físicos y químicos.

Actualmente, dentro de la Química Orgánica sintética, una de las líneas de investigación que genera mayor número de publicaciones es la preparación de compuestos enantiómicamente puros. William S. Knowles y Ryoji Noyori por su trabajo en reacciones de catalización de hidrogenación quiral y K. Barry Sharpless por su trabajo en reacciones de oxidación catalítica quiral obtuvieron el premio Nobel de química en el año 2001.

2.1.1. Métodos Químicos Empleados para la Obtención de Enantiómeros Puros

El ejemplo más antiguo de este campo de investigación data de 1858 cuando Pasteur realiza la resolución cinética del racemato del ácido tartárico.

comprobando que si esta modificación se suministra como medio de cultivo al hongo *Penicillium glaucum* la fermentación cesa tan pronto como el enantiómero (R,R) se ha consumido. De esta forma el ácido (S,S)-(-)-tartárico pudo ser aislado del medio. Para lograr la obtención de productos en forma no racémica, se utilizan diferentes métodos que se pueden clasificar en tres grandes grupos:

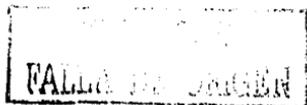
1. La resolución de mezclas racémicas. Este se puede considerar el método clásico de obtención de productos enantioméricamente puros. El procedimiento consiste en la reacción de un compuesto quiral en su forma racémica con un agente de resolución homoquiral para dar dos diastereoisómeros separables, que se tratan después de forma independiente liberando los dos enantiómeros iniciales. El agente de resolución se puede recuperar al final del proceso.

Un tipo de resolución parcial de mezclas racémicas se conoce como resolución cinética. Esta metodología implica una reacción química entre un compuesto homoquiral y otro quiral en su forma racémica, donde uno de los dos enantiómeros da lugar a un producto más rápidamente que el otro.

2. En segundo lugar se han clasificado aquellos métodos en los que se utilizan materiales de partida quirales y además ópticamente activos, obtenidos de fuentes naturales y sobre los que se llevan a cabo transformaciones de grupos funcionales presentes en la molécula hasta llegar al material deseado, pero sin alterar ninguna de las unidades estereogénicas iniciales. Este tipo de materiales de partida fueron denominados como *quirones*.
3. Por último, están los métodos llamados de síntesis asimétricas. Una síntesis asimétrica se puede definir como una transformación en la cual una unidad aquiral, en un conjunto de moléculas de sustrato, se convierte en una unidad quiral de forma que los posibles estereoisómeros se obtienen en cantidades desiguales.

2.4.2. Separación por Métodos Físicos

Separaciones enantioselectivas pueden ser realizadas por distintos métodos entre los cuales están: Los métodos cromatográfico como cromatografía de



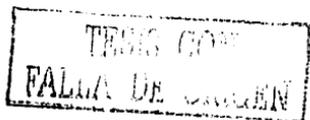
gases, cromatografía de capa fina, cromatografía Gas-Líquido, cromatografía de fluidos supercríticos, métodos de electromigración y extracciones líquido líquido y separación por cristalización. Generalmente estos métodos presentan muchas limitaciones y sólo son efectivos para determinadas sustancias quirales.

Los métodos cromatográficos ofrecen distintas ventajas sobre otras técnicas para la separación y análisis de enantiómeros. Las resoluciones enantioméricas directas por medio de cromatografía sólo pueden ser viables utilizando sistemas cromatográfico que contengan un selector quiral apropiado. Este puede ser incorporado en la fase estacionaria cubriendo la superficie del material de empaquetamiento de la columna. En estos casos la columna cromatográfica se le conoce como columna enantioselectiva. La cromatografía enantioselectiva puede realizarse en columnas cromatográficas aquirales, usando el selector quiral necesario dentro de la fase móvil o agregando aditivos quirales a esta fase.

Cuando el racemato es un conglomerado los enantiómeros se pueden separar por cristalización. Existen dos métodos para efectuar este tipo de resolución: el primero consiste en una separación mecánica de los cristales de ambos enantiómeros que se forman en las aguas madres. Por medio de este método Louis Pasteur en 1848 separó manualmente cristales dextro y levorotatorios de una solución racémica de ácido tartárico [27]. Este experimento fue crucial para el desarrollo de la estereoquímica. Son pocas las mezclas racémicas que pueden ser separadas por este método, algunos ejemplos están en [24]. El segundo método es llamado resolución por *entraînement* o cristalización preferencial en el cual la diferencia en las velocidades de cristalización en una solución supersaturada con respecto al racemato hace que bajo ciertas condiciones, se induzca a la cristalización de solo un enantiómero. Esta técnica después de las fermentaciones es la más utilizada para producir sustancias ópticamente activas en la industria.

2.5. Estudios Teóricos de Fluidos Quirales

Teóricamente se han realizado pocos estudios de fluidos quirales. Vlot *et al* [14-15, 16] realizaron una serie de estudios de mezclas de enantiómeros (D,L). El modelo utilizado fue el de moléculas esféricas con potencial intermolecular



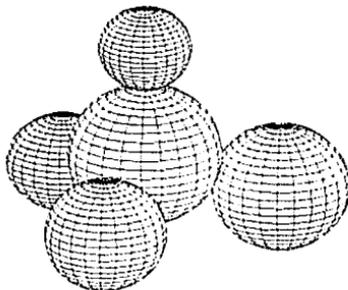


Figura 2.4: Modelo utilizado en [30] consiste en una esfera dura de diámetro 1 en el centro y cuatro esferas de diámetros 0.9,0.8,0.7,0.6, con coordinación tetraédrica.

tipo Lennard-Jones

$$u\left(\frac{r}{\sigma}\right) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

en el cual los parámetros entre las partículas homocirales eran iguales ($\epsilon_{DD} = \epsilon_{LL}$, $\sigma_{DD} = \sigma_{LL}$), mientras que parametrizaron la interacción entre los enantiómeros de la siguiente manera:

$$\epsilon_{DD} = \epsilon_{LL}, \sigma_{DD} = s\sigma_{LL}$$

Encontraron que para $e < 0.75$ se presentaba una separación líquido-líquido del sistema de enantiómeros. Cabe mencionar que esta separación en la fase líquida no se observa experimentalmente [12, 24], y para $e < 1$ observo la resolución espontánea en el estado sólido (formación de conglomerados). Para valores de s cercanos a uno ($s \neq 1$) encontraron que el sistema formaba compuestos racémicos. Cuando aumentaron la distancia heteroquiral ($s > 1$) observaron la formación de soluciones sólidas. Este modelo es de cierto modo cuestionable porque se utilizan distintos tipos de de interacción entre las moléculas L-L, D-D y las L-D.



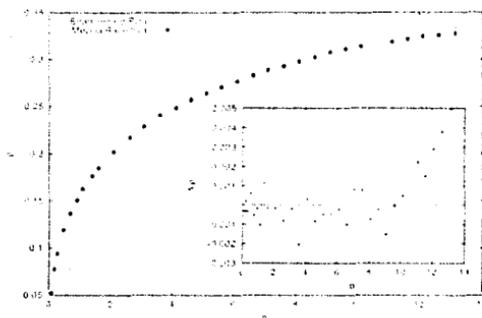
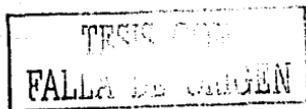


Figura 2.5: Resultados obtenidos en [30], utilizando un modelo duro de partículas quirales, se encontró que las ecuaciones de estado $\rho(p)$ eran prácticamente iguales para el sistema puro y para la mezcla racémica.

Largo *et al* [30] utilizaron dos modelos un modelo duro de partículas quirales (ver figura 2.4), y otro con interacciones Lennard-Jones con la misma configuración molecular, utilizando los siguientes parámetros: $\sigma_{11} = 1$, $\sigma_{22} = 0.9$, $\sigma_{12} = 0.8$, $\sigma_{13} = 0.7$, $\sigma_{23} = 0.6$, $\sigma_{14} = \sigma_{24} = \sigma_{15} = \sigma_{25} = 2$ y $\epsilon_{ij} \propto \sigma_{ij}^{-12}$. Realizaron simulaciones Monte Carlo NpT , tanto de un enantiomero puro como de la mezcla racémica y encontraron que no había diferencias entre las dos ecuaciones de estado.

Recientemente se realizaron estudios teóricos de sistemas de enantiómeros confinados por paredes [40], indicando que la confinación de este tipo de mezclas puede facilitar la separación.



Capítulo 3

El Modelo

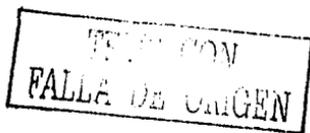
El modelo que se utilizó en esta tesis es llamado aguja doblada en dos dimensiones, este representa moléculas altamente anisotrópicas que reposan en un plano, el potencial intermolecular entre ellas es del tipo duro, la forma de las moléculas hace que estas sean quírales. Debido a su alta anisotropía estas partículas forman fases líquido-cristalinas por lo que una breve introducción a los cristales líquidos se dará a continuación.

3.1. Cristales Líquidos

Los estados de la materia más comunes son el sólido, líquido y gaseoso. Estos estados tienen propiedades diferentes porque las moléculas que los componen tienen diferentes grados de orden. En los sólidos cristalinos existe un arreglo rígido de moléculas en el espacio donde tanto las posiciones como las orientaciones de las moléculas están fijas salvo por pequeñas fluctuaciones, mientras que en la fase líquida las moléculas no tienen posiciones ni orientaciones fijas por lo tanto el líquido tiene menor orden que el estado sólido.

Pero existen ciertas moléculas altamente anisotrópicas que presentan una serie de fases intermedias. Estas sustancias tienen propiedades hidrodinámicas como los líquidos y orden de largo alcance que se manifiestan como propiedades macroscópicas anisotrópicas como son constantes eléctricas y propiedades ópticas tal como ocurre en los sólidos cristalinos [10].

Los cristales líquidos fueron observados por primera vez por el botánico austriaco F. Reinitzer y el cristalógrafo alemán F. Lehman en 1888. Más tarde Fredericks investigó las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales



[10]. Desde hace varios años los cristales líquidos se han utilizado en varias aplicaciones tecnológicas como componentes en pantallas luminosas o surfactantes en la industria de la limpieza, los cristales líquidos también están presentes en sistemas auto-ensamblables en un gran número de procesos biológicos [22].

3.1.1. Clasificación de Cristales Líquidos

Los cristales líquidos se dividen en dos grupos: los termotrópicos y los liotrópicos. Esta clasificación se basa en los factores que controlan la transición de fase. Los cristales líquidos liotrópicos cambian de fase en función de la concentración de ciertos solutos y generalmente se encuentran en compuestos anfífilos y polímeros [8].

En las sustancias termotrópicas el cambio de temperatura a presión y volumen constante es el responsable de las transiciones de fase. Se ha encontrado experimentalmente que las moléculas que forman este tipo de fases son de dos tipos. Las moléculas que tienen forma de rodillo llamados cristales líquidos calamíticos y las moléculas que tienen forma de disco llamados cristales líquidos discóticos [13].

En esta tesis nos enfocaremos a los cristales líquidos calamíticos, es decir en los que tienen forma de rodillo. Estos fueron los primeros en encontrarse experimentalmente y desde hace varias décadas se conocen las mesofases que forman. Friedel en Francia, fue el primero en proponer la clasificación de nemáticos, esmécticos y colestéricos para las distintas fases presentes en estos cristales líquidos [10]. A continuación se hará una breve explicación de cada una de estas fases.

Como las partículas esféricas, a bajas densidades y altas temperaturas los cristales líquidos no tendrán orden de largo alcance en sus posiciones en soluciones diluidas (las moléculas están lejos unas de otras, pueden rotar libremente y no tener una dirección preferida) a esta fase homogénea sin orientación direccional es conocida como *fase isotrópica*.

Si incrementamos la presión las moléculas del cristal líquido estarán más próximas unas a las otras restringiendo su libre movimiento; si la densidad es lo suficientemente alta estas se alinean formando una fase ordenada, en donde existe una dirección preferida llamada director, quedando las orientaciones moleculares distribuidas alrededor del director. Existe en menor medida orden en la posición de los centros de masa en un rango corto de distancias, pero no existe ningún orden a largo alcance y las moléculas son libres



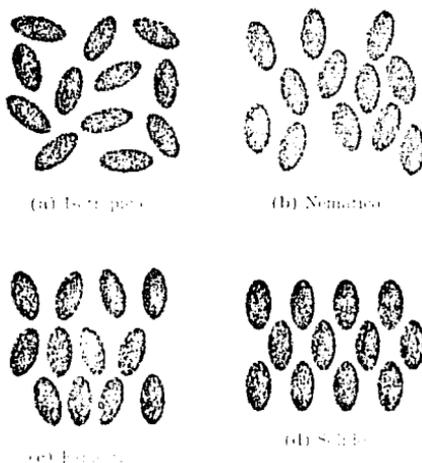


Figura 3.1: Esquema de las distintas fases que puede presentar un cristal líquido.

de moverse. A esta fase se le llama *nemática*, o más precisamente *nemática uniaxial*, porque sólo presenta una dirección preferida. Esta orden orientacional da origen a una de las propiedades más importantes de los cristales líquidos nemáticos, la anisotropía óptica que se manifiesta por la presencia de un eje óptico.

Al incrementar más la presión a temperatura constante el sistema se vuelve más denso, y las partículas se alinean más y el sistema puede sufrir otra transición de fase, en la cual los centros de masa se ordenan también, pero en lugar de formar una red cristalina tridimensional, las partículas se ordenan en capas existiendo un orden translacional de largo alcance sólo en una dirección perpendicular al plano que forman las capas. A esta fase se le conoce como *esmeralda A*. Cuando las moléculas presentan una inclinación con respecto al vector normal a la capa donde se encuentran, la fase es llamada *esmeralda C*. Existen otras fases como la *esmeralda B* en la cual en cada capa las moléculas adaptan un arreglo hexagonal sin existir correlaciones

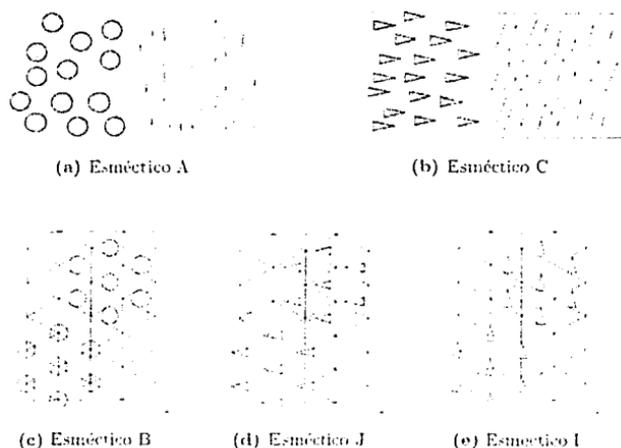
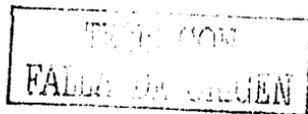


Figura 3.2: Estructura de las distintas clases de esmécticos. sobre cada capa, los círculos representan a las moléculas vistas desde encima de la capa, los triángulos representan moléculas vistas desde lo encima de la capa pero con cierta inclinación con respecto a la normal de esta.

entre cada capa comportándose a un como un fluido. las fases *esméctica F* y *esméctica I* son similares a la anterior pero en éstas las moléculas presentan una inclinación con respecto al vector normal de la capa.

Finalmente al seguir aumentando la densidad el sistema se convertirá en un sólido.

Se han realizado algunos estudios para determinar el efecto que tiene la estructura de las moléculas en la estabilidad de las distintas mesofases: por ejemplo estudios en series homólogas de 4-*n*-alcohoxilfenil-1-*n*-octaloxi-bifenil-4-carboxilatos [21]. Estas moléculas están formadas por dos cadenas laterales no ramificadas de hidrocarburos y un centro rígido formado por anillos de fenilo. Se encontró que las moléculas con una cadena lateral pequeña (2-3 carbonos) forman fase nemática y esméctica A, mientras que las moléculas con ambas cadenas con ≥ 8 átomos de carbono no presentaban fase nemática



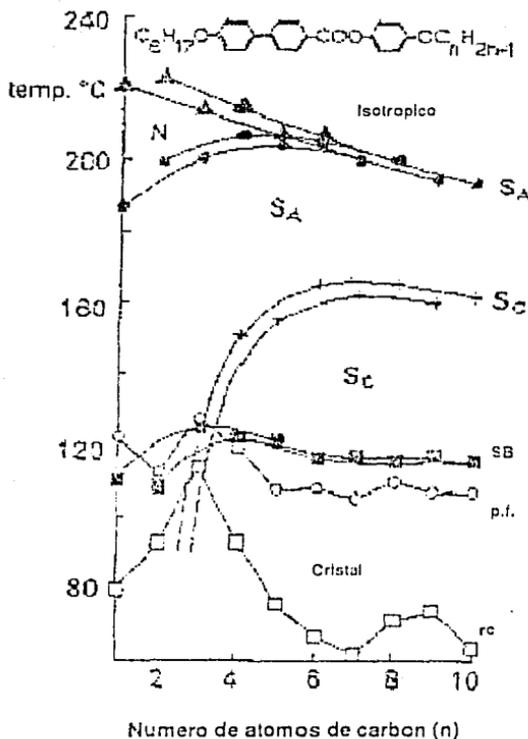


Figura 3.3: Gráfica de la temperatura de transición contra el número de átomos de carbono n en la serie de compuestos 4- n -decoxi-bifenil-4-carboxilatos. Se puede observar que la fase esméctica C se presenta cuando la cadena lateral de la molécula es mayor y la fase nemática cuando es muy pequeña. El diagrama fue tomado de [21].

TESIS
FALLA DE ORIGEN

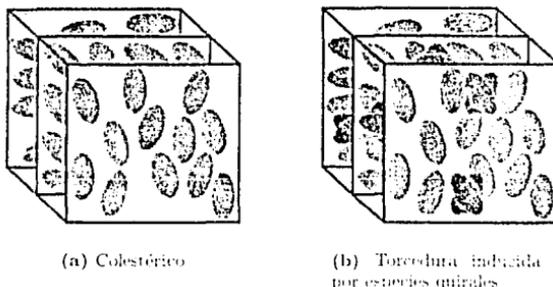


Figura 3.4: Esquema de las fases que presentan el fenómeno de torcedura

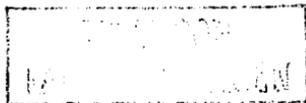
pero si fase esméctica C a temperaturas superiores al punto de fusión (ver figura 3.3).

Por último mencionaremos que existen otras fases líquido cristalinas en donde la dirección de alineación preferida (el director) puede ser torcido por la aplicación de fuerzas externas o debido a efectos estructurales de la molécula. Esto da una estructura con forma de una escalera de espiral. A esta fase se la conoce como *colestérica* debido a que un gran número de compuestos que contienen colesterol la presentan. Alternativamente, la torcedura puede deberse a la presencia de alguna molécula quiral o ópticamente activa. Entre más alta sea la concentración de las especies quirales mayor será el efecto de torcedura. Este fenómeno se entiende en términos generales pero su origen microscópico todavía no se ha encontrado.

3.2. Modelos Teóricos de Cristales Líquidos

Existen varios modelos de cristales líquidos. A continuación vamos a mencionar algunos de ellos: cabe mencionar que debido a que las moléculas son altamente anisotrópicas las técnicas perturbativas no son apropiadas para estudiar este tipo de sustancias y la mecánica estadística de cristales líquidos es muy compleja.

Uno de los primeros trabajos teóricos aplicados a cristales líquidos fue he-



cho por Onsager [30]. En este trabajo Onsager estudió la transición nemático-isotrópica de agujas duras con un modelo en el cual $L/\lambda \rightarrow \infty$ (es decir cuando la relación entre el largo y ancho de la molécula es muy grande). Por medio de la minimización de la energía libre del sistema, Onsager encontró que la transición de fase era de primer orden. Estos estudios dieron las primeras evidencias de que fuerzas atractivas no eran necesarias para que un sistema pudiera presentar alineación espontánea.

Por otro lado se encuentran los modelos de malla como el de Lebwohl y Lasher [32] en donde las partículas interactúan con un potencial del tipo

$$U_{ij} = \epsilon \left[\frac{3(c_i \cdot c_j)^2 - 1}{2} \right]$$

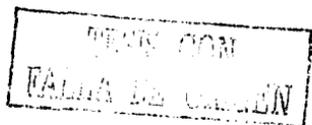
donde c son las orientaciones de las partículas. En estos estudios se encontró una transición de fase nemático-isotrópica de primer orden, en donde el parámetro de orden nemático en la transición era menor al predicho por Onsager y más cercano a los resultados experimentales.

