



# TESIS

## Simulación de Sistemas Quirales Bidimensionales con Interacciones por el Método de Monte Carlo

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

SANDRA LIZ HERNÁNDEZ MATUS

Director de Tesis: Dr. Jorge Peón Peralta.

Asesor de Tesis: Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

MÉXICO, D.F.

AGOSTO  
2004

M. 335413



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/016/04**

**ASUNTO:** Asignación de Jurado

**ALUMNO: HERNÁNDEZ MATUS SANDRA LIZ**

**P r e s e n t e .**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>M. en C. María José Marques Dos Santos</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Jorge Peón Peralta</b>
<b>Secretario:</b>	<b>I.Q. Eduardo Vázquez Zamora</b>
<b>Suplente:</b>	<b>Mtro. Genaro Altamirano García</b>
<b>Suplente:</b>	<b>Quím. José Núñez Flores</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**

México, D. F., 19 de Abril de 2004

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA**

♣

---

---

El presente trabajo fue realizado en el departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Jorge Peón Peralta y la asesoría de la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa. Este proyecto, con registro 1N118503-2 se llevó a cabo gracias al financiamiento otorgado por proyectos PAPIIT.

---

---

---

Agradezco:

A Dios, por haberme dado la fuerza para seguir adelante en todo momento.

A Emma y Ramón, mis padres, por su amor, paciencia, apoyo incondicional y sobre todo por creer en mí.

A Ana Lilia, mi hermana, por haberme enseñado que para cumplir las metas se debe tener convicción y coraje.

---

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	
INTRODUCCIÓN .....	2
OBJETIVOS .....	5
<b>CAPÍTULO 2</b>	
ANTECEDENTES .....	6
2.1 Conceptos de quiralidad, actividad óptica y enantiómeros.	
2.1.1 Mezclas racémicas.	
2.1.2 Importancia de la separación de enantiómeros.	
2.1.3 Resolución de mezclas quirales.	
2.1.3.1 Separación física de enantiómeros.	
2.1.3.2 Separación química de los enantiómeros.	
2.2 Resultados experimentales sobre sistemas quirales confinados a dos dimensiones.	
2.3 Fases líquido-cristalinas en sistemas bidimensionales.	
2.3.1 Clasificación de fases líquido-cristalinas.	
2.3.2 Importancia del estudio de modelos de cristales líquidos en 2D.	
<b>CAPÍTULO 3</b>	
METODOLOGÍA .....	17
3.1 Descripción del modelo molecular empleado.	
3.1.1 Potencial de Lennard-Jones.	

- 3.2 Simulación molecular por el método de Monte Carlo.
  - 3.2.1 Método de Metrópolis-Monte Carlo para el ensamble canónico.
  - 3.2.2 Método de Metrópolis-Monte Carlo aplicado al equilibrio de fases.
- 3.3 Detalles de la simulación.
  - 3.3.1 Condiciones periódicas a la frontera.
  - 3.3.2 Criterios para la generación de las configuraciones de prueba del método Metrópolis-Monte Carlo.
  - 3.3.3 Parámetro de Orden nemático.

## CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
------------------------------	----

- 4.1 Verificación del funcionamiento del programa de simulación.
  - 4.1.1 Transición isotrópica-nemática para agujas rectas sin interacciones.
- 4.2 Estudio de agujas rectas con interacciones.
- 4.3 Estudio de agujas rectas, con interacciones a densidades altas.
- 4.4 Estudio de agujas dobladas con interacciones Lennard-Jones en sistemas de mezclas racémicas en el ensamble NVT.
- 4.5 Estudio de agujas con brazos con interacciones en sistemas de mezclas racémicas en el ensamble NVT.
- 4.6 Estudio de la formación de fases segregadas para el modelo de agujas dobladas mediante el método de Gibbs.

## CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES .....	74
BIBLIOGRAFÍA .....	76

## **RESUMEN**

En esta tesis se realizó un estudio por simulaciones con el método de Monte Carlo, de mezclas racémicas cuyas moléculas se restringen a desplazarse en dos dimensiones. Para realizar el estudio se propuso un modelo bidimensional que representa las moléculas quirales. Dicho modelo está basado en una estructura molecular de "aguja doblada" y considera la presencia de dos centros de interacción Lennard-Jones en cada molécula.

Se realizaron simulaciones de mezclas racémicas tanto en el ensamble canónico como en el ensamble de Gibbs. El resultado principal de este estudio es la observación de que, para ciertas condiciones termodinámicas, en este sistema coexisten dos fases líquidas bidimensionales donde cada fase está compuesta predominantemente de una de las formas enantioméricas. Es decir, se localizaron puntos en el diagrama de fases del sistema donde ocurre una segregación espontánea de las dos formas quirales del modelo propuesto.

# *CAPÍTULO 1*

## **INTRODUCCIÓN**

Los enantiómeros son compuestos químicos con estructuras moleculares que son imágenes especulares entre sí y que no se pueden superponer en el espacio [1]. A cada isómero en un par de enantiómeros se le conoce como una forma quiral del compuesto. En la industria farmacéutica por ejemplo, cuando se sintetizan este tipo de sustancias, se suelen obtener mezclas en una proporción del 50 % de cada uno de los isómeros (mezclas racémicas). En estos casos es frecuente que mientras uno de los enantiómeros sirve como medicamento, el otro no posee actividad terapéutica pero sí contribuye a los efectos adversos del compuesto [2]. Esto tiene como consecuencia que la búsqueda de nuevos métodos para la resolución de mezclas racémicas sea de gran interés.

Recientemente, se ha observado cuando se forma una capa mono-molecular en las mezclas racémicas, zonas sobre una interfaz aire-líquido, las moléculas tienden a formar zonas bidimensionales donde se presenta la segregación de las dos formas quirales del compuesto. Es decir; se distingue que en la monocapa se forman áreas microscópicas en las que sólo se encuentra una u otra de las formas quirales [3,4].

Con éstos resultados surge la necesidad de desarrollar técnicas para la separación física de enantiómeros mediante el confinamiento de la mezcla en dos dimensiones, ya que si se encuentran condiciones en las que los dominios de segregación alcancen dimensiones macroscópicas, será posible en principio realizar una separación física de los enantiómeros.

En esta tesis, se empleó un método de simulación molecular para estudiar la formación de fases segregadas de moléculas quirales partiendo de una mezcla racémica que forma una monocapa bidimensional. Para el estudio se utilizó un

modelo muy simple, que consiste de agujas infinitamente delgadas. El modelo representa moléculas planas tetra-atómicas con una geometría que mantiene la característica de quiralidad en dos dimensiones. Se considera la presencia de interacciones inter-moleculares del tipo Lennard-Jones [5]. Los estudios se realizaron con un programa desarrollado recientemente en el Instituto de Química de la UNAM para realizar simulaciones de sistemas bidimensionales mediante el método de Monte Carlo para sistemas a volumen y temperatura constantes [6,7]. El método recibe su nombre por la analogía con la generación de números al azar que puede darse en la ruleta de casino, su primera aplicación como herramienta de investigación se dio para el desarrollo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial, concretamente para simular problemas probabilísticos relacionados con la difusión al azar de los neutrones dentro del material fisible. El desarrollo sistemático del método como herramienta de investigación tuvo que esperar al trabajo de Harris y Herman Kahn, en el año 1948 y en este mismo año, Fermi, Metrópolis, y Ulam obtuvieron, mediante los métodos de Monte Carlo, estimaciones para los valores propios de la Ecuación de Schrodinger, ecuación pilar de la Mecánica Cuántica.

Con la realización de una serie de simulaciones se variaron tanto las condiciones termodinámicas del sistema como algunos de los parámetros de interacción del modelo, fue posible reconocer las circunstancias que favorecen la formación de dominios agregados en los estados de equilibrio termodinámico. Adicionalmente, se estudió la posibilidad de formación de fases líquido-cristalinas del tipo nemático para algunos casos del modelo propuesto [8].

Los resultados de estas simulaciones contribuirán a generar ideas acerca de nuevos métodos y condiciones para resolver mezclas racémicas mediante su confinamiento en dos dimensiones en condiciones específicas.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Se realizará la caracterización (condiciones termodinámicas del sistema), por medio de simulaciones tipo Monte Carlo, de un modelo molecular que representa moléculas situadas en una interfaz que las restringe a moverse en dos dimensiones. Con dichas simulaciones se estudiará la posibilidad de que en el sistema se presente una segregación quiral a partir de una mezcla racémica; particularmente se estudiará la posible formación de dos fases inmiscibles de composiciones distintas del sistema en equilibrio. Adicionalmente, se realizará una caracterización de la existencia de fases líquido-cristalinas tipo nemáticas para este modelo.

### **Objetivos Específicos**

- 1) Se realizarán simulaciones Monte Carlo del modelo propuesto para compararlo con resultados previos para un caso límite del modelo y así comprobar que el código empleado funciona. Este caso límite corresponde al modelo de agujas rectas y duras estudiado por Frenkel [9]. También se realizarán algunas pruebas de auto-consistencia del programa incluyendo la verificación de la independencia del valor de las propiedades calculadas respecto a la configuración inicial del sistema.
- 2) Mediante simulaciones Monte Carlo de sistemas cerrados a volumen y temperatura constantes, se calculará el valor del parámetro de orden nemático para diversas condiciones termodinámicas y casos límites del modelo para verificar la posible existencia de fases nemáticas en dichos casos.

- 3) Con una serie de simulaciones, se distinguirán las condiciones termodinámicas de temperatura y de densidad a las que en el sistema en equilibrio se forman agregados moleculares de la misma forma quiral.
  
- 4) Como el ensamble  $N,V,T$  no detecta la coexistencia de fases, se realizarán simulaciones por el método de Gibbs, en las condiciones en que se observen los agregados mencionados en el párrafo anterior, ya que éste método es capaz de distinguir si en dichas condiciones, en el sistema coexisten fases líquidas inmiscibles (bidimensionales) en donde las formas quirales se han segregado para dar origen a fases de composición distinta: Una fase rica en uno de los enantiómeros, y la otra fase rica en el otro.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan brevemente algunos conceptos básicos referentes a quiralidad, mezclas racémicas y fases líquido-cristalinas en dos dimensiones.

#### 2.1 CONCEPOS DE QUIRALIDAD, ACTIVIDAD ÓPTICA Y ENANTIÓMEROS.

Los materiales que rotan el plano de la luz polarizada son llamados "ópticamente activos"; si un compuesto puro en solución es ópticamente activo, las moléculas que lo forman no pueden superponerse a sus imágenes especulares. El isómero correspondiente a la imagen especular del compuesto gira el plano de la luz polarizada en dirección contraria. Si el giro inducido por un compuesto es hacia la derecha se le llama dextrógiro y si es hacia la izquierda se le llama levógiro. A la propiedad que tienen las moléculas de no poder superponerse con sus imágenes especulares se le conoce como *quiralidad* y a los dos isómeros correspondientes se les conoce como *enantiómeros*.

Para que exista actividad óptica:

- 1) Las moléculas del compuesto no deben poseer planos de simetría.
- 2) No deben existir mezclas equimolares de ambos enantiómeros, en cuyo caso, la acción de uno quedaría anulada por el otro.

La relación entre los enantiómeros es la misma que la de la mano derecha y la izquierda (figura 2.1), por esta analogía se denomina a un isómero R (rectus) y al otro S (sinister). Este par de isómeros presentan valores iguales para sus constantes físicas, y sólo difieren en algunas propiedades ópticas y en su reactividad frente a otros compuestos quirales [11].



Figura 2.1 Relación de los enantiómeros con las manos izquierda y derecha.

A los átomos de carbono con cuatro sustituyentes distintos se les conoce como centros quirales o estereogénicos. La causa más común de quiralidad en los compuestos orgánicos es la presencia de uno o más átomos de carbono estereogénicos.

Las siguientes moléculas tienen sus cuatro sustituyentes diferentes, dos de ellos se encuentran en el plano, uno se aleja de nosotros y el otro sale por encima del plano del papel hacia nosotros. En el centro se encuentra un átomo de carbono quiral o asimétrico tal como se observa en la figura 2.2.

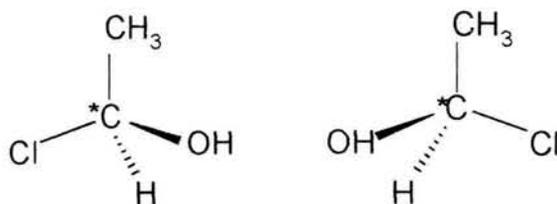


Figura 2.2 El \* indica el carbono quiral.

Es posible tener dos o más centros quirales en una molécula. Para cada uno de estos centros, existen dos arreglos espaciales posibles para los cuatro grupos. De esta forma, si hay dos centros quirales las posibilidades son 4 isómeros. Para tres centros quirales el número de posibilidades es 8. En general, el número de isómeros posibles para  $n$  centros quirales es  $2^n$ . Cuando hay dos o más carbonos

quirales, cabe la posibilidad de que exista un plano de simetría en la molécula, como consecuencia, es posible tener una molécula con varios centros quirales pero que no sea quiral. A este tipo de compuestos se les conoce como "meso".

Como ejemplo tenemos al ácido tartárico que a simple vista podría decirse que tiene 4 isómeros por contar con dos centros estereogénicos; pero en realidad, se encontrará que sólo existen 3 isómeros. Este es un ejemplo de una molécula con una forma meso, debido a la presencia de un plano de simetría entre los dos carbonos quirales en uno de los isómeros. Se dice que el ácido meso tartárico guarda una relación de "diastereoisómero" con los otros dos (que son enantiómeros entre si). En la figura 2.3 podemos ver las dos formas quirales del ácido tartárico.

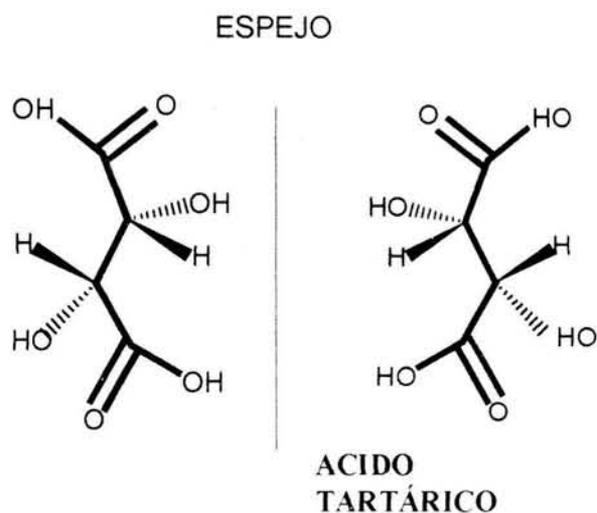


Figura 2.3 El ácido tartárico cuenta con dos centros quirales y con tres isómeros de los cuales uno es el ácido meso tartárico. Aquí se representan las dos formas quirales.

### 2.1.1 MEZCLAS RACÉMICAS.

La mezcla 1:1 de los enantiómeros de un compuesto quiral se denomina mezcla racémica o racemato, y no desvía la luz polarizada. Cualquier proceso químico que permita la interconversión de enantiómeros se denomina racemización. Esto en general es indeseable. La generación de estructuras quirales a partir de productos aquirales, en ausencia de cualquier influencia quiral (catalizadores, disolventes), da lugar a una mezcla racémica.

### 2.1.2 IMPORTANCIA DE LA SEPARACIÓN DE ENANTIÓMEROS.

Es difícil imaginar la cantidad de sustancias ópticamente activas presentes en el pan, la carne, ropa y libros hechos con celulosa ópticamente activa, el glucógeno del hígado, las hormonas que regulan nuestros procesos metabólicos, etc. Como los enantiómeros tienen propiedades físicas idénticas, es sumamente difícil separarlos. A la separación de los enantiómeros de una mezcla racémica se le conoce como "resolución de la mezcla". La manera más sencilla de obtener un enantiómero es empleando una fuente natural, si ésta existe, ya que en los seres vivos casi todas las moléculas quirales se encuentran como una sola de las formas enantioméricas. Como ejemplos tenemos al ácido láctico, la sacarosa y a la D-glucosa que se forma durante la fotosíntesis (sólo existe un isómero natural de los 512 posibles). Si no disponemos de una fuente natural, entonces, luego de sintetizar el compuesto, los enantiómeros se deben separar.

La diferencia entre las propiedades fisiológicas de los enantiómeros presentes en una mezcla racémica no ha sido estudiada en muchos casos, principalmente porque es difícil obtener los enantiómeros completamente puros. Históricamente, ha habido efectos dramáticos producidos por la administración de fármacos en su forma racémica. Tal es el caso de la Talidomida; este es un fármaco que se comercializó durante la década de los cincuenta como un sedante e inhibidor de náuseas durante el embarazo. Con el uso de la Talidomida (figura 2.4) se registraron malformaciones en las extremidades de los recién nacidos. La

talidomida presenta un carbono quiral y durante su síntesis se forma una mezcla racémica siendo las moléculas levóginas las causantes de tales alteraciones [11].

Este caso ejemplifica las razones por las que la industria, no sólo farmacéutica sino química en general, se ha visto en la necesidad de enfocar más sus objetivos en el estudio de la separación de mezclas racémicas por medios físicos y químicos.

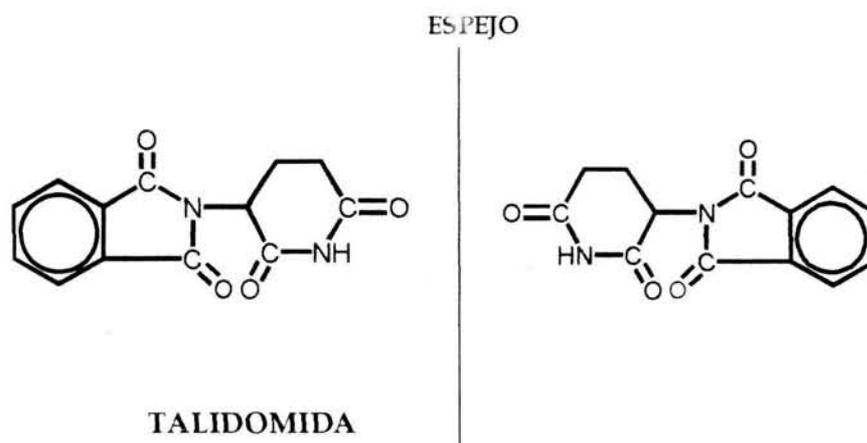


Figura 2.4 La Talidomida es un fármaco el cual fue retirado del mercado debido a que el isómero levógiro posee propiedades teratogénicas.

### 2.1.3 RESOLUCIÓN DE MEZCLAS QUIRALES.

Los métodos que existen para la separación física y química o resolución de mezclas quirales se describen a continuación.

#### 2.1.3.1 Separación física de enantiómeros.

La separación física es aquella que se realiza por medios físicos, por ejemplo, cambios de densidad o temperatura del sistema.

En 1848 Luis Pasteur comenzó a estudiar la estructura cristalina de una sal del ácido tartárico, y observó que los cristales presentaban facetas tales que, dichos

cristales no eran idénticos sino que eran imágenes especulares; la imagen no podía superponerse con el otro cristal con coincidencia de todos los puntos. Utilizando una lupa separó los dos tipos de cristales y los disolvió en agua. Pasteur observó que las dos disoluciones rotaban en direcciones opuestas el eje de polarización de la luz.

Mas tarde, se llegó a la conclusión de que esta actividad se debía a la disposición de los átomos en las moléculas individuales, sin embargo como las teorías de la química orgánica estructural no se habían desarrollado no pudo validar su hipótesis y sólo se pudo establecer la existencia del fenómeno. La separación que realizó Pasteur es llamada separación mecánica. Tan sólo aproximadamente 3 % de los compuestos forman cristales enantioméricamente puros por lo que éste es un método de separación de uso poco frecuente.

