

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DEL EMPAQUETAMIENTO
BIDIMENSIONAL DEL MODELO p - q POR EL
MÉTODO DE MONTE CARLO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. JULIO CESAR ARMAS PÉREZ

Tutor: Dr. Jorge Peón Peralta.



MEXICO, D.F

2007



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.

Agradecimientos

Agradezco enormemente a mi director de Tesis, el Dr. Jorge Peón Peralta, por todo el tiempo y dedicación mostrado en este trabajo de tesis; así como también agradezco a los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. Roberto René Salcedo Pintos y el Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, por su aportaciones y observaciones para el buen desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial para mi asesora de tesis, la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, por toda la paciencia y todo el apoyo para la realización de este proyecto.

Agradezco a mis sinodales, ya que gracias a sus aportaciones, se obtuvo un mejor resultado de este escrito.

Agradezco al Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la UNAM, por todas las facilidades mostradas, así como también agradezco al **CONACYT** por la beca otorgada a través del apoyo No. 214336 y del proyecto P49824-F y a la **DGAPA** a través del proyecto IN107606 por el apoyo financiero para la adquisición del equipo de cómputo indispensable para la obtención de los resultados de la tesis. También agradezco al proyecto Universitario **FENOMECC** por el apoyo técnico para una óptima condición operativa del equipo de cómputo.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme mi formación académica y profesional.

Dedicatorias

Primeramente, quiero dedicar y agradecer a Dios por siempre darme todo lo necesario para poder estar aquí y que me permita continuar en esta maravillosa carrera de la investigación.

A mis hermanos Sandra, Geno, José, Víctor y Liliana, que son parte muy importante en mi vida y que este trabajo sea un aliciente para ellos, de que las metas se pueden cumplir con trabajo y esfuerzo.

A Georgina, por todo su amor, cariño y comprensión y quiero que siempre te sientas muy orgullosa de mi, como yo lo estoy de ti. Para que este trabajo sea el inicio y la base de nuestro sueño.

Para todos mis compañeros de Fisicoquímica, que han hecho de mi estancia una experiencia inolvidable y en los que he encontrado grandes amigos como son Lizette, Fabian, Humberto, Raquel y Nessim.

Para mi gran amigo Jorge Soriano y toda su maravillosa familia, a la que siempre estaré agradecido por todo su apoyo y su amistad. Así como a mi amiga Vanessa y mi amiga Araceli, que han sido y serán, mis mejores amigas. A Angélica Valencia, a la que considero una gran persona y que me ha brindado una amistad sincera.

Y en especial para mis padres, el †Sr. Julian Alfonso Armas Ballesteros y la Sra. Rosalina Pérez Dominguez por todo su amor, apoyo y cariño y por ser los mejores papás del mundo.

Y finalmente para todas aquellas personas que sin su ayuda no hubiese sido posible la culminación de este trabajo y no las mencione, gracias a todos.

Índice General

Índice General	II
1 Introducción y Objetivos	1
2 Antecedentes	4
2.1 Quiralidad	4
2.1.1 Quiralidad en la Ciencia de los Materiales	7
2.1.2 Quiralidad en la Química Supramolecular	8
2.1.3 Quiralidad en los Sistemas Bidimensionales	8
2.1.4 Estudios experimentales de sistemas en dos dimensiones	9
2.2 Separación de fases	11
2.3 Transiciones de fase	15
3 Bases Teóricas de las simulaciones	17
3.1 Simulación Monte Carlo	18
3.1.1 El Método Monte Carlo	18
3.1.2 Importancia de Muestreo	19
3.1.3 El Método Metropolis	20
3.2 Mecánica Estadística	22
3.3 Algunos Conjuntos Estadísticos Representativos	25
3.3.1 Ensamble Canónico	25
3.3.2 Ensamble Isotérmico-Isobárico	29
3.3.3 Ensamble de Gibbs	32
3.3.4 Ensamble de Gibbs-Extendido	35
4 Detalles de la simulación	38
4.1 Condiciones periódicas a la frontera	38
4.2 Movimiento de las partículas	39
4.3 Unidades Reducidas	40
4.4 Función de Distribución Radial	41

5	El Modelo p-q	44
5.1	Antecedentes	44
5.2	Modelos teóricos en 2D	46
5.2.1	Modelo de Discos Duros	46
5.2.2	Modelo de Agujas Rectas en 2D	47
5.2.3	Modelo de Barras	48
5.2.4	Modelo de Agujas dobladas en 2D	50
5.3	Descripción del Modelo p - q	52
6	Resultados	55
6.1	Pruebas de código	56
6.2	Ecuaciones de Estado	60
6.3	Estudios en el Ensamble de Gibbs	60
6.3.1	Resultados $L^* = 5.4$	65
6.3.2	Resultados $L^* = 15.0$	75
7	Conclusiones	83
	Referencias	85

Introducción y Objetivos

En Química existen compuestos que guardan entre sí una relación de imágenes especulares no superponibles a los cuales se les conoce como *enantiómeros*. Debido a esta característica, estas moléculas presentan la propiedad denominada quiralidad. Dichos compuestos tienen una enorme relevancia en diversos campos y han sido objeto de estudio en áreas tanto de la Química, la Biología, la Farmacología y la Ciencia de los Materiales. Cuando estos compuestos son sintetizados en el laboratorio, el producto frecuentemente resulta ser una mezcla del 50 % de cada uno de los enantiómeros, a la que se le denota como mezcla racémica. Al proceso de separación de una mezcla racémica se le conoce como segregación quiral, el cual es un tema de estudio de relevancia en la actualidad [1]

El propósito general de este proyecto es el de identificar las características del potencial intermolecular que son responsables de la segregación quiral. Para alcanzar este objetivo, se han diseñado y estudiado sistemas modelo con características quirales que permitan la adecuada separación de las componentes de las interacciones. Para lograr este fin se propone usar la metodología de la Termodinámica Estadística, ya que es la disciplina que relaciona las características microscópicas de la materia, con sus propiedades termodinámicas. Es muy importante resaltar que a la fecha son pocos los estudios que se han reportado en la literatura donde se estudie este problema de esta forma. El proyecto a largo plazo consiste en avanzar en la complejidad de los modelos para hacerlos más realistas. Esto se ha llevado a cabo en etapas, partiendo de lo más simple a lo más complejo. En una primera etapa algunas investigaciones han considerado las interacciones del tipo van der Waals, en donde a su vez se ha hecho una división explícita entre la parte atractiva y la parte repulsiva del potencial.

Estudios experimentales realizados por Nassoy[2], exhiben que es posible obtener segregación por dominios en una monocapa formada de una mezcla racémica de moléculas anfifílicas, cuando éstas son depositadas sobre una balanza de Langmuir y su área superficial es reducida; en otras palabras, el proceso de segregación quiral se facilita cuando el sistema es bidimensional. Este hecho experimental es una de las motivaciones que nos llevan a estudiar un modelo que

presente quiralidad en dos dimensiones. Aunado a esto, existe una relevancia muy importante en años recientes de estudiar los procesos de adsorción y auto-ensamblaje (empaquetamiento) de moléculas confinadas sobre superficies (p. ej. oro o grafito), debido a que son de gran interés en áreas como la catálisis heterogénea, así como en procesos de reconocimiento molecular, que tienen una aplicación tecnológica en la fabricación de sensores químicos [3, 4], ya que permiten un proceso de selectividad de ligamiento entre un substrato y un enantiómero; a este proceso se le conoce como reconocimiento quiral.

Un primer modelo que se propuso para estudiar este fenómeno es el llamado de Agujas Duras Dobladas[5]. Este sistema quiral en dos dimensiones solo considera repulsiones que además son infinitas y las moléculas carecen de volumen, por lo que el fenómeno de segregación tiene su origen en el volumen excluido. Este sistema presenta segregación para todas las posibles conformaciones moleculares con una sola excepción. Es decir, existe una forma molecular específica para la cual no es posible dicha segregación aun cambiando drásticamente las condiciones termodinámicas del sistema, como es la densidad.

Para este trabajo, se presenta un nuevo modelo denotado con el nombre de p - q , que no ha sido reportado en literatura y que se puede pensar como una versión simplificada de una molécula real, la cual es quiral mientras se encuentra restringida a desplazarse en un medio bidimensional, como podría ser una superficie o una interfase. El modelo p - q se encuentra constituido por una barra con longitud L y ancho B , unida a uno de sus extremos con un semicírculo de diámetro igual al ancho de la barra; el otro extremo se encuentra unido con un círculo de diámetro D . Estos parámetros L , B , y D pueden ser modificados de tal manera que podemos crear diversas conformaciones moleculares con el objetivo de encontrar que geometría permite un empaquetamiento entre partículas con idéntica quiralidad (homoquirales) o de distinta quiralidad (heteroquirales).

Este modelo corresponde a un potencial intermolecular que es infinitamente repulsivo y representa un avance en alcanzar una mayor complejidad en el modelo. Es decir, es más realista que el de Agujas Dobladas debido a que las moléculas tienen volumen. Otra motivación muy importante para este trabajo, son los resultados obtenidos por Bernasek[6] al estudiar la adsorción de moléculas con una geometría muy semejante al modelo propuesto en esta investigación sobre una superficie de grafito. Esta sustancia, estudiada mediante técnicas de microscopía, muestra empaquetamientos muy interesantes cuando se confina a un dominio bidimensional.

Por lo tanto, una pregunta que debe ser explorada es si el tipo de empaquetamiento bidimensional (que puede implicar segregación en algunos casos) es general, independiente de la conformación molecular o si es más imputable a la forma de la molécula. El propósito de este trabajo es explorar distintas conformaciones moleculares, esto es variando los parámetros L y D del modelo, así como ciertas condiciones termodinámicas como la densidad.

Esto se llevará a cabo mediante simulaciones numéricas, por lo que se diseñaron e implemen-

taron diversos programas de simulación, basados en el método de Monte Carlo, en distintos ensambles adecuados que nos permitan el estudio y la caracterización del tipo de empaquetamiento presente para las diversas geometrías moleculares propuestas y en su caso, si alguna conformación en particular presenta una segregación quirál. Un punto importante a destacar en este trabajo es la implementación por primera vez de una técnica tipo Monte Carlo denotada ensamble de Gibbs extendido, para el estudio de la transición de fase tipo segregación quirál.

Por todo esto, los objetivos propuestos para este trabajo de tesis son:

- Se propondrá un modelo molecular que será lo suficientemente básico para representar a una molécula real quirál confinada a un espacio bidimensional. Este modelo nos proporcionará información, a un nivel fundamental, de cuales deben ser las características que debe contener el potencial intermolecular para que el sistema presente una transición de fase tipo segregación quirál.
- Para ello, se diseñarán e implementarán diversos programas de simulación, basados en el método de Monte Carlo, en los ensambles termodinámicos adecuados y que sirvan de herramienta para realizar la caracterización (condiciones termodinámicas del sistema) de ciertas conformaciones moleculares propuestas.
- Se efectuarán simulaciones de prueba de código, con la finalidad de comprobar la consistencia de resultados para los casos límite que presenta el modelo propuesto en este proyecto, los cuales ya han sido reportados en la literatura.
- Mediante simulaciones en el ensamble NpT se obtendrán las ecuaciones de estado, con lo que se pretende encontrar indicios acerca de un mejor empaquetamiento para sistemas cuyos componentes presentan la misma quiralidad, con respecto a un sistema compuesto por moléculas de quiralidades distintas. Posteriormente, se realizarán simulaciones en el ensamble de Gibbs para estudiar la posibilidad de que el sistema presente una transición de separación de fases espontánea, a partir de una mezcla racémica, para una amplia gama de conformaciones moleculares.
- Se caracterizará de manera cualitativa el tipo de empaquetamiento presente en los sistemas simulados, a través del cálculo de las funciones de distribución radial.