Otro modelo muy importante es el de las partículas duras con el cual se han hecho diversas simulaciones y estudios teóricos basados en funcionales de la densidad. A primera instancia el uso de potenciales duros puede parecer versiones demasiado idealizadas de las interacciones moleculares verdaderas, pero existen sistemas experimentales que presentan sólo estas interacciones. Un ejemplo es el virus del tabaco, el cual bajo ciertas condiciones se comporta como un partícula en forma de rodillo.

Existen otros modelos como el de Gay-Berne [29] el cual es un potencial intermolecular parecido al de Lennard-Jones pero con dependencia en el ángulo formado entre las dos partículas. Otro modelo un poco más realista es el de interacción por sitios en el cual existe un potencial intermolecular entre distintos sitios puntuales de la partícula representando las interacciones átomo-átomo entre las distintas moléculas. Las interacciones son generalmente del tipo Lennard-Jones. Recientemente se ha propuesto el uso de potenciales discretos para estudiar cristales líquidos como una alternativa diferente [1].

3.2.1. Modelos con Potenciales Duros en 2D

El estudio de modelos en dos dimensiones (2D) es importante debido a que fenómenos en dos dimensiones están presentes en distintas áreas de



estudio como lo son la física de superficies, biología de membranas, así como en la química de catalizadores. Estudios de sistemas en dos dimensiones son necesarios para desarrollar dispositivos microscópicos compuestos por capas de distintos materiales, como lo son las películas de cristales líquidos. Por otra parte desde el punto de vista teórico es interesante encontrar cómo dependen las propiedades de un sistema con la dimensionalidad de éste.

Agujas en 2D

Schlacken *et al.* [11] utilizaron la 'teoría de la partícula escalada'¹[31], en la cual se propone un funcional de la densidad dependiente de la distribución de orientaciones de las partículas. Encontraron una transición continua de la fase isotrópica a la nemática en

$$\rho l^2 = \frac{3\pi}{2} \approx 4.7 \quad (3.1)$$

Simulaciones Monte Carlo realizadas por Frenkel y Eppenga [17] indican una transición continua, vía el mecanismo Kosterlitz-Thouless en $\rho L^2 \approx 7$.

Elipses

El sistema de elipses duras en dos dimensiones está caracterizado por la razón $k = \frac{a}{b}$ donde a y b son los ejes mayor y menor de la elipse respectivamente.

Se han realizado simulaciones Monte Carlo de este sistema [9] en donde se encontró que la transición isotrópico nemático es de primer orden para $k = 2.4$ y continua para $k = 6$. Esta transición se observó que era del tipo Kosterlitz-Thouless. En estas simulaciones no se observó la presencia de fases esmécticas.

Esfero Cilindros en 2D

Bates y Frenkel [6] realizaron un estudio del comportamiento de semicilindros en 2D por medio de simulaciones Monte Carlo en el ensamble NpT .

Los esferocilindros son definidos con un rectángulo de longitud L y altura D con un semicírculo de diámetro D en cada extremo. Se encontró que existen

¹En la literatura inglesa se le conoce como *Scaled particle theory*.



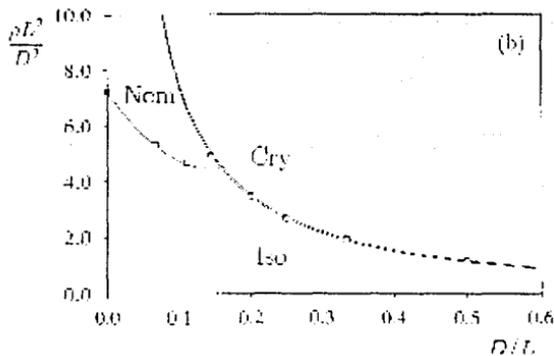
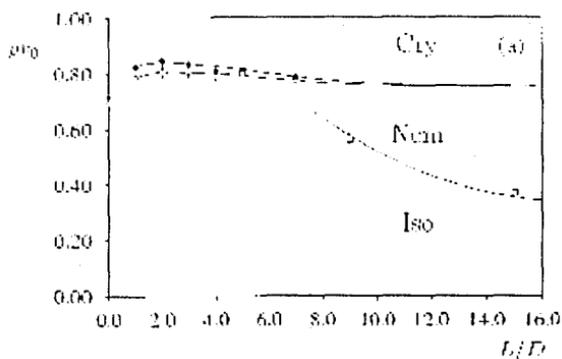
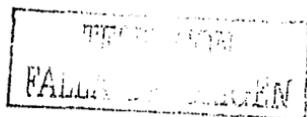


Figura 3.5: Diagrama de fases del sistema de esferocilindros en dos dimensiones. L es el largo de la partícula y D el ancho, a , es el área de la partícula. Se puede observar que la fase nemática se forma cuando la razón de la partícula (L/D) es mayor que 7 unidades. Estas graficas fueron tomadas de [6].



distintos comportamientos para los esferocilindros en 2D con longitud $L/D < 7$ y los esferocilindros con L/D mayores.

Para los esferocilindros largos $L/D > 7$ no se encontró evidencia de histéresis o alguna discontinuidad en la ecuación de estado. Esto indica que es improbable que la transición entre las fases orientacionalmente ordenada y desordenada sea de primer orden. El estudio del comportamiento del parámetro de orden $S = \langle \cos(2\theta) \rangle$ indica que el orden orientacional es dependiente de la densidad y del tamaño del sistema.

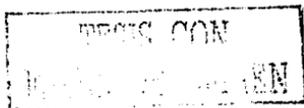
En [6] se encuentra que el comportamiento de los esferocilindros con $L/D > 7$ es similar al de las agujas. Se observa una fase nemática en donde la correlación del orden en las orientaciones de las partículas decae algebraicamente. La transición isotrópico-nemático ocurre por medio de un mecanismo tipo Kosterlitz-Thouless, el cual fue localizado a partir de la dependencia de la constante de Frank con respecto a la densidad. Abajo de esta densidad crítica la fase nemática no es estable, aunque se puede observar que en regiones pequeñas el parámetro de orden S puede tener valores altos abajo de esta densidad. No se realizó el estudio de la transición nemático-sólido.

Los esferocilindros cortos $L/D < 7$ presentan un comportamiento distinto. En la ecuación de estado se observa histéresis, cuando el sistema se está expandiendo del sólido se pueden observar dos ramas, el parámetro de orden *brinca* de uno a prácticamente cero cuando se pasa de una rama a otra. Esto nos indica que en estos sistemas no existe fase nemática, teniendo una transición directo del fluido isotrópico al sólido.

3.3. Modelo Estudiado

Se propone un modelo en dos dimensiones, el cual representa una molécula posada en una superficie bidimensional plana. Debido a su estructura este es uno de los modelos más simples que puede representar una molécula quiral. Como se puede observar en la figura 3.6 este y su imagen especular no son superponibles representando un par de enantiómeros en dos dimensiones. A este modelo lo llamaremos modelo de *agujas dobladas*.

La aguja doblada tiene tres secciones, el cuerpo en el centro (c) y dos brazos (b) a cada extremo, teniendo el segmento c paralelo el eje de las x ($\phi_c = 0^\circ$) los brazos forman un ángulo θ para las partículas tipo I, mientras que las partículas tipo dos este ángulo es $-\theta$ (ver figura 3.6). A este ángulo θ la llamaremos *ángulo de dobléz*.



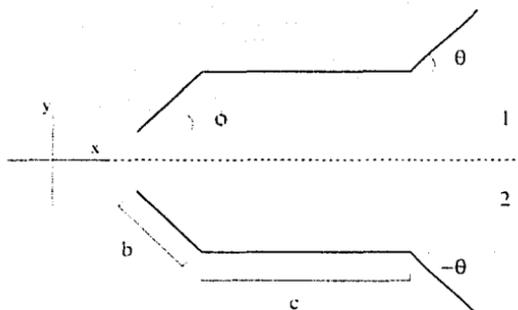


Figura 3.6: Agujas dobladas con $b = 0.2$, $c = 0.6$ y $\theta = 45^\circ$ y $\phi_i = 0^\circ$, en la parte superior muestra una partícula tipo 1 con orientación $\phi = 21^\circ$ mientras que en la parte inferior se presenta su enantiómero una partícula del tipo 2 con orientación $\phi = 159^\circ$.

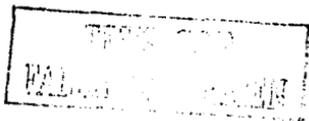
A la longitud total de cada aguja se le llamó L , es decir $L = c + 2b$. La posición de cada aguja doblada está dada por el vector $\mathbf{r} = (x, y)$ el cual corresponde a las coordenadas del centro de masa de la partícula (situado en el punto medio del segmento c), la orientación de la aguja está dada por el ángulo ϕ , el cual está formado entre el eje x y la recta formada por los extremos de la partícula.

El modelo presenta un caso límite cuando $b = 0$ o $b = 0.5$ y cuando $\theta = 0$. Con estos valores estructurales la partícula tiene la forma de una aguja recta de longitud L .

El potencial intermolecular U_{ij} está dado por

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si hay traslape} \\ 0 & \text{si no hay traslape.} \end{cases} \quad (3.2)$$

este potencial intermolecular no presenta parte atractiva, sólo una parte repulsiva infinita cuando las partículas se sobrepone. Como las partículas no son esféricas este potencial no sólo depende de las posiciones de las partículas sino también de la orientación relativa entre ellas, es decir $U_{ij} = U_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \eta)$, donde \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j son los centros de masa de las partículas i y j respectivamente y $\eta = \alpha - \phi_j$ es la orientación relativa de las partículas. Debido al potencial 3.2



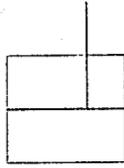
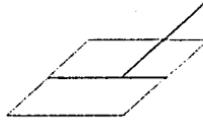
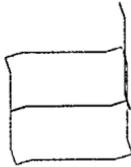
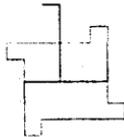
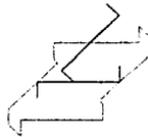
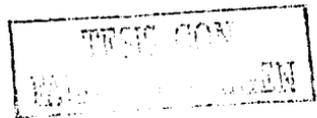
(a) $\theta = 0^\circ, \eta = 90^\circ$ (b) $\theta = 0^\circ, \eta = 45^\circ$ (c) $\theta = 0^\circ, \eta = 20^\circ$ (d) $\theta = 45^\circ, \eta = 90^\circ$ (e) $\theta = 45^\circ, \eta = 45^\circ$ (f) $\theta = 45^\circ, \eta = 920^\circ$ (g) $\theta = 90^\circ, \eta = 90^\circ$ (h) $\theta = 90^\circ, \eta = 45^\circ$ (i) $\theta = 90^\circ, \eta = 20^\circ$

Figura 3.7: Forma del área excluida para distintas estructuras del modelo estudiado. En todas las figuras $b = 0.15$.



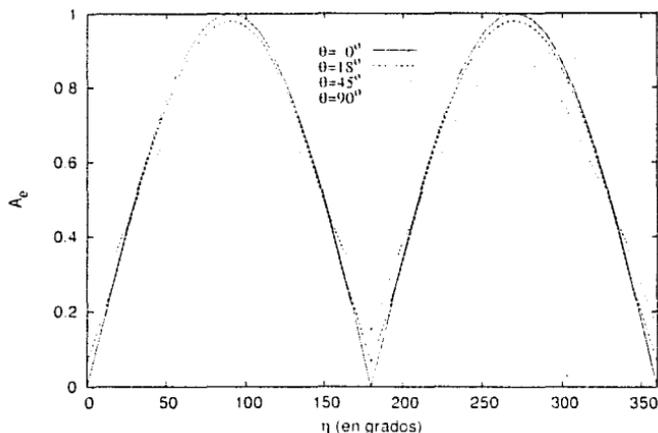


Figura 3.8: Área excluida en función de la orientación relativa entre las dos partículas a distintos valores de θ y con $b = 15$.

cada partícula tendrá un área alrededor de ella en la cual no podrá colocarse otra partícula. A esta superficie se la llamara área excluida A_e .

Para encontrar el área excluida entre dos partículas i y j se procede de la siguiente manera: se coloca una partícula i con $\mathbf{r}_i = (0, 0)$ y se prueba para que valores de \mathbf{r}_j existe traslape dada diferencia de orientaciones η . Para el caso de agujas rectas ($b = 0, 0.5, \theta = 0^\circ$) el área excluida tiene una forma simple. Como se puede ver en las figuras 3.7(a), 3.7(b) y 3.7(c) esta tiene la forma de un paralelogramo de lado igual a L , donde L es el largo de la aguja y ángulo igual a η , por lo que el área excluida de un par de agujas rectas de longitud L y con un ángulo entre ellas de θ es igual a

$$A_e = L^2 \sin \eta$$

Para el caso más general de las agujas dobladas, la forma del área excluida no es tan simple como se puede ver en las figuras 3.7(d-i). En la gráfica 3.8 podemos observar la dependencia del área excluida con respecto a η , para el sistema con $b = 0.15$ y $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$. Se puede observar que



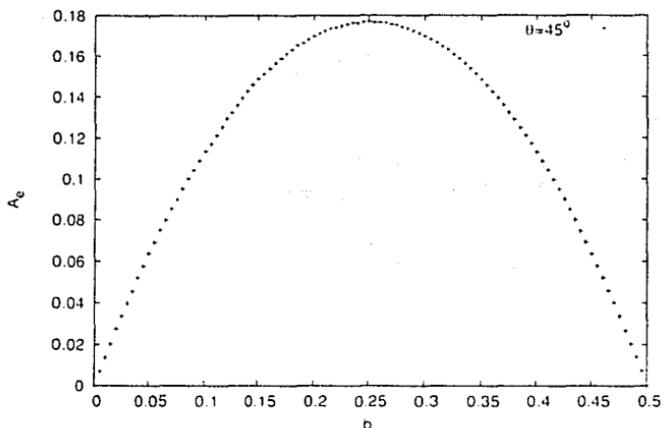


Figura 3.9: Dependencia del área excluida A_e en función del brazo b de la molécula para $\theta = 45^\circ$ y $\eta = 0^\circ$.

es una función periódica (con periodo π rad) y que presenta mínimos cada $n\pi$ ($n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) radianes, este mínimo corresponde a cuando las partículas tienen las mismas orientaciones. En la gráfica 3.9 se muestra la dependencia del área excluida cuando las partículas tienen las mismas orientaciones ($\eta = 0^\circ$) a distintos valores de b (con $\theta = 45^\circ$). Se puede ver que existe un máximo en $b = 0.25$.



Capítulo 4

Detalles de las simulaciones

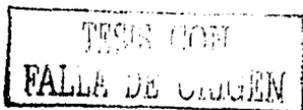
En este capítulo se describen detalladamente algunos aspectos de la simulación como son: el criterio de traslape, el cálculo del potencial químico y parámetros de orden. También se presentan brevemente las pruebas del código para comparar los resultados del trabajo con otros previamente publicados.

4.1. Condiciones Periódicas

El número de partículas N que se puede simular en una computadora, usualmente entre $N \in (50, 10000)$, es muy pequeño con respecto al límite termodinámico $N_{Avogadro} \approx 10^{23}$. Aquí se mencionan dos de los impedimentos técnicos.

1. El número de partículas está limitado por la cantidad de memoria de la computadora.
2. El tiempo de cómputo generalmente es proporcional a N^2 .

Un sistema de N partículas, donde $N \ll N_{Avogadro}$ puede considerarse como una micro-gota de un sistema macroscópico. En un sistema de este tamaño, los efectos de borde son considerables. Para eliminar estos efectos se instrumentan las llamadas *condiciones periódicas a la frontera*. Estas, consisten en considerar a la caja de simulación original y hacer réplicas de ésta a lo largo de todos los ejes coordenados definidos por la geometría de la caja, es decir se "llena" todo el espacio físico en donde se pretende realizar la simulación. De



esta manera, se lleva a cabo la simulación de la micro-gota con N partículas situada en el seno del bulbo del sistema macroscópico, en donde los efectos de borde no están presentes. Una explicación más detallada de esta técnica se encuentra en [1].

En esta tesis se estudió un sistema bi-dimensional y por lo tanto se utilizó una caja con condiciones periódicas a la frontera en los ejes x y y . La caja es cuadrada y las dimensiones de sus lados son $L_x = L_y = \sqrt{N/\rho}$.

4.2. Movimientos de las Partículas y Criterio de Traslape

Debido a que el potencial intermolecular del modelo consta de interacciones infinitamente repulsivas, las configuraciones permitidas de este sistema son aquellas en donde ningún par de agujas se traslapan. Como consecuencia, a todas las configuraciones de prueba se les aplica en primera instancia este criterio.

En este trabajo, la configuración de prueba (x_i^p, y_i^p) de la partícula i se genera al elegir una partícula i al azar y posteriormente decidir aleatoriamente si se realiza una traslación o una rotación. En el caso de una traslación, las coordenadas (x_i^p, y_i^p) del centro de masa de la molécula se cambian aleatoriamente de la siguiente manera $x_i^p = x_i + \xi$ donde ξ es un número aleatorio con distribución uniforme que cumple con $-\Delta_x \leq \xi \leq \Delta_x$. Análogamente para la coordenada y . En los movimientos rotacionales, su parámetro característico, el ángulo θ_i , es modificado de manera aleatoria mediante un número al azar ξ_θ uniformemente distribuido en el intervalo $-\Delta_\theta \leq \xi_\theta \leq \Delta_\theta$ de acuerdo con $\theta_i^p = \theta_i + \xi_\theta$. A este ciclo aquí descrito se le llamará *pase de Monte Carlo*. Es conveniente volver a mencionar que para saber si este paso de prueba es aceptado es necesario aplicar el criterio de Metropolis descrito en el capítulo 1.

Los valores Δ_x y Δ_θ son los máximos cambios permitidos y son modificados durante la simulación tal que la razón de movimientos de prueba aceptados sea del $\approx 30\%$.



4.3. Cálculo del Potencial Químico

En este trabajo se utiliza el método de inserción de una partícula de prueba o más conocido como método de Widom. La base teórica de este método es la siguiente.

El potencial químico de un sistema de una componente está dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (4.1)$$

por otro lado la expresión de la energía libre de Helmholtz en términos de la función de partición canónica (1.7) es:

$$F = -k_B T \ln Z_N,$$

donde Z_N es la función de partición que en el caso de N partículas idénticas tiene la siguiente forma

$$Z_N = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N,$$

siendo Q_N la siguiente integral de configuraciones:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) dr_1 \dots dr_N.$$

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos expresar el potencial químico como:

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N} (-k_B T \ln Z_N) \quad (4.2)$$

$$\mu = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right] - \frac{\partial \ln Q_N}{\partial N} \quad (4.3)$$

en donde el primer término se puede identificar como el componente ideal del potencial químico (μ_{id}). Cuando $N \rightarrow \infty$ el segundo término de la ecuación anterior se puede escribir como [2],

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = \ln \left[\frac{Z_N}{Z_{N-1}} \right] = \ln \left[\frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right]. \quad (4.4)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En 1963 Widom [47] demostró que:

$$\langle \exp(-\beta\Psi) \rangle = \frac{N Z_{N+1}}{V Z_N} \quad (4.5)$$

donde $\Psi(\mathbf{r})$ es el trabajo necesario para traer una partícula desde el infinito hasta la posición \mathbf{r} dentro del fluido. $\langle \exp(-\beta\Psi) \rangle$ puede ser evaluado por métodos Monte Carlo, por lo que utilizando las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.5) el potencial químico se puede escribir de la siguiente manera

$$\mu = \mu_{id} - kT \ln \left[\int dq_{N+1} \int dq^N \exp[-\beta\Delta U] \right] \quad (4.6)$$

donde $\Delta U = U(q^{N+1}) - U(q^N)$ es la diferencia de energía por haber agregado una partícula adicional $N+1$ al sistema original de N partículas. Es conveniente resaltar que esta partícula adicional no forma parte del sistema, sólo se introduce para calcular el cambio en la energía involucrado en el cálculo del potencial químico.