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 cromatográficos que contengan un sector quiral apropiado. Este puede ser incorporado en la fase estacionaria cubriendo la superficie del material de empaquetamiento de la columna. En estos casos a 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 bien agregando aditivos quirales a esta fase.

En estudios recientes, se encontró que una posible alternativa para la separación física de mezclas quirales era confinar las moléculas en un espacio de dos dimensiones [3]. En estos estudios se reporta la observación de una segregación quiral espontánea en monocapas de Langmuir formada a partir de la mezcla racémica de un compuesto anfifílico y quiral. Aquí, la segregación quiral en dos dimensiones se refiere a la formación de dominios o regiones de la muestra donde sólo existen agregados de una u otra de las formas quirales.

### **2.1.3.2 Separación química de los enantiómeros.**

La separación racémica por medios químicos consiste en hacer reaccionar la mezcla con una sustancia ópticamente activa de la que se dispone uno sólo de sus enantiómeros.

Se utilizan por ejemplo, para un ácido del que disponemos en una mezcla racémica, alcaloides (bases muy complejas entre las que figuran la morfina, estricnina, quinina, etc.). Estos productos en su gran mayoría son producidos por plantas en sólo uno de sus isómeros (son ópticamente activos). Al mezclarse uno de éstos isómeros, digamos el levógiro con el ácido racémico se obtienen cristales de alta pureza enantiomérica.

## **2.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES SOBRE SISTEMAS QUIRALES CONFINADOS A DOS DIMENSIONES.**

En estudios realizados recientemente [3] se encontró la posibilidad de la separación de mezclas quirales en un espacio de dos dimensiones, donde se utilizó la miristoil-alanina cuya estructura se presenta en la figura 2.5. La evidencia de esta segregación quiral en las monocapas, se obtuvo mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra.

La observación de que las mezclas quirales de éste tipo de compuestos, al confinarse a una monocapa, presentan segregación, es nuestra principal motivación para realizar investigaciones acerca de modelos moleculares restringidos a moverse en dos dimensiones.

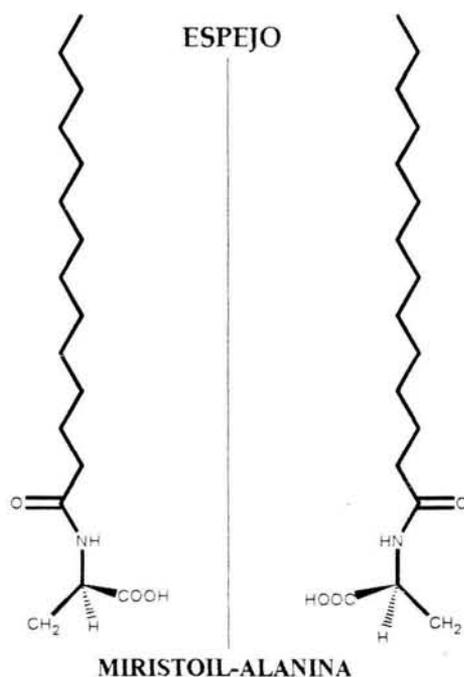


Figura 2.5 Este compuesto es derivado del ácido mirístico, cuenta con un centro quiral y es un compuesto anfifílico.

Aunque en esta tesis se estudió un modelo molecular muy sencillo que cuenta con sólo dos sitios de interacción (ver capítulo 3), a partir de los resultados obtenidos se podrá continuar con el mejoramiento del modelo para que poco a poco se estudien representaciones más realistas de los sistemas moleculares, y así distinguir cuáles son los factores estructurales y termodinámicos que propician más el que se dé una segregación quiral en esta clase de sistemas.

### 2.3 FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES.

Uno de los objetivos a largo plazo del grupo de investigación donde se realizó esta tesis, es determinar si existe una correlación entre la segregación quiral en dos dimensiones, y la formación de fases tipo líquido-cristalinas en las zonas de segregación. Por esto, a continuación se hace una breve presentación de las características más relevantes de estas fases. Las moléculas capaces de formar este tipo de fases comúnmente poseen una estructura alargada lo cual les permite asociarse de forma paralela una a otra a ciertas densidades y temperaturas según se describe a continuación.

#### 2.3.1 CLASIFICACIÓN DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS.

Las fases de tipo cristal líquido para sistemas bidimensionales más importantes son:

##### **Nemático:**

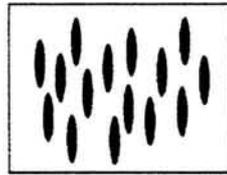
En esta fase, las moléculas, al igual que una fase líquida normal (una fase completamente isotrópica) se encuentran esencialmente desordenadas en cuanto a las posiciones de sus centros de masa, pero algunos de los ejes principales de las moléculas (por ejemplo, su eje longitudinal) se encuentran orientados en promedio en una dirección determinada. A esta dirección preferencial se le conoce como "orientación del director nemático".

##### **Esméctico A:**

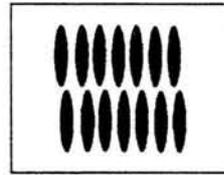
Al igual que en la fase nemática las moléculas se orientan en una determinada dirección, pero además de esta orientación, los centros de masa se disponen formando capas perpendiculares a una dirección definida por un "director esméctico". Son, por tanto, fases en las que existe orden a lo largo de una de las dimensiones espaciales. En la fase esméctico A, la orientación de las moléculas es paralela a la dirección perpendicular a las capas (director esméctico).

**Esméctico C:**

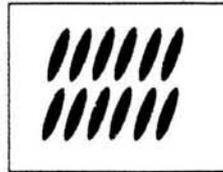
La configuración molecular es similar a la del Esméctico A, excepto que las moléculas se encuentran formando un ángulo con respecto a la dirección perpendicular a las capas esmécticas. Este ángulo se denomina ángulo de tilt. En la figura 2.6 podemos observar el arreglo de las moléculas cuando se encuentran en estas fases.



Fase nemática



Fase esméctica A



Fase esméctica C

Figura 2.6 Arreglo de las moléculas en las diferentes fases de tipo cristal líquido.

Los cristales líquidos pueden transitar entre estas distintas fases cuando se varía la temperatura del sistema. De hecho, las fases nemática y esméctica suelen ocurrir como etapas intermedias entre la fase isotrópica y la fase sólida cristalina perfectamente ordenada. Es importante mencionar que, además de la temperatura, otras propiedades, como la densidad, son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido-cristalina que puede formarse. Cuando el número de moléculas por unidad de volumen es elevado, es decir, cuando la densidad es grande, las moléculas están más cerca unas de otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo cual favorece la aparición de orden tanto de orientación como de posición en el cristal líquido. A densidades muy bajas y a temperaturas altas, las moléculas suelen no presentar

orden orientacional ni posicional, es decir tienen fases fluidas comunes, en el contexto de las fases líquido-cristalinas, a estas fases se les conoce como fases isotrópicas.

### **2.3.2 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE MODELOS DE CRISTALES LÍQUIDOS EN DOS DIMENSIONES.**

El estudio de modelos en dos dimensiones (2D) es importante en general debido a que fenómenos con esta dimensionalidad 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 también necesarios para desarrollar dispositivos microscópicos compuestos por capas de distintos materiales, como son las películas de cristales líquidos. Por otra parte, desde el punto de vista básico, es interesante encontrar como dependen las propiedades de un sistema con la dimensionalidad de éste.

Como ejemplos de aplicaciones de los cristales líquidos en dos dimensiones tenemos las pantallas de Laptop y de las calculadoras donde el cristal líquido es puesto entre dos láminas de vidrio. Una lámina tiene surcos horizontales; la otra los tiene verticales. Las moléculas gustan de alinearse a sí mismas con estos surcos, luego las dos láminas crean una capa de moléculas horizontales y otra capa de moléculas verticales en los extremos exteriores. Las capas internas hacen lo mejor que pueden para alinearse a sí mismas con sus vecinos; gradualmente construyen una espiral desde la horizontal hasta la vertical. El resultado es una celda helicoidal de cristal líquido que es traspasada por rayos de luz polarizada, creando, de acuerdo a impulsos eléctricos que tienen la capacidad de rotar la celda, las letras y números correspondientes en las pantallas [8].

## *CAPÍTULO 3*

### **METODOLOGÍA**

#### **3.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO MOLECULAR EMPLEADO.**

El estudio de la segregación de sistemas quirales requiere la construcción de un modelo molecular que tenga la propiedad de ser quiral cuando éste se restringe a desplazarse en dos dimensiones. En este sentido se propone un modelo que representa una molécula situada en una superficie o bien en una interfase.

Debido a su estructura, el modelo que construimos es uno de los más sencillos que pueden representar una molécula quiral restringida a dichas condiciones. El modelo representa a una molécula anfifílica que se encuentra en una interfase agua-aire con su sección hidrofóbica proyectada hacia la fase aérea según se muestra en la figura 3.1. Si observamos la molécula desde abajo, podemos identificar que la perspectiva que se tiene corresponde a un objeto plano. Debe notarse que gracias a la naturaleza anfifílica de la molécula, ésta sólo tiene la capacidad de desplazarse en la interfase, es decir se trata de un sistema bidimensional de acuerdo a sus grados de libertad de movimiento.

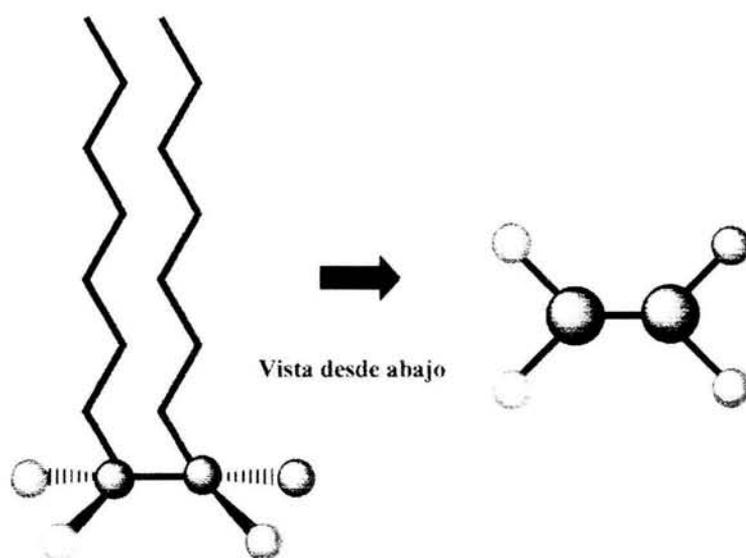


Figura 3.1 Molécula anfifílica en tres dimensiones, y su proyección a dos dimensiones.

En la proyección a dos dimensiones, se distinguen cuatro sustituyentes. Para construir nuestro modelo, se considera que dos de los sustituyentes, ubicados en lados opuestos de la molécula, son muy prolongados y que los otros dos son muy pequeños (átomos de hidrógeno por ejemplo), de tal manera que se obtiene un sistema bidimensional con características muy especiales. En la figura 3.2 podemos observar nuestro modelo final que denominamos modelo de "aguja doblada".

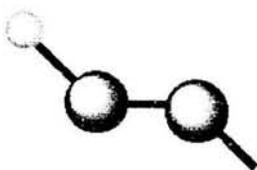


Figura 3.2 Modelo quiral bidimensional "aguja doblada".

La aguja doblada que representa a la molécula quiral tiene tres secciones, el cuerpo de longitud  $c$ , y dos brazos de longitud  $b$  cada uno. Entre la sección del cuerpo y los brazos, se forma un ángulo de doblez  $\theta$  (fig. 3.3). A la longitud total de cada aguja le llamamos  $L$ , es decir  $L = c + 2b$ . En el modelo, tanto las longitudes  $c$  y  $b$ , como el ángulo  $\theta$  son fijos. La posición de una aguja doblada está dada por el vector  $r = (X, Y)$ , 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 determinada por el ángulo  $\alpha$ , el cual está formado entre el eje  $x$  del sistema de coordenadas de la simulación, y el segmento central de la aguja.

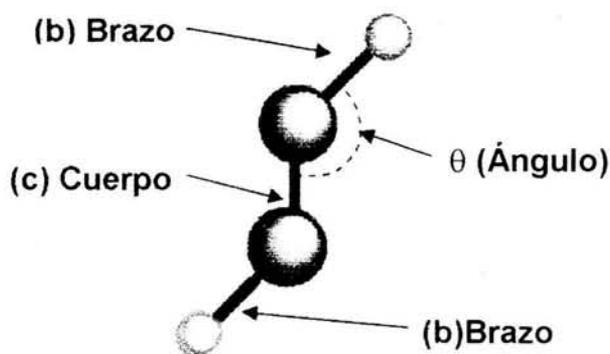


Figura 3.3 Modelo de agujas dobladas.

El modelo presenta un caso límite cuando  $b = 0$  o cuando  $\theta = 0$ , con estos valores estructurales, se tiene la forma de una aguja recta de longitud  $L$ . Este caso particular se estudiará en el capítulo 4 (sección 4.1.1) respecto a su capacidad de formar fases líquido cristalinas.

Como se puede observar en la figura 3.4, las moléculas de este modelo no son superponibles con su imagen especular por lo que pueden representar un par de enantiómeros en el espacio restringido de dos dimensiones. El modelo de agujas dobladas considera que no puede existir traslape entre dos agujas, es decir, se trata de un modelo infinitamente "duro" respecto a las tres secciones que forman la

aguja. El modelo de agujas dobladas hasta aquí descrito ha sido estudiado previamente por el grupo de investigación del Instituto de Química UNAM, donde se realizó el presente estudio [14]. En esta tesis en particular, el modelo ha sido enriquecido al incluir la presencia de interacciones intermoleculares representadas mediante potenciales del tipo Lennard-Jones (ver sección 3.1.1) centrados en los “átomos” localizados en los vértices de las agujas. De esta manera, se representan las interacciones de las secciones hidrofóbicas moleculares (proyectadas perpendicularmente al plano del modelo). En la figura 3.5 se indican las interacciones del tipo Lennard-Jones que pueden existir entre un par de moléculas (interacciones sitio a sitio).

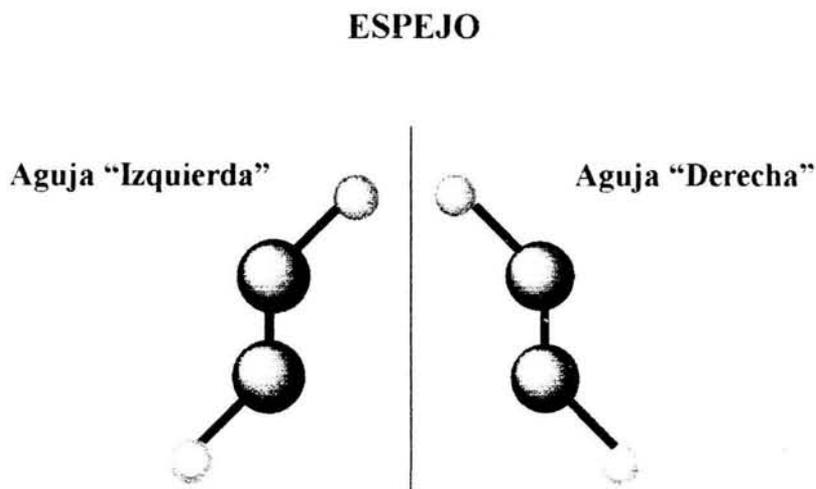


Figura 3.4 Imagen especular de nuestro modelo.

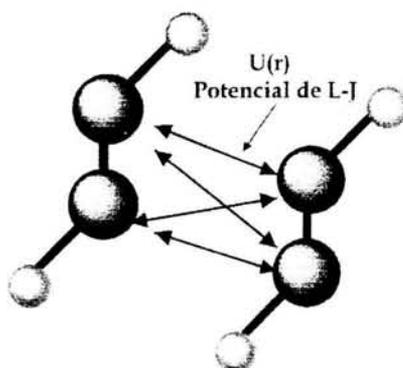


Figura 3.5 Interacciones Lennard-Jones sitio a sitio. La variable “r” indica la distancia entre los vértices de las moléculas. Se ejemplifica el caso de interacciones entre moléculas de la misma quiralidad. Los centros de interacción se localizan en los vértices de cada aguja (círculos grises).

La siguiente ecuación (Ec. 3.1) calcula la energía potencial total de las interacciones presentes para un conjunto de agujas dobladas. Dichas interacciones no incluyen términos que corresponden a átomos en la misma molécula.

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n U_{ij}(r_{ij})$$

Ecuación 3.1 Energía total intermolecular para un conjunto de agujas.

Donde:

$U_{ij}$  = es la energía de interacción tipo Lennard-Jones entre un par de vértices de dos moléculas distintas.

$r_{ij}$  = es la distancia entre dos centros de interacción.

$n$  = es el número de centros de interacción del sistema (dos por cada aguja).

### 3.1.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

El potencial de Lennard-Jones es un potencial de interacción a pares, que modela las interacciones tipo van der Waals presentes en todas las moléculas y que son predominantemente de tipo dispersivo [5].

Para dos centros de interacción situados a una distancia  $r_{ij}$  entre sí, el potencial es:

$$U_{ij} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Ecuación 3.2 Potencial de Interacción Lennard-Jones.

Donde  $\varepsilon$  (energía potencial) define la escala de energías (y corresponde al mínimo de potencial), y  $\sigma$  (distancia entre las moléculas) define una escala de distancias. Los valores de  $r_{ij}$  corresponden a la distancia mínima entre dos centros de interacción (en este caso los vértices de dos agujas dobladas). El potencial de Lennard-Jones considera tanto fuerzas de atracción como de repulsión, las cuales son las responsables del comportamiento de muchos sistemas, definiendo si las moléculas se condensan o se forman cúmulos moleculares. En la figura 3.6 se presenta una gráfica donde se distinguen los parámetros que involucran la ecuación del potencial de Lennard-Jones.