Antecedentes

2.1 Quiralidad

La estereoquímica es la rama de la Química que se encarga del estudio de la estructura de las moléculas en tres dimensiones. Dentro de la estereoquímica, encontramos la estereoisomería, que estudia los compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero su distribución espacial y enlaces químicos entre átomos es diferente; a estos compuestos se les denomina isómeros y presentan propiedades químicas y físicas diferentes[7].

Una clase particular de isómeros que sólo se diferencian por la orientación espacial de sus átomos (pero que sus átomos se encuentran unidos de la misma forma) se les denomina *estereoisómeros*. Desde un punto de vista geométrico, Lord Kelvin dio la siguiente definición de quiralidad en una presentación en Baltimore en 1884: *Denomino quiral y digo que tiene quiralidad, a toda figura geométrica o todo grupo de puntos, si su imagen en un espejo plano, idealmente realizada, no puede hacerse coincidir consigo misma*. En otras palabras, la quiralidad se puede describir como la propiedad que se presenta cuando una molécula (o agregado de moléculas) no es superponible con su imagen especular. Ésta se presenta en diversos materiales naturales, como son las moléculas orgánicas y las estructuras biológicas. A los compuestos que presentan ésta característica se les denomina moléculas quirales y en años recientes ha crecido el interés en el estudio de dichas moléculas, entre otras razones importantes, porque la vida esta basada en componentes quirales.

Las moléculas quirales pueden describirse como moléculas gemelas, con una constitución atómica idéntica, ángulos y distancias atómicas iguales pero con una distribución espacial diferente, debido a que una es la imagen especular de la otra. Las especies químicas correspondientes a cada imagen especular se les denomina *enantiómeros* y la nomenclatura más común utilizada para diferenciar a los enantiómeros tipo izquierdo y tipo derecho son Levógiro (L) y Dextrógiro

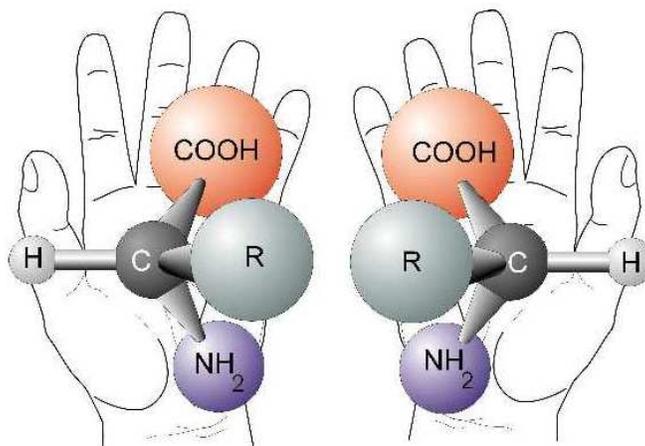


Figura 2.1: Representación de una molécula quiral

(D) o Sinister (S) y Rectus (R) respectivamente. A una mezcla equimolar de dos enantiómeros se le da el nombre de *racemato* y el adjetivo correspondiente se denota como racémico, como por ejemplo, una mezcla racémica. A la operación de separar a una mezcla racémica en sus componentes puros se le denomina resolución quiral[1].

Debido a su similitud, muchas de las propiedades físicas y químicas de los enantiómeros son idénticas, excepto cuando éstas interactúan con luz polarizada, ya que presentan *actividad óptica* (rotan el plano de la luz). Cuando las moléculas quirales interactúan con un ambiente quiral, la capacidad de un enantiómero de reconocer una de las formas quirales de otro compuesto tiene una relevancia muy importante y juega un papel clave en muchos procesos biológicos, debido a que diversas moléculas biológicamente activas son quirales. En la naturaleza por ejemplo, las proteínas se encuentran formadas únicamente por aminoácidos en su forma enantiomérica tipo L, mientras que el ADN y el ARN se encuentran formados por azúcares en su forma enantiomérica tipo R.

Resulta de un gran interés el hecho de que en la naturaleza la producción de los compuestos quirales es asimétrica, o sea, que se produzca alguna de las formas enantioméricas en un alto porcentaje. Por otro lado, se ha visto que cuando se desean obtener estas moléculas en el laboratorio, la síntesis de un compuesto con componentes quirales se genera en una proporción del 50 % de cada una de las formas enantioméricas, es decir, se sintetiza en forma de mezcla racémica. Este fenómeno representa un reto muy importante para la industria farmacéutica y para la industria de los alimentos. De hecho, aproximadamente un 50 % de los compuestos con importancia farmacéutica contienen en su constitución un centro quiral y un 25 % de ellos son utilizados en forma de mezcla racémica. Sin embargo, se ha observado que la respuesta de

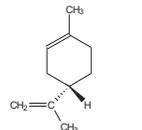
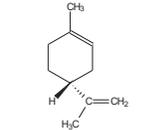
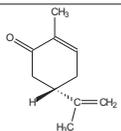
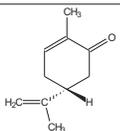
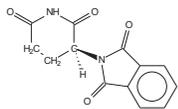
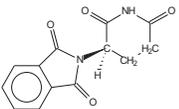
COMPUESTO QUIRAL	FORMA ENANTIOMERICA	
	(S)	(R)
<i>Limonene</i>	 <i>Sabor Limón</i>	 <i>Sabor Naranja</i>
<i>Carvone</i>	 <i>Alcarabea</i>	 <i>Yerbabuena</i>
<i>Talidomida</i>	 <i>Efecto Sedante</i>	 <i>Efecto Teratogenetico</i>

Figura 2.2: Ejemplos de la respuesta biológica del cuerpo humano con respecto a las formas enantioméricas de un compuesto quiral

los seres vivos (o actividad biológica) a las formas enantioméricas de un compuesto en algunos casos llega a ser totalmente diferente.

Es tal la importancia de los efectos que presentan las formas enantioméricas de un medicamento, que la *U.S. Food & Drug Administration* (FDA) ha declarado que si un fármaco es quiral, los efectos biológicos de los 2 enantiómeros deben ser determinados totalmente[8]. Esto, debido a lo ocurrido en los años 50's a causa de la talidomida. La talidomida es un fármaco que se administraba en su forma racémica como sedante y calmante de las náuseas producidas por los meses iniciales del embarazo y tuvo un impacto muy importante, ya que casi no presentaba efectos secundarios ni era letal en dosis altas. Años más tarde, se descubrió que la forma enantiomérica S-talidomida era teratogénica, lo que provocó malformaciones genéticas a cientos de recién nacidos por todo el mundo, por lo que a este suceso se le conoce como la catástrofe de la talidomida.

Otro ejemplos acerca de la respuesta biológica que tiene un organismo con respecto a un compuesto quiral se observa con la molécula del limonene, que en su forma S-lemonene, al degustarlo tiene un sabor a limón, mientras que en su forma R-lemonene, tiene un sabor a naranja. En la tabla 2.2 se presentan diversos ejemplos de compuestos quirales y su respuesta en el organismo.

Pero la quiralidad no solo se ve manifestada a nivel microscópico, sino también se ha en-



Figura 2.3: Manifestación de la quiralidad en organismos macroscópicos

contrado a nivel macroscópico y ejemplo de ello se observa en ciertas especies de caracoles, cangrejos, cetáceos (narwhal), peces y algunas clases de plantas con características quirales, ya que no pueden ser superpuestos sobre su imagen especular(figura 2.3).

2.1.1 Quiralidad en la Ciencia de los Materiales

En los últimos años, el concepto de quiralidad dentro de la Ciencia de los Materiales ha tenido una importancia fundamental en la nanociencia y nanotecnología, ya que juega un papel clave en el comportamiento de diversos materiales como son los cristales líquidos[9], así como en el diseño y la fabricación de dispositivos de reconocimiento molecular y de sensores químicos.

Tomemos por ejemplo un metal (y su superficie asociada) la cual es normalmente aquiral; sin embargo, al añadir moléculas quirales o aquirales sobre la superficie del metal, éste adquiere la característica de quiralidad; a este fenómeno se le conoce como “modificación quiral”. Un gran número de estudios recientes han reportado sobre la nucleación y el crecimiento de estructuras quirales dentro de monocapas moleculares adsorbidas; esto debido al depósito de moléculas quirales o proquirales sobre la superficie de un sustrato aquiral. Dichas superficies quirales son generalmente de gran interés en campos de la catálisis asimétrica heterogénea, la construcción de sensores químicos y en general, del estudio de la separación de componentes quirales.

2.1.2 Quiralidad en la Química Supramolecular

La Química Supramolecular es una área de la Química que ha tenido un auge importante en épocas recientes y es de gran relevancia para esta investigación, ya que se encarga del estudio del auto-empaquetamiento y auto-organización que presentan ciertas moléculas, es decir, la formación y el comportamiento de agregados moleculares, creados a partir de fuerzas de enlace direccionales y no covalentes (puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) que son de interés para la construcción de arquitecturas de moléculas ensambladas[10]. Dentro de los conceptos centrales que maneja la Química Supramolecular se encuentran la auto-organización, el auto-empaquetamiento y el reconocimiento molecular y quiral, por mencionar algunas. El reconocimiento molecular lo podemos definir, en una manera sencilla de comprender, como la selectividad de ligamiento de un sustrato con una molécula receptora. De una manera análoga, el reconocimiento quiral consiste en el ligamiento selectivo de enantiómeros. Por otro lado, debido al avance en las técnicas de microscopía con resolución atómica, la Química Supramolecular ha tomado una fuerte importancia en el estudio de la formación y modificación de superficies creadas a partir de la adsorción de moléculas sobre sustratos, así como en interfases o monocapas[3].

En particular, un fenómeno de gran interés para la Química Supramolecular es la formación de estructuras autoensambladas en un espacio bidimensional donde moléculas no quirales, al ser adsorbidas en sobre una superficie, forma agregados con propiedades quirales.[11]. Esto es, que al ser reducida la dimensionalidad de un sistema provoca que algunas moléculas, que en tres dimensiones presentan características aquirales, lleguen a ser quirales o a formar patrones supramoleculares quirales, como por ejemplo el modelo presentado en esta tesis.

2.1.3 Quiralidad en los Sistemas Bidimensionales

En la naturaleza es frecuente encontrar sistemas moleculares que se encuentran restringidos a desplazarse en dos dimensiones, así como diversos fenómenos que ocurren sobre superficies planas o en estructuras cuasibidimensionales. Ejemplo de ello lo tenemos en los procesos biológicos que se efectúan en las membranas celulares, a la formación de monocapas moleculares, gases adsorbidos sobre superficies y compuestos anfífilos presentes en interfases aire-líquido. Además, estos sistemas se encuentran presentes en diversas aplicaciones tecnológicas como son la catálisis heterogénea y en los dispositivos basados en cristales líquidos.