Las integrales (4.6) se pueden calcular en el ensemble canónico utilizando métodos Monte Carlo de acuerdo a la siguiente expresión

$$\mu = \mu_{id} - kT \ln \left\langle \int dq_{N+1} \exp[-\beta\Delta U^*] \right\rangle \quad (4.7)$$

En la práctica esto se lleva a cabo de la siguiente manera: Se realiza una simulación Monte Carlo convencional a volumen constante con un sistema de N partículas. Cada cierto número N_{insert} de pasos de MC, convenientemente establecido, se *inserta* una partícula adicional ($N+1$), la cual no forma parte del sistema. Se calcula la cantidad $\exp[-\beta\Delta U^*]$ en la configuración en donde se está situado y la partícula adicional es *extraída* del sistema simulado dejando a éste con sus N partículas originales. Este proceso se realiza a lo largo de la simulación para calcular el promedio de $\exp[-\beta\Delta U^*]$ y aplicar (4.7).

En el caso del ensemble NpT es necesario tomar en cuenta las fluctuaciones del volumen [42] por lo que la expresión para el potencial químico es la siguiente:

$$\mu = \mu_{id}(p) - \frac{1}{\beta} \ln \left\langle \frac{pV}{(N+1)} \int ds_{N+1} \exp(-\beta\Delta U_{N+1}(s)) \right\rangle.$$

Para la obtención de potenciales químicos de mezclas se tiene que utilizar la expresión de la energía libre apropiada, la energía libre de Gibbs molar para una mezcla esta dada por



$$g_m = \sum x_i \mu_{i,m} = \sum x_i \mu_{i,m,i} + \sum x_i \mu_{ex,m,i} \quad (4.8)$$

donde $\mu_{i,m,i}$ es el potencial químico del componente i de la mezcla ideal

$$\mu_{i,m,i} = \mu_i^0 + k_B T \ln \left[\frac{x_i p}{p_0} \right] = \mu_i^* - k_B T \ln [x_i]$$

y $\mu_{ex,m,i}$ son los potenciales en exceso obtenidos por medio del método de Widom al insertar en el sistema partículas del tipo i .

La energía libre de mezclado,

$$\Delta g = g_m - g,$$

depende de la energía libre del sistema mezclado y de la energía libre del sistema sin mezclar el cual tiene la siguiente forma:

$$g = \sum x_i \mu_{i,i} + \sum x_i \mu_{ex,i} - \sum x_i \ln [x_i] \quad (4.9)$$

donde $\mu_{i,i} = \mu_i^*$ es el potencial químico ideal, $\mu_{ex,i}$ el potencial químico obtenido por el método de Widom y el último término un factor para corregir el hecho de que se están utilizando distinto número de partículas en los sistemas puros y las mezclas.

La expresión final de la energía libre de mezclado es:

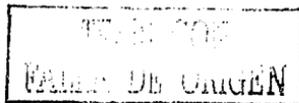
$$\Delta g = \sum x_i (\mu_{ex,m,i} - \mu_{ex,i}) + \sum 2x_i \ln [x_i]. \quad (4.10)$$

4.4. Parámetro de Orden Nemático

El parámetro de orden orientacional en este sistema está definido como el promedio del segundo polinomio de Legendre, $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$, donde θ es el ángulo entre el eje de simetría de la partícula y el director.

Como no se conoce *a priori* el valor del director el parámetro de orden S y el director \mathbf{d} , son determinados en la práctica encontrando los valores y vectores propios del tensor del parámetro de orden \mathbf{Q} cuyos componentes son los siguientes:

$$Q_{\alpha\beta} = N^{-1} \sum_{i=1}^N [2u_{\alpha}(i)u_{\beta}(i) - \delta_{\alpha\beta}] \quad (4.11)$$



en donde $u_\alpha(i)$ es la α -ésima coordenada cartesiana ($\alpha = x, y, z$) del vector unitario que especifica la orientación de la partícula i , $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kroneker.

En nuestro caso de estudio todas las partículas reposan sobre el plano xy por lo tanto el tensor \mathbf{Q} se puede escribir de la siguiente manera:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & 0 \\ Q_{xy} & Q_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

donde:

$$Q_{xx} = N^{-1} \sum_{i=1}^N \cos(\theta)^2 - 1 \quad (4.13)$$

$$Q_{yy} = N^{-1} \sum_{i=1}^N \sin(\theta)^2 - 1 \quad (4.14)$$

$$Q_{xy} = N^{-1} \sum_{i=1}^N \cos(\theta) \sin(\theta) \quad (4.15)$$

donde en este caso θ es el ángulo que forma el vector que define la orientación de cada partícula con un eje arbitrario.

los valores propios del tensor son:

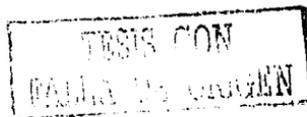
$$\begin{aligned} \pm S &= \frac{1}{2}(Q_{xx} - Q_{yy}) \pm \sqrt{(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + 4Q_{xy}^2} \\ \pm S &= \sqrt{Q_{xx}^2 - Q_{xy}^2} \end{aligned} \quad (4.16)$$

y el director tiene las siguientes componentes:

$$\mathbf{d}_s = \left\{ \frac{\frac{1}{2}(Q_{xx} - Q_{yy}) \pm \sqrt{(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + 4Q_{xy}^2}}{Q_{xx}}, 1, 0 \right\}. \quad (4.17)$$

4.5. Parámetro de Orden Esmético

Las fases esmécticas fueron estudiadas por medio de funciones de distribución radiales, en las cuales las posiciones de las partículas son tomadas en relación con el vector normal a las capas que forman la estructura esméctica.



Para poder calcular las funciones de distribución es necesario conocer la dirección del director esméctico, \mathbf{d}_{es} . Para encontrarlo se utilizó el parámetro de orden esméctico propuesto por Polson y Frenkel en [39], definido como la magnitud del componente de Fourier de la densidad normalizada a lo largo de \mathbf{d}_{es} ,

$$S_{sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{ikd_j} \right| \quad (4.18)$$

en donde $k = 2\pi/\lambda_m$ siendo λ_m la distancia que existe entre cada *fila* de la estructura esméctica, d_j es la proyección de las coordenadas de la partícula j en el eje que forma el director esméctico el cual es normal a las *filas*. Como no se conoce *a priori* ni \mathbf{d}_{es} ni d lo que se hace es una búsqueda numérica del máximo de la función $S_{sm}(\mathbf{d}_{es}, d)$.

La función de distribución radial es definida como

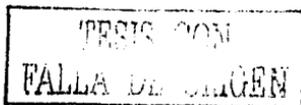
$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \quad (4.19)$$

como se había mencionado anteriormente para estudiar las fases líquido cristalino esmécticas, es conveniente separar $g(\mathbf{r})$ en:

- $g(r_{\perp})$ donde $r_{\perp} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{d}_{es}$ es la proyección de las posiciones de las partículas en el eje perpendicular al formado por las filas.
- $g_{\perp}(r_{\perp})$ donde $r_{\perp} = \sqrt{r^2 - r_{\parallel}^2}$ es la proyección de las posiciones de las partículas en el eje formado por las filas.

4.6. Cálculo de la Constante de Frank

Para encontrar la densidad de transición se encontró la dependencia de la constante de Frank (\mathcal{K}) en función de la densidad del sistema, la cual nos indica cuando la fase nemática ya no es estable. Para obtener $\mathcal{K}(\rho)$ se realizaron simulaciones NVT, a distintas densidades. Se utilizó un número de partículas de 1000 y una caja de simulación cuadrada. Con estos resultados se obtuvieron la dependencia del parámetro de orden S con respecto al tamaño del sistema. Dicha dependencia se obtuvo de la siguiente forma: La caja de simulación se dividió en subcajas de área igual de un $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{9}$ y $\frac{1}{4}$ del tamaño



original de la caja, para cada una de estas subcajas se promedió el parámetro de orden \mathcal{S} así como \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}^4 , los datos obtenido se ajustaron a la función

$$f(N) = a.N^{-b}$$

por medio de una regresión no lineal de mínimos cuadrados utilizando el algoritmo de Marquardt-Levenberg [33].

Una vez obtenidos b , b_2 y b_4 se cálculo \mathcal{K} por medio de la fórmula

$$b = kT/2\pi\mathcal{K}.$$

4.7. Prueba del Código

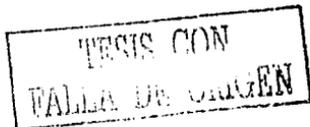
El modelo propuesto en este trabajo tiene un caso límite, el de las agujas duras, que ha sido estudiado anteriormente por Frenkel [17]. Este caso se presenta en nuestro modelo cuando se tiene $b = 0$, $b = 0.5$ o $\theta = 0$.

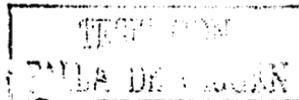
Para probar el código se realizaron simulaciones para varios de los casos de agujas duras que se encuentran publicados en la literatura. Los resultados se muestran en la tabla 4.1. Como se puede corroborar, en general dentro del error estadístico los resultados obtenidos en nuestro estudio se comparan de manera satisfactoria con los de Frenkel.



P	ρ	σ_ρ	$\rho^{[17]}$	S	σ_S	μ	$\mu^{[17]}$	N_T
1.0	0.7797	0.010	0.782	0.0741	0.0085	0.2934	0.297	2500
2.0	1.3402	0.015	1.373	0.0807	0.0091	1.2727	1.249	2500
3.0	1.8096	0.018	1.771	0.0823	0.0092	1.9382	1.879	2500
4.0	2.1979	0.018	2.161	0.1117	0.0131	2.4323	2.394	2500
5.0	2.5725	0.025	2.584	0.1137	0.0130	2.8438	2.828	20000
6.0	2.9396	0.028	2.910	0.1244	0.0145	3.2304	3.195	20000
7.0	3.2980	0.031	3.292	0.1388	0.0152	3.5772	3.518	20000
7.5	3.4207	0.033	3.466	0.1458	0.0158	3.6229	3.678	20000
8.0	3.6585	0.035	3.653	0.1422	0.0154	3.7843	3.817	20000
8.5	3.8250	0.036	3.860	0.1503	0.0150	3.9665	3.950	20000
9.0	4.1016	0.042	4.064	0.2136	0.0182	4.0954	4.089	20000
9.5	4.2634	0.046	4.240	0.1735	0.0160	4.2699	4.201	20000
10.0	4.4805	0.045	4.466	0.2283	0.0187	4.3195	4.322	20000
10.5	4.7777	0.067	4.647	0.3565	0.0377	4.4013	4.426	20000
11.0	4.8951	0.055	4.886	0.3532	0.0319	4.5329	4.528	20000
11.5	5.1046	0.051	5.044	0.2613	0.0271	4.6316	4.607	20000
11.75	5.3677	0.058	5.230	0.5777	0.0243	4.6593	4.693	20000
12.0	5.4167	0.069	5.441	0.4494	0.0351	4.6959	4.718	20000
12.5	5.7844	0.065	5.701	0.6114	0.0494	4.7795	4.801	20000
13.0	5.9909	0.084	5.974	0.5942	0.0422	4.8786	4.893	20000
14.0	6.6235	0.084	6.477	0.7312	0.0215	5.0480	5.034	20000
15.0	7.0795	0.097	7.188	0.7599	0.0433	5.1875	5.205	10000
16.0	7.7647	0.079	7.779	0.7765	0.0165	5.3678	5.344	10000
17.0	8.3163	0.100	8.288	0.7914	0.0229	5.5267	5.462	10000
18.0	8.7847	0.112	8.812	0.8088	0.0270	5.5790	5.583	20000

Cuadro 4.1: Propiedades termodinámicas y datos del parámetro de orden obtenidas de la simulación Monte Carlo de un sistema de agujas duras en 2D. P es la presión en unidades kT/L^2 , ρ es la densidad (unidades L^{-2}), S es el parámetro de orden nemático, μ potencial químico (unidades kT), σ_ρ y σ_S son la desviación estándar de la densidad y el parámetro de orden respectivamente, $\rho^{[17]}$ y $\mu^{[17]}$ son los resultados de Frenkel en [17], N_T es el número de pasos por partícula en la simulación.





Capítulo 5

Resultados

Como se mencionó en la sección 3.3, el modelo propuesto de *agujas dobladas*, permite explorar distintas configuraciones de una molécula, las cuales están definidas por el *ángulo de doblez* θ y el *brazo* b de la partícula (ver figura 3.6). Esto se puede corroborar a lo largo de este capítulo en donde se presentan resultados que son cualitativamente diferentes para distinto tipo de configuración molecular. Por esta razón fue necesario aplicar distintos métodos de simulación de Monte Carlo para estudiar aspectos como propiedades estructurales o separación de fases. Estas técnicas consisten básicamente en realizar la simulaciones en los ensembles NVT , NpT y de Gibbs.

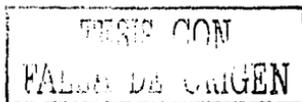
Las propiedades termodinámicas y estructurales se obtuvieron utilizando los ensembles NVT , NpT , mientras que para estudiar la separación de fases en mezclas enantioméricas se instrumentó el ensemble de Gibbs y el cálculo del potencial químico por medio del método de Widom en el ensemble NVT .

5.1. Propiedades Termodinámicas y Estructurales

En este trabajo se utilizaron unidades reducidas en donde $kT = 1$ y

$$L = 2b + c = 1,$$

por lo que la presión está dada en unidades de kT/L^2 , la densidad definida como $\rho = N/V$ en unidades de L^{-2} y el potencial químico en unidades de ϵT .



El proceso de equilibración, necesario en la simulación de un estado termodinámico, se realizó en la mayoría de los casos con 5×10^4 pasos de MC. Sin embargo en situaciones especiales como en regiones cercanas a la transición de fase fueron necesarios $3 \times 5 \times 10^5$ pasos. El periodo requerido para la producción de los resultados se estimó como 5×10^4 pasos de MC. Análogamente en regiones cercanas a la transición de fase se usaron $3 \times 5 \times 10^5$ pasos.

En particular para las ecuaciones de estado $\rho = \rho(p)$ y $\mu = \mu(p)$ se usaron los ensembles NpT y $N\mu T$ respectivamente. El cálculo de $\rho = \rho(p)$ se llevó a cabo simulando los estados: $\{(p_0, p_0), (p_1, p_1), \dots, (p_M, p_M)\}$, donde M es el número de puntos de la gráfica correspondiente. Los estados $\{(p_i, p_i)\}$ fueron calculados partiendo de configuraciones cuya presión es baja hacia aquellos con presiones altas. Es decir, para el primer estado que se calculó, $\{(p_0, p_0)\}$, la presión es $p_0 = 2kT/L^3$, este estado corresponde a la fase isotrópica. Para iniciar el cálculo de $\{(p_i, p_i)\}$ se tomó la configuración final del estado $\{(p_0, p_0)\}$. Este proceso se utilizó para la generación de los estados sucesivos que conforman la ecuación de estado.

La frecuencia de muestreo de los datos termodinámicos y estructurales fue calculada con base en la inferencia estadística (ver sección 1.2.2).

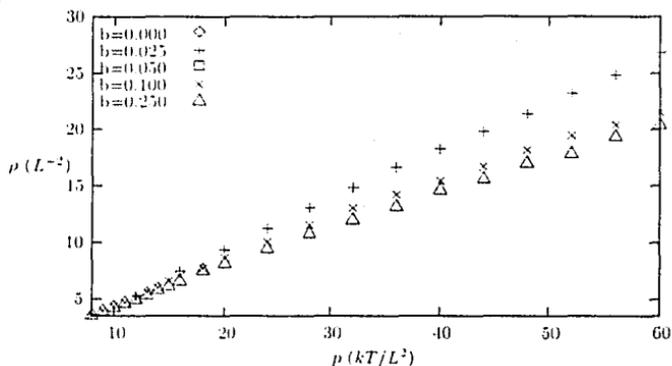
5.1.1. Agujas Dobladas con $\theta = 18^\circ$

En la tabla 5.1 se presenta la dependencia de la ecuación de estado $\rho = \rho(p)$ con distintos valores del brazo b . En la gráfica 5.1(a) se encuentran graficados algunos de estos resultados. Como se puede ver en esta gráfica, para presiones bajas, aproximadamente ($p \leq 15$), la ecuación de estado es básicamente la misma para todos los valores del brazo b . Conforme la presión aumenta, las diferencias en b tienen un efecto apreciable en $\rho = \rho(p)$. Más específicamente, a p constante, existe un comportamiento inverso en la dependencia de ρ con b donde $0 \leq b \leq 0.25$. Como se puede ver en la figura 3.9, a mayor b , mayor área excluida de las moléculas y por lo tanto resulta más difícil comprimirlas.

En este análisis también se ha considerado la dependencia de $\rho = \rho(p)$ con b . En la gráfica 5.1(b) se estudia esta dependencia, en ella se pueden observar 4 isóbaras en el intervalo $0 \leq b \leq 0.5$. Estas curvas tienen un comportamiento prácticamente simétrico alrededor de $b = 0.25$. Es decir, $\rho(p, b = 0.25 + r_b) \approx \rho(p, b = 0.25 - r_b)$, donde $r_b \in [0, 0.25]$. Este comportamiento resulta claro para el caso $b = 0$ y $b = 0.5$ ya que con estos parámetros las moléculas son exactamente las mismas y representan a una *aguja recta*.



Figura 5.1(a) Densidad ρ versus presión p para diferentes valores del brazo b .



(a) Ecuación de estado, densidad en función de la presión del sistema.

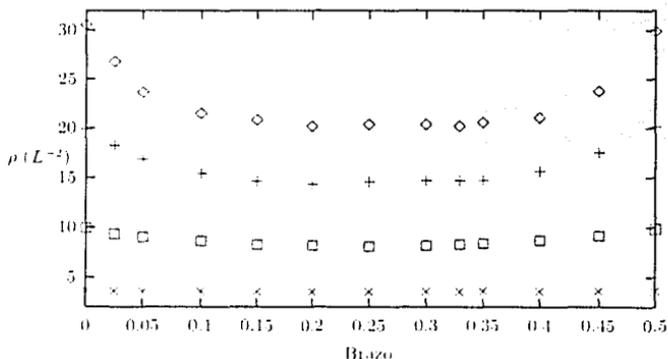
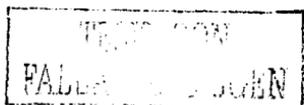
(b) Densidad en unidades en función de b para distintas presiones: $\diamond p = 60 kT/L^2$, $+ p = 40 kT/L^2$, $\square p = 20 kT/L^2$, $\times p = 8 kT/L^2$.

Figura 5.1: Ecuación de estado para las agujas dobladas con $\theta = 18^\circ$ y distintos valores de b , resultados obtenidos con 290 partículas y 50000 pasos de Monte Carlo utilizando el ensemble NpT .



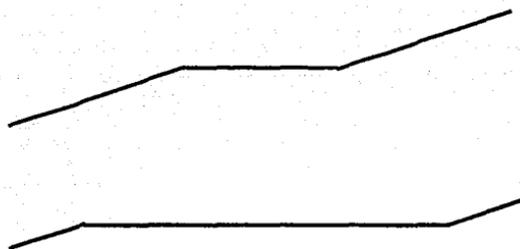
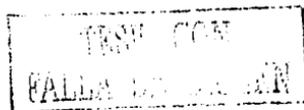


Figura 5.2: La partícula superior tiene los siguientes parámetros estructurales $b = 0.35$ y $\theta = 20^\circ$, mientras que la inferior tiene los siguientes $b = 0.15$ y $\theta = 20^\circ$. Aunque su estructura no es parecida presentan áreas excluidas muy similares (figura 3.9) por lo que sus propiedades termodinámicas también lo son (gráfica 5.1(b)).

En el párrafo anterior se propuso un explicación cualitativa del comportamiento del sistema mostrado en la figura 5.1(a) ($0 \leq b \leq 0.25$), sin embargo esa explicación no se aplica a los resultados de la gráfica 5.1(b). Ya que en la región $0.25 \leq b \leq 0.5$, se tiene que a mayor b mayor es la capacidad del sistema de comprimirse. Es fácil entender que en el caso de moléculas idénticas su capacidad para comprimirse se basa en que su geometría facilita que se "ensamblen" de manera eficiente. Sin embargo, no es claro explicar por qué resulta "igual" comprimir moléculas con $b = 0.25 + x_b$ y $b = 0.25 - x_b$, para $x_b \in [0, 0.25]$. Ya que su geometría es muy diferente para explicar esta situación se analizó el problema en términos del área excluida de dichas moléculas. En la gráfica 3.9 se muestra el área excluida de un par de partículas con $\eta = 0$ (η es la diferencia entre sus orientaciones) en función de b . Se puede observar que los valores de A , son prácticamente simétricos con respecto a $b = 0.25$.