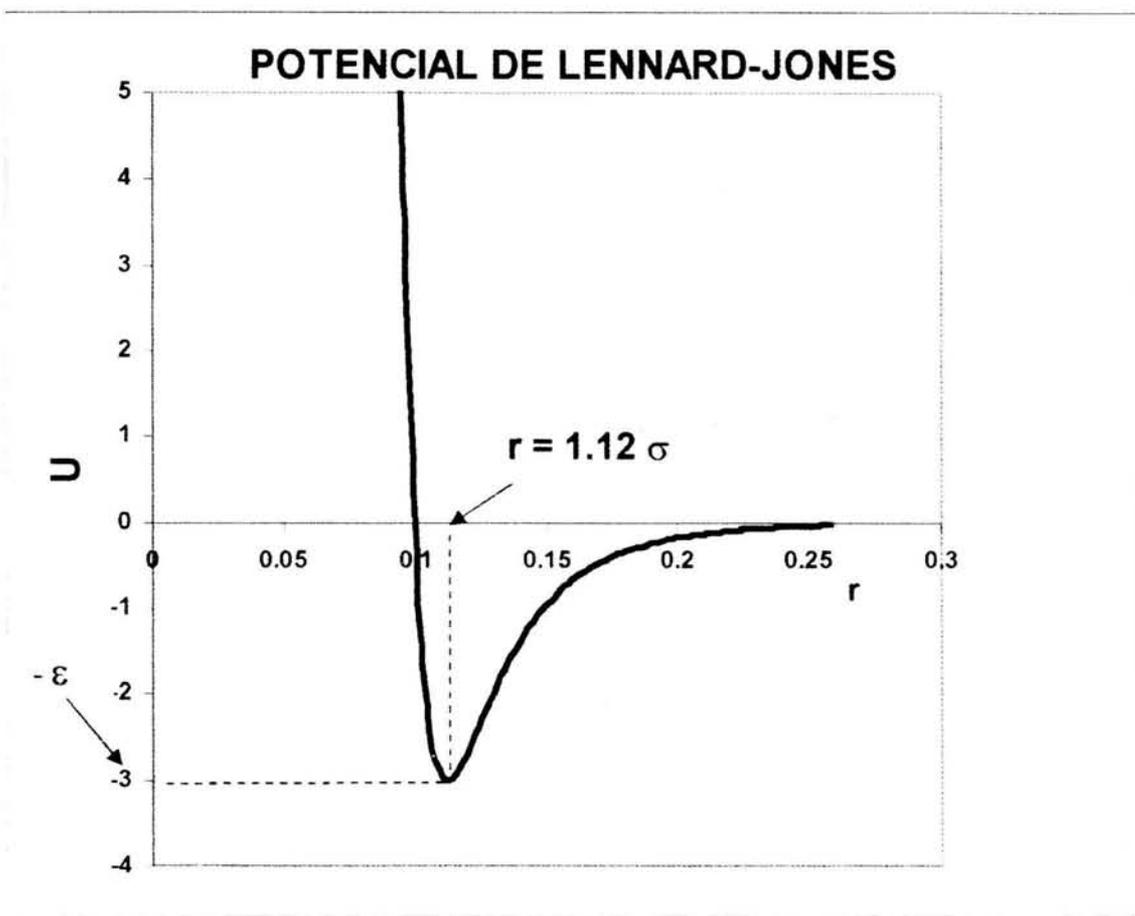


Figura 3.6 Representación gráfica del potencial Lennard-Jones con  $\epsilon=3$  y  $\sigma=1$ . Como se indica, el mínimo de energía potencial ocurre a una distancia  $1.12\sigma$ , y corresponde a una energía potencial de  $-\epsilon$ . La interacción es atractiva para distancias mayores al mínimo, y repulsiva para distancias menores.

### 3.2 SIMULACIÓN MOLECULAR POR EL MÉTODO DE MONTE CARLO.

Los métodos de Monte Carlo son simuladores estadísticos donde se utiliza una secuencia de números aleatorios para llevar a cabo la representación de un sistema. Tales métodos consiguen dar soluciones aproximadas a una gran variedad de problemas matemáticos utilizando la capacidad de cálculo de los ordenadores y se aplican principalmente a problemas con un carácter probabilístico. Los métodos de simulación contrastan con los métodos numéricos de discretización convencionales, los cuales se aplican típicamente a la resolución de ecuaciones diferenciales parciales que describen el comportamiento de un sistema físico o matemático.

Para los sistemas termodinámicos, como es el caso de esta tesis, con el método Monte Carlo, las propiedades del sistema se calculan directamente y el único requisito que debe cumplirse es que el sistema pueda describirse mediante una función de densidad de probabilidad de las diferentes configuraciones o estados microscópicos en que éste puede existir. Suponiendo que esta función es conocida, entonces el método funciona haciendo una serie de muestreos de los diferentes estados del sistema, y el resultado final se toma como el valor medio de la propiedad:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n A_i$$

Ecuación 3.3 Cálculo de las propiedades termodinámicas del sistema

$\langle A \rangle$ , las cantidades  $A_i$  son los valores de la propiedad en las diferentes configuraciones incluidas en el muestreo.

Los sistemas que se estudian de esta manera están representados por modelos donde las moléculas interactúan de acuerdo con algún potencial y que se encuentra en equilibrio termodinámico. En nuestro caso se estudiará un sistema molecular que obedece a una distribución tipo canónica, también llamado: "ensamble NVT" [13]; esto es, un sistema cuyo estado termodinámico corresponde a un conjunto de configuraciones moleculares donde se mantienen constantes las variables globales: N, V y T (donde N es el número de partículas del sistema, V el volumen y T la temperatura del sistema). En este ensamble, la probabilidad de que el sistema se encuentre en cierta configuración "X" en un momento se calcula empleando la siguiente función de distribución (ecuación 3.4 [7]):

$$f(x) = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_i^n e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}$$

Ecuación 3.4. Función de distribución de probabilidad para el ensamble canónico.

Donde:

$k_B$  = constante de Boltzmann

T = temperatura del sistema

E = energía del sistema en la configuración X

A la sumatoria que aparece en el denominador de esta ecuación 3.4 se le conoce como la función de partición en el ensamble canónico. En la figura 3.7 se muestra un diagrama que representa el concepto de un ensamble canónico.

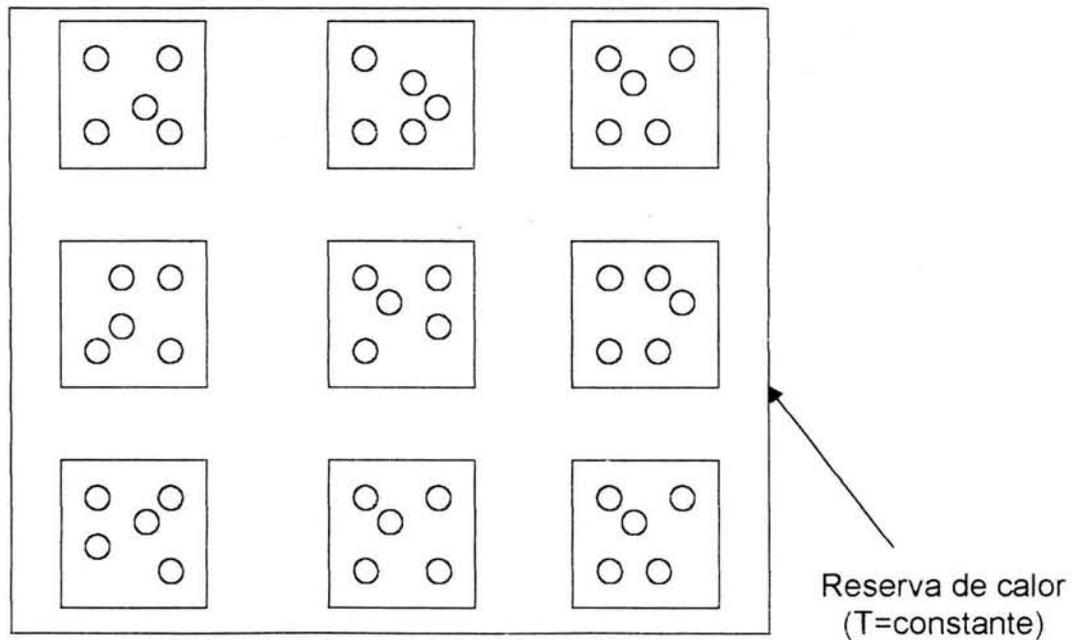
**ENSAMBLE NVT (CANÓNICO)**

Figura 3.7 El ensamble canónico: Representación de un conjunto de sistemas que se mantienen a la misma temperatura, con el mismo volumen, y con el mismo número de partículas cada uno.

Los elementos del ensamble corresponden a diferentes estados moleculares particulares del sistema, es decir, estados donde cada partícula que lo conforma tiene un valor específico para su vector de posición y de velocidad. Cuando se obtienen promedios de las propiedades de interés sobre este conjunto, el valor obtenido corresponde al valor observado para un sistema real que se mantiene cerrado y a temperatura y volumen constantes [13].

Las simulaciones de sistemas clásicos pueden ser consideradas como excelentes aproximaciones para un modelo particular. Es por ello que estos métodos pueden ser usados para probar resultados de teorías sobre estos modelos simplificados. 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 como por ejemplo valores extremos de temperatura, presión y densidad. Finalmente, las simulaciones han permitido predecir cuantitativamente nuevos comportamientos y actuar como una guía tanto para el trabajo teórico como experimental. El método Metrópolis-Monte Carlo en particular sirve para generar las configuraciones que entran en la suma de la ecuación 3.1.

### **3.2.1 MÉTODO DE METRÓPOLIS-MONTE CARLO PARA EL ENSAMBLE CANÓNICO.**

Con el método de Metrópolis-Monte Carlo se logra una discretización apropiada del espacio de configuraciones o ensamble sobre el que se está trabajando. La discretización se logra al elegir una sucesión particular de puntos en este espacio configuracional, conocida como cadena de Markov. La característica más importante del método Metrópolis, es que dicha cadena está formada por aquellas configuraciones del ensamble que tengan una probabilidad significativa de ocurrir en el sistema real. De esta manera, se logra que para el cálculo del promedio de la propiedad de interés, sólo se tomen en cuenta configuraciones que contribuyen de manera importante para definir el valor de la propiedad que se estudia.

A continuación se describe el algoritmo del método de Metrópolis-Monte Carlo para el ensamble canónico:

- 1) La configuración inicial del sistema (conjunto de coordenadas de todos los átomos del sistema al inicio del muestreo) se elige arbitrariamente. A esta primera configuración se le define como el punto  $X_0$  en la cadena de Markov. Dicho primer punto pasa directamente a formar parte de la secuencia de configuraciones para incluirse en el promedio termodinámico
- 2) Para generar la siguiente configuración del muestreo:  $X_1$ , se crea una segunda configuración aleatoria:  $X_p$ , y se evalúa la razón de las probabilidades asociadas a la configuración inicial  $X_0$  y a la configuración  $X_p$  también llamada configuración de prueba.

$$r = \frac{f(X_p)}{f(X_0)}$$

Ecuación 3.5 Razón de las probabilidades de dos configuraciones: La configuración inicial  $X_0$  y la configuración de "prueba"  $X_p$ .

- 3) Si esta razón  $r$  es mayor que 1 (la configuración  $X_p$  es más probable que la  $X_0$ ), entonces el punto de prueba se acepta como el segundo elemento de la cadena de Markov, esto es:  $X_1 \leftarrow X_p$ . Por el contrario, si  $r$  es menor que 1, entonces, se aceptará la configuración  $X_p$  como el segundo punto de la cadena con probabilidad igual a la razón  $r$ . Para evaluar esta probabilidad, se genera un número aleatorio, distribuido uniformemente entre 0 y 1. Si dicho número aleatorio es menor que  $r$ , se acepta el punto de prueba  $X_1 \leftarrow X_p$ . De otra manera, se descarta la configuración de prueba  $X_p$  y se toma, como el segundo elemento de la cadena, a la misma configuración inicial, esto es:  $X_1 \leftarrow X_0$ .

- 4) Para generar la siguiente configuración  $X_2$  de la cadena, se procede de la misma manera que en el punto 2) tomando ahora la configuración  $X_1$  como el punto de referencia, y así consecutivamente hasta acumular el número de configuraciones deseadas.

El criterio de aceptación de puntos de la cadena de Markov, puede traducirse en términos de propiedades del conjunto canónico ( $N, V, T$  constantes), ya que la razón  $r = f(X_p)/f(X_i)$  en este caso queda de la siguiente forma tras sustituir  $f(X)$  (nótese que se elimina la función de partición del ensamble):

$$r = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$$

Ecuación 3.6 Esta ecuación representa la probabilidad de aceptación de una nueva configuración.

Donde:

$$\Delta E = E_p - E_i$$

$E_p$  = energía potencial de la configuración de prueba

$E_i$  = energía potencial de la configuración previa

Debe notarse que el método de Metrópolis-Monte Carlo siempre acepta un punto de prueba si su energía es menor que el punto anterior, así que disminuciones de energía son siempre aceptadas a lo largo de la secuencia. Por otro lado, configuraciones que impliquen aumentos de energía también son posibles pero con una probabilidad que depende del incremento de la misma y de la temperatura [13]. En la figura 3.8 se muestra un cuadro con los criterios de

aceptación del método Metrópolis y en la figura 3.9 se observa una gráfica donde se muestra la energía de una secuencia de configuraciones que pertenece al ensamble canónico.

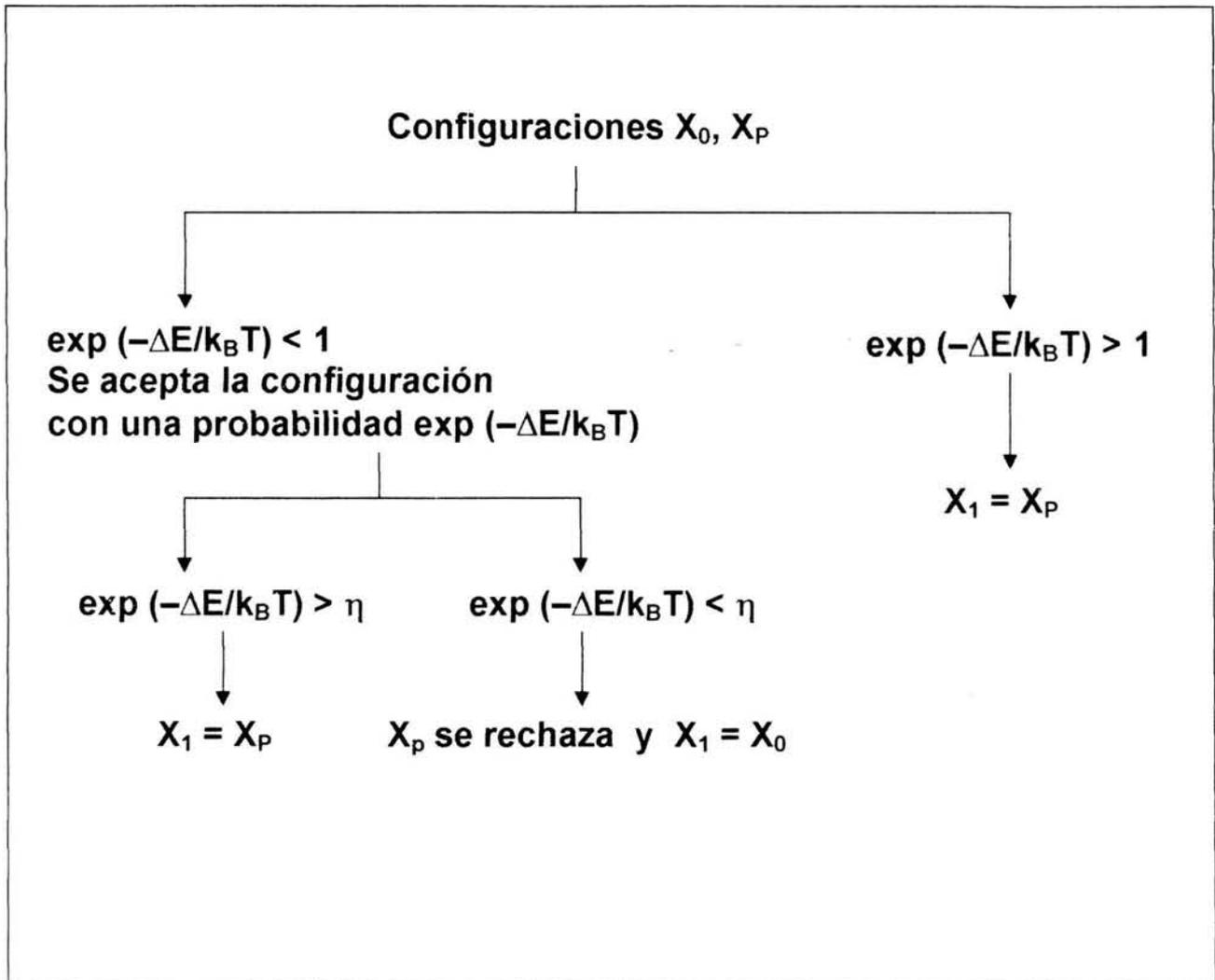


Figura 3.8 Método Metrópolis - Monte Carlo. Criterios de aceptación de una configuración de prueba  $X_P$ . El número  $\eta$  corresponde a un número aleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1.

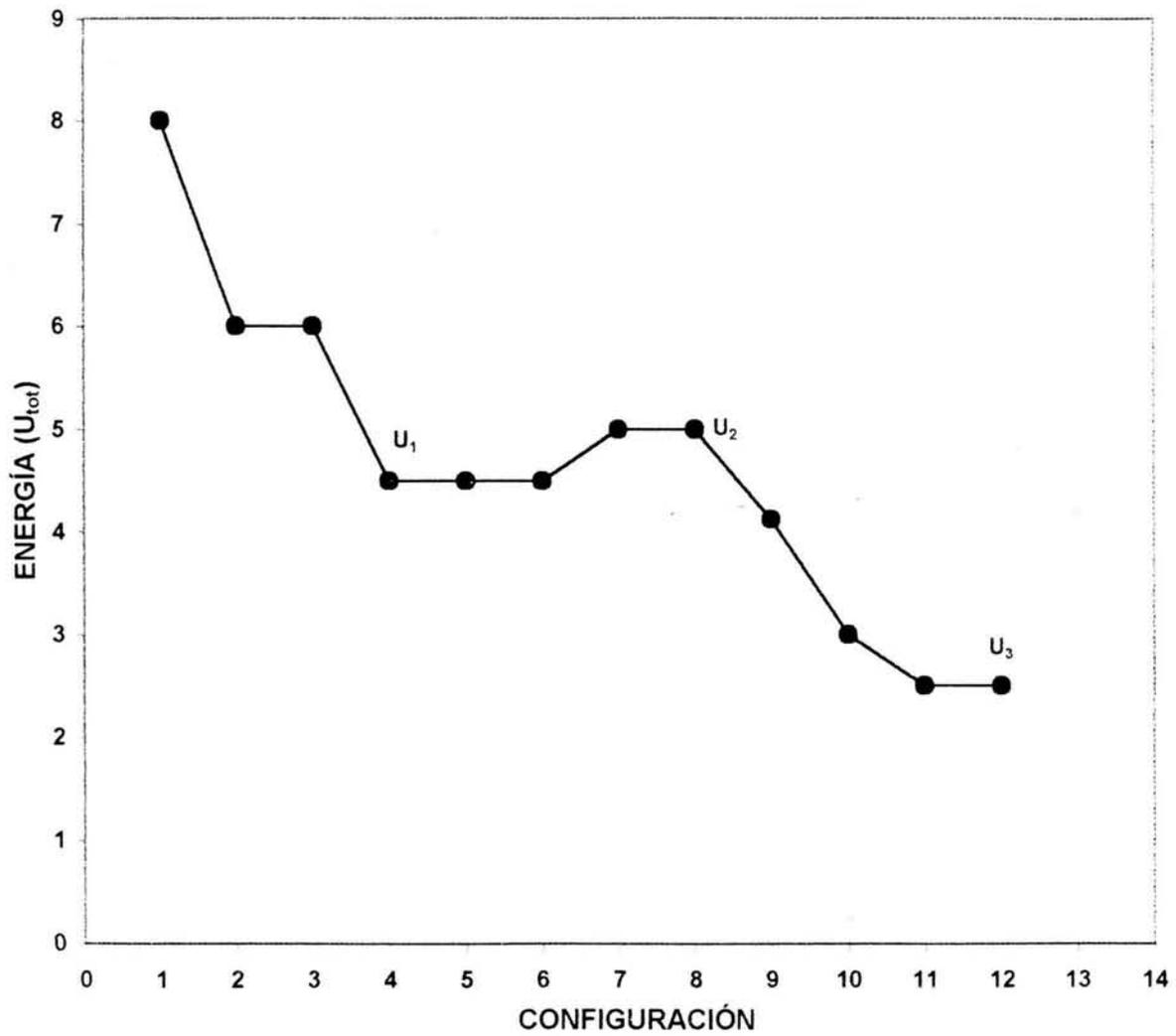


Figura 3.9 Gráfica donde se observa el muestreo en un sistema con cierto número de pasos Monte Carlo.