Cuando se dice que un sistema molecular es “bidimensional” o 2D, se refiere al hecho de que el movimiento del sistema solo se efectuará a lo largo las direcciones x y y . Esto es, las moléculas confinadas pueden rotar sobre el eje z , o efectuar translaciones sobre el plano, pero no puede someterse a ningún movimiento (de rotación o translación) que desplace a algún átomo

en la dirección z [11].

En dos dimensiones, la quiralidad adquiere una gran importancia, ya que la construcción de superficies quirales es un paso crucial para la catálisis heterogénea enantioselectiva, útil tanto en la industria química como en la industria farmacéutica [12]. Aunado a esto, se ha observado que cuando moléculas aquirales son confinadas a dos dimensiones, es posible que se induzca que el sistema exhiba *quiralidad bidimensional* que no se encuentra presente en tres dimensiones; esto es, la molécula y su imagen especular no pueden ser superpuestas por una translación o rotación en la superficie del plano [13]. Este fenómeno es de enorme relevancia para el presente trabajo, debido a que el modelo propuesto en esta investigación, en un espacio en tres dimensiones es aquiral, pero al restringirlo a un sistema en dos dimensiones, las moléculas son quirales bidimensionales.

Por otro lado, la investigación de la quiralidad molecular en sistemas en tres dimensiones es compleja, debido a que las moléculas quirales presentan estructuras cristalinas muy complicadas, por lo que reduciendo la dimensionalidad, estos fenómenos son mucho más sencillos de estudiar.

Con la ayuda de la microscopía de escaneo por efecto túnel (STM), varios fenómenos quirales como son la resolución quiral[14, 15, 16, 17], la amplificación de la quiralidad[18], transición de fases quirales y la pérdida de quiralidad ha sido directamente observada con una resolución atómica sobre sustratos y en sistemas moleculares 2D.

2.1.4 Estudios experimentales de sistemas en dos dimensiones

Parte fundamental para el desarrollo de esta tesis, ha sido la gran cantidad de estudios recientes, que observan y analizan el tipo de empaquetamiento que presentan ciertas moléculas, al ser confinadas sobre un sustrato o interfase. Esto ha sido gracias al uso de microscopios con resolución atómica. En 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventaron el Microscopio de Barrido por Efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM), que ha permitido un avance muy importante en el estudio de superficies a escala nanométrica, con aplicación directa en nanociencia, nanotecnología y Ciencia de los Materiales. Además, el STM ha sido precursor de nuevos microscopios que permiten medir otras propiedades a una escala nanométrica. Debido a este importante descubrimiento, Binnig y Rohrer fueron acreedores al Premio Nobel de Física en 1986[19, 20, 21].

El STM funciona colocando una punta metálica a una distancia de 1-6 Å, sobre la superficie de una muestra conductora o semi-conductora. La idea básica consiste en realizar un barrido con una punta sumamente fina (Wolframio) sobre toda la superficie, a una distancia nanométrica, aplicando un cierto voltaje entre la punta y la superficie; esto genera una cierta intensidad

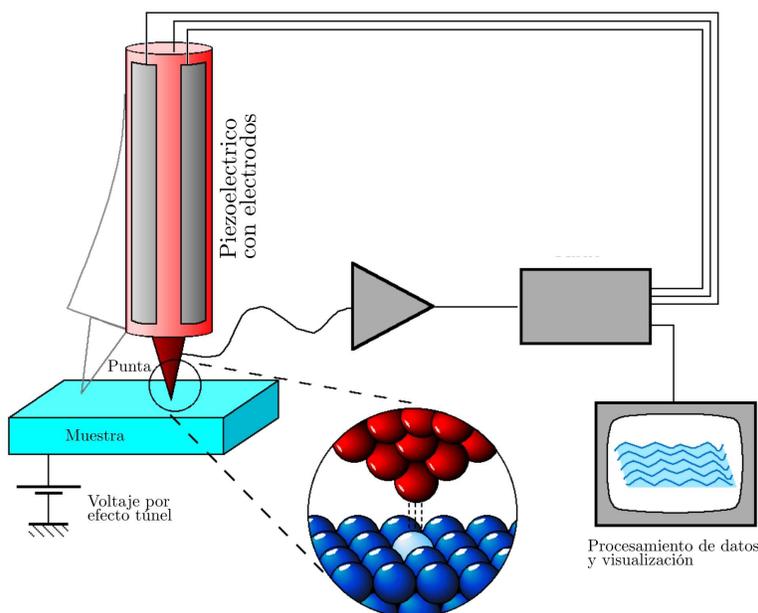


Figura 2.4: El microscopio de barrido por efecto túnel ha intensificado el estudio de procesos sobre una superficie.

de corriente, debido al efecto túnel de las moléculas, con la cual se obtiene una señal que posteriormente es procesada para generar una topografía de alta resolución de la superficie. En ciertos casos, se la logrado llevar a cabo la manipulación de la posición de los átomos y las moléculas sobre una superficie (figura 2.4).

Una importante ventaja que se tiene en el uso de STM con respecto a otras herramientas de alta resolución es debido a 1) es una prueba verdaderamente local capaz de investigar solamente una parte ordenada o un nanocristal y 2) puede operar bajo condiciones de ultraalto vacío, así como en diversos ambientes.

Ohtani [22] publica el primer trabajo donde se reportan imágenes del espacio real, obtenidas con STM, de un arreglo ordenado de benceno y CO coadsorbidos sobre una superficie de Rh(111), preparados en condiciones de ultraalto vacío. Foster [23] muestra con ayuda del STM, la formación de una estructura molecular cristalina bien ordenada del cristal líquido esméctico 4-*n*-alquil-cianobifenil (CB), cuando éste condensa o funde sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).

De los resultados anteriormente descritos y de trabajos posteriores [24] la investigación de la quiralidad molecular en sistemas bidimensionales se ha incrementado de manera muy significativa. Estudios recientes revelan que tanto moléculas quirales como aquirales pueden ensam-

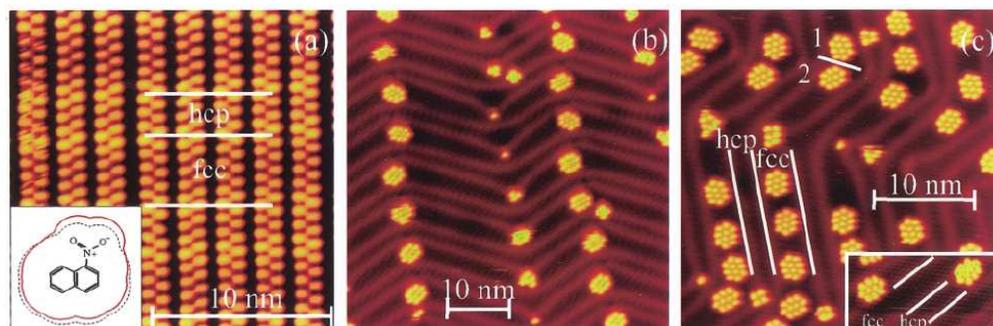


Figura 2.5: Imagen de alta resolución obtenida a través de STM, de una superficie de Au (111), con moléculas adsorbidas de 1-nitronaftaleno, a 50 K.

blarse dentro de dominios quirales en su superficie. Por lo regular, este auto-ensamblaje está constituido por un solo tipo de enantiómero (R o S), produciendo un único arreglo específico; en otras palabras, la adsorción de una mezcla racémica puede formar espontáneamente estructuras específicas con quiralidades opuestas. A este fenómeno se le conoce como separación de fase espontánea, por lo que en este trabajo de tesis se pretende encontrar cuáles serían las conformaciones moleculares, así como las condiciones termodinámicas, que permitan a un sistema compuesto por moléculas p - q de presentar una transición tipo separación de fase.

Un ejemplo de la separación de fase fue el trabajo realizado por Böhringer y colaboradores [13] quienes observaron la formación de cúmulos o patrones supramoleculares, a partir del auto-ensamblaje de moléculas de 1-nitronaftaleno en fase vapor, depositadas sobre una superficie de Au(111)(figura 2.5). Posteriormente[25], encuentran que al confinar el 1-nitronaftaleno, se forman decámeros los cuales exhiben quiralidad bidimensional. Aunado a esto, descubren que dichos decámeros están constituidos únicamente de cada una de las formas enantioméricas (L y R) y haciendo uso de las capacidades de manipulación del STM, logran una separación de la mezcla racémica en cada uno de sus componentes puros. Este resultado es importante, ya que confirma que la estabilidad, la estructura y la quiralidad de dichas supermoléculas son determinadas por sus fuertes interacciones intermoleculares.

2.2 Separación de fases

La separación de fases, desde un punto de vista macroscópico, tiene una importancia fundamental en áreas como la Química, la Farmacología, así como en diversos campos de la Ingeniería,

incluyendo la Ingeniería de los Materiales, ya que tiene como objetivo principal el de obtener total o parcialmente cada uno de los componentes que conforman un sistema dado. En particular, para este trabajo de investigación, es de gran importancia el entender, a un nivel fundamental, cuales son las características que debe tener el potencial intermolecular para que se favorezca una separación de fases de una mezcla racémica, en un espacio bidimensional.

Cuando un sistema se encuentra formado por dos o más compuestos, los cuales no se encuentran unidos a través de interacciones químicas, se le denota como una mezcla. Las mezclas pueden clasificarse en homogéneas (cuando las fases que las conforman son totalmente indistinguibles) y heterogéneas (cuando las fases son distinguibles a simple vista). Las mezclas heterogéneas se pueden agrupar en: Emulsiones, Suspensiones y Coloides.

Para sistemas macroscópicos, se han desarrollado diversas operaciones de separación, dependiendo el tipo de mezcla y la fase en que se encuentren sus componentes. Algunos ejemplos de las operaciones más utilizadas son:

- ◇ Destilación
- ◇ Absorción y Desorción
- ◇ Extracción LL (líquido - líquido)
- ◇ Lixiviación (también llamada extracción sólido - líquido)
- ◇ Adsorción y Desorción
- ◇ Cristalización
- ◇ Intercambio iónico
- ◇ Ósmosis inversa
- ◇ Evaporación
- ◇ Sedimentación, Flotación y Centrifugación
- ◇ Filtración

Desde un punto de vista microscópico, cada una de las operaciones de separación se deben a diversos fenómenos a escala molecular que son de gran interés el comprenderlos como son: el transporte de masa, ciertos equilibrios termodinámicos, interacciones a nivel molecular etc.

Para el caso particular de una mezcla racémica, la separación o resolución quirál de cada uno de sus componentes toma gran importancia como se menciono anteriormente, tanto en la industria farmacéutica y la industria de los alimentos, debido a la diferenciación que tienen los seres vivos a alguna de las formas enantioméricas.

Para tres dimensiones, la cristalización de enantiómeros y mezclas de enantiómeros ha sido ampliamente reportada en literatura. En 1899, Roozeboom caracterizó tres tipos fundamentales de mezclas racémicas, de acuerdo a su diagrama de fase de punto de fusión. Los tres tipos de



Figura 2.6: Tipos de mezclas de enantiómeros: (a) Conglomerados, (b) Compuesto Racémico y (c) Solución Sólida.

mezclas de enantiómeros son: a) conglomerados, b) compuesto racémico y c) soluciones sólidas [1].