La gráfica 5.3 muestra la dependencia del parámetro de orden nemático (S , con respecto a la densidad del sistema, se puede ver que para densidades comprendidas entre 5 y $8L^{-2}$ existe un crecimiento rápido en el valor del parámetro de orden. Esto es una indicación de la existencia de una posible transición de fases nemático-isotrópico.

En la misma gráfica se puede ver que el parámetro de orden depende del tamaño del sistema; en las simulaciones con 1000 partículas el parámetro de



b=	0	0.025	0.05	0.1	0.25	0.1	0.45	0.475
ρ								
2	1.332	1.333	1.328	1.335	1.337	1.338	1.335	1.338
4	2.177	2.173	2.172	2.177	2.179	2.171	2.182	2.187
6	2.916	2.928	2.871	2.883	2.900	2.903	2.913	2.908
8	3.629	3.593	3.580	3.578	3.542	3.590	3.619	3.649
12	5.401	5.243	5.170	5.048	4.918	5.090	5.261	5.365
16	7.832	7.426	7.196	6.997	6.556	6.994	7.267	7.530
20	9.878	9.341	9.052	8.640	8.132	8.742	9.193	9.600
24	11.977	11.228	10.714	10.034	9.454	10.169	11.128	11.445
28	13.891	13.069	12.083	11.514	10.761	11.732	12.775	13.267
32	15.962	14.805	13.931	13.008	11.951	12.977	14.328	15.140
36	18.150	16.611	15.349	14.220	13.155	14.207	15.846	17.188
40	20.143	18.237	16.861	15.381	14.585	15.652	17.502	18.717
44	22.310	19.769	18.033	16.642	15.544	16.849	18.575	20.352
48	23.825	21.366	19.524	18.143	16.965	17.793	20.235	22.115
52	26.123	23.189	20.761	19.422	17.789	18.968	21.755	23.370
56	28.161	24.836	22.406	20.358	19.312	20.041	22.700	25.343
60	29.933	26.808	23.678	21.512	20.373	21.109	23.791	27.011

Cuadro 5.1: Datos termodinámicos obtenidos por simulaciones Monte Carlo NpT con $\theta = 18^\circ$, en cada simulación el sistema se equilibro 5000 pasos Monte Carlo y se utilizaron 50000 pasos para muestrear las densidades obtenidas. Las presiones están dadas en unidades de kT/L^2 y las densidades en L^{-2} .



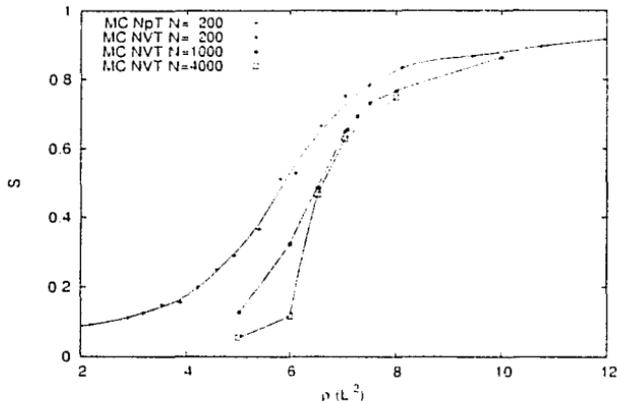


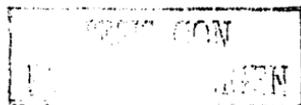
Figura 5.3: Dependencia del parámetro de orden nemático (S) en función de la densidad del sistema con $b = 0.35$ y $\theta = 18.0$. Se presentan los resultados para las simulaciones Monte Carlo NpT con 200 partículas así como las simulaciones a volumen constante con 200, 1000 y 4000 partículas.

orden es menor con respecto a los resultados obtenidos con 200 partículas a la misma densidad y a su vez las simulaciones con 4000 partículas presentan parámetros de orden ligeramente menores que los sistemas con 1000 partículas. Esto sugiere que extrapolando los resultados para $N \rightarrow \infty$ el parámetro de orden sería cero para toda densidad.

Estudios de las funciones de correlación orientacional

$$q_l(r) = \langle \cos[l(\phi(0) - \phi(r))] \rangle \quad (5.1)$$

donde $l = 2, 4, \dots$ nos muestran que a densidades altas el sistema presenta un decaimiento algebraico en la orientación de las partículas como se puede ver en las gráficas 5.4. El hecho de que no exista orden a largo alcance en las orientaciones de las partículas nos hace pensar que nuestro modelo presenta un cambio de fases *orden orientacional-no orden orientacional* mediante un mecanismo tipo Kosterlitz-Thouless, similar a lo que ocurre en el sistema de agujas rectas estudiado por Frenkel *et al* [17].



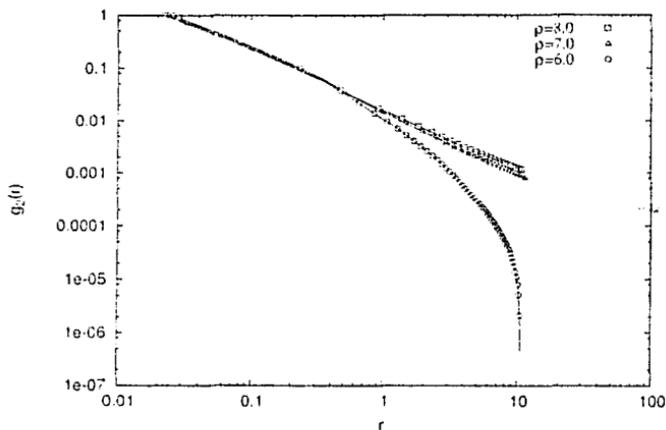
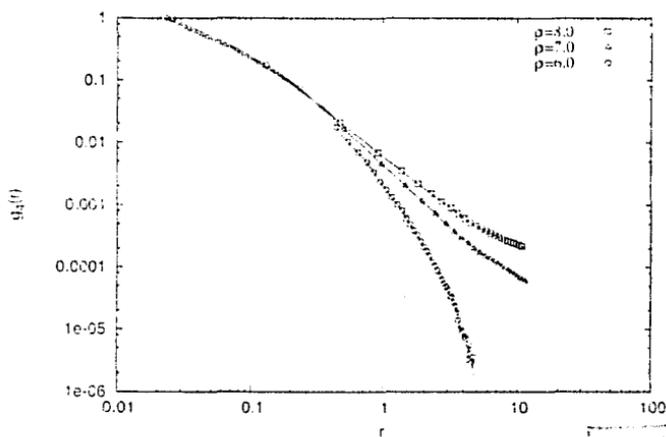
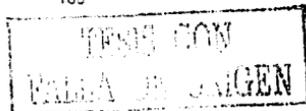
(a) $g_2(r)$ para el sistema $b = 0.25$, $\theta = 18^\circ$ (b) $g_1(r)$ para el sistema $b = 0.25$, $\theta = 18^\circ$ 

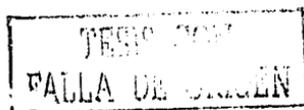
Figura 5.4: Gráfica log-log de $g_2(r) = \langle \cos^2[\psi(r) - \phi(r)] \rangle$ y $g_1(r) = \langle \cos^2[\psi(r) - \alpha(r)] \rangle$, para el sistema con $b = 0.25$, $\theta = 18^\circ$ utilizando una simulación Monte Carlo NVT con 4000 partículas.

b	ρ	$\langle S_z \rangle$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{N&T}}$	$\chi_{\text{eff}}^{\text{N&T}}$
0.0	6.0	0.327	0.938	290
	6.5	0.563	0.717	259
	6.9	0.691	1.079	696
	7.0	0.678	1.134	670
0.15	6.5	0.589	0.754	290
	7.0	0.645	1.019	690
	7.5	0.737	1.573	290
	8.0	0.773	1.967	190
0.25	6	0.322	0.936	279
	6.5	0.486	0.764	1900
	7	0.651	1.034	1900
	7.05	0.676	1.057	290
	7.27	0.704	1.287	290
	7.5	0.732	1.535	690
	8	0.777	1.923	970
0.35	6.5	0.529	0.834	290
	7	0.673	1.176	690
	7.5	0.741	1.613	290
	8.0	0.771	1.975	190

Cuadro 5.2: Datos obtenidos por simulación Monte Carlo (MVT) para sistemas con $\alpha = 18^\circ$ y 10% partícula C_{60} en un parámetro de orden nemático (S_z) del sistema nemático isotrópico (N&T) deducido a partir de $\langle S_z \rangle = kT / 2 - 1$.

Una inspección visual de las configuraciones a distintas densidades indica una posible transición nemático-isotrópica. La figura 5.5(a) muestra una configuración del sistema con $b = 0.25$ y $\rho = 16Z^{-3}$ en donde se puede observar que la fase es isotrópica. Por otro lado, en la figura 5.5(b) se puede ver el mismo sistema a una densidad mayor, $\rho = 16Z^{-2}$, en donde claramente existe una dirección preferencial de la orientación de las moléculas.

Para determinar en forma rigurosa que la transición nemático-isotrópica en este sistema es del tipo Kosterlitz-Thouless, sólo bastaría variar la densidad de transición, se calculó la dependencia de la constante de Frank (K) en función de la densidad del sistema, la cual en dos momentos la fase nemática ya no es estable debido a que las discontinuidades de la fase nemática se vuelven



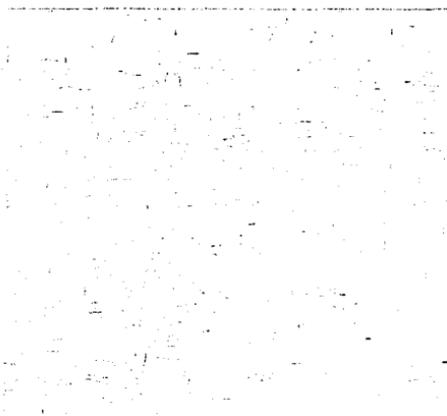
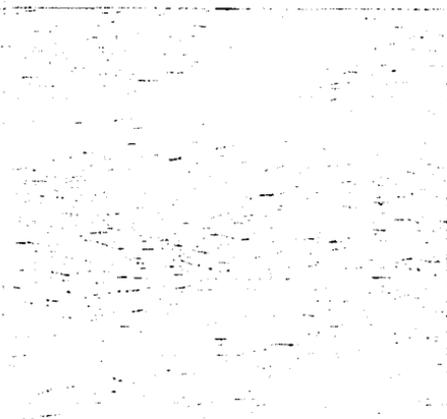
(a) $b = 0.25$, $\rho = 3.0 \text{ L}^{-2}$, $S = 0.023$ (b) $b = 0.25$, $\rho = 10.0 \text{ L}^{-2}$, $S = 0.843$

Figura 5.5: Configuración del sistema de 1000 agujas dobladas con $\theta = 18^\circ$ y $b = 0.25$ a distintas densidades críticas de la simulación Monte Carlo a volumen constante.

$b(L)$	$\rho_{FN} (L^{-2})$	$p = (\beta FL^{-2})$
0.00	6.53	14.35
0.15	6.39	20.99
0.25	6.63	21.72
0.35	6.74	20.00
0.50	6.53	14.35

Cuadro 5.3: Valores de la densidad y presión en donde ocurre la transición nemático-isotrópica para el sistema de agujas dobladas ($\theta = 15^\circ$)

estables. Este fenómeno ocurre cuando

$$\frac{\pi K}{8\beta F} > 1. \quad (5.2)$$

La constante de Frank se obtiene a partir de la dependencia del parámetro de orden S con el tamaño del sistema utilizando simulaciones NVT (para más detalles de la obtención de la constante de Frank ver sección 4.6).

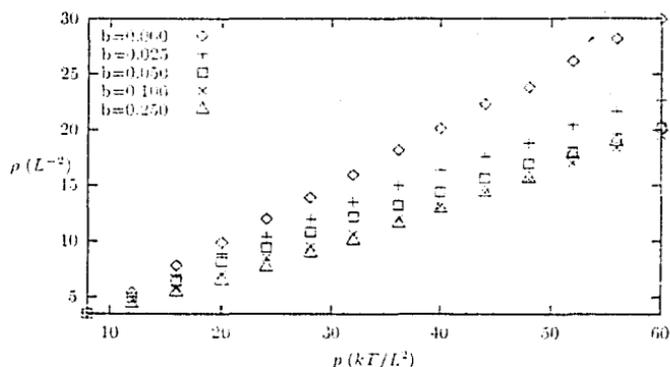
En la tabla 5.2 se muestran los resultados de estas pruebas para varios valores de b . En particular se analiza explícitamente el caso $b = 0.25$. Como puede verse para $(0.5 \leq \rho \leq 7) L^{-2}$ la constante de Frank K alcanza valores muy altos que 1. Lo cual demuestra que la fase nemática alcanza su estabilidad en ese intervalo de densidad. En la tabla 5.3 se muestra la dependencia de la presión y densidad en donde ocurre la transición (ρ_{FN}, p_{FN}) como función de b . Como se puede observar el efecto de esta dependencia es mayor en la p_{FN} que en la ρ_{FN} . Además se comprueba nuevamente la simetría del problema alrededor de $b = 0.25$.

5.1.2. Agujas Dobradas con $\theta = 45^\circ$

Se realizaron simulaciones Monte Carlo NpT con 200 partículas para sistemas con $0 \leq b \leq 0.45$ con incrementos de $\Delta b = 0.5$. Las simulaciones se llevaron a cabo en presiones comprendidas entre 2 y $60kT/L^2$.

Las ecuaciones de estado obtenidas se muestran en las gráficas 5.6(a) y 5.6(b). Se pueden observar comportamientos similares a los encontrados en los sistemas de agujas dobladas con ángulo 15° (figuras 5.1(a) y 5.1(b)). Sin embargo se puede apreciar que los valores de b estudiados (excepto $b = 0$) se localizan muy cerca de aquélla con $b = 0.25$. Lo cual no ocurre en el caso de $\theta = 15^\circ$.





(a) Ecuación de estado, densidad en función de la presión del sistema

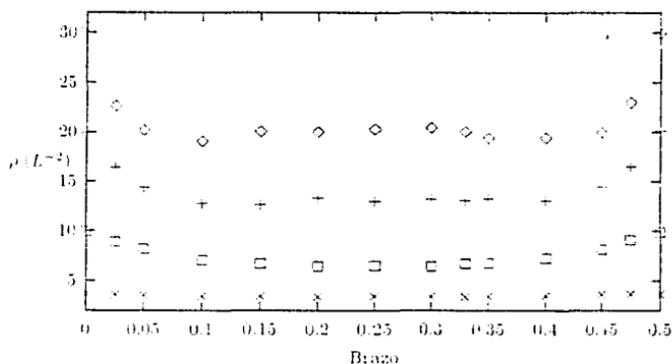
(b) Densidad en función de b para distintas presiones: $\diamond p = 60kT/L^2$, $\square p = 40kT/L^2$, $\triangle p = 30kT/L^2$, $\times p = 5kT/L^2$.

Figura 5.6: Ecuación de estado para las agujas deidad as con $\theta = 17^\circ$ y distintos valores de b , resultados obtenidos con 200 partículas y 50000 pasos de Monte Carlo utilizando el ensemble NpT . En la gráfica inferior se muestra la dependencia de ρ con respecto al valor de b a distintas presiones. $\diamond p = 60$, $\square p = 40$, $\triangle p = 30$, $\times p = 5$.

TESIS CON
DE ORIGEN

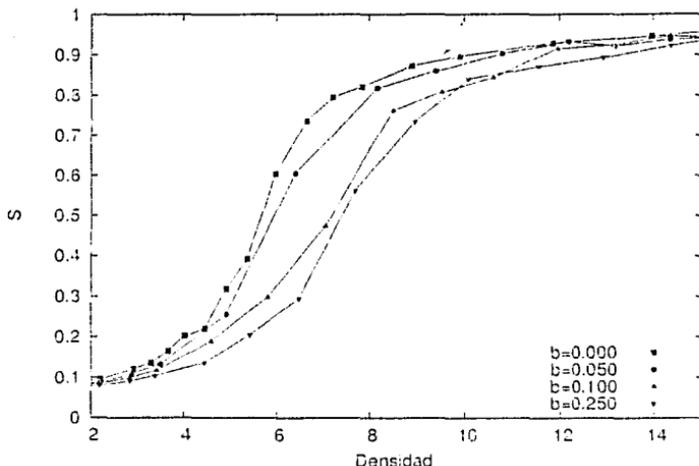


Figura 3.7: Dependencia del parámetro de orden S en función de la densidad para el sistema de agujas dobladas con $\theta = 45^\circ$, se presentan los resultados de las simulaciones Monte Carlo NpT con 200 partículas y 50000 pasos Monte Carlo.

En la gráfica 3.7 se muestra la dependencia del parámetro de orden con respecto a la densidad del sistema. Nuevamente se observa un comportamiento similar a los presentes en sistemas con $\theta = 18^\circ$, pero en este caso se observa un desplazamiento en el sitio del parámetro de orden a densidades mayores. Esto no ocurre en los casos donde el brazo está en la vecindad de $b = 0.0(b = 0.5)$ debido a que este corresponde a estructuras moleculares similares a las agujas rectas. El hecho de que la formación de la fase nemática ocurra a densidades mayores que en el caso del $\theta = 18^\circ$ se puede explicar en términos del área excluida A . En la gráfica 3.8 se muestra el área excluida como función del ángulo η entre las moléculas para distintos valores del ángulo θ . En esta figura se puede apreciar que en particular para $\eta = 0$, es decir cuando las moléculas tienen la misma orientación, a medida que el ángulo θ crece el área excluida A , también lo hace. Como en la fase



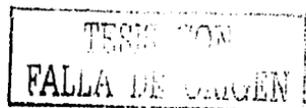
nemática las moléculas presentan orientaciones similares ($\eta \sim 0$), esta fase no es favorecida cuando θ es grande.

Para entender el comportamiento del sistema cuando se trata de comprimir o empacquetarlo a presiones altas es conveniente tomar en cuenta el punto de vista geométrico. Es decir, cuando las moléculas son azúspes rectas ($\theta = 0$), la única condición para el empacquetamiento eficiente se basa en la orientación relativa de las moléculas, independientemente de las posiciones relativas de sus centros de masa. Sin embargo cuando las moléculas están más dobladas, es decir, $\theta > 0$, la capacidad de comprimir el sistema requiere de una condición adicional acerca de la posición relativa de los centros de masa de las moléculas tal que sea posible utilizar el área accesible de las moléculas. Es conveniente recordar que las condiciones que se mencionan están relacionadas con la definición de la fase esméctica.

Para estudiar los aspectos anteriores se procedió en primer lugar a efectuar una inspección visual de las configuraciones para distintas densidades y para obtener información más precisa se calculó el parámetro de orden S así como algunas funciones de distribución.

El sistema que se eligió para llevar a cabo estos estudios fue con $b = 0.25$ para distintas densidades. Los gráficos 5.8(a) y 5.8(b) muestran respectivamente las configuraciones de equilibrio para densidad baja o intermedia ($\rho = 1$ y $20L^{-2}$). Las dos configuraciones corresponden a fases isotrópicas, poseen el parámetro de orden orientacional pero la mostrada en la figura 5.8(b) presenta micro-ordenamientos en donde las moléculas presentan orden orientacional y en sus posiciones. Los gráficos 5.9(a) y 5.9(b) corresponden a densidades altas, $\rho = 14$ y $20L^{-2}$ respectivamente en donde se podría decir que existe un orden a "más largo alcance" que en el caso de $\rho = 8L^{-2}$. Ya que las moléculas presentan un ángulo de orientación más o menos constante a lo largo de la celda de simulación. En particular, la figura 5.9(b) muestra la evidencia de una fase del tipo esméctica. En la figura 5.10(a) y 5.10(b) aparecen los centros de masa de las moléculas que corresponden a las configuraciones de las figuras 5.8(a) y 5.9(b) cuyas densidades son $\rho = 1$ y $20L^{-2}$ respectivamente. La primera de estas aporta mayor evidencia visual de que la fase correspondiente es isotrópica mientras que la segunda muestra claramente que los centros de masa se ordenan en filas que en este caso tienden a ser paralelas, dentro de cada una de estas filas la orientación de las moléculas es en su totalidad la misma.