### 3.2.2 MÉTODO DE METRÓPOLIS-MONTE CARLO APLICADO AL EQUILIBRIO DE FASES.

En este estudio se evalúa la posibilidad de que para el modelo estudiado se genere una segregación quiral espontánea. Esta situación equivale a la coexistencia de dos fases con la misma densidad pero composiciones diferentes. Para estudiar la posible formación de estas fases se emplea un método de simulación conocido como método de Gibbs o del ensamble de Gibbs [7]. Este método es análogo al del estudio del ensamble canónico (sección 3.2.1), excepto que en este caso se simulan dos sistemas simultáneamente, cada uno ocupando una caja de simulación separada. El criterio termodinámico para que dos fases coexistan, es que ambas fases se encuentren a la misma presión, a la misma temperatura y tengan el mismo potencial químico para todas las sustancias que componen al sistema (en este caso las dos formas quirales). El método de Gibbs garantiza estas condiciones mediante el siguiente algoritmo:

- 1) Se generan una serie de configuraciones para ambas cajas de simulación, de acuerdo con el método de Metrópolis-Monte Carlo del ensamble canónico.
- 2) Con cierta frecuencia, se intenta trasladar una molécula de una de las cajas de simulación (elegida aleatoriamente), hacia la otra caja de simulación. La configuración resultante de este intercambio es aceptada como el siguiente punto de la cadena de Markov con un criterio de aceptación análogo al del ensamble canónico excepto que en este caso se compara un número generado aleatoriamente con la cantidad  $\exp(-\Delta E/k_B T) + (N_{part2} + 1) / N_{part1}$ . Donde  $\Delta E$  es el cambio de energía potencial del sistema completo (considerando ambas cajas) resultante del intercambio de una partícula de una caja a la otra.  $N_{part2}$  es el número de partículas en la caja que "recibe" la partícula intercambiada, y  $N_{part1}$  es el número de partículas en la caja de donde se "extrae" la partícula que se intercambia. Este paso se representa en la figura 3.10.

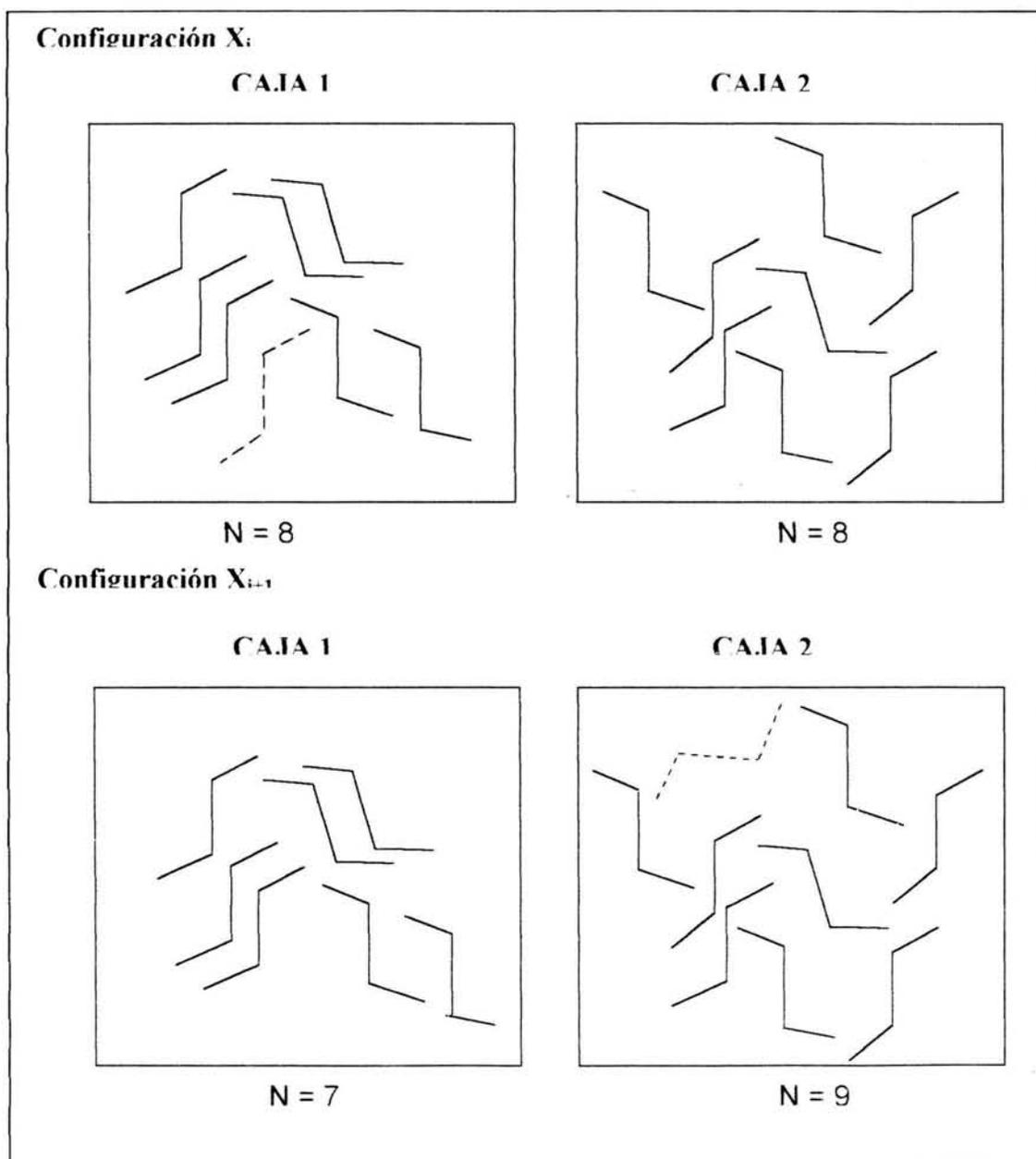


Figura 3.10. El diagrama indica el paso de una partícula entre dos cajas de simulación. Este paso asegura la igualdad del potencial químico de las sustancias que componen los dos sistemas (cajas de simulación) con lo cual es posible simular la coexistencia de dos fases.

Con el algoritmo, existe un intercambio continuo de partículas entre las dos cajas, variándose así, las composiciones de cada componente en cada caja. De esta manera, el método de Gibbs permite medir la fracción mol de cada componente (agujas derechas y agujas izquierdas) en el sistema cuando ambas fases se encuentran en equilibrio termodinámico. La segregación quiral en nuestro caso, corresponderá a configuraciones en las fases representadas por ambas cajas tengan una proporción mayoritaria de uno u otro de las formas enantioméricas.

### **3.3 DETALLES DE LA SIMULACIÓN.**

Lo detalles de la simulación que presentamos en esa sección se refieren a la implementación del método Metrópolis-Monte Carlo para nuestro modelo molecular y considerando un ensamble canónico en las simulaciones (incluyendo la aplicación del método de Gibbs).

Como indicamos previamente, las propiedades termodinámicas que se obtienen de nuestras simulaciones corresponden al promedio de su valor en un conjunto de configuraciones (estados microscópicos) del sistema. Para obtener una estadística apropiada, se generan millones de configuraciones para cada una de las condiciones de densidad ( $\rho$ ), temperatura ( $T$ ) y número de partículas (agujas dobladas,  $N_{part}$ ) que se estudian. Las propiedades termodinámicas del sistema se muestrean con una frecuencia constante de entre la serie de configuraciones generadas.

#### **3.3.1 CONDICIONES PERIÓDICAS A LA FRONTERA.**

Con los métodos de simulación, sólo se puede representar un número finito de átomos o moléculas. Para simular un sistema continuo (sin barreras físicas ni interfases) se emplean condiciones periódicas a la frontera. Estas consisten en considerar una 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  $N$  partículas situadas en el seno de un sistema macroscópico, en donde los efectos de borde o interfase no están presentes. Como el sistema es bidimensional se utilizó una caja cuadrada con condiciones periódicas a la frontera en los ejes  $X$  y  $Y$ , cuyas dimensiones de sus lados son  $Lado_x = Lado_y = \sqrt{N/\rho}$ .

### 3.3.2 CRITERIOS PARA LA GENERACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES DE PRUEBA DEL MÉTODO METRÓPOLIS-MONTE CARLO.

El método de simulación requiere de la generación de configuraciones aleatorias de prueba  $X_p$ . Estas configuraciones se generaron mediante el movimiento de desplazamiento o de rotación de una sola de las agujas del sistema. Debido a que el potencial intermolecular del modelo consta de interacciones infinitamente repulsivas cuando las agujas se intersectan (sistema "duro"), las configuraciones permitidas de este sistema son aquellas en donde ningún par de agujas se traslapa. Como consecuencia, a todas las configuraciones de prueba se le aplica en primera instancia el criterio de que el movimiento realizado para generar la siguiente configuración de prueba no coloque a la aguja que se movió en contacto con ninguna otra.

La aguja que se desplaza para generar una nueva configuración, se elige aleatoriamente del conjunto total. A continuación, se decide aleatoriamente si se realizará un desplazamiento del centro de masa, o bien un cambio de orientación de la aguja elegida. En el caso de una translación, las coordenadas  $(X^{p_i}, Y^{p_i})$  del centro de masa de la molécula se cambian aleatoriamente de la siguiente forma:

$X_i^f = X_i + \xi$ . Donde  $\xi$  es un número aleatorio con distribución uniforme que cumple con  $-\Delta \leq \xi \leq \Delta$  donde  $\Delta$  define el rango máximo de desplazamiento (y análogamente para la coordenada  $Y$ ). En los movimientos rotacionales, su parámetro característico de orientación, el ángulo  $\alpha_i$  es modificado de manera

aleatoria mediante un número al azar  $\xi_\alpha$  uniformemente distribuido en el intervalo  $-\Delta_\alpha \leq \xi \leq \Delta_\alpha$ . Los valores de  $\Delta$  y  $\Delta_\alpha$  se van modificando a lo largo de la simulación de tal manera que el método obtenga un promedio de 30% de configuraciones  $X_P$  aceptadas. Es conveniente volver a mencionar que para saber si una configuración de prueba es aceptada es necesario aplicar el criterio de Metrópolis (sección 3.2.1). En la figura 3.11 mostramos diagramas que indican como se genera una configuración de prueba a partir de la configuración anterior.

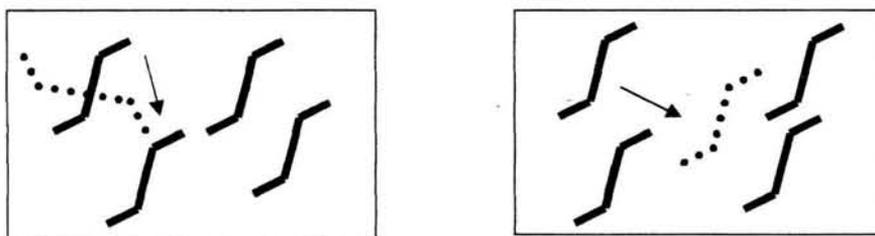


Figura 3.11. Generación de una configuración de prueba a partir de la configuración anterior mediante una rotación o un desplazamiento.

En los estudios de coexistencia de fases, se simulan dos cajas simultáneamente. En este caso inicialmente cada una de las cajas corresponde a una mezcla racémica de agujas derechas con agujas izquierdas. En el método de Gibbs, se genera un cierto número de configuraciones de acuerdo con el método para el ensamble canónico convencional; y con una frecuencia de: Una vez cada  $N_{part}$  pasos de este tipo, se intenta generar una nueva configuración mediante el intercambio de una partícula entre ambas cajas. La partícula a intercambiarse es elegida aleatoriamente del total del sistema (considerando ambas cajas), y su posición y orientación en la caja receptora, se elige aleatoriamente.

### 3.3.3 PARÁMETRO DE ORDEN NEMÁTICO

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 la transición líquido-vapor, el parámetro de orden es la diferencia de densidades entre las 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.

El parámetro de orden orientacional en nuestro sistema está definido como el siguiente promedio, considerando todas las agujas del sistema:

$$S = \langle \cos 2\phi \rangle$$

Ecuación 3.7 Parámetro de orden nemático.

Donde  $\phi$  es el ángulo entre el cuerpo de la aguja, y el director nemático (orientación preferencial). En una transición isotrópico-nemático, el parámetro de orden se incrementa, de un valor cercano a cero en la fase isotrópica a un valor cercano a uno en la fase nemática. En la figura 3.12 se presenta una gráfica del parámetro de orden en función de la densidad para un sistema líquido cristalino típico.

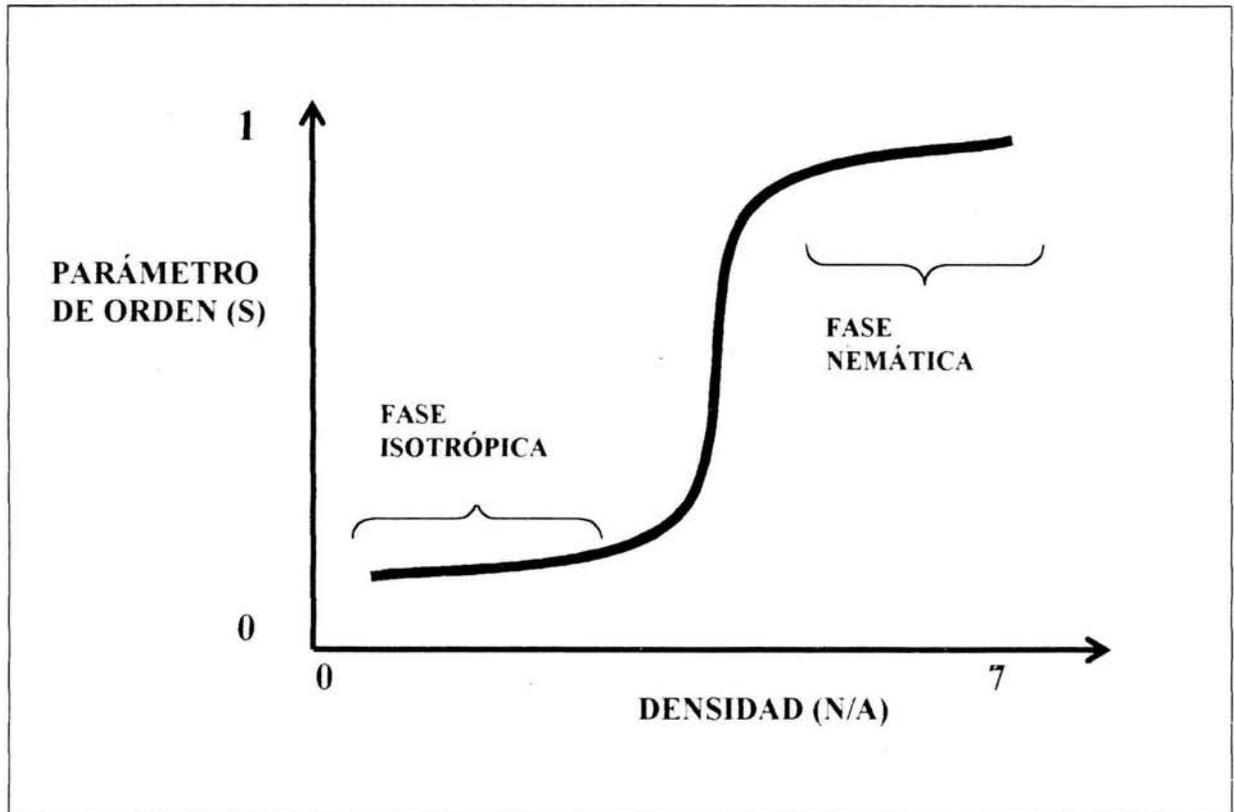


Figura 3.12 Parámetro de Orden en función de la densidad donde se observan las transiciones de fase de acuerdo al tipo de sistema.

## *CAPÍTULO 4*

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1 VERIFICACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN.**

Debido a que éste es un estudio pionero, que ocupa un programa recientemente escrito en el Instituto de Química, es necesario realizar algunas pruebas en las que se verifique que este código nuevo reproduzca resultados de simulaciones realizadas anteriormente y disponible en la literatura.

##### **4.1.1 TRANSICIÓN ISOTRÓPICO-NEMÁTICO PARA AGUJAS RECTAS SIN INTERACCIONES.**

Con el fin de realizar pruebas del código, se realizó un estudio del parámetro de orden nemático como función de la densidad para nuestro modelo en el caso límite de  $\theta=0$  y sin interacciones Lennard-Jones ( $\varepsilon=0$ ). Este caso corresponde al modelo conocido como de "agujas rectas" que fue estudiado por Frenkel y Eppenga [9]. En dicho estudio, se identificó la densidad a la que un conjunto de agujas duras en el ensamble canónico, sufren una transición de una fase isotrópica a densidades bajas, a una fase tipo nemática a densidades altas. Empleando nuestro programa, se repitió la medición del parámetro de orden  $S = \langle \cos 2\phi \rangle$  para una serie de densidades, y los resultados se muestran en la tabla 4.1 y en gráfica de la figura 4.1, junto con los resultados publicados en la referencia [9]. Como se puede ver, las simulaciones realizadas con nuestro programa reproducen de manera satisfactoria los resultados previamente reportados con lo que se verifica el buen funcionamiento del código para esta prueba. En la figura 4.2 se muestran las configuraciones finales a densidades de 4 y 7 correspondientes a una fase isotrópica y nemática respectivamente.

Densidad ( $\rho$ )	Parámetro de Orden (S) Con N =800 (Frenkel)	Parámetro de Orden (S) Con N =800 (Nuestros datos)
4.0	0.084	0.091
4.5	0.102	0.129
5.0	0.119	0.151
5.5	0.159	0.170
6.0	0.348	0.335
6.5	0.658	0.679
6.75	0.720	0.723
7.0	0.703	0.715

Tabla 4.1 Datos del parámetro de orden obtenidos por simulaciones Monte Carlo en el ensamble NVT con  $\theta = 0$ ,  $b = 0$ , sin interacciones y con 800 partículas en un comparativo con datos de la literatura.