Conglomerados

Un conglomerado es una mezcla equimolar de dos enantiómeros cristalizados, que pueden separarse mecánicamente. El diagrama de fase se muestra en la figura 2.6a. Existen muy pocos compuestos enantioméricos que cristalizan como conglomerados. De hecho, solo se han encontrado aproximadamente unas 250 sustancias de este tipo.

Compuesto racémico

En el compuesto racémico, las fases enantioméricas se encuentran ordenadas sobre una red cristalina en igual proporción. La mayoría de las sustancias quirales cristalizan de esta manera.

Soluciones Sólidas

Las moléculas de los enantiómeros se encuentran distribuidas al azar dentro de una malla cristalina. Estas soluciones sólidas tienen idénticas características que los enantiómeros puros.

En base a esto, se utilizó diversas técnicas y métodos que permitan la resolución de mezclas racémicas, para obtener cada uno de sus componentes enantioméricos. Algunos ejemplos se muestran a continuación:

- **Separación manual de cristales enantioméricos.** Ciertas mezclas racémicas forman cristales macroscópicos de las formas R y S que son visualmente distintos. Bajo estas condiciones, es posible efectuar una separación mecánica mediante una espátula o pinzas,

llevando a cabo la resolución quiral.

El primer antecedente de una resolución quiral que se registra, fue realizada por Louis Pasteur en 1845[26]. Pasteur preparó las sales de amonio-sodio del ácido tartárico racémico e indujo su cristalización por evaporación parcial de una solución acuosa. Después, él observa que los cristales obtenidos eran de dos tipos diferentes, por lo que los separó conforme a sus caras asimétricas. Este método de separación manual no se puede aplicar a compuestos racémicos ni a soluciones sólidas de enantiómeros. Una variante útil consiste en la inoculación o siembra de una solución saturada de la mezcla racémica con un cristal de uno de los enantiómeros, tal que el cristal aumente su tamaño en una cantidad apreciable de tal manera que pueda distinguirse y separarse.

- **Resolución mediante la formación de diastereómeros**

Cuando una mezcla racémica interactúa con otra sustancia ópticamente activa para dar un derivado, se obtienen 2 derivados diastereoméricos. Los diastereómeros son moléculas que se diferencian por la disposición espacial de los átomos, pero que no son imágenes especulares entre sí. Por ejemplo, en la reacción de un ácido racémico (\pm)-A con una base enantioméricamente pura(-)-B; la sal que se forma contiene moléculas diastereoméricas (+)-A(-)-B y (-)-A(-)-B, que poseen propiedades diferentes y que pueden generalmente ser separadas con base en dichas diferencias, utilizando para ello técnicas de destilación, separación cromatográfica y cristalización fraccionada. Las condiciones que debe cumplir un buen agente quiral son:

- 1) Debe reaccionar fácilmente y con buenos rendimientos con el sustrato a resolver. Debe, además ser fácil de eliminar una vez que la separación ha sido realizada
- 2) Los productos diastereoméricos deben ser cristalinos y presentar diferencias notables de solubilidad
- 3) Deben ser baratos o al menos recuperables para nuevos usos con alto rendimiento

- **Resolución enzimática**

Otro método para la resolución de compuestos quirales es mediante la participación de microorganismos vivos o mediante enzimas, que son los sistemas catalíticos aislados de dichos microorganismos. Estos métodos bioquímicos fueron descubiertos por Pasteur[27], al observar que cuando un racemato del ácido tartárico es fermentado por microorganismos *Penicillium glaucum*, sólo la forma dextrogira es metabolizada, recuperando así la forma levogira del ácido tartárico ópticamente puro.

- **Resolución Cromatográfica**

La cromatografía es otra técnica utilizada para la separación de enantiómeros. Se basa incorporando en la fase estacionaria un selector quiral apropiado. En estos casos la columna cromatográfica se le conoce como columna enantioselectiva. La separación se basa en las débiles interacciones que forman los enantiómeros con la fase estacionaria quiral. Estas interacciones tienen diferentes propiedades físicas y por tanto diferentes

energías de enlace. Así, el enantiómero que forma complejos más estables con la fase estacionaria quiral, se mueve más lentamente que los enantiómeros que forman complejos menos estables; debido a a esto, eluyen a diferentes velocidades, por lo que logran separarse a lo largo de la columna.

2.3 Transiciones de fase

Una fase la podemos describir como un estado de la materia que es homogénea tanto en su composición química como en su estado físico. Ahora, cuando se presenta una variación de un parámetro externo como la temperatura, la presión, el campo magnético, etc., puede ocurrir un cambio apreciable en las propiedades del sistema. A este fenómeno se le llama transición de fase; en otras palabras, se dice que un sistema presenta una transición de fase si algunas de sus propiedades cambia discontinuamente debido a la variación de un parámetro intensivo.

Segun 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 orden-n aquella en donde la derivada n-ésima de $G(N, p, T)$ sufre una discontinuidad, con respecto a T y p.

Ejemplos de una transición de fase de primer orden se observa en la transición líquido-vapor, así como en la transición orden-desorden del sistema magnético. Dicha transición ocurre en una región termodinámica donde sus variables estan muy bien definidas, denominadas como *críticas* y se representan como T_C, P_C , etc. Para el caso de la transición líquido-vapor, la discontinuidad se presenta en la densidad y en la entropía, que estan relacionadas con la primera derivada de la energía libre de Gibbs:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \quad s = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (2.1)$$

Del mismo modo, para 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, ste se acerca a una cierta temperatura crítica T_C , en donde dichas discontinuidades desaparecen y la transición de fase cambia de características, presentando ahora una transición de fase continua o de segundo orden. En las transiciones de segundo orden, la discontinuidad se presenta en variables como α, K_T, C_V y C_P , mientras que el volumen o la magnetización se mantienen continuas.

En una transición de fase encontramos ciertas variable termodinámicas, que presentan un cierto valor finito en una fase y un valor igual a cero en otra fase; a estas varibles las denom-

inamos parámetros de orden. Para la transición líquido-vapor, el parámetro de orden es la diferencia de densidades entre las 2 fases coexistentes; para el caso de los sistemas magnéticos, el parámetro de orden es la magnetización. Algunos otros ejemplos de transiciones de fase que se presentan en la naturaleza se encuentran la condensación de gases, la fusión de sólidos, la separación de fases de las mezclas y soluciones, los fenómenos de ferromagnetismo, así como la transición de un material conductor a un superconductor.

El objetivo principal en este trabajo de tesis es la de detectar si el sistema presenta una transición de fase. Una transición que se espera observar en el sistema, sería ver si existe un cambio en el tipo de empaquetamiento, dependiendo la geometría molecular del modelo y las condiciones termodinámicas, ya que en algunos casos, esto permite que se presente una transición tipo de segregación quiral, en donde el parámetro de orden sería la fracción mol de cada uno de los enantiómeros.

Bases Teóricas de las simulaciones

Una simulación numérica se puede describir como la reproducción de un fenómeno, a través de un modelo matemático. El objetivo de utilizar como herramienta a las simulaciones numéricas para este trabajo de tesis, se basa en la enorme facilidad de proponer y estudiar una amplia gama de conformaciones moleculares (que a un nivel experimental sería muy complicado) con el simple hecho de cambiar algunos parámetros en la simulación.

Hoy en día, los métodos de simulación computacional son de gran utilidad para predecir diversos fenómenos basándose en modelos teóricos que pretenden describir el comportamiento de las moléculas que componen el sistema. El objetivo de la simulación computacional es la de resolver los modelos teóricos mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, utilizando para este fin el uso del alto poder de procesamiento de las computadoras.

La simulación numérica fue introducida como una herramienta para analizar sistemas de muchos cuerpos a comienzos de la década de los años 50's, debido a los trabajos pioneros de Metropolis y colaboradores[29]. Más tarde, gracias a los resultados favorables obtenidos en el estudio de líquidos, las simulaciones numéricas obtuvieron gran credibilidad, extendiendo su uso rápidamente a diferentes áreas de la Física como son: la Física de fluidos, Física de plasmas, Materia Condensada, Física Nuclear y Ciencia de Materiales. Esto se realiza basándose en la suposición de que la mecánica clásica puede ser usada para describir el movimiento de los átomos y moléculas. Los métodos de simulación más usados hoy en día son el de Dinámica Molecular[30], que es de carácter determinista y el de Monte Carlo[31], que es de carácter estocástico. Ambos métodos han sido empleados con éxito en una amplia gama de sistemas. Esto ha dado la posibilidad de simular sistemas tan variados como son: soluciones acuosas, cristales líquidos, polímeros, proteínas, etc. Los aspectos estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, cinéticas y mecánicas. Además, el tamaño de los sistemas simulados ha ido incrementándose, debido al acelerado avance tecnológico de las computadoras, de un número de cientos a miles y ultimamente, decenas de millones de átomos[32].

Actualmente, la simulación numérica se ha constituido como una herramienta eficaz y esencial tanto para experimentalista como para teóricos. Se ha visto que, mediante un buen modelo computacional, no solo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, es posible probar los modelos teóricos existentes en intervalos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente. Aunado a esto, la visualización de los resultados, a través de gráficas e imágenes, juega un papel fundamental hoy en día ya que nos dan información muy importante acerca del proceso en estudio; anteriormente, solo se contrastaban los resultados numéricos con los experimentos. Para esta tesis es fundamental la visualización de los resultados, ya que nos permite describir, de manera cualitativa, el tipo de ensamblaje que presenta nuestro modelo o si en el sistema se observa una segregación quiral.

3.1 Simulación Monte Carlo

3.1.1 El Método Monte Carlo

Cuando se desea calcular la integral de una función de muchas variables, en general es necesario hacer la evaluación por medio de métodos numéricos. El método Monte Carlo es una herramienta eficiente para resolver este tipo de integrales. Su nombre surge por el uso que tiene el método de los números aleatorios y por los famosos casino de Mónaco.

Un ejemplo en donde el método Monte Carlo resulta muy adecuado se explica a continuación: Muchos problemas en física involucran promedios sobre muchas variables. Supóngase que se conoce la posición y la velocidad de 10 partículas que interactúan entre sí. En tres dimensiones, cada partícula tiene tres componentes de momento y tres de posición, por lo que la energía de este sistema es función de 60 variables. Por lo tanto, un cálculo del promedio de energía por partícula involucra la solución de una integral $N=60$ dimensional. Existen algunas excepciones de sistemas donde la integración de la función podría ser hecha en forma analítica, sin embargo, hay muchas funciones comunes que simplemente son demasiado complejas y deben ser evaluadas numéricamente. Así, una manera conveniente de calcular este tipo de integrales es utilizando el método Monte Carlo

En una simulación de Dinámica Molecular, las configuraciones sucesivas de el sistema se encuentran conectadas en el tiempo. En una simulación Monte Carlo, cada configuración depende solamente de la configuración que la precede y no de las configuraciones previamente visitadas. El método Monte Carlo genera sus configuraciones en forma aleatoria, utilizando un conjunto de criterios especiales para decidir si se debe aceptar o no cada nueva configuración, además de que asegura que las configuraciones generadas son de alta probabilidad dentro del ensamble termodinámico que se esta simulando. Para cada configuración que es aceptada, los

valores de las propiedades deseadas son calculadas y al final simplemente se realiza un promedio (ecuación 3.1) de dichas propiedades sobre todas las configuraciones M que se generaron en la simulación.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (3.1)$$

Muchos algoritmos computacionales se dicen que son técnicas “Monte Carlo“, en el sentido que emplean una clase de muestreo aleatorio. Para simulaciones moleculares, “Monte Carlo” esta referido a los métodos que utilizan una técnica denotada como *importancia de muestreo*, que es la que permite generar estados microscópicos de alta probabilidad, donde es posible calcular propiedades con bastante precisión.