Una vez examinadas las configuraciones para diferentes densidades se procedió a calcular el parámetro de orden nemático y algunas funciones de



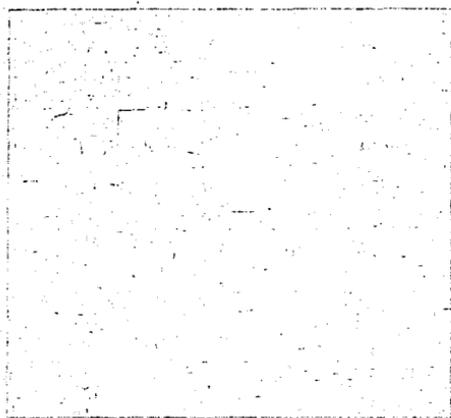
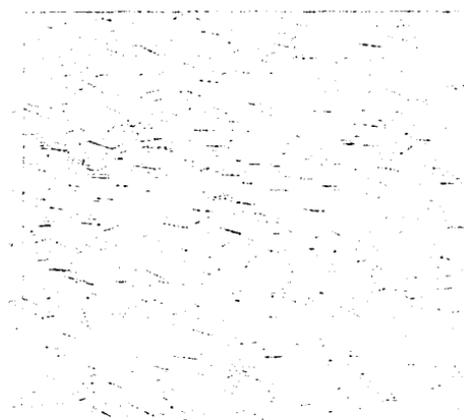
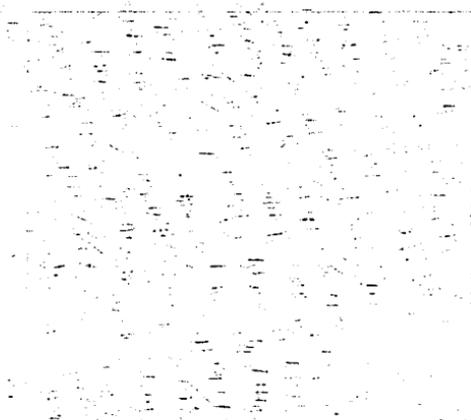
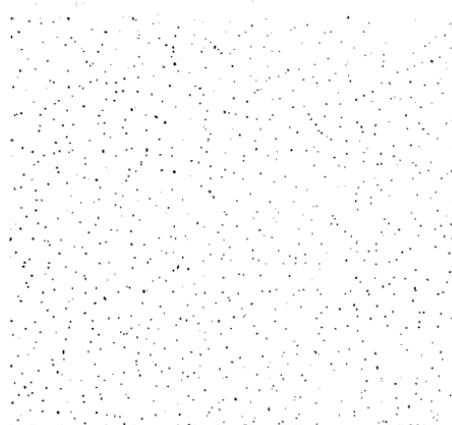
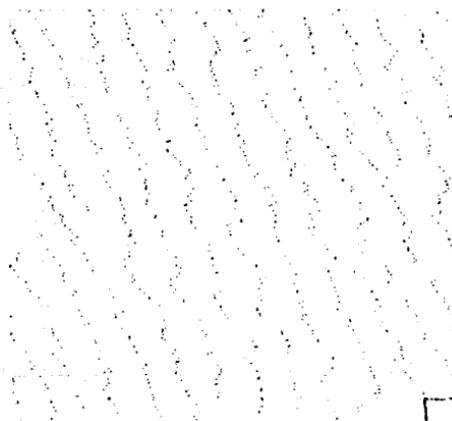
(a) $\rho = 4.0L^{-2}$ (b) $\rho = 8.0L^{-2}$

Figura 5.8: Configuración del sistema de 1000 agujas dobladas con $b = 0.25$ y $\theta = 45^\circ$ a distintas densidades obtenidas de la simulación Monte Carlo a volumen constante. Se puede observar en la figura superior que a densidades pequeñas el sistema se encuentra en la fase isotrópica, en la figura inferior se empieza a observar cierto orden orientacional en dominios de partículas.

(a) $\rho = 11.0L^{-2}$ (b) $\rho = 20.0L^{-2}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.9: Configuración del sistema de 1000 agujas bobadas con $b = 0.25$ y $\theta = 45^\circ$ a distintas densidades obtenidas de la simulación Monte Carlo a volumen constante, se puede observar en ambas figuras la presencia de orden en las orientaciones de las partículas.

(a) $\rho = 4L^{-2}$ (b) $\rho = 20L^{-2}$

TESIS CON
FALLA DE CÍRCULO

Figura 5.10: Centros de masa y orientación correspondientes a las configuraciones presentadas en la figura 5.8(a) y 5.9(b), se puede observar claramente la formación de filas de partículas a $\rho = 20$, mientras que a $\rho = 4$ el sistema es totalmente isotrópico. En el centro de la figura

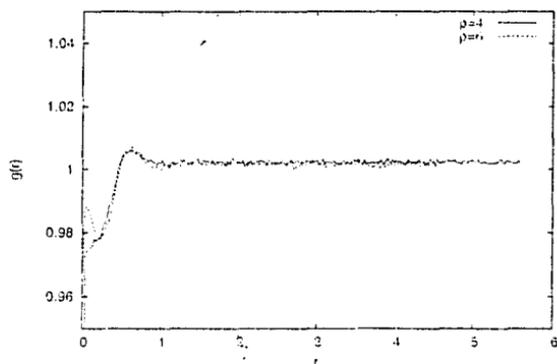
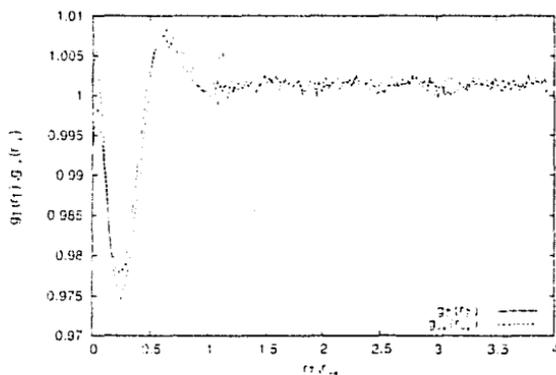
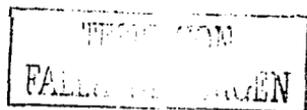
(a) $g(r)$ para los sistemas con $\rho = 4$ y $6L^{-2}$ (b) $g_1(r_1)$ y $g_2(r_2)$ cuando $\rho = 8L^{-2}$

Figura 5.11: Función de distribución radial para el sistema con $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 0.25$. Cuando $\rho = 4$ se observa que a $r > 1$ $g(r) = 1$ y la existencia de una caída en $g(r)$ cuando r es pequeña. Este es un comportamiento típico de los fluidos isotrópicos. En la figura inferior el sistema se encuentra en $\rho = 8$, en este caso se puede observar una correlación en las posiciones de las partículas a primeros vecinos.



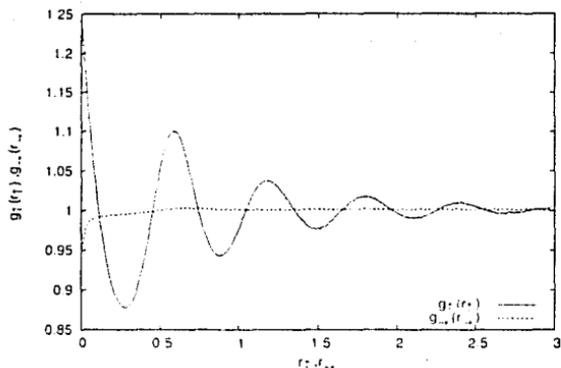
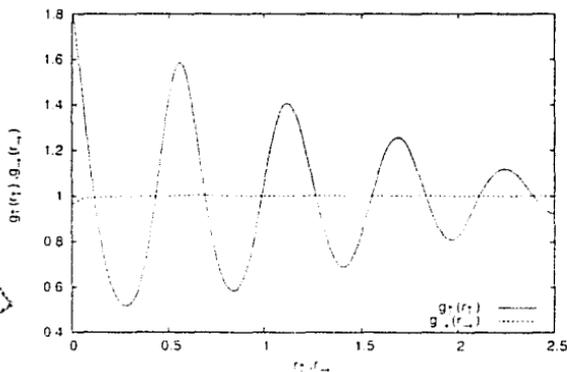
(a) $g_+(r_+)$ y $g_-(r_-)$ cuando $\rho = 14L^{-2}$ (b) $g_+(r_+)$ y $g_-(r_-)$ cuando $\rho = 20L^{-2}$

Figura 5.12: Función de distribución radial para el sistema con $\theta = 45^\circ$, $b = 0.25$. Se puede observar que la $g_-(r_-)$ (g_- en la gráfica) tiene un valor constante igual a uno a toda r excepto cuando $r \ll 1$ en donde esta decae rápidamente, esto indica que dentro de las filas formadas por las partículas éstas se comportan como un fluido en una dimensión. Mientras tanto la $g_+(r_+)$ (g_+ en la gráfica) presenta una forma cosenoidal, las crestas y los valles de esta función indican donde se encuentran las *filas* de las partículas en el esméctico.

ρ ($b=0.25$)	$\langle S^2 \rangle$	$-\langle \dot{A} \rangle / 8L^2$
4	0.052	0.110
6	0.102	0.176
8	0.382	0.424
9	0.560	0.704
10	0.774	1.991
12	0.849	
14	0.891	
16	0.941	

Cuadro 5.4: Resultados obtenidos de las simulaciones Monte Carlo a volumen constante de sistemas con $\theta = 45^\circ$. Se muestra el parámetro de orden nemático y el valor $-\langle \dot{A} \rangle / 8L^2$ el cual determina cuando la fase nemática ya no es estable, se puede ver que existe un salto en el valor del parámetro de orden nemático entre $\rho = 8 = 10 L^{-2}$.

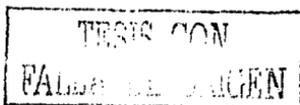
distribución.

El parámetro de orden nemático correspondiente a densidades bajas ($\rho = 4, 6$) es respectivamente $\langle S^2 \rangle = 0.052, 0.102$. La figura 5.11(a) muestra la función de distribución radial confirmando que la fase es isotrópica en este régimen de densidad baja.

A densidad igual a $8L^{-2}$ el parámetro de orden es de $\langle S^2 \rangle = 0.382$, a pesar de que es mayor que en los casos anteriores sin embargo no es posible concluir la presencia del típico orden nemático en las orientaciones de las partículas. Sin embargo las funciones de distribución radiales $g(r_x) y g(r_y)$ (definidas en la sección 4.5) muestran que existe un orden de corto alcance en las posiciones de las partículas (ver gráfica 5.11(b)). Por lo que proponemos que a estas condiciones termodinámicas el sistema con $b = 0.25$ se encuentra en una fase que llamaremos *isométrica plana* (F_1).

En la tabla 5.4 se presentan los resultados de la dependencia del parámetro de orden $\langle S^2 \rangle$ con el tamaño del sistema a distintas densidades. Estos permitirán hallar la densidad a la cual ya no es estable la fase con orden en las orientaciones de las partículas, la cual es $\rho = 10 L^{-2}$.

Cuando el sistema se encuentra a densidades mayores que $\rho = 14L^{-2}$ existe orden en la posición de las partículas como se puede ver en las gráficas 5.12(a) y 5.12(b), en donde $g(r_x)$ presentan máximos y mínimos característicos de una fase ordenada en capas. Lo cual muestra la existencia de filas de partículas a lo largo del eje formado por el director *isométrico*. Por otro lado



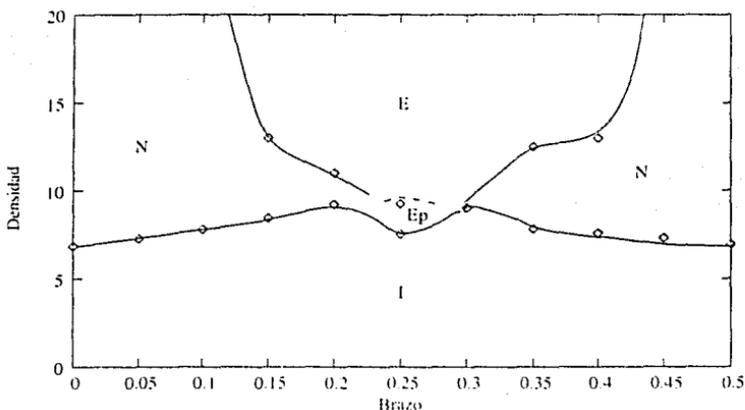


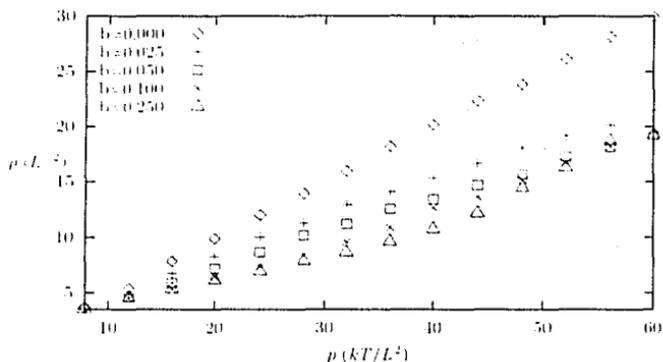
Figura 5.13: Diagrama de fases del sistema cuando $\theta = 45^\circ$. Se puede observar 4 fases: La isotópica (I) a bajas densidades, la nemática (N) presente a altas densidades y valores de b cercanos a 0.0 o 0.5, la fase esméctica (E) a altas densidades y valores de b alrededor de 0.25. Existe una cuarta fase (Ep) cuando $b = 0.25$ entre las densidades $\approx 7.5 - 9L^{-2}$ la cual no presenta orden en las orientaciones de las partículas pero sí lo tiene en las posiciones de los centros de masa a corto alcance.

$g_1(r_\perp)$ muestra que a lo largo de las filas los centros de masa de las moléculas no están ordenados. Este comportamiento es típico de una fase esméctica.

Se realizaron estudios similares para $b = 0.05, 0.1, 0.15, 0.4, 0.45$ con los datos obtenidos se trazo el diagrama de fases aproximado del sistema cuando $\theta = 45^\circ$ el cual se muestra en la gráfica 5.13.

Al analizar el diagrama de fases se puede ver para densidades suficientemente bajas la fase existente es la isotópica para todo valor de b . Conforme la densidad aumenta se presenta la fase nemática para valores de b en la vecindad de $b \sim 0$ y $b \sim 0.5$, lo cual corresponde a los casos en donde la molécula es similar a las agujas rectas de Frenkel. En el caso en donde la estructura molecular se aparta más del caso de las agujas rectas ($b \sim 0.25$) se presenta la fase esméctica, esto sólo en el régimen de densidad alta.





(a) Ecuación de estado, densidad en función de la presión del sistema.

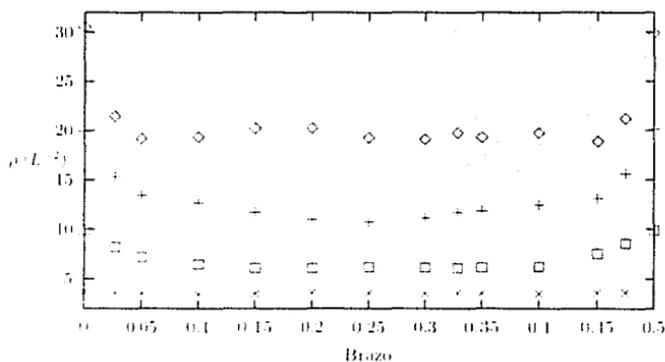
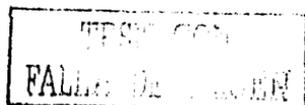
(b) Densidad en unidades de L^{-2} en función de b para distintas presiones: $\diamond p = 40kT/L^2$, $\square p = 20kT/L^2$, $\triangle p = 10kT/L^2$, $\times p = 5kT/L^2$, $\ast p = 3kT/L^2$.

Figura 5.14: Ecuación de estado para las agujas dobladas con $\theta \approx 90^\circ$ y distintos valores de b , resultados obtenidos con 200 partículas y 50000 pasos de Monte Carlo utilizando el ensemble NpT .



ρ ($b=0.25$)	$\langle S \rangle$
4	0.035
6	0.042
8	0.054
10	0.070
12	0.066
13	0.203
14	0.544
15	0.576
16	0.889
20	0.954

Cuadro 5.5: Resultados obtenidos de las simulaciones Monte Carlo a volumen constante de sistemas con $N = 1000$ partículas y $\theta = 90^\circ$ y $b = 0.25$.

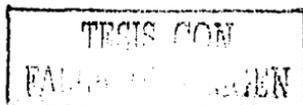
5.1.3. Agujas Dobladas con $\theta = 90^\circ$

Las ecuaciones de estado para las partículas con $\theta = 90^\circ$ y distintos valores de b se muestran en las gráficas 6.2 y 5.14(b). Estas tienen un comportamiento similar al caso $\theta = 45^\circ$. Sin embargo la dependencia del parámetro de orden con la densidad del sistema para distintos valores de b es distinta como se puede observar en las figuras 5.15, en donde se observa que para el sistema con $b = 0.25$ la fase con orden orientacional se encuentra a densidades $\approx 15L^{-2}$.

Cabe mencionar que estos resultados se obtuvieron con solo 200 partículas por lo que con estos datos no podemos concluir donde se encuentra la transición. Por lo que para trazar el diagrama de fase se estudió más detenidamente el modelo por medio de simulaciones Monte Carlo NVT, para diferentes valores de b . A continuación se presentan en forma detallada los resultados para $b = 0.25$.

En la tabla 5.5 se muestran los resultados del parámetro de orden nemático para distintos valores de ρ . En esta tabla se puede ver que para densidades menores de $14L^{-2}$ el parámetro de orden nemático $\langle S \rangle$ es muy pequeño indicando la ausencia de orden en las orientaciones. En el intervalo $\rho \in (13, 14)L^{-2}$ se puede ver que existe un salto a valores más grandes de $\langle S \rangle$.

Las funciones de distribución radial para densidades menores de $6L^{-2}$ muestran que el sistema se encuentra en una fase isotrópica (ver gráfica 5.18(a)). Para densidades mayores de $14L^{-2}$ es posible observar configuraciones de tipo esméctico (figura 5.17), así como funciones de distribución



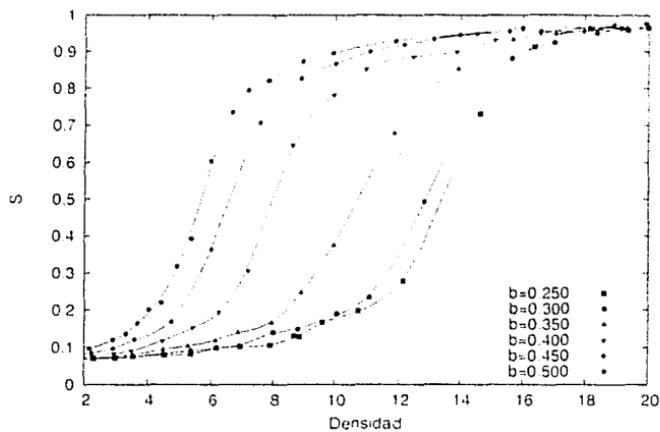
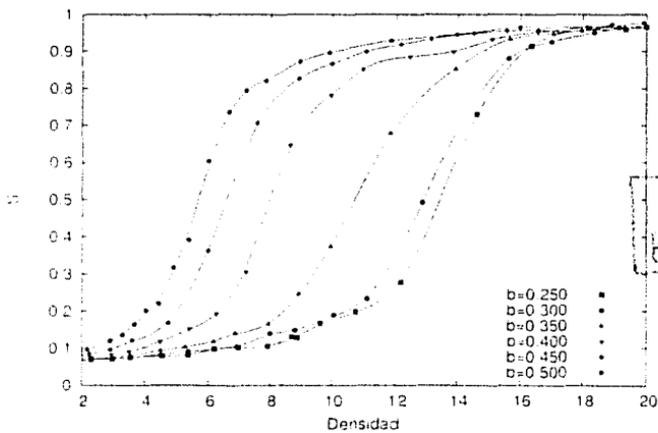
(a) $b < 0.25$ (b) $b > 0.25$

Figura 5.15: Parámetro de orden orientacional $\langle S^2 \rangle$ obtenido en las simulaciones Monte Carlo NpT del sistema de 200 partículas con $\theta = 90^\circ$.