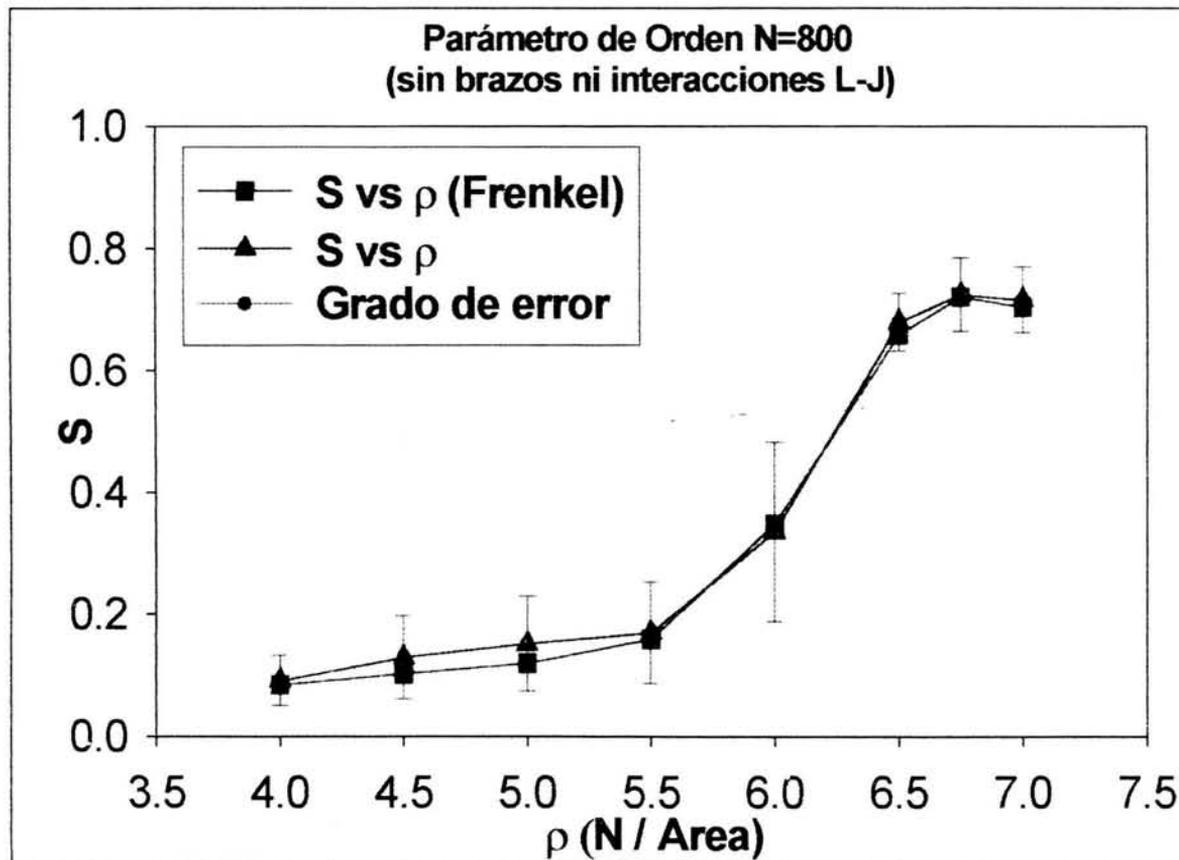


Figura 4.1 Dependencia del parámetro de orden en función de la densidad de  $\rho = 4$  a  $\rho = 7$ . Comparación de datos reportados en la literatura con los datos obtenidos de nuestras simulaciones de un sistema de agujas rectas y duras, sin interacciones. Las barras de error que se incluyen corresponden a  $\pm$  una desviación estándar.

#### 4.1.1.1 COMPARACIÓN DE LOS DOS MÉTODOS POR ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

La prueba de Kolmogorov-Smirnov de normalidad nos indica que las muestras no son significativamente diferentes de la normalidad.

##### Tests of Normality

	Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup>			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
PARAMFRE	.260	8	.120	.801	8	.029
PARAMMC	.264	8	.107	.795	8	.025

a. Lilliefors Significance Correction

##### Paired Samples Statistics

		Mean	N	Std. Deviation	Std. Error Mean
Pair 1	PARAMFRE	.36163	8	.287203	.101542
	PARAMMC	.37413	8	.283873	.100364

##### Paired Samples Test

		Paired Differences					t	df	Sig. (2-tailed)
		Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean	95% Confidence Interval of the Difference				
					Lower	Upper			
Pair 1	PARAMFRE - PARAMMC	-.01250	.014323	.005064	-.02447	-.00053	-2.468	7	.043

La prueba t de student para muestras apareadas nos indica que las muestras no son significativamente diferentes (Sign = 0.043 < 0.05)

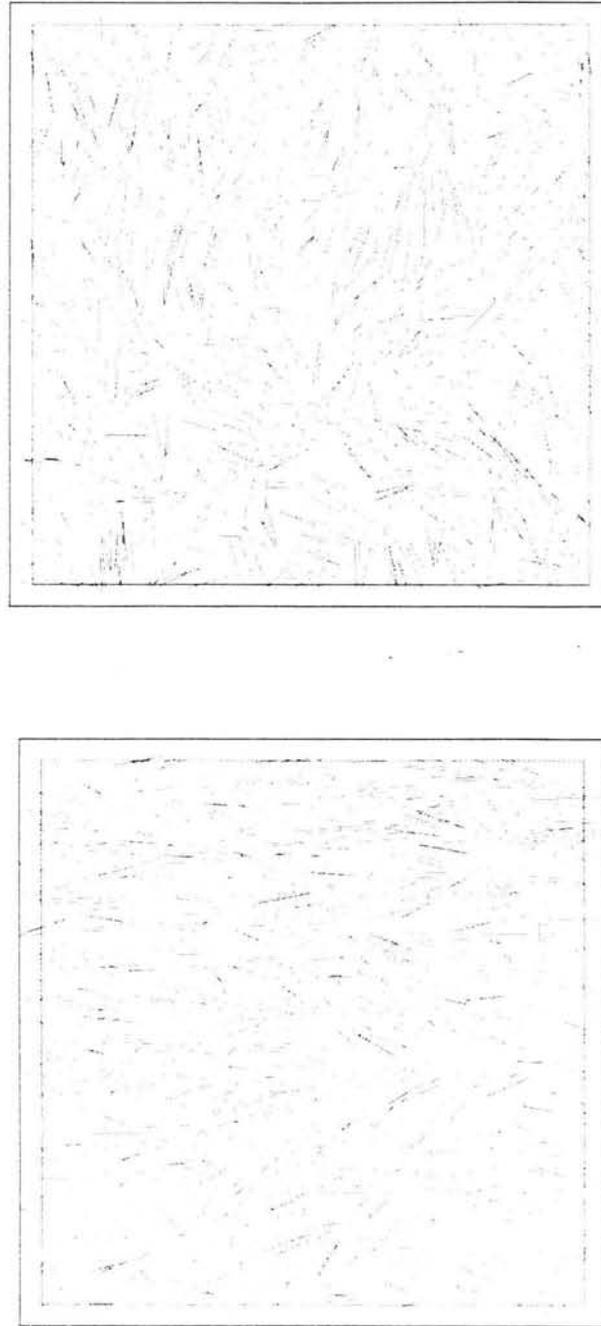
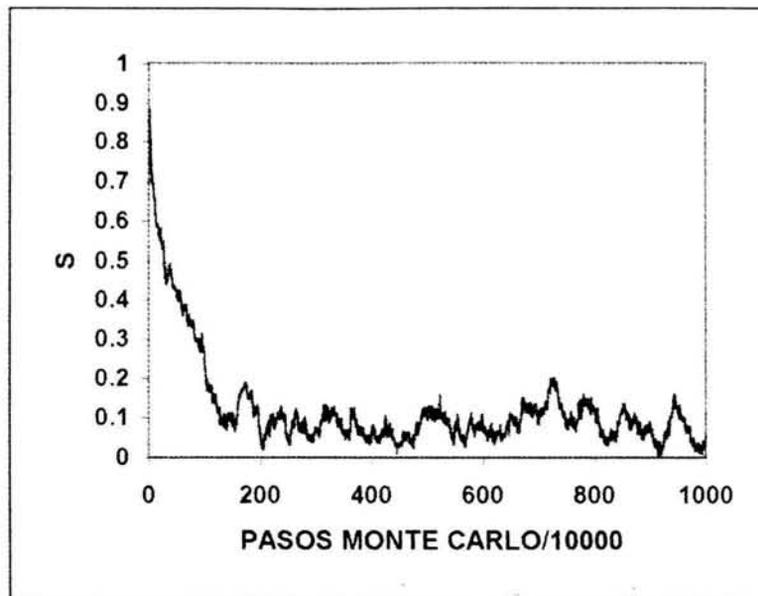


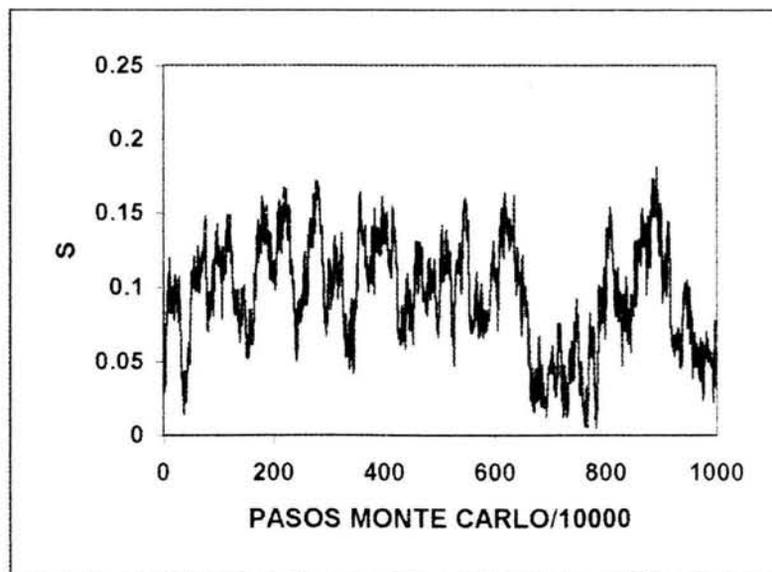
Figura 4.2 Configuraciones de un sistema de agujas rectas duras (Frenkel, [9]). El cuadro de arriba corresponde a una fase isotrópica a la densidad de 5, y el cuadro de abajo corresponde a una fase nemática a la densidad de 6.75 donde claramente se puede observar un orden preferencial de orientaciones para las agujas.

#### 4.1.2 ESTUDIOS CON DIFERENTES CONDICIONES INICIALES.

En una simulación de Monte Carlo, la primera configuración de la cadena de Markov no debe influir en las propiedades termodinámicas de equilibrio que se calculan. Para verificar que en efecto éste es el caso para el programa, se realizaron algunas simulaciones partiendo de dos configuraciones iniciales distintas: configuración (a) y configuración (b), ambas con las mismas condiciones de densidad, temperatura y número de partículas. La configuración (a), corresponde a un estado del sistema en el que todas las agujas (rectas) se encuentran con la misma orientación y con posiciones de sus centros de masa elegidas aleatoriamente. En la configuración (b), tanto las posiciones como las orientaciones se eligieron de manera aleatoria para cada aguja. En estas simulaciones, la temperatura fue: 1.0, la densidad: 4, y los parámetros del potencial de Lennard-Jones fueron:  $\epsilon=1$ ,  $\sigma=0.10$ . La simulación se realizó con 800 agujas. Los resultados de estas simulaciones se presentan en las gráficas 4.3 (parámetro de orden) y 4.4 (energía potencial). Como se puede ver, después de algunos pasos Monte Carlo en los que el sistema se aleja de la configuración inicial, los valores del parámetro de orden y de la energía potencial del sistema varían alrededor del mismo promedio para ambas condiciones iniciales. Descartando los primeros 200 pasos MC de la cadena, los promedios del parámetro de orden fueron: 0.090 y 0.086 para las configuraciones iniciales (a) y (b) respectivamente, y el promedio de la energía potencial fue de -424.439 y -421.1771 para las configuraciones iniciales (a) y (b) respectivamente. Los resultados verifican el buen funcionamiento del programa.

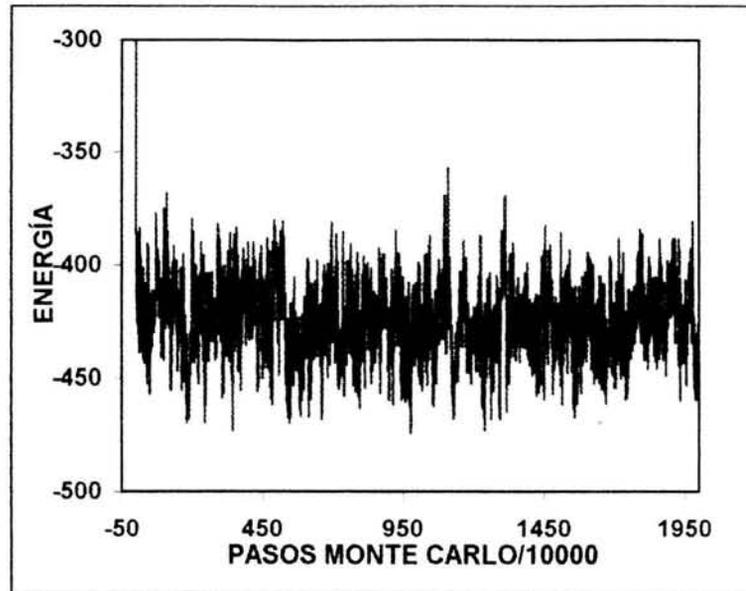


(a)

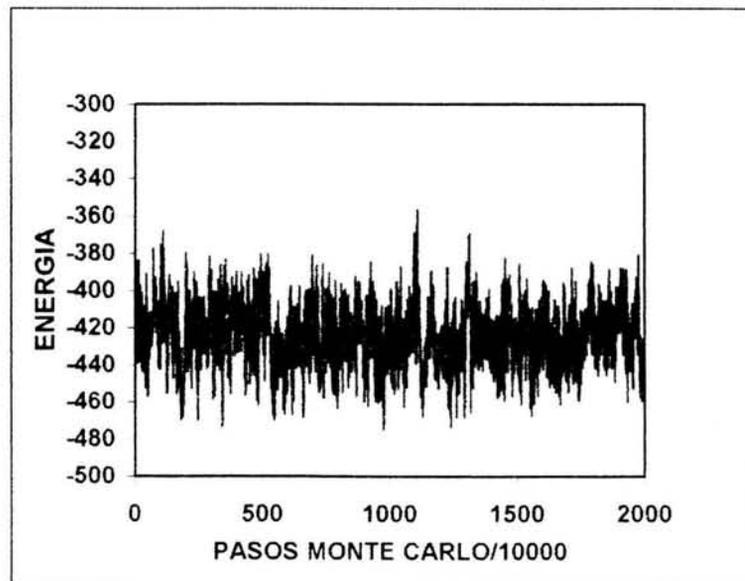


(b)

Figura 4.3 Parámetro de orden para una serie de pasos Monte Carlo. En la gráfica superior, la configuración inicial se generó manteniendo la misma orientación para todas las agujas. En la gráfica inferior, tanto las posiciones como las orientaciones de las agujas se generaron aleatoriamente. Como se puede ver, en ambos casos, el parámetro de orden fluctúa alrededor del mismo valor para ambas configuraciones iniciales.



(a)



(b)

Figura 4.4 Energía potencial del sistema para una serie de pasos Monte Carlo. En la gráfica superior, la configuración inicial se generó manteniendo la misma orientación para todas las agujas. En la gráfica inferior, tanto las posiciones como las orientaciones de las agujas se generaron aleatoriamente. Como se puede ver, en ambos casos, el valor de la energía potencial del sistema fluctúa alrededor del mismo valor para ambas configuraciones iniciales.

## 4.2 ESTUDIO DE AGUJAS RECTAS CON INTERACCIONES.

En esta sección estamos interesados en analizar cuál es el comportamiento del sistema de agujas rectas cuando se incluye el potencial Lennard-Jones al modelo. Primero se realizaron simulaciones con  $\epsilon=1,2$  y  $3$  para  $\sigma=0.10$ , y a una temperatura  $T= 1.0$  (cantidades reducidas), los datos obtenidos se compararon con los datos de la literatura en cuanto al parámetro de orden resultante del sistema cuando tiene interacciones y cuando no las tiene. Los datos obtenidos son los que se encuentran en la tabla 4.2, las configuraciones finales a:  $\rho = 4, 5.5$  y  $7$  se presentan en las figuras 4.5 a 4.7, y la gráfica de parámetro de orden como función de la densidad para los cuatro casos se incluye en la figura 4.8.

$\rho$	S para $\epsilon =0$	S para $\epsilon =1$	S para $\epsilon =2$	S para $\epsilon =3$
4	0.0910	0.0752	0.0720	0.0524
5 (5.5)	0.1512	0.1364	0.1310	0.0320 (0.0640)
6	0.3350	0.4005	0.3031	0.0910
7	0.7150	0.7184	0.5104	0.0450

Tabla 4.2 Datos obtenidos de las simulaciones en cuanto al parámetro de orden (S) con interacciones Lennard-Jones entre agujas rectas, en un comparativo con agujas que no cuentan con interacciones.

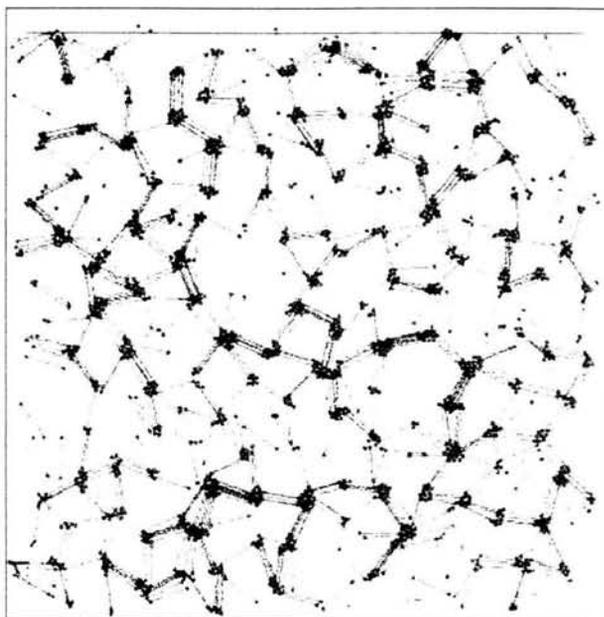


Figura 4.5 Configuración final para una simulación con densidad  $\rho = 4$ ,  $\epsilon = 3$  y  $\sigma = 0.10$ .

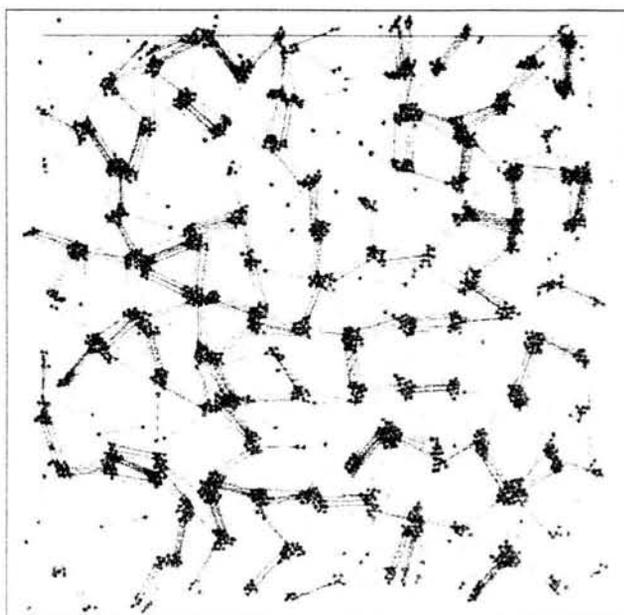


Figura 4.6 Configuración final de una simulación a densidad  $\rho = 5.5$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$ .

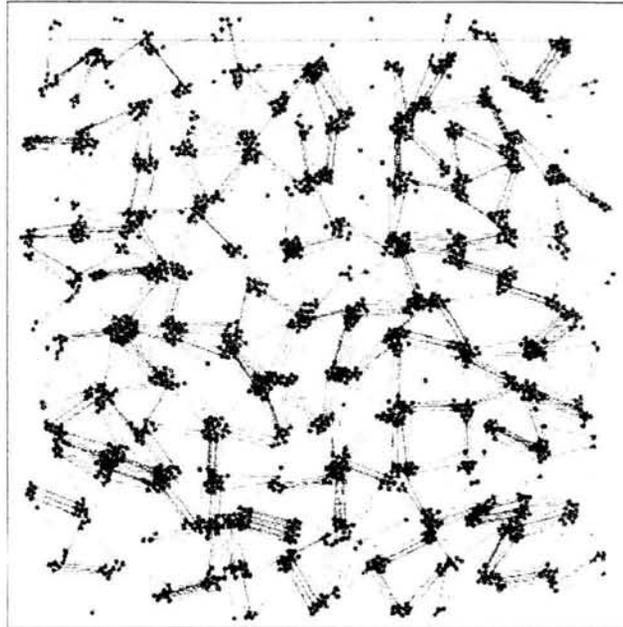


Figura 4.7 Configuración final de una simulación a densidad alta,  $\rho = 7$ ,  $\varepsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$ .