3.1.2 Importancia de Muestreo

Para entender el concepto de la importancia de muestreo, entendamos primero la técnica de integración Monte Carlo más simple: el muestreo aleatorio. Supongamos que deseamos evaluar numéricamente la integral uni-dimensional I

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (3.2)$$

que se puede resolver de la forma tradicional, donde el integrando sea evaluado en los límites; ahora, la ecuación [3.2] también se puede reescribir como:

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (3.3)$$

donde $\langle f(x) \rangle$ denota el promedio de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. Este promedio se determina evaluando $f(x)$ en un amplio intervalo de (L) valores distribuidos en el intervalo $[a, b]$; cuando $L \rightarrow \infty$, este procedimiento debera guiarnos al valor correcto de I . Sin embargo, el método es muy poco usado para evaluar promedios en una ecuación multidimensional, como por ejemplo la ecuación [3.4], que es la integral para obtener el promedio estadístico de una observable \mathcal{A} , para un sistema con un número de partículas constante, a un volumen fijo y una temperatura dada:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)] \mathcal{A}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]} \quad (3.4)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, (siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura). Esto es debido a que la mayoría de los valores caerían en la zona donde el valor del factor de Boltzmann ($\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)]$) es despreciable. Esta es la idea básica detras de la importancia de muestreo.

Un procedimiento a seguir para evaluar integrales como el de la ecuación [3.4] es utilizar una cadena de Markov, que se define en un sentido general como un proceso estocástico en el que la probabilidad condicional de cierto valor para una variable a otro valor, únicamente depende del valor de la variable en un punto anterior cualquiera. En nuestro caso en particular, esto corresponde a la generación de una secuencia de configuraciones del sistema cuya distribución límite tiende a una función determinada, de acuerdo al ensamble en donde se este realizando la simulación.

La generación de nuevas configuraciones se lleva a cabo realizando una serie de movimientos sobre el sistema dependiendo las condiciones que se deseen simular. En los sistemas naturales, las variables físicas que los caracterizan (vectores de posición \mathbf{q}^N y momentos \mathbf{p}^N de las partículas) no toman cualquier valor, sino que toman valores determinados con probabilidades, dadas por las condiciones termodinámicas del sistema y las restricciones impuestas sobre el mismo. Existen diversas formas de generar configuraciones para llegar al equilibrio. La más utilizada y estandarizada de todas es la que determina el método de Metropolis.

3.1.3 El Método Metropolis

En los años 50's, Nicholas Metropolis y colaboradores[29] desarrollaron un procedimiento tipo Monte Carlo especializado para la resolución de problemas físicos, que permite calcular promedios de variables por medio de una discretización del espacio fase sobre el que se esta trabajando. Para empezar, tenemos que el cálculo promedio de una variable A en un sistema en equilibrio la podemos expresar de la forma general:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{X}) \rho(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (3.5)$$

donde $\rho(\mathbf{X})$ es la densidad de probabilidad de ocurrencia del punto $\{\mathbf{X}\}$. Realizando una discretización del espacio configuracional, podemos obener la siguiente aproximación:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X})d\mathbf{X} \approx \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\mathbf{X}_m) \quad (3.6)$$

El método consiste en seleccionar una secuencia de configuraciones $\{\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n\}$ (donde \mathbf{X}_i representa la configuración de un sistema de N partículas en el espacio fase Γ) cuya probabilidad es significativa, conocida como cadena de Markov. La cadena de Markov se encuentra determinada por una probabilidad de transición $\pi(o \rightarrow n)$, que mide la probabilidad de pasar de un estado (o) a un nuevo estado (n). Para que se genere una cadena de Markov, es necesario que se satisfagan dos condiciones: a) Que la cadena sea ergódica, es decir, que cada punto del espacio fase sea accesible en un número finito de pasos y b) que la probabilidad de transición deba cumplir la condición de balance detallado:

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.7)$$

donde $\mathcal{N}(n)$ es la probabilidad de encontrar el sistema en la configuración (n). Ahora, un *movimiento Monte Carlo* es el que nos permite trasladar al sistema de un estado (o) a un estado (n) y consta de dos etapas. Primero, hacemos un movimiento de prueba de un estado (o) a un estado (n) con una probabilidad dada por $\alpha(o \rightarrow n)$. El siguiente paso es la decisión de aceptar o rechazar este movimiento de prueba, con una probabilidad $acc(o \rightarrow n)$. Esto nos lleva a la ecuación siguiente:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (3.8)$$

Si $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$, podemos escribir la ecuación 3.8 en términos de $acc(o \rightarrow n)$, obteniendo así:

$$\mathcal{N}(o) \times acc(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n) \times acc(n \rightarrow o) \quad (3.9)$$

Para una distribución de equilibrio de un sistema con un número de partículas y temperatura constante, a un volumen fijo dado, la razón de probabilidades de transición entre 2 estados, esta relacionado con el factor de Boltzmann, por lo que la ecuación 3.9 queda como:

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp \{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\} \quad (3.10)$$

En la práctica, las reglas con las que se genera una cadena de Markov correspondiente a una secuencia de configuraciones de un sistema de moléculas son las siguientes:

Primeramente definimos una configuración inicial de la cadena de Markov como $\{\mathbf{X}_n\}$. Ahora, para generar la siguiente configuración de la secuencia $\{\mathbf{X}_{n+1}\}$, creamos una configuración aleatoria o un nuevo punto de prueba denominado $\{\mathbf{X}_p\}$. La probabilidad de que el estado sucesor $\{\mathbf{X}_{n+1}\}$ sea el estado de prueba $\{\mathbf{X}_p\}$ depende la razón $r = \mathcal{N}(p)/\mathcal{N}(n)$ de acuerdo al siguiente criterio:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_p &\rightarrow \mathbf{X}_{n+1} & \text{si } r > \xi \\ \mathbf{X}_n &\rightarrow \mathbf{X}_{n+1} & \text{si } r \leq \xi \end{aligned} \tag{3.11}$$

donde ξ es un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo (0,1). Es importante señalar que se puede utilizar cualquier punto de inicio para la cadena de Markov. Debido a que el estado inicial \mathbf{X}_0 se construyó con arbitrariedad, \mathbf{X}_0 puede estar alejado de la distribución de equilibrio que se desea simular. Por lo tanto, para llegar a esta distribución de equilibrio será necesario dejar pasar un número adecuado de configuraciones, las cuales posteriormente tendran que eliminarse para evitar que influyan para en el cálculo del promedio de las variables físicas que se desean obtener.

3.2 Mecánica Estadística

La Mecánica Estadística es la parte de la Física que se encarga del estudio de los sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico o molecular. El objetivo de la Mecánica Estadística es la comprensión y predicción de fenómenos macroscópicos, incluyendo el cálculo de propiedades termodinámicas, a partir de las moléculas que forman el sistema.

Cuando se mide una propiedad termodinámica \mathcal{A} (como la presión, la temperatura, etc), el valor obtenido refleja los movimientos y colisiones de un gran número de partículas. Si se observara la propiedad \mathcal{A} en una escala pequeña de tiempo (10^{-12} seg), se podría ver que \mathcal{A} es una cantidad que fluctúa alrededor de un promedio como se observa en la fig 3.1

En la práctica, el tiempo requerido para la medición macroscópica es mucho mayor que 10^{-12} seg y por lo tanto, no se observan dichas fluctuaciones. Es decir, la propiedades termodinámicas medidas son promedios en el tiempo, calculados sobre un número muy grande de estados microscópicos que visita el sistema; el objetivo de la Mecánica Estadística es el de

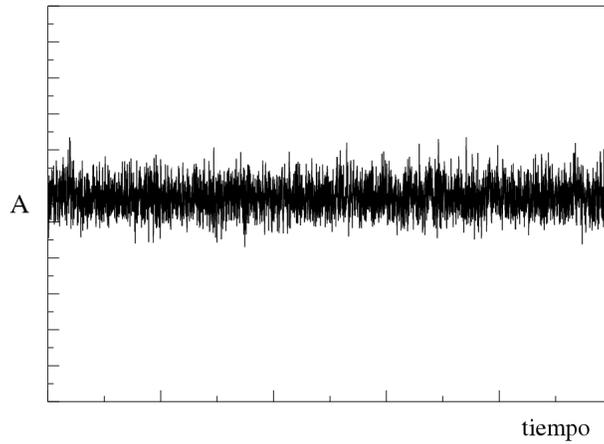


Figura 3.1: Evolución en el tiempo de una propiedad \mathcal{A} , a una escala de tiempo del orden de 10^{-12} seg

calcular estos promedios como una función de las propiedades moleculares.

En general, las propiedades de un sistema dado dependerán de las posiciones y momentos de cada una de las N partículas que lo componen. El valor instantáneo de cierta propiedad \mathcal{A} será descrita como $\mathcal{A}(\mathbf{p}^N(t), \mathbf{q}^N(t))$, donde $\mathbf{p}^N(t)$ y $\mathbf{q}^N(t)$ representan los N momentos y las N posiciones de las moléculas respectivamente a un tiempo dado t ; en otras palabras, podemos representar a \mathcal{A} como:

$$\mathcal{A}(\mathbf{p}^N(t), \mathbf{q}^N(t)) \equiv \mathcal{A}(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, \dots, x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, t) \quad (3.12)$$

donde p_{1x} es el momento de la partícula 1 en la dirección x y x_1 es la coordenada en x de la partícula 1. A este espacio formado por todos los momentos y posiciones de las partículas se le conoce como *Espacio fase del sistema* (Γ).