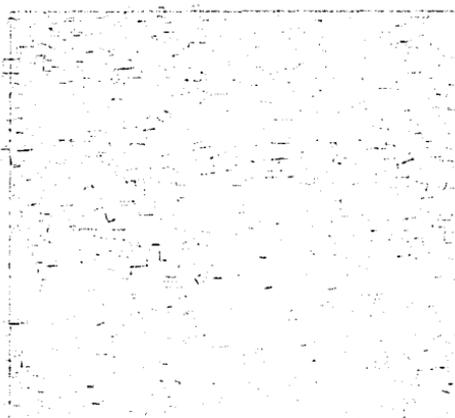
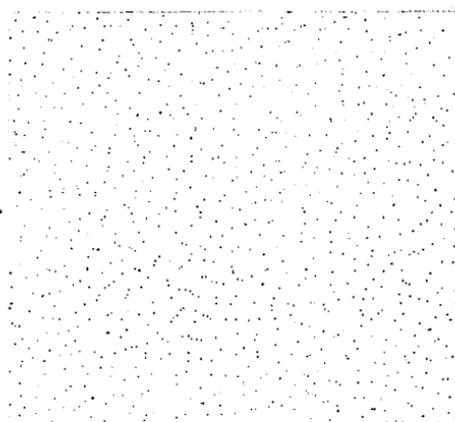
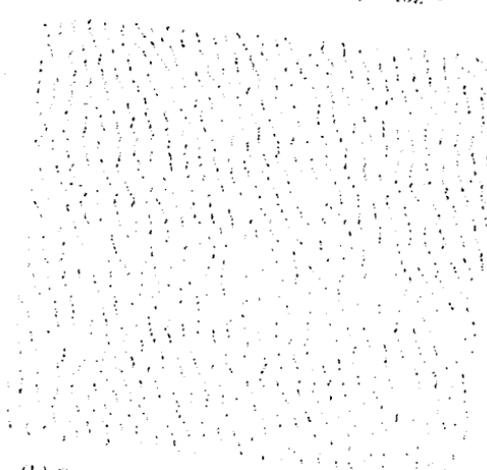
(a) $\rho = 6$ (b) $\rho = 6$

Figura 5.16: Configuración del sistema de 1000 agujas dobladas con $b = 25$ y $\theta = 90^\circ$ obtenidas de la simulación Monte Carlo a volumen constante.



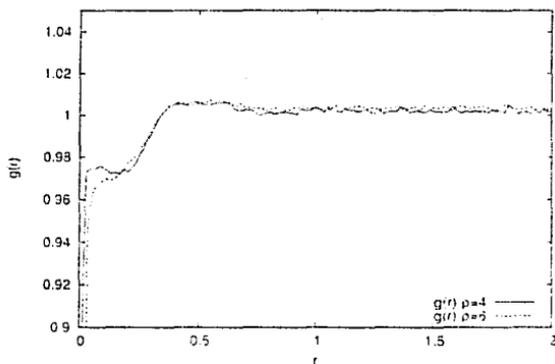
(a) Configuración del sistema $\rho = 16L^{-2}$



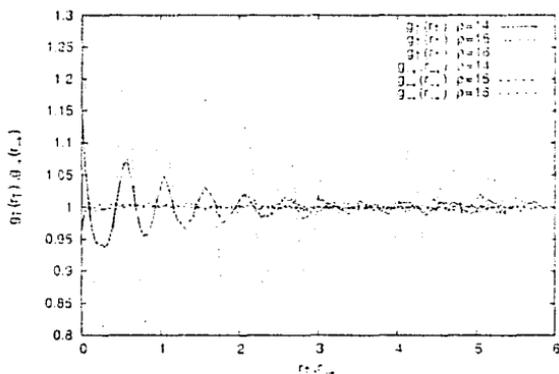
(b) Centros de masa de la configuración $\rho = 16L^{-2}$



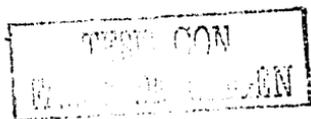
Figura 5.17: Configuración del sistema de 4000 agujas dobladas con $b = 0.25$ y $\theta = 90^\circ$ para densidad $\rho = 16L^{-2}$ obtenidas de la simulación Monte Carlo a volumen constante.



(a) Densidades bajas

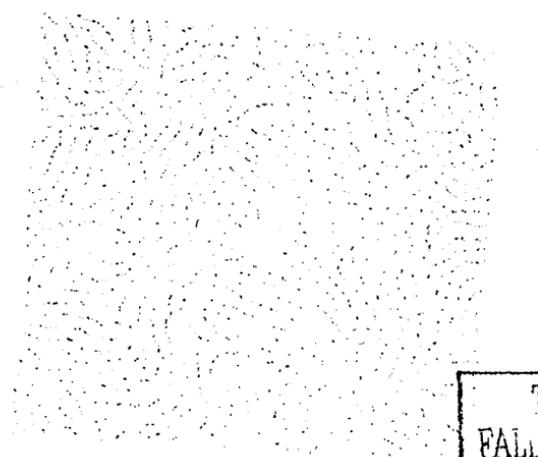


(b) Densidades altas

Figura 5.18: Función de distribución radial para el sistema con $\theta = 90^\circ$, $b = 0.25$ 



(a) Configuración de las partículas



(b) Centro de masa de las partículas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.19: Configuración del sistema de 1000 agujas dobladas con $h = 0.25$ y $\theta = 90^\circ$ y $\rho = 1.4L^{-2}$

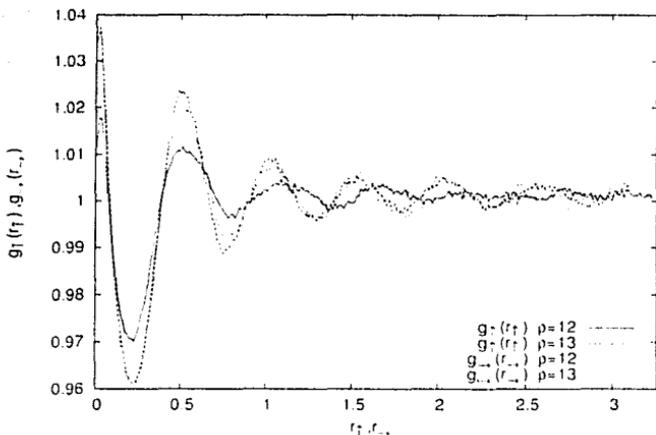


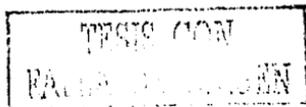
Figura 5.20: Función de distribución radial para el sistema con $\theta = 90^\circ$, $b = 0.25$ a densidades 12 y 13 L^{-2} donde el sistema se encuentra en fase esméctica plegada.

características de esta fase [gráfica 5.18(b)].

Una inspección visual de los centros de masa de las partículas (figura 5.19(b)) para densidades 10 y 14 L^{-2} muestra la existencia de *filas* de partículas. A diferencia de las filas encontradas anteriormente ($\rho > 14L^{-2}$), estas están *plegadas* debido al gran número de defectos presentes. Lo que implica que las orientaciones de las partículas dentro de cada fila cambian, por lo que el parámetro de orden nemático es bajo. Otra consecuencia es que aunque existan directores esmécticos locales, al promediar estos se cancelan unos a otros dando como resultado la no existencia de un director esméctico global.

Debido a que no existe un director esméctico global se tomó una dirección arbitraria para calcular las funciones de distribución g_+ y g_- . Estas se muestran en la gráfica 5.20, en donde se puede ver la existencia de máximos y mínimos, tanto en g_+ como en g_- .

Esta fase se encontró también en los sistemas con $\theta = 45^\circ$ cuando $b = 0.25$ y $\rho \approx 8L^{-2}$, por la forma en la que se distribuyen los centros de masa en esta



5.2. PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS Y SEPARACION DE FASES87

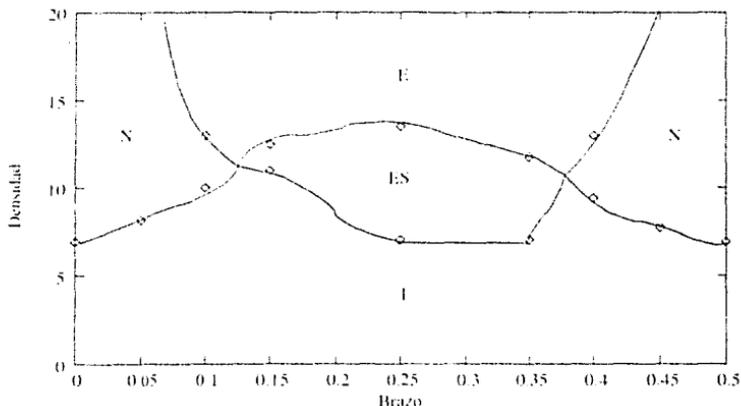


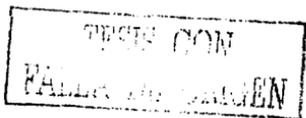
Figura 5.21: Diagrama de fases del sistema cuando $\theta = 90^\circ$

fase se le llamó *esméctica plegada*.

Estudios similares se realizaron para $b = 0.05, 0.1, 0.15, 0.4, 0.45$ y $N = 1000$. Con los datos obtenidos se trazó en forma aproximada el diagrama de fases de este sistema ($\theta = 90^\circ$) que se muestra en la gráfica 5.21. Este diagrama es similar al correspondiente a $\theta = 15^\circ$ [figura 5.13]. Sin embargo se observa con mayor claridad y extensión la presencia de la fase esméctica plegada, la cual se describió en los párrafos anteriores y corresponde a densidades intermedias $\rho \approx 12L^{-2}$.

5.2. Propiedades de las Mezclas y Separación de Fases

En esta sección se estudiaron las propiedades de mezclas de pares de enantiómeros, los cuales tienen los mismos valores de b y θ pero su estructura es tal que una de las moléculas del par es la imagen especular del otro, como se puede ver en la figura 3.6. Los sistemas puros de ambos enantiómeros (se los llamará tipo *uno* y tipo *dos*) y tienen exactamente las mismas propiedades;



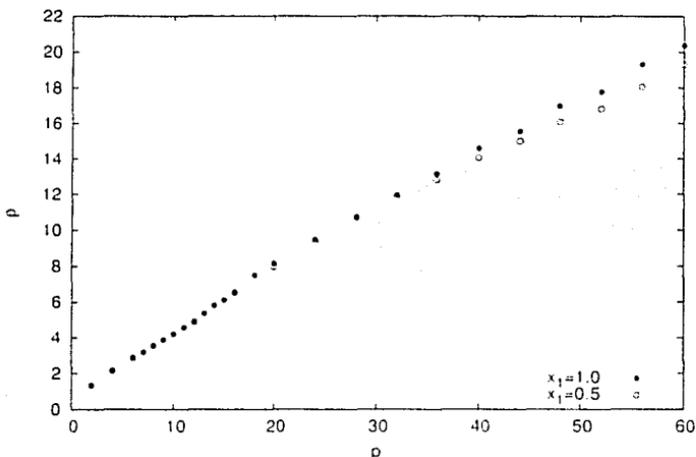


Figura 5.22: Ecuación de estado para las agujas dobladas con $\theta = 20^\circ$ y $b = .25$ para $x_1 = 1$ y $x_1 = 0.5$, resultados obtenidos con 200 partículas utilizando el ensemble NpT .

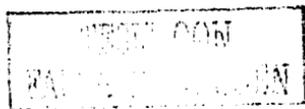
es decir mismas ecuaciones de estado y diagrama de fases.

Los sistemas estudiados están compuestos por un número total de N partículas siendo N_1 del tipo uno y N_2 del tipo dos, la fracción mol de cada componente se le denota como x_1 y x_2 respectivamente, como las mezclas son binarias $x_2 = 1 - x_1$.

Se realizaron simulaciones NpT para determinar diferencias en las ecuaciones de estado para sistemas con distintas x_1 , simulaciones NVT para calcular energías libres de mezclado y simulaciones en el ensemble de Gibbs para estudiar la separación de las mezclas en función de la densidad del sistema.

5.2.1. Propiedades de las Mezclas

En la grafica 5.22 se muestran las ecuaciones de estado de los sistemas con un solo componente y los sistemas formados por mezclas racémicas ($x_1 =$



5.2. PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS Y SEPARACIÓN DE FASES⁸⁹

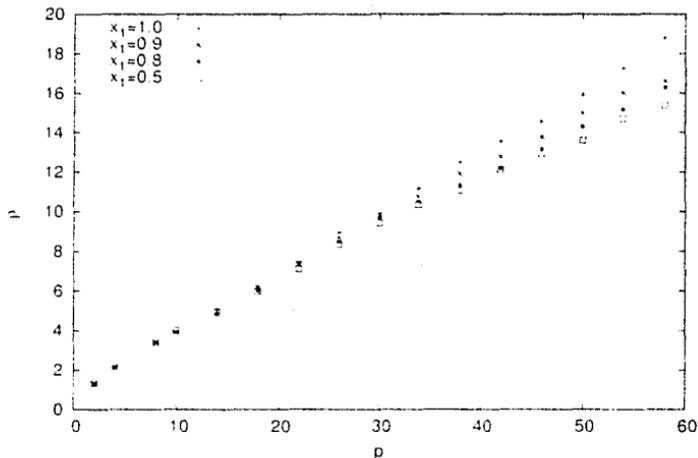


Figura 5.23: Ecuación de estado para las agujas dobladas con $\theta \approx 36^\circ$ y distintos valores de x_1 , resultados obtenidos con 1000 partículas y 50000 pasos de Monte Carlo utilizando el ensemble NpT .

TESIS CON
FALLA DE COPIEN

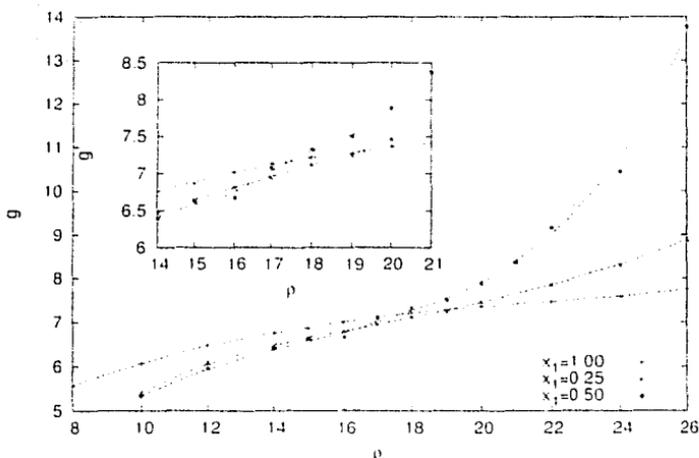
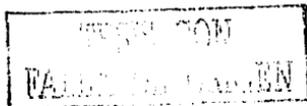


Figura 5.24: Potenciales químicos obtenidos por el método de Widom en una simulación Monte Carlo NVT con 224 partículas para el sistema con $\theta = 45^\circ$ y $h = 0.15$ con distintas composiciones ($x_1 = 1.0, 0.25, 0.5$).

$x_2 = 0.5$), donde $\theta = 20^\circ$. Para densidades $\rho < 11L^{-2}$ no existen básicamente diferencias. Sin embargo en donde el volumen excluido empieza a jugar un papel importante, es decir para densidades más altas las diferencias entre estos sistemas se hacen visibles. Esto es debido a que es más fácil comprimir un sistema puro que la mezcla.

Con $\theta = 36^\circ$ y $h = 0.15$ se realizaron estudios con $N = 1000$ en donde se calcularon las ecuaciones de estado de los sistemas con $x_1 = 1.0$, $x_1 = 0.9$, $x_1 = 0.8$ y $x_1 = 0.5$. Se puede observar en la figura 5.23 que a densidades pequeñas (menores de $8L^{-2}$) las ecuaciones de estado son prácticamente iguales para todas las composiciones, sin embargo para $\rho > 8L^{-2}$ se encuentran diferencias notables.

Se encontró nuevamente que el sistema puro se puede comprimir más fácilmente que la mezcla, en este caso estas diferencias son mayores que en el caso $\theta = 20^\circ$, $h = .25$.



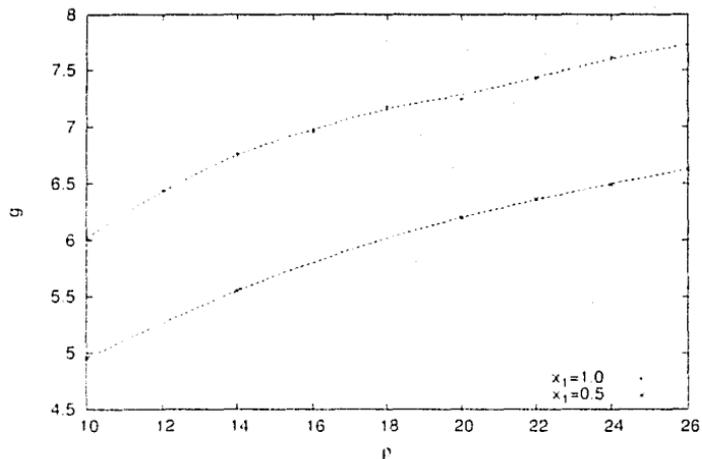


Figura 5.25: Potenciales químicos obtenidos por el método de Widom en una simulación Monte Carlo NVT con 221 partículas para el sistema con $\theta = 45^\circ$ y $b = 0.3$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resultados más interesantes se obtuvieron para dependencia del potencial químico con la densidad tanto del sistema puro como de distintas mezclas. Para esto se efectuaron simulaciones a volumen constante obteniendo el potencial químico por medio del método de Widom. Los resultados para el sistema con $\theta = 15^\circ$ y $h = 0.15$ se pueden observar en la gráfica 5.24. En ésta se observa que a densidades bajas la mezcla racémica tiene menor potencial químico mientras que a densidades altas el sistema puro tiene menor potencial lo que indica la separación de fases a densidades altas para este sistema. En cambio para el sistema con $\theta = 15^\circ$ y $h = 0.3$ (figura 5.25) el potencial químico de la mezcla es menor a todas las densidades estudiadas, sin que exista una tendencia que haga sospechar que a densidades mayores cambiará este comportamiento. Se estudió la dependencia del potencial químico como función de la densidad para otras mezclas con distintos valores de h y θ y se pudo observar que los sistemas con $h = 1/3$ tienen comportamientos como el mostrado en la figura 5.25.

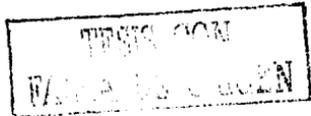
5.2.2. Separación de Fases

Para el estudio de la separación de fases de las agujas dobladas se utilizó el método Monte Carlo con el ensemble de Gibbs [37]. Este ensemble ha sido utilizado en distintos estudios relacionados con coexistencia de fases. Una aplicación de este método es el estudio de la separación de mezclas binarias [5], este trabajo fue tomado como base para los estudios realizados en esta parte de la tesis.

Se simularon distintos sistemas con diferentes valores de h y θ a distintas densidades.

Para cada densidad estudiada, el sistema consistía en dos cajas con la misma área (caja A y caja B), en la mayoría de las simulaciones la caja A tenía N_1 moléculas tipo 1 y cero moléculas tipo 2 ($x_{1,A} = 1$) mientras que la caja B N_2 moléculas tipo 2 y ninguna molécula tipo 1 ($x_{2,B} = 1$), en algunos casos se inició con composiciones $x_{1,A} = 0.2$ o $x_{1,A} = 0.4$. El número total de partículas $N_1 + N_2$ fue de 400 y en unos casos de 800. Se emplearon condiciones periódicas a la frontera en las cajas de simulación.

Debido a que las ecuaciones de estado de cada enantímero son idénticas las fases en coexistencia deben tener la misma densidad. Por lo tanto no es necesario realizar cambio de volúmenes en nuestra simulación. Por lo que los pasos Monte Carlo que se emplearon en esta simulación fueron los siguientes:



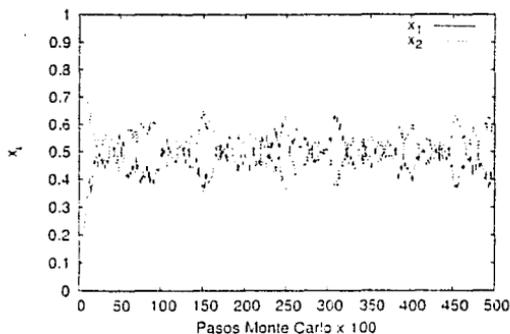
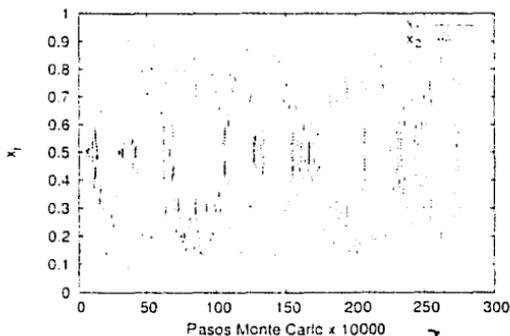
(a) $\rho = 17L^{-2}$ (b) $\rho = 22L^{-2}$

Figura 5.26: Evolución de la fracción mol $x_{1,A}$ y $x_{2,B}$ en la simulación Monte Carlo en el ensemble de Gibbs, con $N_H + N_L = 800$, en cada paso de Monte Carlo se intentó intercambiar 20000 veces las partículas.