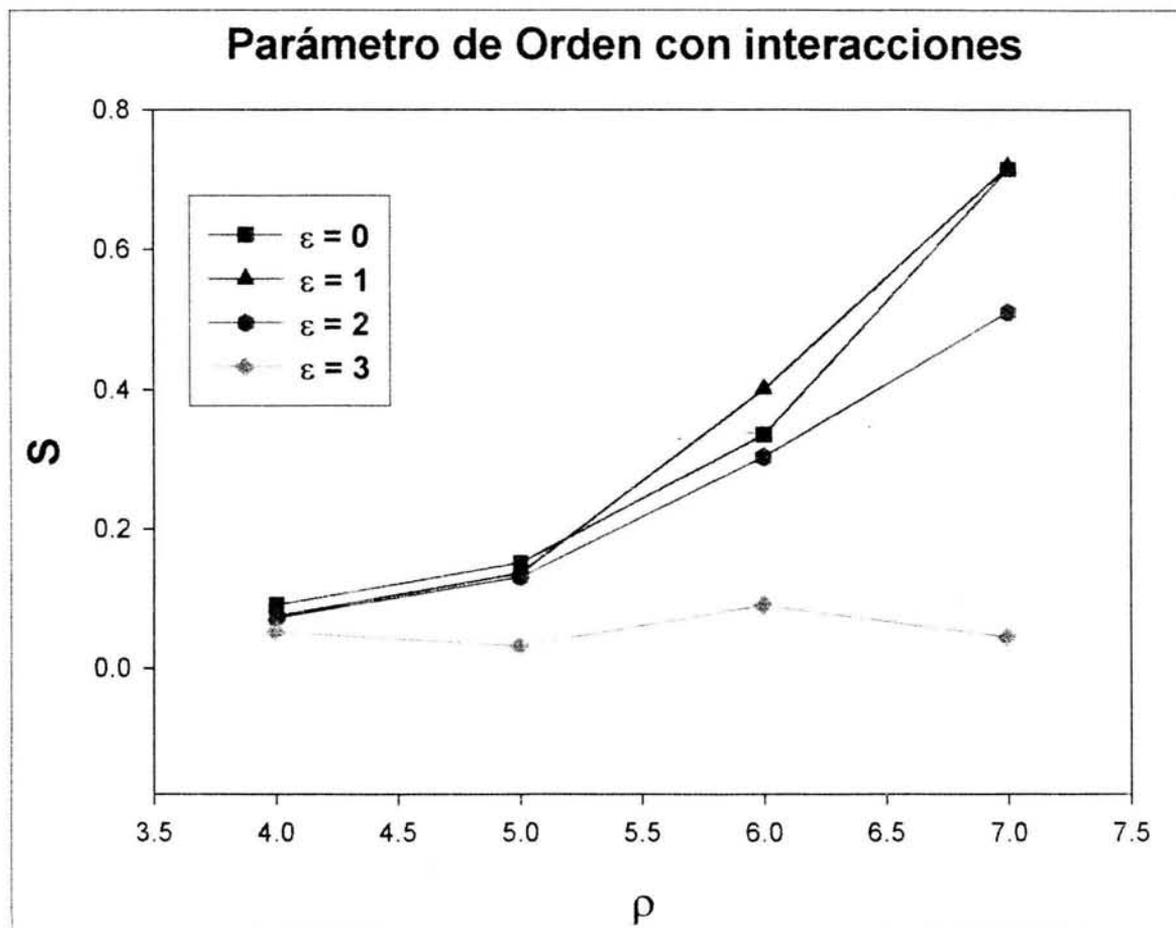


Figura 4.8 Parámetro de orden en función de la densidad. Sistema de agujas rectas con interacciones LJ, para:  $\epsilon = 0, 1, 2$  y  $3$  y  $\sigma = 0.10$ , (el caso de  $\epsilon = 0$  corresponde al modelo de agujas rectas de Frenkel).

Como se puede distinguir en la gráfica de la figura 4.8, el parámetro de orden a densidades altas, es menor conforme se incrementa el parámetro  $\varepsilon$  de la interacción. En particular, para el caso de  $\varepsilon=3$ , incluso para  $\rho=7$ , el valor del parámetro de orden indica que el sistema se encuentra en una fase isotrópica. Esto contrasta con los casos para  $\varepsilon=0$  y 1 donde claramente, para esta densidad, el sistema ya se encuentra en una fase nemática ( $S \approx 0.7$ ). Al observar las configuraciones de las figuras 4.5 a 4.7, se puede ver que el orden orientacional (ver la figura 4.2), se encuentra completamente distorsionado debido a la formación de agregados de agujas que se asocian mediante sus extremos formando cúmulos totalmente desorientados.

### **4.3 ESTUDIO DE AGUJAS RECTAS, CON INTERACCIONES A DENSIDADES ALTAS.**

Los resultados de la sección anterior muestran que el sistema con  $\varepsilon=3$  y  $\sigma=0.1$ , es incapaz de formar una fase nemática a densidades de hasta 7. Es interesante investigar si en este sistema existe la posibilidad de una fase nemática a densidades mayores, o bien, si la formación de los cúmulos de las figuras 4.5 a 4.7 impiden este tipo de fases a cualquier densidad. Con este objetivo, se investigaron estos sistemas de agujas rectas con interacciones para densidades muy elevadas. Las configuraciones finales de algunas de las densidades estudiadas se presentan en las figuras 4.9 a 4.12. Los resultados se resumen en la tabla 4.3, y las figuras 4.13 y 4.14 contienen gráficos del parámetro de orden y de la energía potencial del sistema respectivamente, en función de la densidad.

Como se puede distinguir, tanto por inspección visual de las configuraciones, como por los valores del parámetro de orden, para el sistema de agujas rectas con interacciones Lennard-Jones en sus extremos, la fase nemática no se presenta para densidades de hasta 30 para la temperatura de 1.0. Esto representa un contraste muy claro con respecto al sistema de agujas rectas duras sin interacciones donde la fase nemática se presenta desde densidades de

aproximadamente siete. Resulta muy evidente, que la tendencia de este sistema de formar agregados a través de sus extremos (donde se localiza la interacción), impide el alineamiento paralelo de las agujas que se presenta en las fases nemáticas.

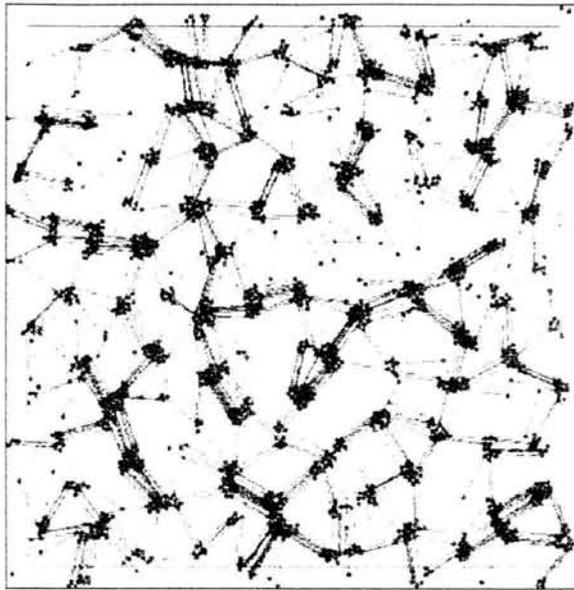


Figura 4.9 Configuración final de un sistema de 800 agujas rectas con  $\rho = 6$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y a  $T = 1.0$ .

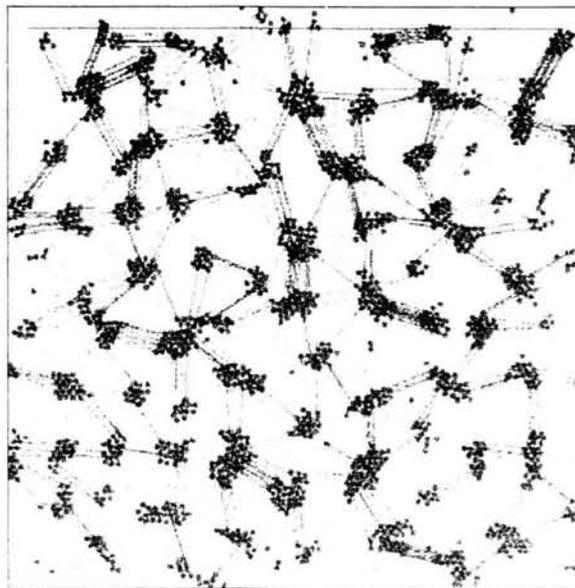


Figura 4.10. Configuración final de un sistema de 800 agujas rectas con  $\rho = 9$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y a  $T = 1.0$ .

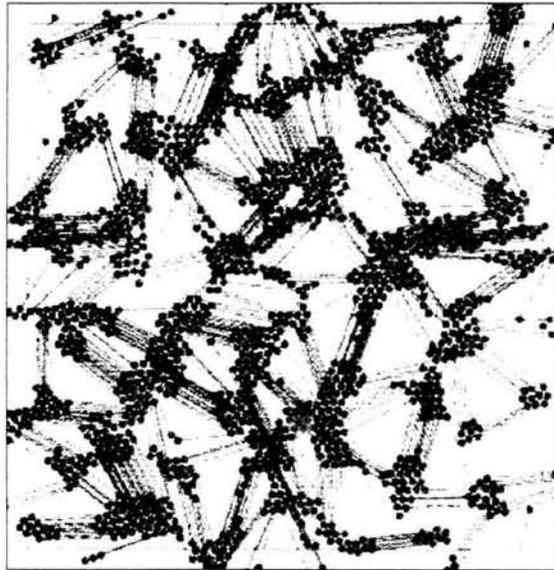


Figura 4.11 Configuración final de un sistema de 800 agujas rectas con  $\rho = 17$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y a  $T=1.0$ .



Figura 4.12 Configuración final de un sistema de 800 agujas rectas con  $\rho = 30$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y a  $T=1.0$ .

Densidad ( $\rho$ )	Parámetro de Orden	Energía
4	0.052	-6788.26289
6	0.091	-8022.5609
7	0.045	-7966.05377
9	0.051	-9052.82605
11	0.064	-9315.68161
13	0.025	-9798.15631
17	0.110	-10223.0526
21	0.081	-10663.5871
26	0.150	-11267.5975
30	0.072	-11744.9369

Cuadro 4.3 Datos del Parámetro de Orden y de la Energía potencial obtenidos de las simulaciones realizadas para sistemas de agujas rectas con densidades muy altas y con interacciones intermoleculares tipo Lennard-Jones.

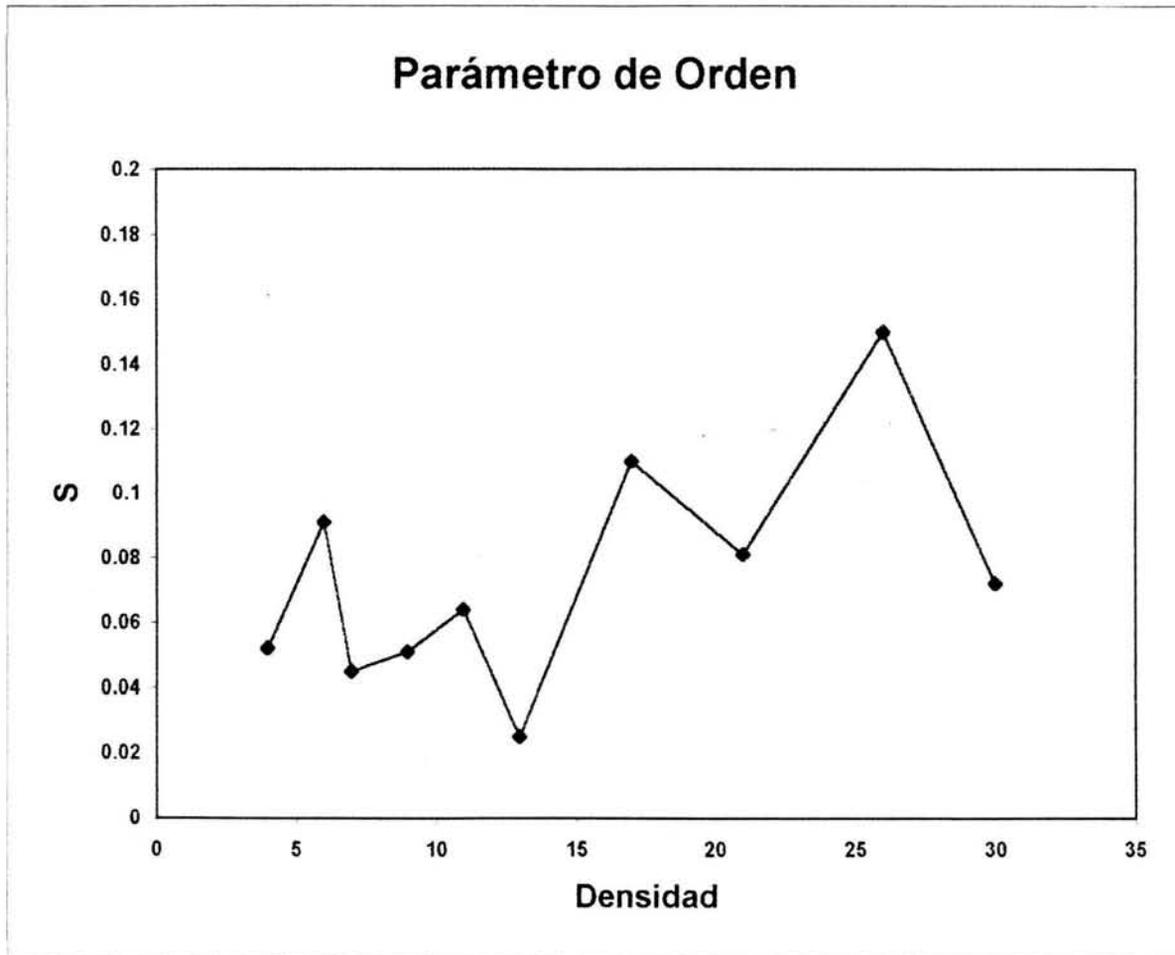


Figura 4.13 Dependencia del Parámetro de Orden en función de la densidad para un sistema de 800 agujas rectas con de  $\varepsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y a  $T=1.0$ .

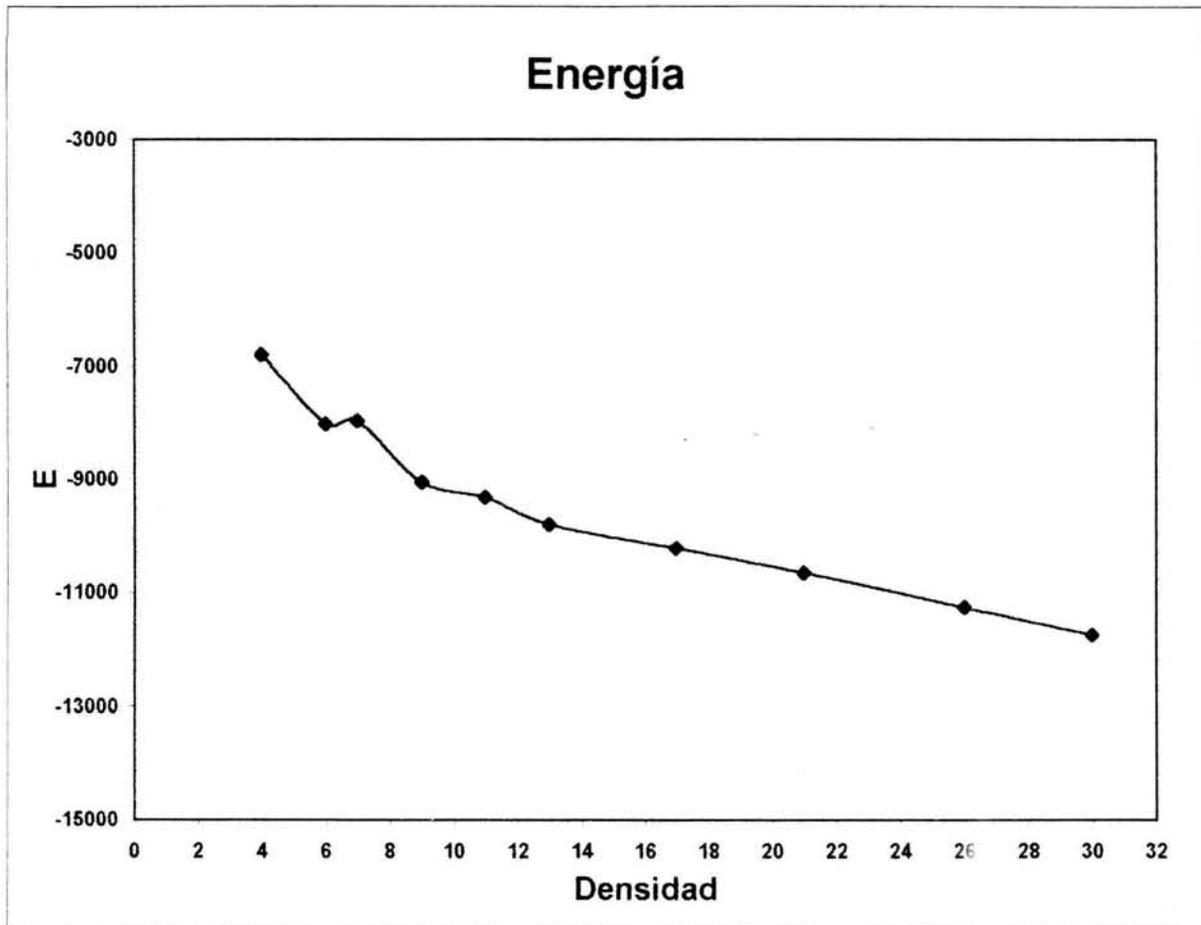


Figura 4.14 Dependencia de la energía potencial del sistema en función de la densidad para un sistema de 800 agujas rectas con de  $\epsilon = 3$ ,  $\sigma = 0.10$  y  $T = 1.0$ .

#### **4.4 ESTUDIO DE AGUJAS DOBLADAS CON INTERACCIONES LENNARD-JONES EN SISTEMAS DE MEZCLAS RACÉMICAS EN EL ENSAMBLE NVT.**

Uno de los objetivos principales de este estudio es observar la segregación de fases puras a partir de sistemas quirales bidimensionales representados por el modelo de agujas dobladas con interacciones. En este sentido, se realizaron una gran cantidad de simulaciones explorando diversas condiciones de densidad y de temperatura para el ensamble canónico. Las configuraciones resultantes de estas simulaciones se estudiaron visualmente para distinguir cuales son las condiciones en las que más se propicia la auto-agregación de agujas de la misma quiralidad. Las condiciones donde se favorece la auto-agregación funcionaron como puntos de referencia para realizar simulaciones con el método de Gibbs (descrito en la sección 3.2.2) con el que la segregación se puede estudiar como un fenómeno de coexistencia de dos fases, cada una rica en una de las formas quirales. Las condiciones de los sistemas obtenidos por las simulaciones donde se localizó la mayor cantidad de agregados homoquirales se dan a continuación (tabla 4.4), y en las figuras 4.15 a 4.20, se presentan las configuraciones correspondientes:

Condiciones	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5	Sistema 6
N	100	100	100	100	100	100
$\rho$	6	11	15	26	30	32
$\varepsilon$	8	8	8	8	8	8
$\sigma$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
b	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45

Tabla 4.4 Reporte de datos para realizar simulaciones con sistemas racémicos con interacciones y brazos. Las condiciones que se indican corresponden a casos en los que se observó un grado importante de agregación homoquiral, es decir, la formación de cúmulos dentro del sistema donde se agrupan moléculas de la misma forma racémica.