Como se explicó antes, el valor instantáneo de la observable \mathcal{A} fluctúa debido a que existen interacciones entre las moléculas que conforman el sistema. Cuando obtenemos un valor de la observable \mathcal{A} experimentalmente, lo que realmente medimos es un promedio de \mathcal{A} a lo largo de un cierto tiempo dado, o lo que es lo mismo, realizamos un *promedio en el tiempo*. Si este tiempo tiende a infinito, el resultado de la siguiente integral se aproxima a un valor promedio “real” de la propiedad:

$$\mathcal{A}_{ave} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(\mathbf{q}^N(t), \mathbf{p}^N(t)), dt \quad (3.13)$$

Boltzmann y Gibbs desarrollaron la Mecánica Estadística, con lo cual un sistema que evoluciona en el tiempo, puede ser sustituido por un gran número de réplicas con diferentes configuraciones microscópicas o microestados. Al conjunto de microestados con idéntico estado termodinámico se le denominará *ensamble*. Así, un promedio en el tiempo puede ser reemplazado por un promedio en el ensamble, expresándolo de la manera siguiente:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \quad (3.14)$$

donde $\langle \mathcal{A} \rangle$ es el valor promedio de la propiedad \mathcal{A} sobre todas las réplicas que forman el ensamble, que han sido generadas en la simulación. $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$, es la *densidad de probabilidad* en el ensamble; esto es, la probabilidad de encontrar una configuración del sistema con momento \mathbf{p}^N y posición \mathbf{q}^N . Un axioma fundamental en la Mecánica Estadística es la denominada *Hipótesis Ergódica* que postula que los promedios de las magnitudes termodinámicas calculadas sobre un ensamble dado son iguales al promedio temporal cuando el sistema se encuentra en equilibrio. En particular, cuando el sistema mantiene fijo su número de partículas, volumen y temperatura, la densidad de probabilidad es conocida como la función de distribución de Boltzmann:

$$\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{\exp(-\mathcal{U}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/k_B T)}{Q} \quad (3.15)$$

donde $\mathcal{U}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ es la energía potencial del sistema, Q es la función de partición, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. La función de partición se puede describir como la suma de todo el conjunto de configuraciones posibles que presente el sistema y por lo regular es escrita en términos del hamiltoniano \mathcal{H} . Para el caso particular de un sistema de N partículas idénticas, con volumen fijo y a temperatura constante, la función de partición es dada como:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp \left[\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.16)$$

Esta es la función de partición del ensamble canónico o NVT . En Mecánica Clásica, \mathcal{H} puede ser considerado como la energía total $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$, que es la suma de la energía cinética del

sistema, que depende de los momentos de las partículas y la energía potencial, la cual depende de sus posiciones. El factor $N!$ se presenta debido a la indistinguibilidad de las partículas y el factor $1/h^{3N}$ nos asegura que la función de partición es igual al resultado en Mecánica Cuántica de una partícula en la caja.

Sin embargo, una limitante muy importante que se tiene en simulación, se debe a que solo es posible estudiar sistemas que se encuentren conformados por un número muy pequeño de partículas ($100 < N < 10000$), en comparación de el número de moléculas en el límite termodinámico ($N \approx 10^{23}$). Por ello, se han desarrollado diversos ensambles los cuales pueden ser capaces de darnos información de las propiedades termodinámicas que deseamos calcular. Estos conjuntos estadísticos presentan diferencias entre sí para sistemas pequeños, las cuales desaparecen para sistemas en el límite termodinámico.

3.3 Algunos Conjuntos Estadísticos Representativos

Como se describió anteriormente, un ensamble se puede definir como un conjunto de diferentes estados microscópicos con el mismo estado termodinámico. Tanto para Dinámica Molecular como para Monte Carlo, existen ciertos ensambles en los cuales tradicionalmente se simula, aunque esto no es una regla estricta. En general, Dinámica Molecular se realiza bajo condiciones de un número constante de partículas (N), volumen (V) y energía (E), denominado ensamble microcanónico o NVE ; mientras que para una simulación Monte Carlo es tradicional muestrear en el ensamble canónico (número de partículas (N), volumen (V) y temperatura constante (T)).

Otros ensambles comunes con los cuales se trabaja son: Ensamble Isotérmico-Isobárico (N , T y presión p constante) y Ensamble Gran Canónico (V , T y potencial químico μ constante). A continuación describiremos las características de algunos de ellos y se incluyen algunas conclusiones importantes que se aplican en las correspondientes simulaciones de Monte Carlo.

3.3.1 Ensamble Canónico

En el ensamble canónico, el número de partículas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Ahora, a partir de la función de partición del ensamble canónico, que previamente habíamos visto tenemos:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.17)$$

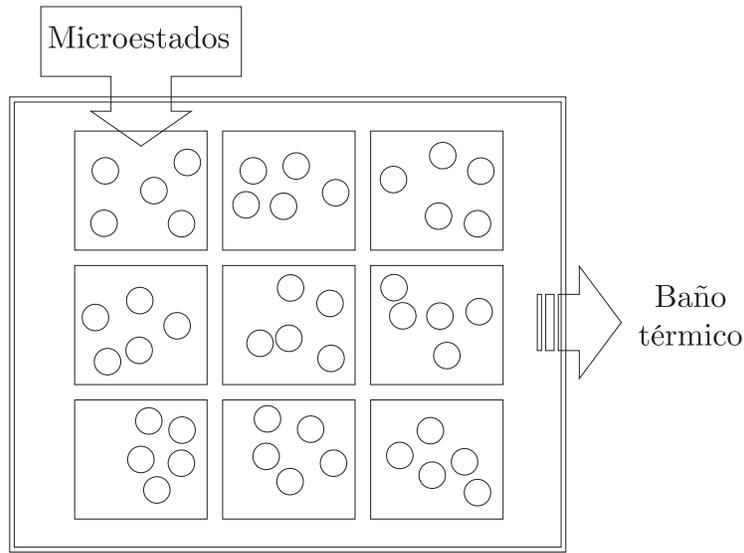


Figura 3.2: Representación del ensamble canónico, donde los microestados se encuentran inmersos en un baño térmico

Cuando las partículas ya no son indistinguibles, el factor $N!$ desaparece. El hamiltoniano puede ser escrito como la suma de la energía cinética y la energía potencial de el sistema:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{q}^N) \quad (3.18)$$

Un punto muy importante es reconocer que la doble integral de la ecuación [3.17] puede ser separada en dos integrales, una sobre todas las posiciones y otra sobre todos los momentos, quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \right] \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.19)$$

Donde la justificación para realizar esta separación es que la energía potencial no depende de las velocidades de las partículas. Debido a esto, la integral sobre todos los momentos se puede realizar de manera analítica, obteniendo el siguiente resultado:

$$\int d\mathbf{p}^N \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \right] = (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (3.20)$$

Por lo que la función de partición es reescrita de la siguiente forma:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.21)$$

Donde la integral sobre todas las posiciones la referimos como la *integral configuracional* \mathcal{Z}_{NVT}

$$\mathcal{Z}_{NVT} = \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.22)$$

Para el gas ideal, donde no existe interacción entre las partículas, la energía potencial es igual a cero, por lo que la $\exp[-\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)/k_B T]$ para cada partícula del gas del sistema es igual a 1. Entendiendo que la integral de 1 sobre todas las coordenadas de cada átomo es igual al volumen, tenemos que para los N átomos del gas ideal, la integral configuracional esta dada como V^N . A partir de esto, obtenemos la función de partición canónica para un gas ideal:

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \quad \text{donde} \quad V^N = \int d\mathbf{q}^N \quad (3.23)$$

Introduciendo la *longitud de onda térmica de Broglie* Λ , la ecuación 3.23 queda como:

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad \text{donde} \quad \Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T} \quad (3.24)$$

Para un sistema real, la función de partición esta compuesta como una contribución debido a un comportamiento de gas ideal y otra debido a la interacción entre las partículas. Esto permite escribir la función de partición como:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{ideal} Q_{NVT}^{exceso} \quad (3.25)$$

Donde la función de partición de la parte de exceso se expresa:

$$Q_{NVT}^{exceso} = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (3.26)$$

Por tanto, las propiedades termodinámicas pueden ser escritas en términos de un valor de gas ideal y de un valor de exceso. Un ejemplo de esto se observa en la energía libre de Helmholtz, que se relaciona con la función de partición canónica:

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (3.27)$$

que puede ser separada en los términos del gas ideal y de exceso:

$$F = F^{ideal} + F^{exceso} \quad (3.28)$$

En donde la contribución del gas ideal puede ser determinada analíticamente por la integración sobre todos los momentos. La conclusión más importante es que todas las desviaciones del comportamiento de gas ideal son debido a la presencia de interacciones entre las partículas en el sistema. Dichas interacciones dependen únicamente de las posiciones de los átomos, por lo que una simulación Monte Carlo es capaz de calcular las contribuciones de exceso del sistema.

Esto es, a partir de la función de partición tenemos que la probabilidad de encontrar una configuración \mathbf{q}^N esta dada como

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}^N) \propto \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)] \quad (3.29)$$

Por lo que, para la simulación de Monte Carlo en el ensamble canónico, se puede utilizar el siguiente esquema general:

1. Seleccionar una partícula al azar y calcular su energía $\mathcal{U}(\mathbf{q}_o^N)$
2. Desplazar a la partícula seleccionada y calcular su nueva energía $\mathcal{U}(\mathbf{q}_n^N)$
3. Aceptar el movimiento de \mathbf{q}_o^N a \mathbf{q}_n^N , con una probabilidad:

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{q}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{q}_o^N)]\}) \quad (3.30)$$

donde $\min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{q}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{q}_o^N)]\})$ significa que se tomará como resultado el valor más pequeño; es decir, si $\exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{q}_n^N) - \mathcal{U}(\mathbf{q}_o^N)]\}$ es mayor que 1, el resultado será 1.

3.3.2 Ensamble Isotérmico-Isobárico

En simulaciones Monte Carlo, el ensamble Isotérmico-Isobárico o NpT es ampliamente utilizado, debido a que muchos experimentos reales se realizan a condiciones de presión y temperatura constante. Otra característica importante de las simulaciones a NpT constantes, es que se puede medir la ecuación de estado del sistema modelado, aun cuando la expresión del virial de la presión no pueda ser evaluada en la realidad. Se pueden simular fluidos y sólidos; en particular, en el estudio de transiciones de fase fluido-sólido y sólido-sólido, sobre todo para simular sistemas que se encuentran próximos de una transición de primer orden, debido a que el sistema, a presión constante, es libre en transformarse en un estado de baja energía libre.

Las primeras simulaciones Monte Carlo con este ensamble fueron realizadas por Wood[33], para el estudio de un sistema bidimensional de discos duros. McDonald[34] fue el primero en llevar a cabo simulaciones de sistemas con un potencial intermolecular continuo (Una mezcla Lennard Jones), siendo este último el más extendido hasta hoy en día.