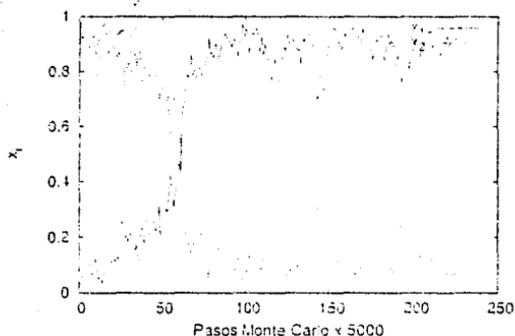
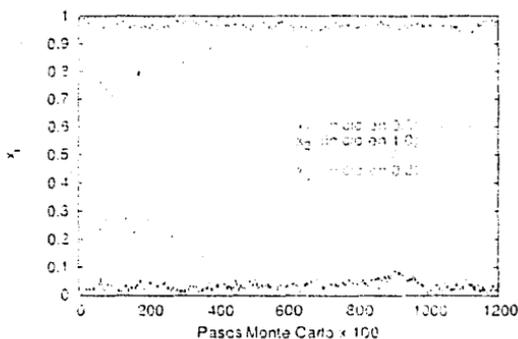
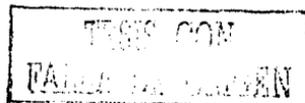
(a) $\rho = 23L^{-2}$ (b) $\rho = 25L^{-2}$

Figura 5.27: Evolución de la fracción mol de R y S en la simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs, para el sistema con $\theta = 45^\circ$, $b = 0.15$ y $N_B = N_L = 500$. En cada paso de Monte Carlo se intentó intercambiar 20000 veces las partículas. Para asegurarnos de no estar en un estado metaestable se partió de distintas configuraciones iniciales como se puede ver en la gráfica (b).



5.2. PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS Y SEPARACIÓN DE FASES95

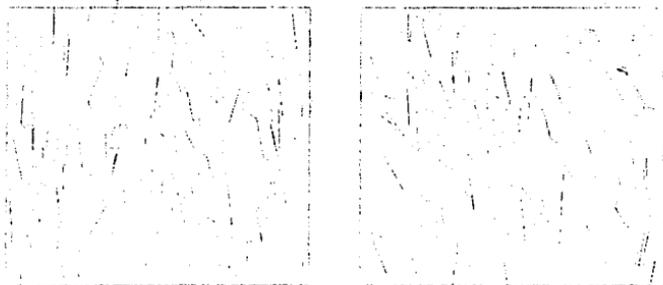


Figura 5.28: Configuraciones de las cajas en un punto de la simulación del sistema con $b = 0.15L$, $\theta = 45^\circ$ y $\rho = 17L^{-2}$. En esta configuración $x_{1,A} = 0.193$.

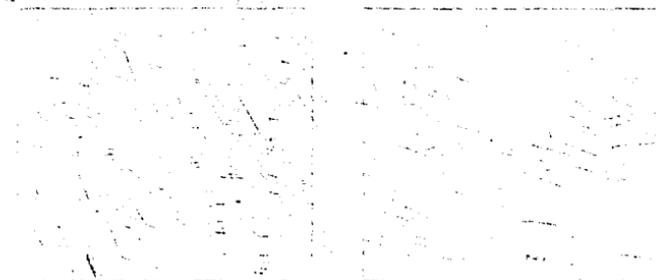


Figura 5.29: Configuraciones de las cajas en un punto de la simulación del sistema con $b = 0.15L$, $\theta = 45^\circ$ y $\rho = 23L^{-2}$. En esta configuración $x_{1,A} = 0.934$.

TRONCADO
FALTA DE SEPARACIÓN

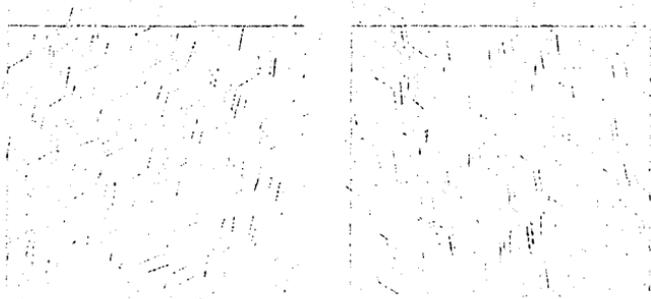


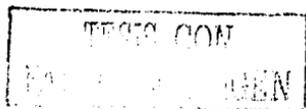
Figura 5.30: Configuraciones de las cajas en un punto de la simulación del sistema con $h = \frac{1}{3}L$, $\theta = 45^\circ$ y $\rho = 35L^{-2}$. En esta configuración $r_{1,1} = 0.469$

1. En cada caja, una partícula es escogida al azar y es rotada o desplazada al azar. La rotación máxima y el desplazamiento máximo es tal que el 30% de los movimientos son aceptados por el criterio de Metropolis. Esta operación es repetida $4N$ veces.
2. Es seleccionada una caja al azar, una partícula de dicha caja es seleccionada aleatoriamente y se intenta pasar a la otra caja. Este paso se realiza 20000 veces.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para simulaciones Monte Carlo con el ensemble de Gibbs.

En las gráficas 5.26 y 5.27 se presentan los resultados obtenidos para el sistema con $\theta = 90^\circ$ y $h = 0.15$, de la fracción x_1 en cada una de las cajas en función de los pasos Monte Carlo para distintas densidades. La gráfica 5.26(a) corresponde a $\rho = 17L^{-2}$, la gráfica 5.26(b) a $\rho = 22L^{-2}$, la gráfica 5.27(a) a $\rho = 23L^{-2}$ y por último la gráfica 5.27(b) a $\rho = 25L^{-2}$.

Para obtener los promedios de las fracciones mol en cada densidad los datos obtenidos de las simulaciones fueron analizados por medio de histogramas de composición $\mathcal{H}(x_1)$, los cuales nos indican la frecuencia de las frac-



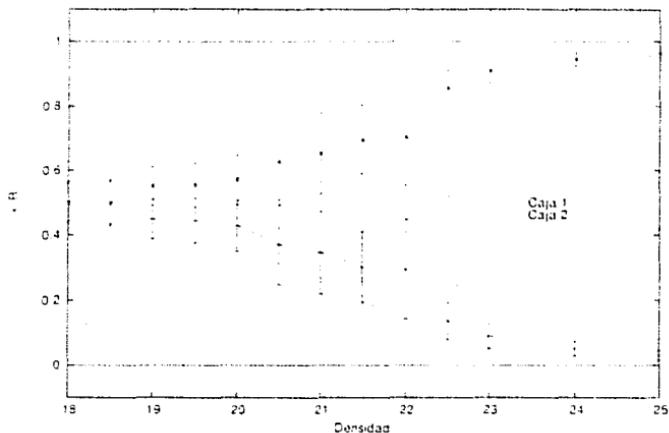
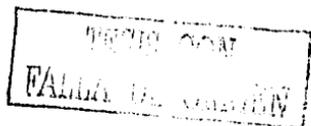


Figura 5.31: Curva de coexistencia para el sistema de agujas dobladas con $\theta = 45^\circ$ y $b = 0.15$.

b	ρ_{c1}	ρ_{c2}
0.0		
0.1	22.5	30
0.15	18.5	25
0.2	19	25
0.25	27.5	35
0.275	29	60
0.3	> 80	> 80
0.333	> 80	> 80
0.35	52	55
0.4	23.0	32.5
0.5		

Cuadro 5.6: Resultados del estudio de resolución de enantiómeros del sistema con $\theta = 45^\circ$. Abajo de ρ_{c1} el sistema se encuentra como mezcla racémica mientras que a densidades mayores de ρ_{c2} el sistema se separa espontáneamente en dos fases.



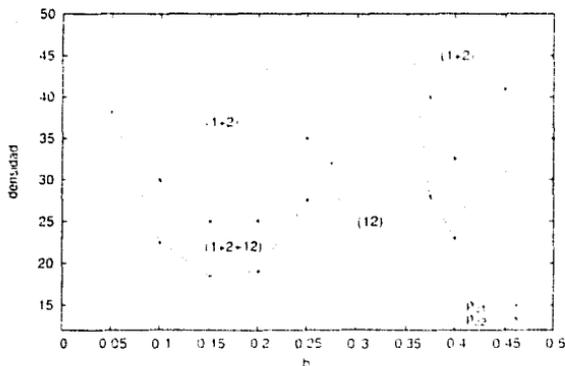


Figura 5.32: Diagrama de fases para el sistema de agujas dobladas con $\theta = 15^\circ$. A densidades menores que ρ_1 el sistema se encuentra como una mezcla racémica (12), en regiones cercanas a $b = 0, 0.5, 1/3$ el sistema se encuentra en esta fase a densidades muy altas. A densidades mayores de ρ_1 el sistema se separa espontáneamente en dos fases (1+2).

ciones mol de las moléculas del tipo 1 y del tipo 2 ($x = \sqrt{x_1 x_2}$). Los puntos del histograma de composición $H(x) = H_1(x_1) + H_2(x_2)$ se ajustaron por medio de regresiones no lineales a la función:

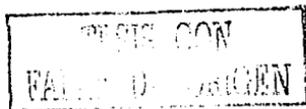
$$h(x) = \frac{1}{2\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-x_1)^2}{2\sigma_1^2}\right\} + \frac{1}{2\sigma_2\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-x_2)^2}{2\sigma_2^2}\right\}$$

en donde x_1 y x_2 son los valores esperados de la fracción de los dos componentes mientras que σ_1 es su desviación estándar.

En las figuras 5.28, 5.29, 5.30 se muestran las configuraciones de distintas simulaciones.

En la figura 5.31 se muestra los resultados para $\theta = 90^\circ$, $b = 0.15$ donde se puede ver que a densidades mayores de $\rho \approx 18.5L^{-2}$ el sistema empieza a separarse hasta llegar a $\rho \approx 25L^{-2}$ donde el sistema se separa completamente.

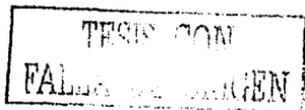
Siguiendo este procedimiento se estudió el efecto en las densidades en donde se separan los enantiómeros para distintos valores de b manteniendo fijo el ángulo. Se tienen dos casos límites, cuando $b = 0.0$ y $b = 0.5$, en donde



5.2 PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS Y SEPARACIÓN DE FASES 99

los dos enantiómeros son idénticos y nunca existe separación.

Como se puede observar en la gráfica 5.32 y en la tabla 5.6 existen dos mínimos en las densidades en donde se separan los enantiómeros, el primero está entre $h = 0.5 - 0.20$ y el otro en $h \approx 0.40$.



Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se propuso y estudió el modelo de agujas dobladas, cuya estructura se puede ver esquemáticamente en la figura 3.6. El potencial intermolecular entre estas partículas es de tipo duro como se muestra en la ecuación (3.2). Uno de los rasgos más importantes del sistema es que posee la característica de quiralidad y por lo tanto resulta adecuado para realizar estudios de separación de enantiómeros. A diferencia de las agujas rectas trabajo original de Frenkel *et al.*, *chiral needles*, reportado en la literatura, [17], el sistema de agujas dobladas tiene más estructura, esto debido a que tiene 2 parámetros adicionales, b y θ . En este trabajo se encontró que este modelo exhibe más fases que las isotrópica y nemática de las agujas rectas. A continuación se describen los puntos más importantes de este estudio.

Evidencia de Mesofases del Modelo

- En primer lugar se verificó que los códigos reprodujeran satisfactoriamente el caso límite de este modelo, las agujas rectas, [17]. Este caso límite se obtiene con nuestro modelo en tres situaciones diferentes: i) $b = 0$, ii) $b = 0.5$ y iii) $\theta = 0$.
- Se encontró que para los ángulos estudiados $\theta = 18^\circ$, 45° y 90° existe una fase isotrópica para todo el intervalo del brazo, $0 < b < 0.5$, el cual incluye el caso de agujas rectas $b = 0$, $b = 0.5$. Esto ocurre para densidades bajas, así como se ilustra esquemáticamente en la figura 6.1.
- Se encontró también la existencia de una fase nemática que rodea com-

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

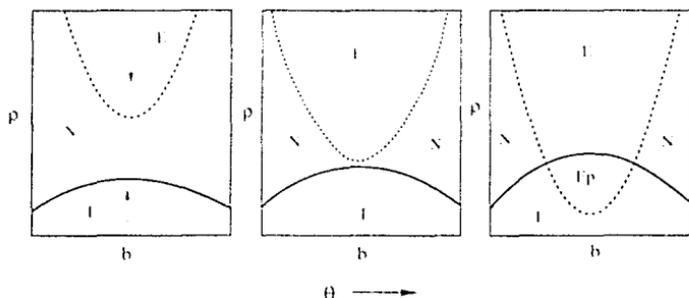
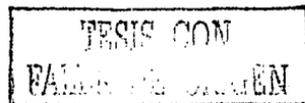


Figura 6.1: Esquema cualitativo de los diagramas de fases ρ versus b en función del ángulo θ . El caso de la izquierda corresponde a $\theta = 18^\circ$, el del centro a $\theta = 45^\circ$, y el de la derecha a $\theta = 90^\circ$.

pletamente al isotrópico, siempre y cuando el doblez de la molécula no sea demasiado grande, es decir, $\theta < 45^\circ$. Para ángulos $\theta \geq 45^\circ$, la fase nemática es desplazada hacia los extremos del diagrama de fases, $b \approx 0$ y $b \approx 0.5$, lo cual se puede ver nuevamente del diagrama cualitativo 6.1. Esto concuerda con el caso límite $b = 0$ y $b = 0.5$, agujas rectas, que presenta como única transición la NI.

- Existe evidencia razonable de que para cierto intervalo de densidad, aparece una fase del tipo esméctico. De una inspección visual se encontró que los centros de masa de las partículas se agrupan en filas en donde se advierte un orden entre estas filas, es decir, existe un espaciado entre las filas (figura 5.17). Un análisis más cuantitativo demostró que es posible determinar un director esméctico global de todo el sistema y al analizar las funciones de distribución en la dirección del director y en la perpendicular a este, se encontró una estructura de tipo ordenado (máximos y mínimos, en el primer caso y otra de tipo isotrópico en el segundo, ver figura 5.18). Respecto a la orientación de las partículas dentro de la fila se encontró que tienen una orientación similar. En la figura 6.2 se muestra esquemáticamente la orientación de las partículas en este caso. Esto concuerda con la información del parámetro de orden (S), mostrada en la tabla 5.5, en donde se puede



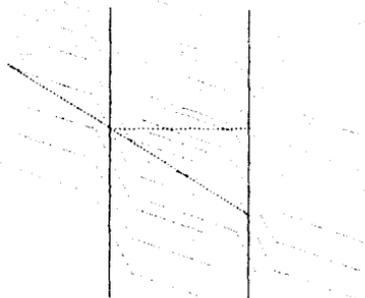
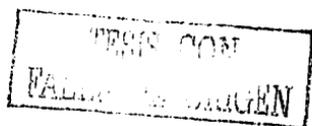


Figura 6.2: Esquema de la fase esméctica encontrada a densidades grandes en los sistemas con $\theta = 45^\circ$. En esta los centros de masa de las moléculas están distribuidos en *filas* normales al director d separadas por un distancia A . Las orientaciones de las moléculas están representadas por el vector n , este vector forma un ángulo γ con el director esméctico. Este tipo de estructuras corresponde a la fase esméctica C (Ver sección 3.1.1).

ver que para $\rho \geq 14L^{-2}$ ($S \geq 0.544$), es decir se puede hablar de un orden orientacional global. Estos resultados son válidos aun para ángulos pequeños, $\theta = 48^\circ$, siempre que la densidad sea suficientemente elevada. A medida que el ángulo θ crece esta región de tipo esméctico se desplaza hacia abajo ocupando regiones de densidad menores, de tal manera que cuando $\theta = 90^\circ$ esta región se 'introduce' en la del isotrópico, ver esquema 6.1.

- Para ángulos suficientemente grandes $\theta > 47^\circ$, se encuentra la presencia de una 'fase' diferente a las descritas anteriormente. Esta aparece cuando la región esméctica 'se introduce' en la región isotrópica. En esta región se observó la existencia de filamentos curvos de partículas cuyos centros de masa están ordenados lo largo de la fila, ver figura 5.19. Además se observa que existe orden orientacional local, es decir, unos cuantos vecinos la orientación de las partículas dentro de la fila es sim-



ilar. Sin embargo debido a que la fila se curva no se presenta orden orientacional global. Esto se puede corroborar en la tabla 5.5, aquí se puede ver que para $\rho > 13$ el parámetro de orden es $\langle S^2 \rangle \approx 0.2$, es decir, un valor típico de la fase isotrópica.

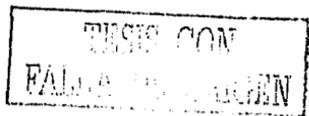
En este caso no fue posible determinar un director esmético global y para obtener las funciones de distribución radial $g(r)$, se definió arbitrariamente una dirección. Los resultados de las $g(r)$ en esta dirección y su ortogonal muestra una estructura ordenada a escala del orden de tres dimensiones moleculares, (figura 5.20). Sin embargo cuando se tomó una escala de longitud mayor se observó el comportamiento de un isotrópico. En el momento de escribir esta tesis no se ha determinado si es una fase nueva o una fase esmética con defectos. Es conveniente recordar que la situación descrita tiene una analogía con las microemulsiones en donde la estructura de la fase depende de la escala con la que se realiza la observación.

Separación de Enantiómeros

El resultado más importante con respecto al estudio de resolución enantiomérica es que a densidades suficientemente elevadas es posible la separación de fases. Esto se pudo corroborar mediante dos tipos de estudio: el cálculo del potencial químico como función de la presión, ensemble NpT y estudios realizados en el ensemble de Gibbs.

En el primer caso se hicieron estudios donde el ángulo de doblez es constante, $\theta = 45^\circ$ (brazo $b = 0.15$). En la figura 5.24 se compara el potencial químico de sistemas con concentraciones, $x_1 = 1.0, 0.5$ y 0.25 . Como puede verse para densidades $\approx 19L^{-3}$ existe evidencia de una posible separación de fases, ya que el caso de la sustancia pura ($x_1 = 1.0$), es el que corresponde al menor potencial químico. Esta conclusión se confirma con los resultados del ensemble de Gibbs. Las figuras 5.26 y 5.27 muestran la secuencia de éstos como función de la densidad del sistema, $\rho = 17, 22, 23$ y $25L^{-3}$. Cabe mencionar que en los experimentos la configuración inicial fue tal que las capas de simulación contenían sustancias puras cada una, es decir, $x_1 = 1$.

Como se puede comprobar, para $\rho = 17L^{-3}$, (figura 5.26a), la concentración cambia rápidamente sus valores iniciales para oscilar alrededor de 0.5 durante todo el experimento. Para el siguiente valor de densidad estudiado, $\rho = 22L^{-3}$, la concentración oscila también pero con oscilaciones mayores que el caso anterior, (figura 5.26b). De tal manera que si se inspeccionara



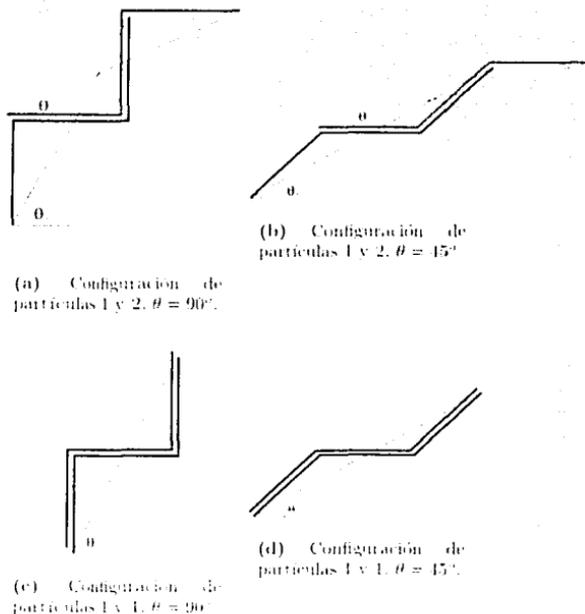


Figura 6.3: En la figura (a) y (b) se muestran las configuraciones presentes a altas densidades cuando se tienen mezclas de enantiómeros con $b = 1/3$, se puede ver que las partículas *chirales* una con otra. En las figuras (c) y (d) se muestran las configuraciones presentes a altas densidades entre dos partículas del mismo tipo.