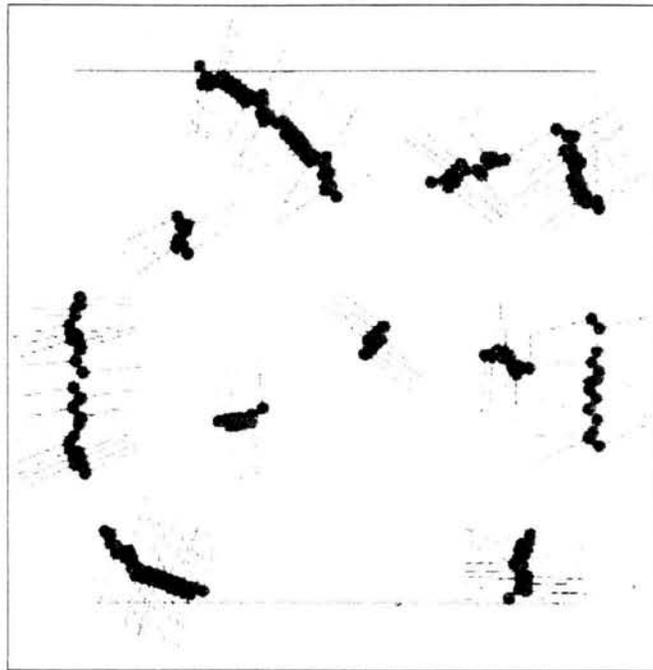


Figura 4.15 Configuración, sistema "1".

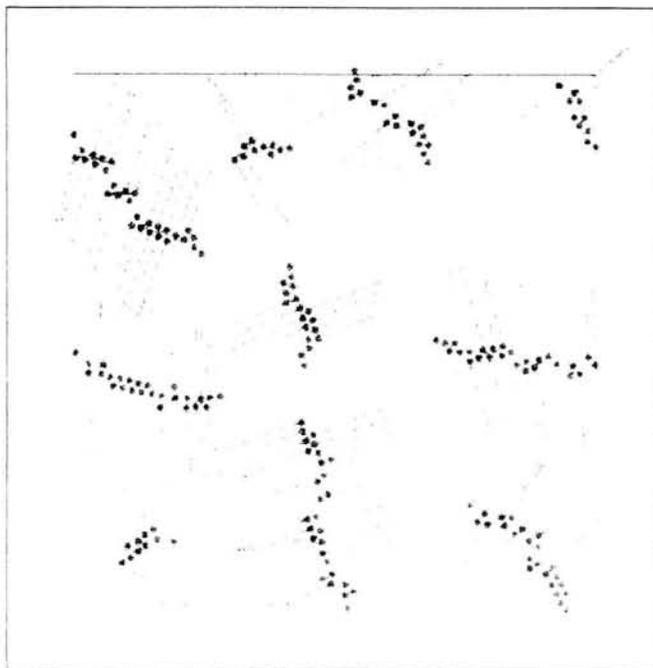


Figura 4.16 Configuración, sistema "2".

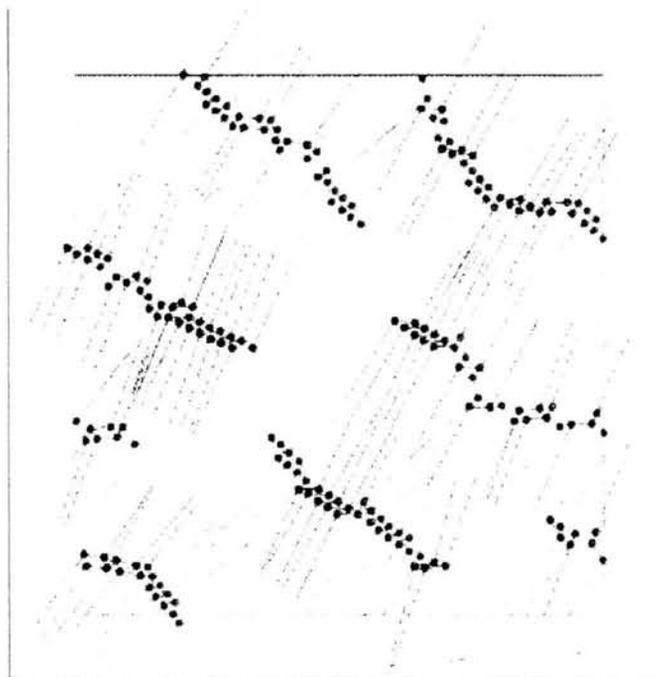


Figura 4.17 Configuración, sistema "3".

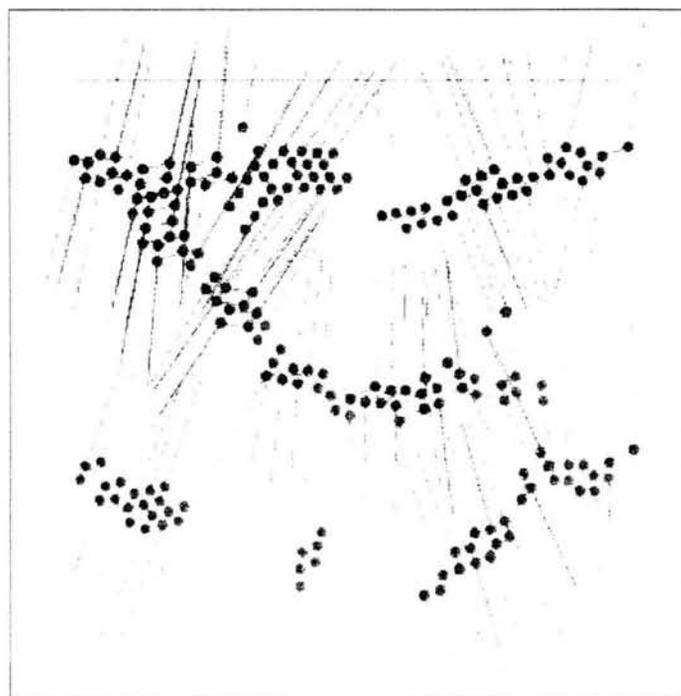


Figura 4.18 Configuración, sistema "4".

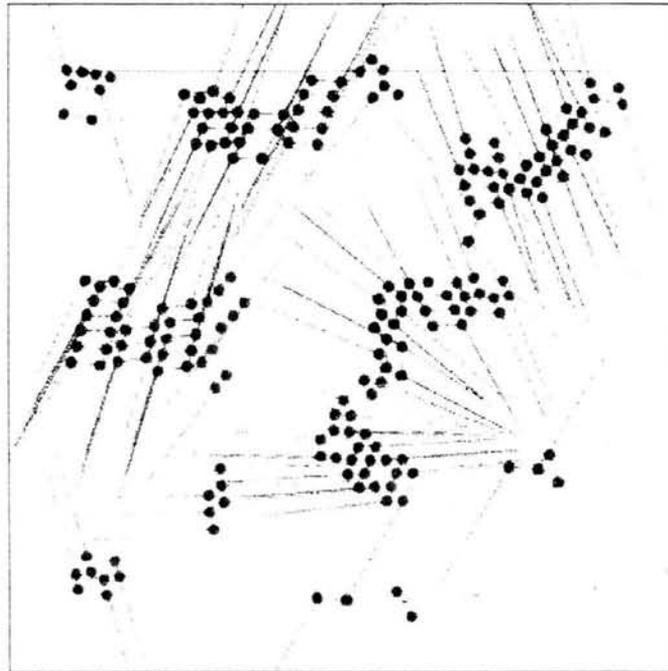


Figura 4.19 Configuración, sistema "5".

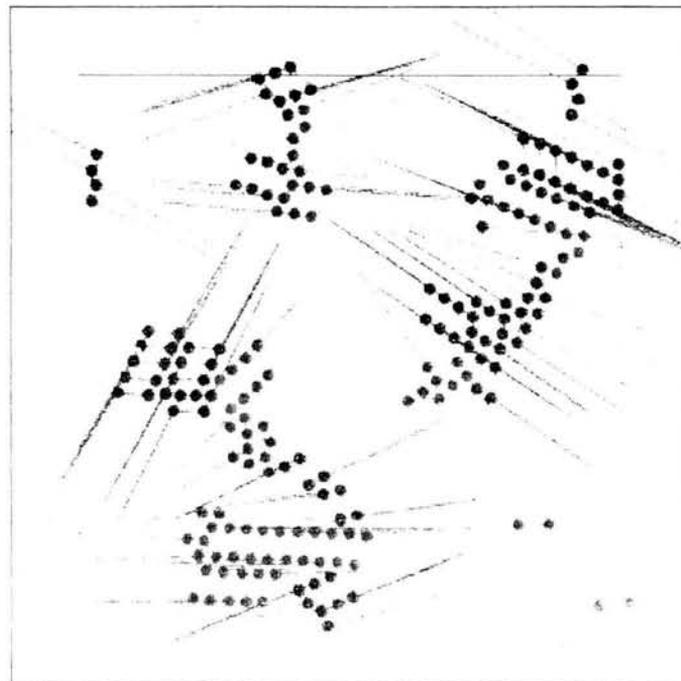


Figura 4.20 Configuración, sistema "6".

La búsqueda de las condiciones que favorecen la formación de los cúmulos homoquirales arroja como conclusión principal que los agregados se forman con mayor frecuencia y de mayor tamaño para casos en los que el parámetro  $b$  (brazo) del modelo es significativamente más grande que el parámetro  $c$  (cuerpo), en particular se puede apreciar que en el caso en que el cuerpo de la aguja es aproximadamente del doble de la distancia mínima del potencial Lennard Jones ( $1.12 \cdot \sigma$ ), las agujas tienden a ensamblarse formando cúmulos de baja energía. Esto se debe a que en este caso, se pueden conjuntar varias interacciones de baja energía entre pares de agujas homoquirales. Para verificar esta observación en un sistema más grande, se realizó la siguiente simulación:  $\sigma = 0.05$ ,  $r_{\min} = \sigma \cdot 1.122 = 0.0561$ ,  $c = 2 \cdot r_{\min} = 0.11220$ ,  $b = (1-c)/2$ ,  $b = 0.8878/2 = 0.4439$ ,  $\rho = 11$ . Con estos parámetros, existen dos mínimos en la función de energía potencial para cada vértice, ubicados ambos en el punto medio del cuerpo de la aguja. La configuración final de este sistema se presenta en la figura 4.21. Como se puede observar en los círculos que se incluyen en esta figura, el sistema en efecto tiende a formar cúmulos homoquirales que en estas condiciones juntan hasta aproximadamente 25 agujas cada uno. En la figura 4.22 mostramos la energía potencial como función de los pasos Monte Carlo para esta simulación, al haber generado miles de configuraciones, como se puede ver, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

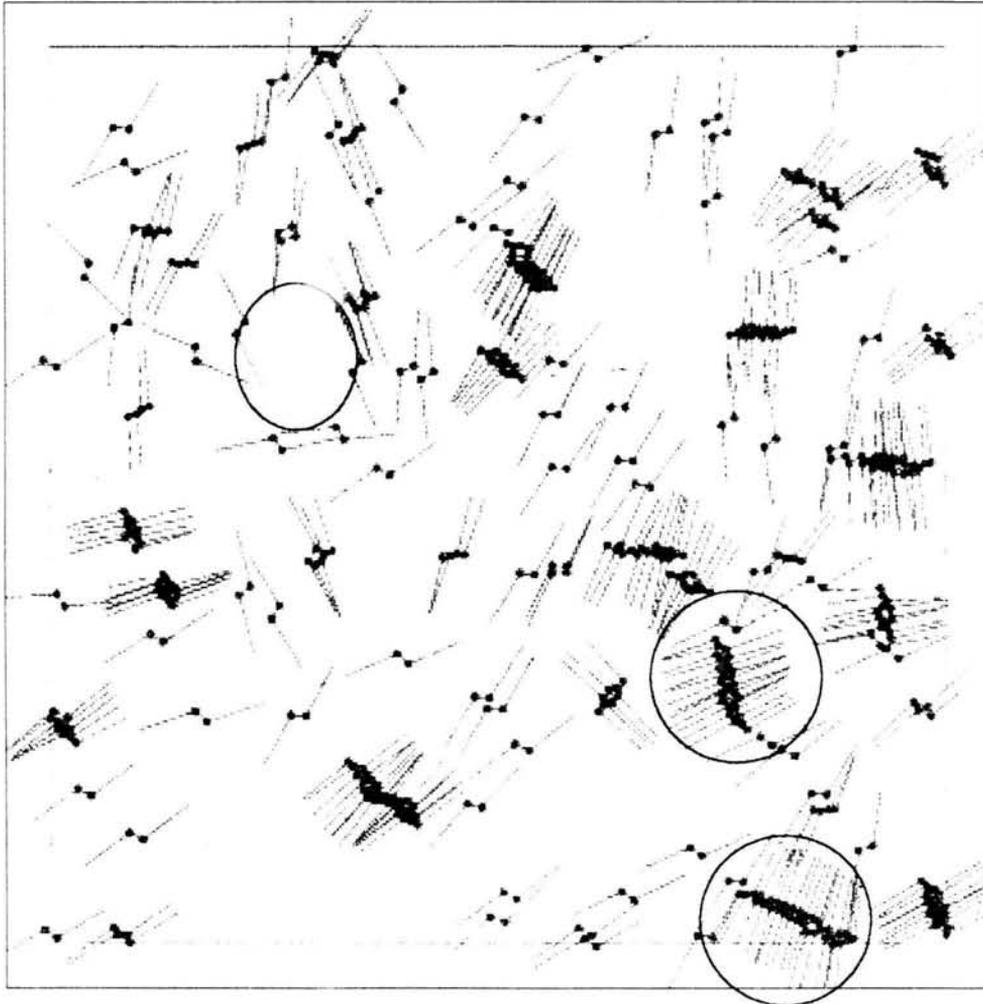


Figura 4.21 Comportamiento del sistema con 500 partículas, donde se puede observar la tendencia a la formación de agregados homoquirales indicados por los círculos.

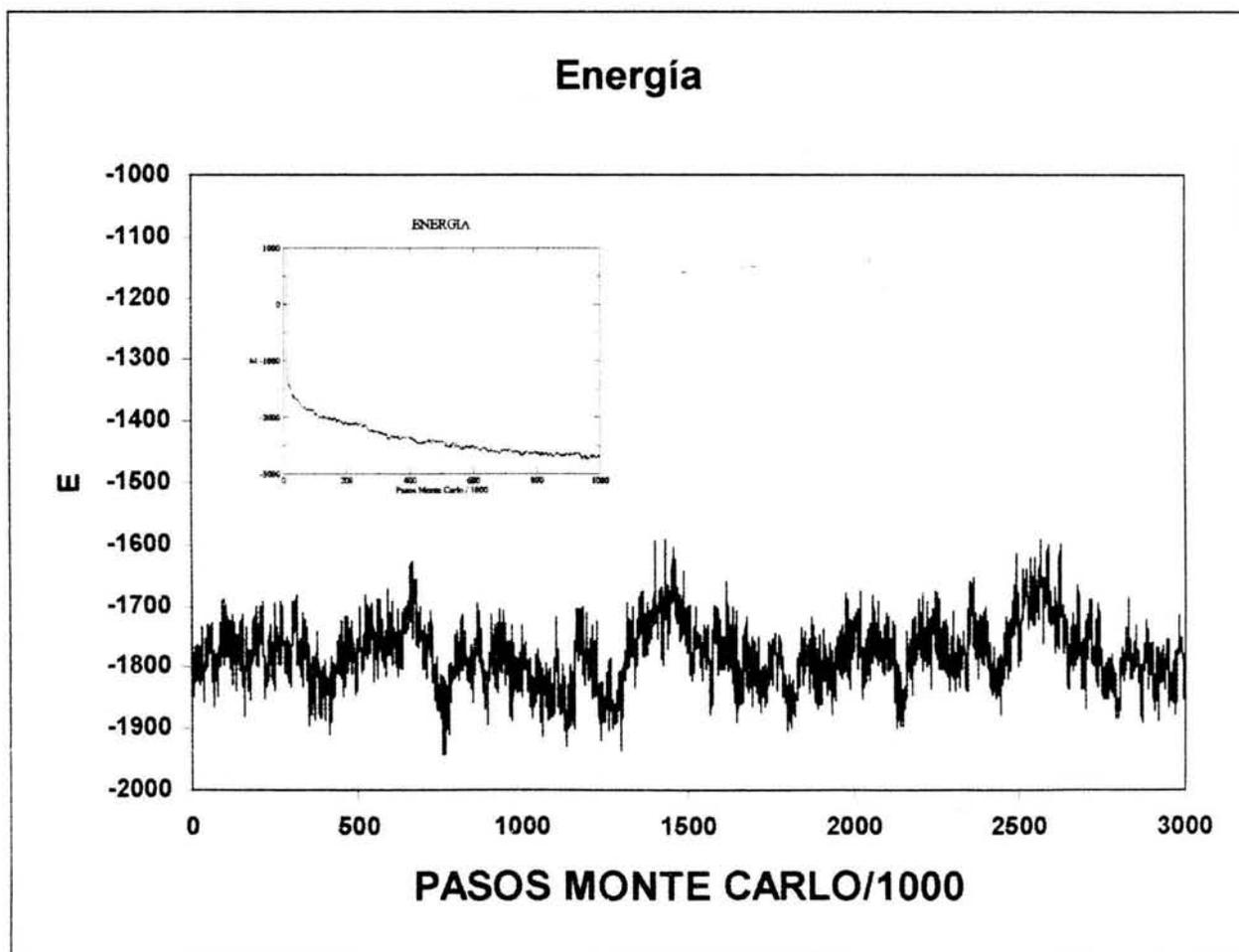


Figura 4.22 Energía potencial del sistema en función del muestreo de pasos MC en un sistema con 500 partículas y  $\rho = 11$ . Como se puede observar el sistema se encuentra en equilibrio.

#### 4.5 ESTUDIOS DE LA FORMACIÓN DE FASES SEGREGADAS PARA EL MODELO DE AGUJAS DOBLADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE GIBBS.

Como se ha indicado en la sección de metodología, el método de Gibbs, permite simular la coexistencia termodinámica de dos fases en equilibrio. Esto se logra mediante la simulación simultánea de dos sistemas en donde uno de los pasos Monte Carlo corresponde al intercambio de una partícula entre las dos cajas de simulación. Debe notarse que una simulación convencional en el ensamble NVT (un sistema en una sola caja, secciones 4.1 a 4.4), es incapaz de reconocer la coexistencia de fases. Esto se debe a que los sistemas que se simulan así son de un tamaño muy pequeño respecto al límite termodinámico ( $N_{\text{part}} \rightarrow \infty$ ) y que en dicha circunstancia, la simulación de una interfase resulta prácticamente imposible [7]. El método de Gibbs por otro lado sí permite el estudio de la coexistencia de fases debido a que el método elimina la necesidad de simular la interfase ya que las dos cajas que se simulan representan el seno de cada una de las fases del sistema.