La base de la Mecánica Estadística para el ensamble NpT , se derivan a partir de la función de partición del ensamble canónico:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_0^L d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)] \quad (3.31)$$

Ahora, es conveniente hacer un cambio de variable, debido a que la presión se mantiene constante, por lo que el volumen fluctúa. Para poder realizar esto, asumimos que el sistema se encuentra contenido en una caja cúbica con longitud $L=V^{1/3}$, por lo que podemos definir unas nuevas coordenadas reescaladas denotadas como \mathbf{s}^N y definidas por:

$$\mathbf{q}_i = L\mathbf{s}_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N$$

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \quad (3.32)$$

La expresión de la energía libre de Helmholtz del sistema queda como:

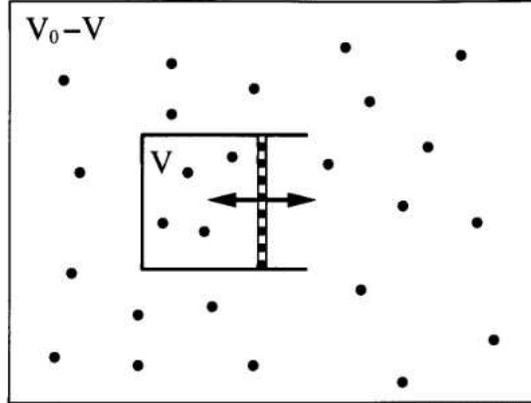


Figura 3.3: Reservorio de $M - N$ partículas de un gas ideal, con un volumen $V_0 - V$, que puede intercambiar volumen con un sistema de N -partículas con volumen V

$$\begin{aligned}
 F_{NVT} &= -k_B T \ln Z \\
 &= -k_B T \ln \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} - k_B T \ln \int_0^1 ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \\
 &= F^{ideal} + F^{exceso}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

En la ecuación [3.33] se puede observar las 2 contribuciones a la energía libre, que son la expresión del gas ideal más una parte de exceso. Asumiendo que el sistema está separado por un pistón de un reservorio de un gas ideal (Fig 3.3). El volumen V_0 es la suma del volumen del sistema V más el volumen del reservorio. El número total de partículas es M ; por lo tanto, el volumen accesible para las $M - N$ partículas de gas ideal es $V_0 - V$. La función de partición total del sistema es el producto de las funciones de partición del reservorio más el sistema de N partículas:

$$Q_{NMVV_0T} = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{N! (M - N)! \Lambda^{3M}} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \tag{3.34}$$

En donde la integral sobre todas las coordenadas escaladas \mathbf{s}^{M-N} pertenece al gas ideal. La energía libre total del sistema combinado es $F^{total} = -k_B T \ln Q_{NMVV_0T}$. Asumiendo que el pistón que separa los 2 sistemas puede moverse libremente, el volumen V del subsistema de N -partículas puede fluctuar. El valor más probable que presentará V será uno que minimice la energía libre del sistema combinado. La función de densidad de probabilidad $\mathcal{N}(V)$ para el

sistema de N partículas con un volumen V esta dada como:

$$\mathcal{N}(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))} \quad (3.35)$$

Ahora, consideramos que el tamaño del reservorio tiende a infinito ($V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, (M - N)/V_0 \rightarrow \rho$). Por lo que en el límite, un pequeño cambio en el volumen del sistema pequeño no cambia la presión de sistema completo. En otras palabras, el sistema grande trabaja como un regulador de presión de el sistema pequeño. Simplificando las ecuaciones [3.34] y [3.35] y tomando en cuenta que en el límite $V/V_0 = 0$, tenemos:

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} [1 - (V/V_0)]^{M-N} \quad (3.36)$$

Ahora, si tenemos que:

$$\ln(1 + x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n \quad \text{para } |x| < 1 \quad (3.37)$$

podemos simplificar la ecuación 3.36 como:

$$\begin{aligned} (V_0 - V)^{M-N} &= V_0^{M-N} \exp(\ln[1 - (V/V_0)]^{M-N}) \\ &= V_0^{M-N} \exp(-(M - N)V/V_0) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Note que para:

$$M - N \rightarrow \infty, \quad \exp(-(M - N)V/V_0) \rightarrow \exp(-\rho V)$$

Pero, como el reservorio contiene un gas ideal ($PV = NkT$), podemos decir que $\rho = \frac{V}{N} = \beta P$. De lo anterior, la función de partición del sistema combinado queda de la siguiente manera:

$$Q_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \quad (3.39)$$

Obteniendo así la función de densidad de probabilidad:

$$\mathcal{N}_{NPT}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV') \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))} \quad (3.40)$$

En el mismo límite, la diferencia entre la energía libre del sistema combinado y el sistema del gas ideal, en la ausencia de las N partículas del subsistema, es la conocida energía libre de Gibbs:

$$G_{NPT} = -k_B T \ln Q_{NPT} \quad (3.41)$$

Por lo que obtenemos, que la densidad de probabilidad de encontrar un sistema en una configuración particular de N átomos (especificado por \mathbf{s}) a un volumen dado es:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \\ &= \exp[-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V) + PV - N\beta^{-1} \ln V]] \end{aligned} \quad (3.42)$$

Para el método Monte Carlo, V es simplemente tratada como una coordenada adicional, y los intentos de movimiento de V deben satisfacer las mismas reglas para los intentos de movimiento de \mathbf{s} .

Para el esquema de Metropolis, el movimiento de cambio de volumen será aceptado con una probabilidad de:

$$\begin{aligned} acc(o \rightarrow n) &= \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V') - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V) \\ &\quad + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln V'/V]\}) \end{aligned} \quad (3.43)$$

3.3.3 Ensamble de Gibbs

En años recientes, se han desarrollado técnicas de simulación que permiten la estimación de energías libres, con el objetivo primario de predecir el equilibrio de fases que pueda presentar el sistema. Desde un punto de vista termodinámico, para que dos o más fases ($I, II, III, etc...$) coexistan en un sistema, deben mantenerse en equilibrio termodinámico; esto es, que la presión ($P_I = P_{II} = \dots = P$, la temperatura ($T_I = T_{II} = \dots = T$) y el potencial químico ($\mu_I^\alpha = \mu_{II}^\alpha = \dots = \mu^\alpha$)

... = μ^α) de las fases coexistentes sean iguales. Se podría pensar en crear un ensamble con μ , P y T constante; sin embargo, estrictamente hablando no puede existir dicho ensamble, debido a que si tratáramos de describir un sistema únicamente con parámetros intensivos, como lo son la P , T y μ , el tamaño del sistema no puede ser especificado [35].

En 1987, Panagiotopoulos desarrolló el Ensamble de Gibbs [37] con el cual es posible realizar simulaciones bajo condiciones donde la presión, la temperatura y el potencial químico sean iguales para las fases coexistentes.

La metodología de la simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs nos permite estudiar directamente el equilibrio de fases en un fluido. La idea principal de la técnica es pensar que se tienen dos regiones microscópicas independientes que se encuentran en coexistencia, lejos de la zona de la interfase. Como se mencionó con anterioridad, los requerimientos termodinámicos que deben tener cada una de las regiones para que se encuentren en equilibrio las fases, es que tanto la presión, la temperatura y el potencial químico de los componentes deben ser iguales en las 2 regiones.

Para satisfacer estas tres condiciones durante la simulación, se llevan a cabo tres tipos de perturbaciones:

- Se realizan desplazamientos de partículas en forma aleatoria en cada región por separado, para asegurar un equilibrio interno en cada caja de simulación.
- Fluctuaciones en el volumen en las dos regiones, tal que el volumen total del sistema se mantenga constante. Esto con el fin de satisfacer equilibrio en la presión.
- Transferencia de partículas al azar entre regiones, lo que nos permite mantener una igualdad en los potenciales químicos en las fases.

Para construir la función de partición del ensamble de Gibbs, consideramos que las partículas de ambas cajas de simulación (identificando cada caja de simulación con los subíndices I y II) se encuentran regidas por el mismo potencial intermolecular, además que los volúmenes de cada región de simulación pueden fluctuar bajo la condición $V = V_I + V_{II}$, por lo que la función de partición esta dada por:

$$Q_{(NVT)} \equiv \sum_{N_I=0}^N \frac{1}{V \Lambda^{3N} N_I! (N - N_I)!} \int_0^V dV_I V_I^{N_I} (V - V_I)^{N - N_I} \\ \times \int ds_I^{N_I} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_I^{N_I})] \int ds_{II}^{N - N_I} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_{II}^{N - N_I})]$$

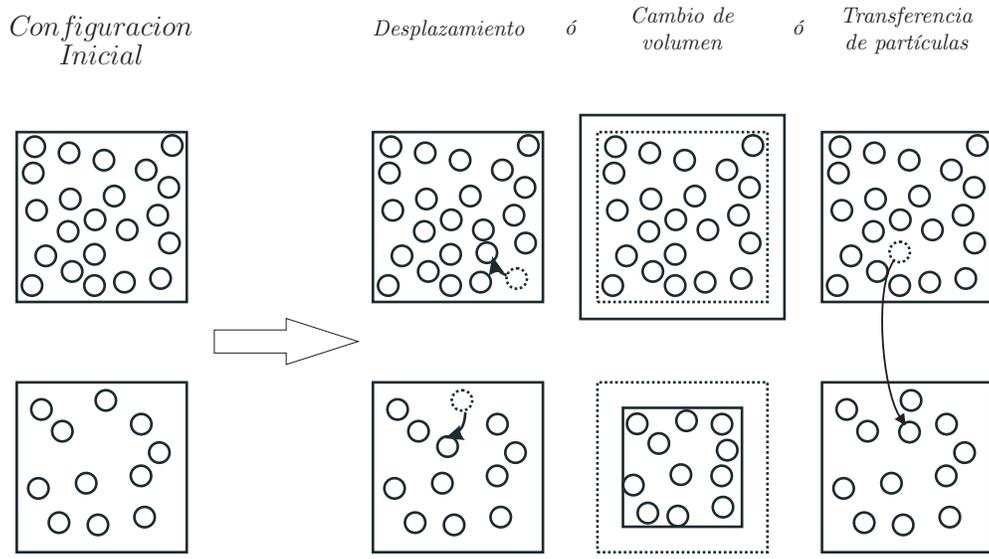


Figura 3.4: Perturbaciones generadas en el Ensamble de Gibbs: 1) Desplazamientos, 2) Cambio de volumen e 3) Intercambio de partículas

donde Λ es la *longitud de onda termica de Broglie*, $\beta = 1/k_B T$, \mathbf{s}_I y \mathbf{s}_{II} son las coordenadas escaladas de las partículas en las región I y en la región II respectivamente y $U(N_I)$ es la energía potencial debido a las interacciones de las partículas N_I .

La densidad de probabilidad de encontrar una configuración con N_I partículas en la caja I , con un volumen V_I y posiciones de las partículas \mathbf{s}_I y \mathbf{s}_{II} se representa como:

$$P(N_I, V_I, \mathbf{s}_1^{N_I}, \mathbf{s}_2^{N-N_I}) \propto \frac{V_I^{N_I} (V - V_I)^{N-N_I}}{N_I! (N - N_I)!} \exp [-\beta U(\mathbf{s}_1^{N_I}) + U(\mathbf{s}_2^{N-N_I})] \quad (3.44)$$

de donde obtenemos inmediatamente el criterio de aceptación para los movimientos intentados en las simulaciones en el ensamble de Gibbs.