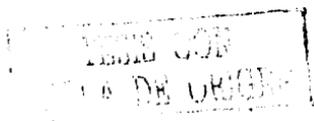


la configuración del sistema en tiempos específicos se observaría a las cajas con sustancias "casi" puras, es decir, con concentraciones $x_i \approx 1$. Cuando se aumentó ligeramente la densidad, $\rho = 23L^{-2}$, se observa que cada una de las especies de las moléculas migran hacia la otra caja de simulación. Esto es a pesar de que durante el experimento se registró una oscilación (figura 5.27(a)). El resultado final es que las cajas se quedaron con una sustancia pura, es decir, existe separación de fases. Para la densidad más alta estudiada $\rho = 25L^{-2}$ se observó claramente que las moléculas no migraron a la caja opuesta en ningún momento. Para verificar este resultado se decidió cambiar la configuración inicial y partir de cajas cuyas configuraciones no fueran totalmente puras. El resultado como puede verse en la figura 5.27(b) apunta nuevamente a que la separación de especies es posible.

Las figuras 5.28, 5.29, y 5.30 muestran algunas de las configuraciones "instantáneas" para los casos antes descritos.

La figura 5.31 muestra una curva de coexistencia aproximada. Se puede observar que para densidades suficientemente pequeñas existe una región en donde no existe separación de fases. Para el régimen de densidad intermedio las fluctuaciones del sistema son notables mientras que cuando la densidad es suficientemente alta la separación parece existir de manera definitiva. El diagrama de fases cualitativo se ilustra en la figura 5.32 para $\theta = 45^\circ$. Se puede apreciar que existen regiones $b = 0, 1/3$ y 0.5 en donde no existe separación de fases.⁷ El caso $b = 0, 0.5$ resulta obvio ya que es el caso de las agujas rectas. Sin embargo el caso $b = 1/3$ no es obvio, sin embargo se puede aportar una explicación geométrica como puede verse en las figuras 6.3.

En resumen por medio de este trabajo se pudo observar que al aumentar los grados de libertad del modelo de agujas rectas se encontró un diagrama de fases mucho más rico. Se pudo demostrar que dependiendo de distintos factores estructurales de nuestro modelo mezclas binarias de este (y su correspondiente enantiómero) presentan o no segregación espontánea de sus componentes a altas densidades.



Apéndice A

Números Aleatorios

Variables aleatorias

Al tirar un dado, sabemos que pueden aparecer los números 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, pero no podemos determinar que número saldrá después de una tirada, debido a que la predicción del evento requeriría el conocimiento de una infinidad de condiciones iniciales y relaciones dinámicas que desconocemos *a priori*. En este sentido el número de puntos que sacamos al arrojar un dado es una variable aleatoria, y 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 son los valores posibles, cada uno de éstos resultados posibles tiene una probabilidad de ocurrencia de $\frac{1}{6}$.

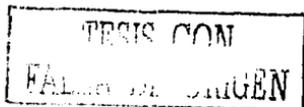
Definición A.1. Se llama *aleatoria* o *estocástica* a la magnitud que como resultado de un experimento toma uno y solamente un valor posible, de antemano desconocido y dependiente de causas fortuitas que previamente no se pueden tomar en cuenta (irregular).

Variables aleatorias discretas

Cuando un evento aleatorio ξ puede tener un valor restringido a un conjunto finito de valores \mathcal{S} , podemos definir completamente este conjunto mediante una tabla con la siguiente forma:

$$\xi = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \dots & p_n \end{bmatrix} \quad (A.1)$$

donde p_i son las probabilidades de que la variable ξ obtenga el valor x_i . La tabla anterior es conocida como la *distribución* de la variable aleatoria



discreta. Podemos escribir esto también de la siguiente manera:

$$p_i = P(\xi = x_i) \quad (\text{A.2})$$

donde las probabilidades p_i deben cumplir con dos condiciones:

$$p_i \geq 0 \quad \forall x_i \in \mathcal{S} \quad (\text{A.3})$$

y la que llamaremos condición de *normalización* de la probabilidad:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad (\text{A.4})$$

Esperanza matemática y varianza

Bueno, sabemos que podemos definir completamente una variable aleatoria conociendo su distribución (A.4), pero en muchos casos ésta es desconocida, y debemos conformarnos con otras cantidades que la describan parcialmente. Entre las más importantes están la esperanza matemática y la varianza.

Se denomina *esperanza matemática* de la variable x_i a:

$$\mathcal{M}(\xi) = \sum x_i p_i \quad (\text{A.5})$$

la esperanza matemática es el valor medio de la variable aleatoria y tiene las siguientes propiedades:

Propiedades A.1. *Dadas las variables aleatorias ξ y η , y una constante c , se cumple que:*

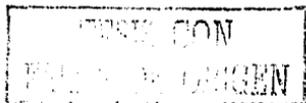
$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\xi + c) &= \mathcal{M}(\xi) + c \\ \mathcal{M}(c\xi) &= c\mathcal{M}(\xi) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{M}(\xi + \eta) = \mathcal{M}(\xi) + \mathcal{M}(\eta)$$

y si ξ y η son independientes:

$$\mathcal{M}(\xi\eta) = \mathcal{M}(\xi)\mathcal{M}(\eta) \quad (\text{A.7})$$

La varianza es una propiedad importante en toda distribución aleatoria, la cual nos indica el grado de dispersión de los valores posibles de una magnitud aleatoria alrededor de su valor medio.



Definición A.2. La *varianza* de una distribución aleatoria es la *esperanza matemática del cuadrado de la desviación de la variable aleatoria ξ con respecto a su valor medio $M(\xi)$* :

$$D(\xi) = M(\xi - M(\xi))^2 \quad (\text{A.8})$$

Otra forma de expresar la varianza es:

$$D(\xi) = M(\xi^2) - (M(\xi))^2 \quad (\text{A.9})$$

Si consideramos la suma de dos variables independientes, la varianza de ésta será:

$$D(\xi + \eta) = D(\xi) + D(\eta) \quad (\text{A.10})$$

VARIABLES ALEATORIAS CONTINUAS

Si una variable aleatoria ξ puede tomar cualquier valor en \mathbb{R} , se dice que ξ es una variable aleatoria continua. En este caso, la distribución de probabilidad será:

$$F(x) = P(\xi \leq x) \quad x \in \mathbb{R} \quad (\text{A.11})$$

donde F es una función no decreciente de x que cumple con:

$$F(-\infty) = 0, \quad F(\infty) = 1$$

Si existe una función no negativa $f(x)$ tal que pueda escribirse de la forma:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x') dx' \quad (\text{A.12})$$

entonces,

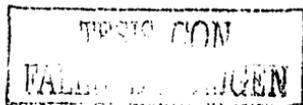
$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (\text{A.13})$$

podemos interpretar a $f(x)$ como una probabilidad si la escribimos de la siguiente manera:

$$f(x) dx = P(\xi \in (x, x + dx)) \quad (\text{A.14})$$

Es claro en lo anterior, podemos decir que las variables aleatorias continuas quedan definidas si se conoce su intervalo (a, b) y una función $f(x)$ que llamamos *densidad de probabilidad* de la variable aleatoria ξ . Por analogía con las variables aleatorias discretas $f(x)$ debe de cumplir con:

¹ A $f(x)$ también se le conoce como la densidad de la distribución de ξ .



- La condición de no negatividad:

$$f(x) \geq 0 \quad (\text{A.15})$$

- La condición de normalización:

$$\int_a^b f(x) dx = 1 \quad (\text{A.16})$$

La esperanza matemática para este caso es:

$$\mathcal{M}(\xi) = \int_a^b x f(x) dx \quad (\text{A.17})$$

Cabe mencionar que las propiedades (A.1) se cumplen también para las variables continuas. Sólo nos queda una pregunta que contestar. ¿Cómo sería la esperanza matemática para una función de ξ ? La respuesta es sencilla tomando en cuenta que $g(\xi)$ es a su vez un número aleatorio. La esperanza matemática para una función $g(x)$ es:

$$\mathcal{M}(g(\xi)) = \int_a^b g(\xi) f(x) dx, \quad (\text{A.18})$$

donde ξ tiene como densidad de probabilidad a $f(x)$. Regresaremos a la ecuación anterior cuando estudiemos métodos de integración por Monte Carlo.

La distribución gaussiana

Un ejemplo muy importante de densidad de probabilidad continua es la distribución gaussiana, la cual se define de la siguiente manera:

Definición A.3. Una variable aleatoria ξ tiene una distribución gaussiana si su intervalo posible de valores es $\xi \in (-\infty, \infty)$ y su densidad de probabilidad es:

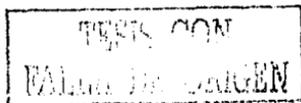
$$P_{\xi}(x) = \mathcal{P}(\xi = x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{A.19})$$

donde:

$$\mu = \mathcal{M}(\xi) \quad (\text{A.20})$$

y:

$$\sigma^2 = \mathcal{D}(\xi), \quad (\text{A.21})$$



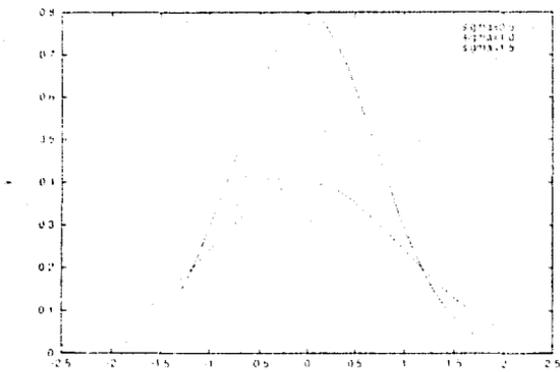


Figura A.1: Distribución gaussiana con distintos valores de σ .

El parámetro μ desplaza la gráfica en el eje de las x , mientras que σ conocida como *desviación cuadrática media*², hace que la curva tienda a aplanarse (ver figura A.1).

Esta densidad la encontramos en muchas aplicaciones físicas y matemáticas y además juega un papel importante en la estimación de los errores en los métodos Monte Carlo, pero ¿por qué?

La respuesta la dio el matemático ruso A. M. Liapunov, en el teorema del límite central de la teoría de probabilidades [13].

Teorema A.1. *Sea n variables aleatorias $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, independientes y con la misma distribución de probabilidades μ y proporción b*

$$M(\xi_i) = M(\xi_2) = \dots = M(\xi_n) = \mu$$

$$D(\xi_1) = D(\xi_2) = \dots = D(\xi_n) = b^2$$

$$X = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n$$

entonces, si la influencia de cada una de ellas en la suma es despreciable, ν , es una variable aleatoria con distribución gaussiana ($\mu = N\mu, \sigma^2 = Nb^2$) y

² También conocida como desviación estándar.



es grande:

$$P(a < X < b) \approx \int_a^b P_1(x) dx$$

El teorema anterior nos dice que si una magnitud aleatoria (X), es la suma de un número muy grande de magnitudes aleatorias mutuamente independientes, esta tendrá una distribución próxima a la gaussiana.

Generación de variables aleatorias uniformes

Una variable aleatoria es uniforme cuando el evento tiene la misma probabilidad en cualquier punto de un intervalo (a, b) . Es decir, la densidad de probabilidad tiene la forma

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{si } a \leq x \leq b, \\ 0 & \text{en el resto.} \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

a este tipo de variables aleatorias las vamos a denotar como $U_{a,b}$.

Métodos para generar variables aleatorias uniformes

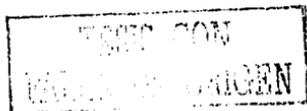
Una manera *natural* de generar variables aleatorias es realizar un evento azaroso en la vida real; por ejemplo, tirar un dado, o meter 10 bolitas numeradas del 0 al 9 y sacarlas de una bolsa. La tabla de distribuciones para el ejemplo de la bolita sería:

$$\xi = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & \dots & 9 \\ \frac{1}{10} & \frac{1}{10} & \frac{1}{10} & \dots & \frac{1}{10} \\ 0.1 & 0.1 & 0.1 & \dots & 0.1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.23})$$

Podemos repetir el experimento anterior y crear tablas de números aleatorios³. Los primeros estudios estocásticos se realizaban de esa manera.

Tiempo después se crearon máquinas especializadas que utilizaban el ruido de lámparas electrónicas para generar cifras en sistema binario, que después se agrupaban y se cambiaban a base decimal. Pero el construir máquinas especializadas para estudios estocásticos no es muy rentable. Hoy

³Una de las más grandes que ha existido fue realizada en 1955 y a la *RAND Corporation* con ayuda de una ruleta electrónica. Tiene 1,000,000 de dígitos con una densidad de probabilidad como la de la ecuación (A.23) y 100,000 con distribución gaussiana.



en día existen periféricos para computadoras que generan números aleatorios ¹, los cuales usan ruido eléctrico de resistores o semiconductores o tiempos de decaimiento de materiales radiactivos; estos dispositivos son usados en encriptación o para generar números ganadores en loterías.

Cuando la velocidad de las computadoras aumento se estudió la posibilidad de generar números *pseudoaleatorios* a partir de una fórmula que imitara las propiedades de las variables aleatorias *reales*. Pero el crear variables aleatorias en un instrumento determinista como lo es una computadora, no es una tarea fácil.

Cada experimento de Monte Carlo depende de un método que lo provea de secuencias de números aleatorios o en su defecto *pseudoaleatorios* que cumplan con las siguientes propiedades:

- Al seleccionar arbitrariamente subconjuntos de dicha secuencia, éstos *aparenten* ser secuencias independientes estadísticamente hablando.
- Además, dichas subsecuencias deben *aparentar* ser tomadas de una distribución uniforme U .

La palabra *aparentar* toma una importancia extrema, pues del error de los generadores de números aleatorios puede depender la validez de algunas simulaciones.

Los factores que se comparan entre distintos algoritmos para la generación de números pseudoaleatorios [15] son:

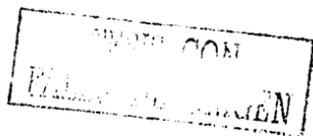
La calidad de los números generados: Para una muestra de tamaño finito, uno desea que el error en la generación de los números *pseudoaleatorios*, ϵ_g , sea mucho menor al error en la simulación ϵ_s :

$$\epsilon_g \ll \epsilon_s \quad (\text{A.24})$$

Existen muchas pruebas para encontrar la calidad numérica y estimar el error ϵ_g de los generadores de números aleatorios [15, 28].

Entre ellas se encuentran la distancia entre distintos puntos, pruebas de discrepancia, pruebas espectrales, etc. Uno de las más importantes son la llamada prueba Ξ -cuadrada y la prueba Kolmogorov-Smitnov.

¹Se puede obtener más información sobre dispositivos comerciales generadores de números aleatorios en <http://conserve.com>.



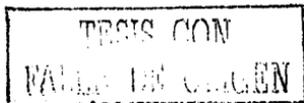
El tiempo de cómputo: En general queremos un compromiso entre la cantidad de números aleatorios generados por unidad de tiempo y la calidad de nuestro algoritmo. No sirve de nada tener un excelente generador de números aleatorios con respecto a la eficiencia numérica, si su velocidad es limitada.

La facilidad de uso: Un generador de números aleatorios debe tener una interfase fácil de usar. El usuario debe tener control sobre el generador, pero estar aislado de su funcionamiento interno².

La portabilidad: El generador de números aleatorios que escogimos debe poder ser utilizable en distintas arquitecturas de cómputo sin modificaciones.

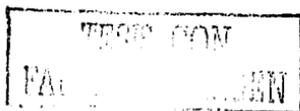
Tomando en cuenta estos factores, en los programas de esta tesis el generador de números pseudoaleatorios utilizado fue el propuesto por Marsaglia-Zaman [25].

²A diferencia de la creencia de que es mejor "programar" nuestro propio generador de números aleatorios sin basarnos en la experiencia previa de otras personas que ya probaron y optimizaron otro previamente.

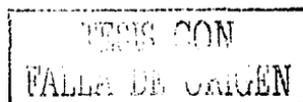


Bibliografía

- [1] A. L. Benavides, A. Vidales and A. Gil-Villegas. *Mol. Phys.*, 99:703, 2001.
- [2] D. J. Adams. *Mol. Phys.*, 28:1241, 1974.
- [3] S. Ahuja, editor. *Chiral Separations Applications and Technology*. American Chemical Society, 2000.
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1990.
- [5] J.G. Amar. *Mol. Phys.*, 67:739, 1989.
- [6] M. A. Bates and D. Frenkel. *J. Chem. Phys.*, 112:10034, 2000.
- [7] K. Binder. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43:33, 1992.
- [8] P. J. Collins. *Liquids Crystals*. Princeton, 1990.
- [9] J. A. Cuesta and D. Frenkel. *Phys. Rev. A*, 42:2126, 1990.
- [10] E. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford, 1993.
- [11] F. A del Pino, A. L. Benavides, and A. Gil-Villegas. *Molecular Simulation*, en prensa, 2002.
- [12] E. L. Eliel and S. H. Wilen. *Stereochemistry of Organic Compounds*. A Wiley-Interscience publication, 1993.
- [13] D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon, and D. W. Bruce. *J. Mater. Chem.*, 11:2852, 2001.



- [14] D. Fincham, N. Quirke, N. and D. J. Tildesley, *J. Chem. Phys.*, 84:4535, 1986.
- [15] G. S. Fishman, *Monte Carlo: Concepts, Algorithms and Applications*, Springer-Verlag, 1996.
- [16] F. C. Frank, *Faraday Soc. Disc.*, 25:19, 1958.
- [17] D. Frenkel and R. Eppenga, *Phys. Rev. A*, 31:1776, 1985.
- [18] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications*, Academic Press, 1996.
- [19] R. Friedberg and J. E. Cameron, *J. Chem. Phys.*, 52:6049, 1970.
- [20] J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 74:3316, 1981.
- [21] G.W. Gray and J.W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37:157, 1976.
- [22] G. H. Hellmeier, *Sci. Am.*, 100, 1970.
- [23] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 1963.
- [24] J. Jacques, A. Collect, and S.H. Wilson, *Enantiomers, Racemates and Resolution*, Wiley and sons, 1981.
- [25] F. James, *Comp. Phys. Comm.*, 60:329, 1990.
- [26] J. V. José, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick, and D. E. Nelson, *Phys. Rev. B*, 16:1217, 1977.
- [27] G. B. Kauffman and R. D. Myers, *J. Chem. Educ.*, 52:777, 1975.
- [28] D. E. Knuth, *The Art of Computer Programming*, volume 2, Addison-Wesley, 1973.
- [29] J. M. Kostelitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C*, 6:1181, 1973.
- [30] J. Largo, C. Vega, L. G. MacDowell, and J. R. Solana, *Mol. Phys.*, 100:2397, 2002.
- [31] G. Lasher, *J. Chem. Phys.*, 53:1141, 1970.
- [32] P. A. Lebwohl and G. Lasher, *Phys. Rev. A*, 6:426, 1972.



- [33] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Applied Mathematics*, 11:431, 1963.
- [34] N. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1952.
- [35] R. F. Morrison and R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 1983.
- [36] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51:627, 1949.
- [37] A. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 61:813, 1987.
- [38] G. Parisi, *Statistical Field Theory*, Advanced Book Classics, 1998.
- [39] J. M. Polson and D. Frenkel, *Phys. Rev. E*, 56:R6260, 1997.
- [40] J. Quintana, *Physica A*, 295:333, 2001.
- [41] H. Schlangen, H. J. Mögel, and P. Schiller, *Mol. Phys.*, 93:777, 1998.
- [42] K. S. Shing and S.T. Chung, *J. Chem. Phys.*, 91:1674, 1987.
- [43] D. L. Smith, *Probability, Statistics, and Data Uncertainties in Nuclear Science and Technology*, American Nuclear Society, 1991.
- [44] M. J. Vlot, S. Claassen, H. E. A. Huijtema, and J. P. van der Eerden, *Mol. Phys.*, 30:19, 1997.
- [45] M. J. Vlot, H. E. A. Huijtema, A. de Voys, and J. P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.*, 107:4345, 1997.
- [46] M. J. Vlot, J. C. van Miltenburg, and H. A. J. Oonk, *J. Chem. Phys.*, 107:10402, 1997.
- [47] B. Widom, *J. Chem. Phys.*, 39:2808, 1963.
- [48] C.N. Yang and T. D. Lee, *Phys. Rev. A*, 31:1776, 1985.