En esta sección presentamos los resultados de simulaciones de coexistencia de dos fases líquidas bidimensionales. En todos los casos, la configuración inicial del sistema tiene una composición racémica en cada caja de simulación. Conforme se realizan un gran número de pasos Monte Carlo, este método puede reconocer que en ciertas circunstancias, el sistema se equilibra con una composición no-racémica en cada caja. Dicha condición corresponde a la coexistencia de dos fases líquidas bidimensionales, donde cada fase tiene una composición más rica en una de las formas enantioméricas del modelo. Las simulaciones se realizaron con las mismas condiciones del modelo de la sección anterior, y a una temperatura de 0.5, incluyéndose un total de 200 partículas repartidas entre las dos cajas de simulación (en la configuración inicial, 100 partículas en cada caja, cada una con una fracción mol de 50 % de cada forma quiral). Se realizaron simulaciones a tres densidades: 15, 17 y 20. En las figuras 4.23, 4.25 y 4.27 se incluyen gráficas de la fracción mol de agujas derechas en las dos cajas de simulación en una secuencia de pasos Monte Carlo.

Resulta evidente que a las densidades de 15 y 17, el sistema explora transitoriamente configuraciones de segregación parcial donde las fracciones mol de las agujas derechas llegan a ser de hasta 0.7 y 0.3 en cada caja, sin embargo, no se observa que el sistema permanezca con una composición segregada fija. Por otro lado, para la densidad de 20, el sistema alcanza una segregación de alrededor de 85% y que una vez alcanzada esta composición, las dos fases permanecen segregadas manteniendo esa misma composición. En las figuras 4.24, 4.26 y 4.28 se presentan las configuraciones finales de estas simulaciones. Estos resultados indican que para el modelo estudiado, el sistema es en efecto capaz de segregarse de manera parcial (85%) para una densidad de 20.

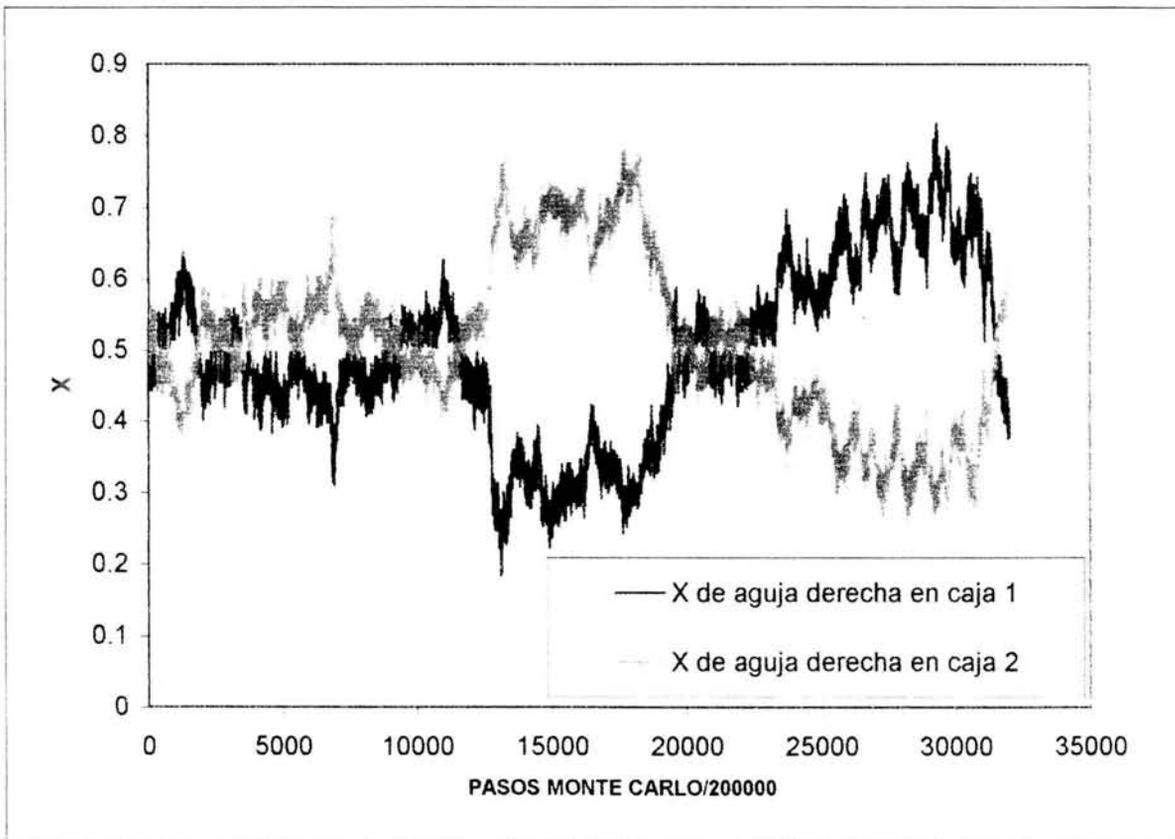


Figura 4.23 Gráfica del sistema en términos de la fracción mol de la aguja derecha en una secuencia de pasos MC para una  $\rho=15$ .

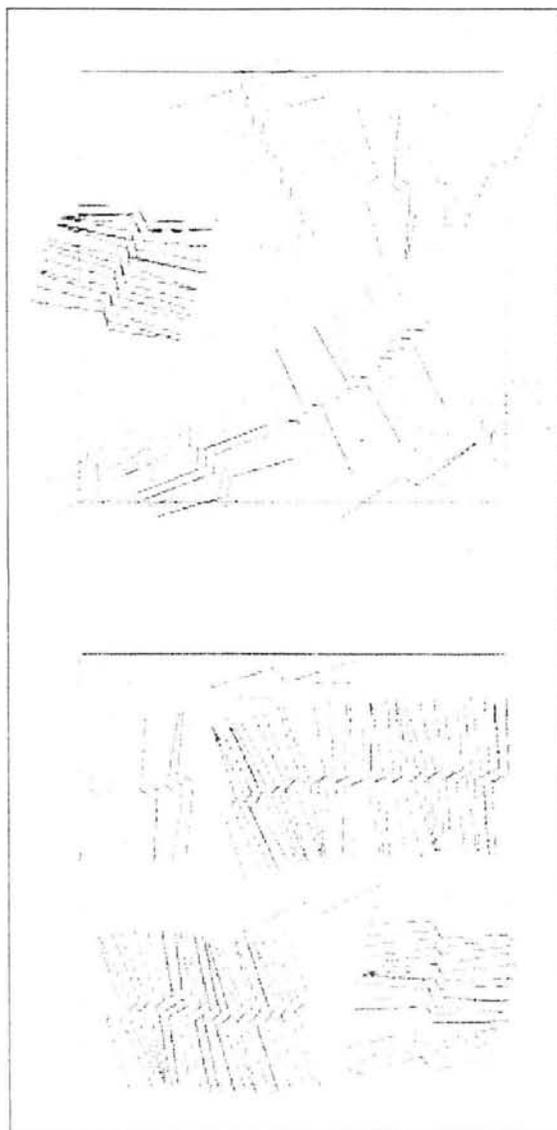


Figura 4.24 Configuración final del sistema para una  $\rho = 15$

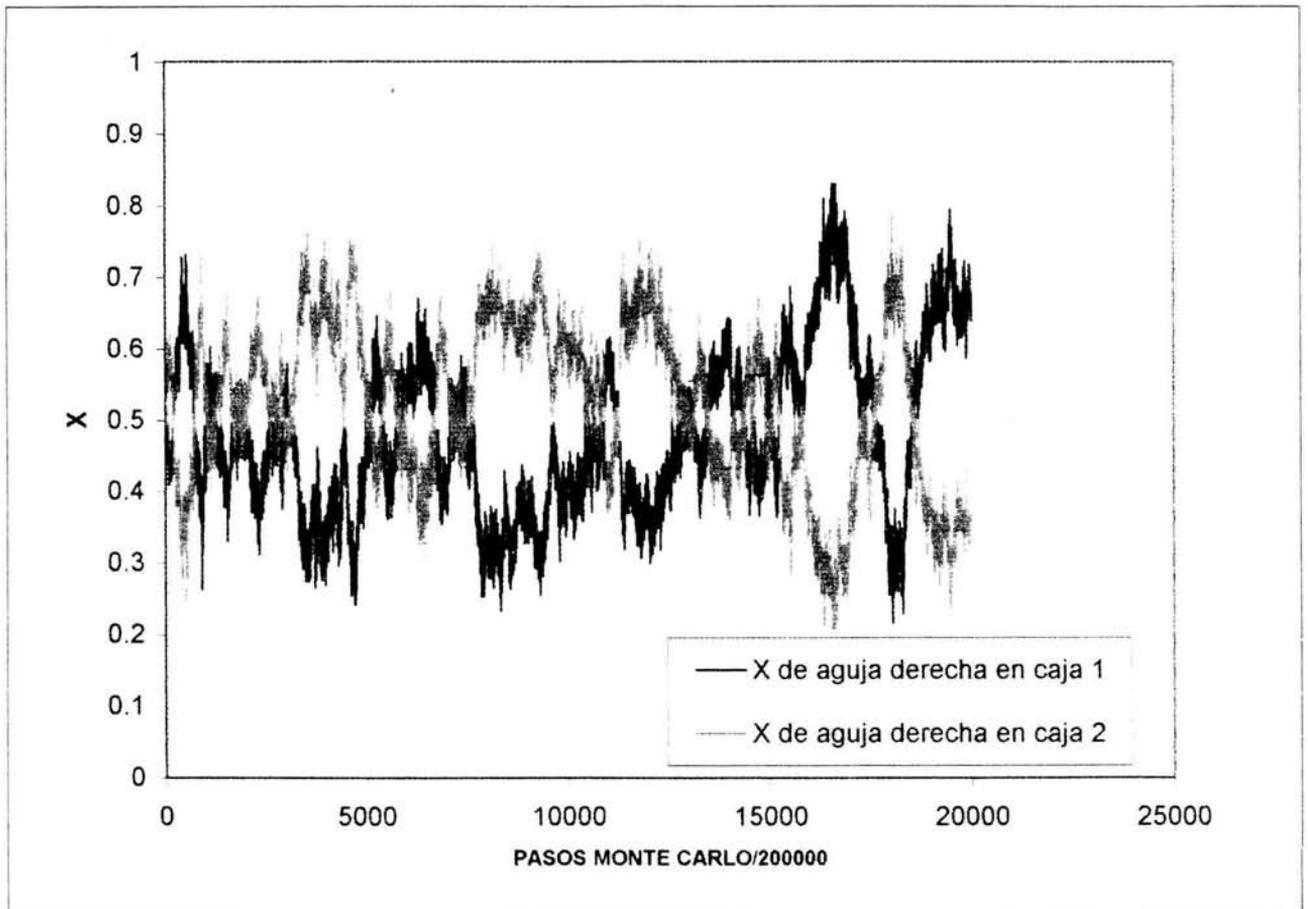


Figura 4.25 Gráfica del sistema en términos de la fracción mol de la aguja derecha en una secuencia de pasos MC para una  $\rho=17$ .



Figura 4.26 Configuración final del sistema a una  $\rho = 17$

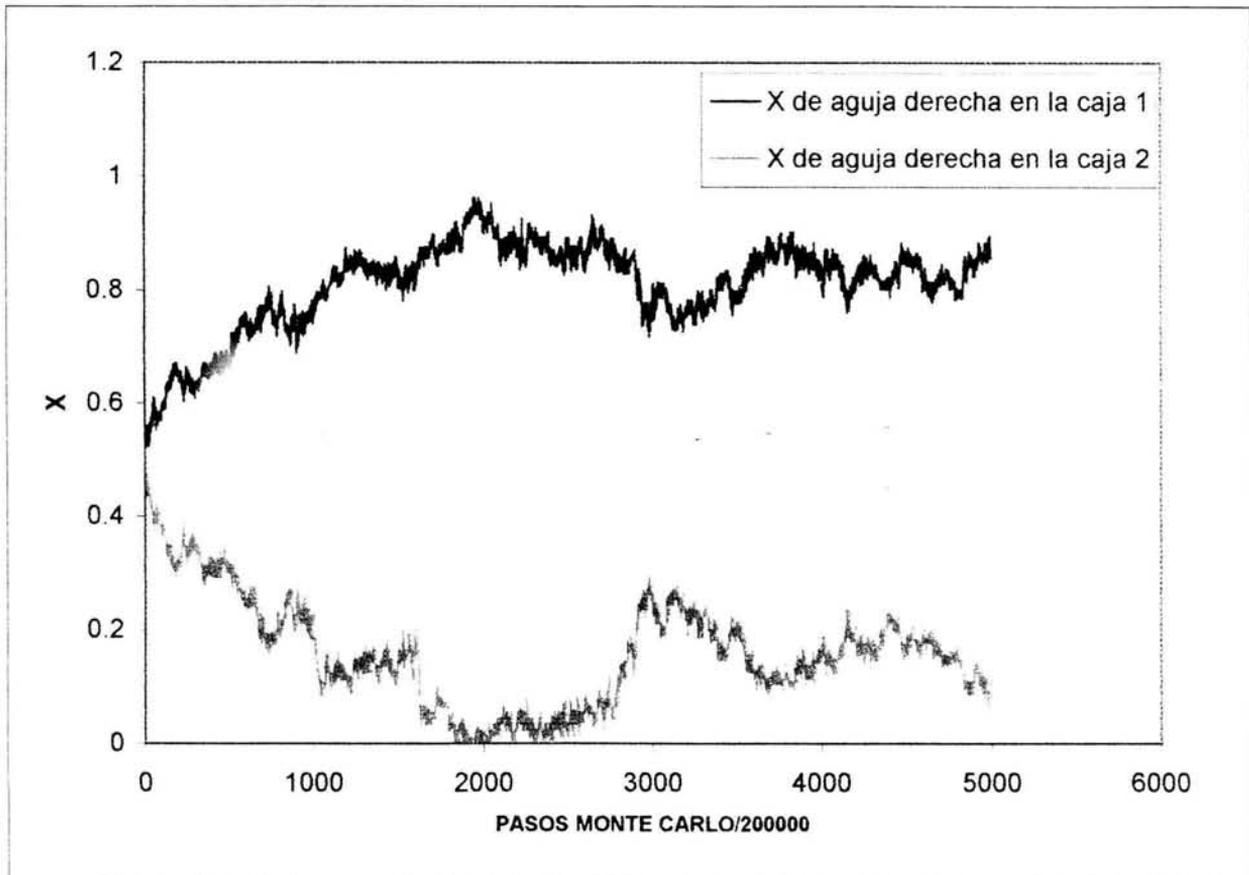


Figura 4.27 Gráfica del sistema en términos de la fracción mol de la aguja derecha en una secuencia de pasos MC para una  $\rho=20$ .



Figura 4.28 Configuración final del sistema a una  $\rho = 20$

## *CAPÍTULO 5*

### **CONCLUSIONES**

- 1) Se verificó que el programa de simulación de Monte Carlo del modelo de agujas dobladas reproduce satisfactoriamente resultados previos respecto a la transición isotrópico-nemático [9] en el límite en el que el modelo corresponde al de agujas rectas duras (sin interacciones Lennard-Jones). También se verificó que las propiedades de equilibrio que se pueden calcular con el programa son independientes de la configuración con la que se inicia la cadena de Markov de la simulación. Con estas pruebas se afirma que el programa funciona adecuadamente y puede ser empleado para caracterizar numéricamente al sistema.
- 2) Cuando los parámetros del modelo corresponden al caso de agujas rectas con interacciones Lennard-Jones en los extremos de la aguja, para el caso de  $\epsilon=1,2$  y  $3$  y  $\sigma=0.10$ , se demostró que, a diferencia del modelo de agujas duras y rectas, el sistema permanece en una fase isotrópica a densidades de hasta  $30$ . Esto se debe a que cuando las interacciones están presentes, existe un proceso de asociación entre los centros de interacción que tiende a impedir que las agujas se coloquen de manera paralela entre sí con lo que se destruye el orden orientacional global del sistema característico de la fase nemática.
- 3) Para el modelo de agujas dobladas con interacciones Lennard-Jones, se realizó una serie de simulaciones en el ensamble NVT para diferentes casos del modelo. En esta serie de simulaciones se buscaban las condiciones del modelo en las que se observara la formación de cúmulos de agregación de moléculas de la misma quiralidad. La formación de estos agregados homoquirales se considera un indicio de que en estas circunstancias el sistema podría llegar a segregarse, es decir a formar dos fases líquidas

bidimensionales parcialmente miscibles entre sí, donde cada una de las fases tiene una mayor proporción de una de las dos formas quirales. Se concluyó, por inspección visual de las configuraciones generadas, que el modelo de agujas dobladas con:  $\sigma = 0.05$ ,  $c = 0.11220$ ,  $b = 0.4439$  tiende a formar dichos cúmulos homquirales de manera importante. Con este resultado se procedió a investigar la posible formación de fases segregadas para éste caso particular del modelo mediante el método de Gibbs.

- 4) Se estudió la posible segregación quiral para el modelo con las condiciones de la sección anterior mediante la simulación simultánea de dos cajas de simulación (método de Gibbs). Se encontró que, a la densidad de 20, se observa que las configuraciones del sistema tienden a corresponder a dos fases muy segregadas. Con este resultado se afirma que a dichas condiciones se presenta una separación en un 85 % de las formas quirales para densidades suficientemente altas. Este es un resultado muy valioso debido a que a partir de dicho modelo a ciertas condiciones se podrán construir otros con un grado de detalle mucho mayor con el que se representen fehacientemente las propiedades de los sistemas reales, y con lo cual será posible distinguir cuales son las características moleculares que más contribuyen a la segregación en sistemas bidimensionales. Por lo que se concluye que este estudio es altamente confiable para seguir con futuras investigaciones.

---

---

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Stanley H. Pine, "Química Orgánica", Cuarta Edición, Mcgraw-Hill, 1988.
- [2] Roger A. Sheldon "Chirotechnology: industrial synthesis of optically active compounds", Ed. Marcel Dekker, 1993.
- [3] Pierre Nassoy, Michel Goldmann, Otham Bouloussaz y Francis Rondelez, Phys.Rev. Lett. 1995, 75:457-461.
- [4] Isabelle Weissbuch, Maria Berfeld, Wim Bouwman, Kristian Kjaer, Jens Als-Nielsen, Meir Lahav y Leslie Leiserowitz, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119:933-942.
- [5] Ira N. Levine, "Fisicoquímica", Tercera Edición, McGraw-Hill, 1991, pp. 952-955.
- [6] G.S. Fishman, "Monte Carlo: concepts, algorithms and applications", Springer-Verlang, 1996.
- [7] Daan Frenkel & Berend Smit "Understanding Molecular Simulation, from Algorithms to Applications" Second Edition Vol.1
- [8] Collings Peter J. "Liquid Crystal" Ed. Adam Hilger, 1990.
- [9] D. Frenkel and R. Eppenga, Phys. Rev. 1985, 31:1776-1787.
- [10] I. Nieves "Potencial Químico y Cambios de Fase". 1977-2000.
- [11] Rubén Morones I. CIENCIA UANL / Vol.5, No. 2, Abril-Junio 2002

- [12] F. Tsien y J.P. Valleau, *Molecular Physics*, 1974, Vol. 27, No. 1,177-183.
- [13] Andrew R. Leach "Molecular Modeling, principles and applications" Second Edition, Prentice Hall.
- [14] Raúl A. Perusquía. "Modelo Bidimensional de Enantiómeros: Una Simulación de Monte Carlo". Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas UNAM 2003.
- [15] Donald A. McQuarrie, John D. Simon, "Physical Chemistry", A Molecular Approach University Science Books, Sausalito, California, pp. 662-670.