En el esquema Monte Carlo del ensamble de Gibbs, se llevan a cabo tres diferentes tipos de movimientos, con el objetivo de realizar una exploración de todas las posibles configuraciones que presenten los dos sistemas. Los movimientos se describen a continuación:

a) Para un paso de desplazamiento interno de una partícula, en una de las regiones, el criterio de aceptación es el mismo que para una movimiento en una simulación convencional NVT

$$\mathcal{P}_{mov} = \min[1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{U})] \quad (3.45)$$

Donde $\Delta\mathcal{U}$ es el cambio de la energía configuracional a causa del desplazamiento.

b) El movimiento de cambio de volumen consiste en incrementar en un ΔV el volumen de una de las regiones con su correspondiente decremento del volumen en la otra región, lo cual involucra que el volumen total del sistema se mantiene constante. El criterio de aceptación para este paso es:

$$\mathcal{P}_{volumen} = \min[1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I - \beta\Delta\mathcal{U}_{II} + N_I \ln \frac{V_I + \Delta V}{V_I} + N_{II} \ln \frac{V_{II} + \Delta V}{V_{II}})] \quad (3.46)$$

c) El paso de transferencia de partículas reside en seleccionar al azar una de las partículas e intentar colocarla dentro de la otra región de simulación. El criterio de aceptación para el paso de transferencia de partículas, esta dado por:

$$\mathcal{P}_{transfer} = \min[1, \frac{N_{II}V_I}{(N_I + 1)V_{II}} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I - \beta\Delta\mathcal{U}_{II})] \quad (3.47)$$

que esta descrita para la transferencia de una partícula de la región II a la región I . Una de las grandes ventajas que tiene el ensamble de Gibbs sobre otras metodologías convencionales para el estudio de coexistencia de fases, es que el sistema espontáneamente encuentra las densidades y las composiciones donde se presenta la coexistencia de fases. Esto es, no es necesario realizar cálculos del potencial químico en función de la presión a diferentes densidades y composiciones, para construir la linea de coexistencia.

3.3.4 Ensamble de Gibbs-Extendido

Por otra lado, se ha visto que la técnica del Ensamble de Gibbs en su versión tradicional trabaja adecuadamente para densidades cercanas al punto triple, tanto para fluidos puros como mezclas. Sin embargo, cuando se desea utilizar el estudio de una mezcla que se encuentra constituida por componentes que tienen una diferencia muy grande entre sus tamaños moleculares (asimétrica), el método falla a altas densidades, debido a la casi nula aceptación de intentos de inserción de partículas de tamaño molecular grande dentro de la región líquida de alta densidad. Un ejemplo de una mezcla altamente asimétrica es el sistema binario Neón-Xenón, donde razón

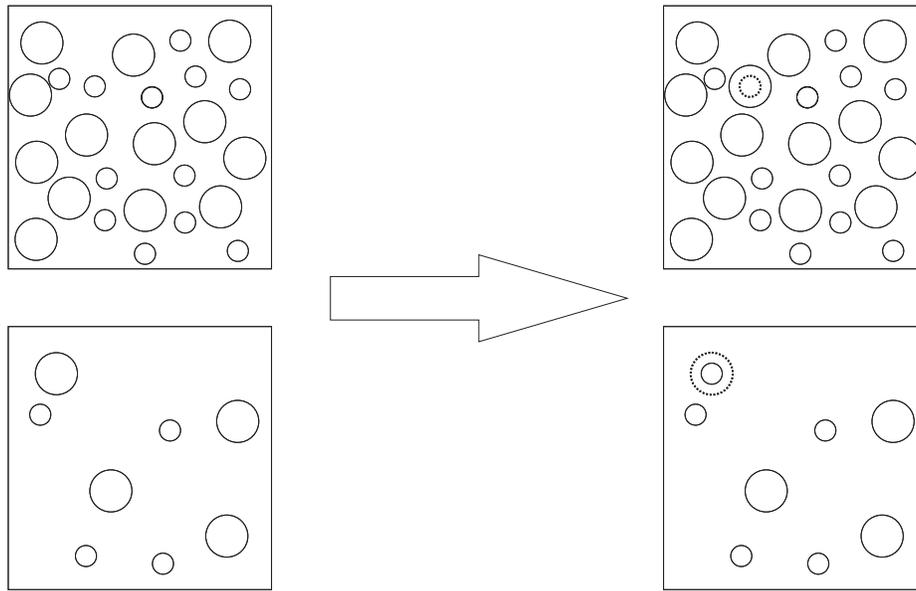


Figura 3.5: Representación gráfica del paso de intercambio de identidades, para el método de Gibbs extendido

de los volúmenes entre los 2 componentes es igual a $\sigma_{Xe}^3/\sigma_{Ne}^3 = 2.7$. Para el estudio de estos sistemas, Panagiotopoulos [38] implementó una modificación a su metodología de Gibbs convencional, que nosotros denominamos método de Gibbs extendido, con el objetivo de incrementar significativamente el intervalo de densidades que puedan ser estudiadas.

Una representación esquemática del método de Gibbs extendido se muestra en la figura [3.5] para sistemas de mezclas altamente asimétricas. Esta modificación solo afecta al paso de transferencia de partícula. Primeramente, consideremos una mezcla binaria de un componente A y un componente B, designando al componente A con el menor tamaño molecular. El componente B, al tener un tamaño molecular mayor, tiene porcentaje sumamente bajo de transferencias exitosas entre regiones.

Para el método de Gibbs extendido, el paso de transferencia para el componente B se describe a continuación: En la región II de la simulación, seleccionamos aleatoriamente una partícula de la especie A, la cual cambia de identidad a una partícula de la especie B; del mismo modo, aplicamos el mismo procedimiento a una partícula de la región I, con lo que seleccionamos una partícula de la especie B y cambiamos su identidad a una partícula de la especie A.

Este movimiento lo denotamos como paso de intercambio $\mathcal{P}_{intercambio}$ y es aceptado con una probabilidad:

$$\mathcal{P}_{intercambio} = \min\left[1, \frac{N_{II}^A N_I^B}{(N_I^A + 1)(N_{II}^B + 1)} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I) - \beta\Delta\mathcal{U}_{II}\right] \quad (3.48)$$

Desde un sentido estadístico, la condición entre los potenciales químicos de los 2 componentes es:

$$\mu_I^A = \mu_{II}^A \quad (3.49)$$

$$\mu_I^B - \mu_I^A = \mu_{II}^B - \mu_{II}^A \quad (3.50)$$

que es suficiente para asegurar la igualdad de potenciales químicos de todos los componentes en las 2 fases. El método puede ser fácilmente generalizable para sistemas de más de 2 componentes.

Para el estudio de nuestro sistema y de acuerdo a las propiedades termodinámicas que deseamos calcular, se propuso utilizar al ensamble NpT , con el fin de obtener las ecuaciones de estado para las diversas geometrías moleculares propuestas. Posteriormente, para el estudio de la separación de fases, se efectuaron simulaciones en el ensamble de Gibbs y para densidades suficientemente altas, el ensamble de Gibbs extendido. Para la obtención de las funciones de distribución radial, fue necesario llevar a cabo simulaciones en el ensamble NVT , a partir de la información obtenida a través de las simulaciones del ensamble de Gibbs y Gibbs extendido.

Detalles de la simulación

4.1 Condiciones periódicas a la frontera

Los sistemas físicos reales que en general se desean simular constan de aproximadamente 10^{23} partículas. En una simulación molecular, es prácticamente imposible realizar simulaciones en un sistema de tal magnitud, así que es necesario delimitar el tamaño del sistema en un intervalo de valores $10 < N < 10000$, en donde este límite se ha ido incrementando con el avance del poder de procesamiento en los últimos años.

A causa del tamaño tan reducido del sistema, este se verá afectado por las condiciones del medio donde se encuentra inmerso. Para evitar este problema, es necesario hacer uso de las condiciones periódicas a la frontera, es decir, se generan réplicas idénticas a la caja que contiene al sistema reducido, que se repite a lo largo de las tres direcciones del espacio; a esta caja se le conoce como celda básica de la simulación, lo que significa que cada réplica tendrá el mismo número de partículas y con la configuración igual a la de la caja original.

En el curso de la simulación, las moléculas se mueven dentro de la caja original y todas las imágenes periódicas se mueven de la misma manera. Cuando una molécula abandona la caja central, una de sus imágenes entra desde la cara opuesta. De este modo no existen paredes en la caja central evitando así los efectos de frontera[35]. Para nuestro caso en particular, el sistema es bidimensional, por lo tanto se utilizarán condiciones periódicas en el eje x y y .

Otro punto muy importante en simulaciones es el cálculo de la energía potencial de una configuración particular. Por ejemplo, consideremos las interacciones entre la molécula 1 con todas las demás moléculas i en la caja de simulación; en principio y debido a las condiciones periódicas a la frontera aplicadas a la caja de simulación, se deben incluir también las interacciones entre la molécula 1 y las moléculas imagen i_A , i_B , etc. que se encuentran en las réplicas que están

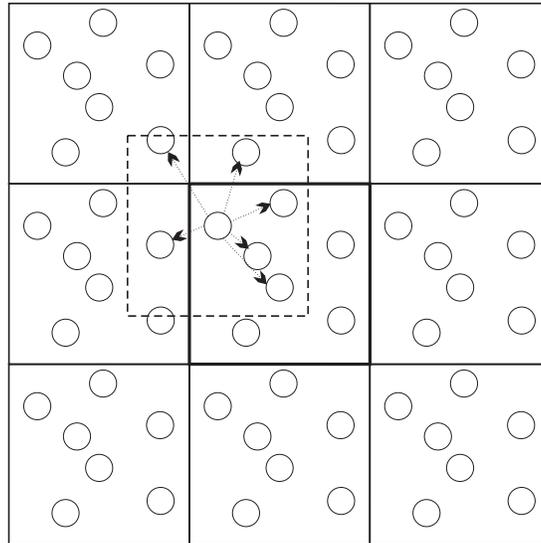


Figura 4.1: Representación de las condiciones periódicas para un sistema bidimensional, utilizando ádemas, la convención de mínima imagen.

alrededor de la celda básica, teniendo por supuesto un número infinito de términos imposibles de calcular en la práctica. Por ello, se estableció lo que se conoce como convención de imagen mínima; esto es, consideremos la molécula 1 en el centro de una caja de las mismas dimensiones que la caja de simulación y que solo interactuará con las moléculas que se encuentren inmersas en dicha caja, como se observa en la figura 4.1. Esta técnica es una consecuencia natural de las condiciones periódicas a la frontera y fue por primera vez utilizada por Metropolis [29].

4.2 Movimiento de las partículas

El movimiento de las moléculas se refiere al método en el que se basa el programa de simulación para generar las configuraciones de prueba, dependiendo del ensamble termodinámico que deseamos utilizar.

Para el ensamble NVT , únicamente realizamos movimientos de translación (y rotación, si la molecular es anisotrópica) de las partículas. Para esto, elegimos una molécula i al azar y generamos su configuración de prueba (x_i^p, y_i^p) decidiendo de manera aleatoria si se realiza un movimiento de rotación o de translación. Para el caso de un movimiento de translación, las coordenadas del centro de masa de la molécula cambian de acuerdo al criterio siguiente: para la coordenada x tenemos que $x_i^p = x_i + \xi$ donde ξ es un número aleatorio con una distribución uniforme en el intervalo $-\Delta \leq \xi \leq \Delta$; del mismo modo, se lleva a cabo el mismo procedimiento

para la coordenada y para la cual tenemos $y_i^p = y_i + \xi$. Para los movimientos rotacionales el criterio es muy semejante, solo que ahora el parámetro a modificar es el ángulo $\theta_i^p = \theta_i + \xi_\theta$ mediante un número al azar ξ_θ distribuido en el intervalo $-\Delta_\theta \leq \xi_\theta \leq \Delta_\theta$.

Para el ensamble NpT , además de los movimientos de las partículas, efectuamos un intento de cambio de volumen (compresión o expansión de la caja de simulación) de un volumen V a un volumen $V^p = V + \xi_V$, donde ξ_V es un número aleatorio distribuido sobre el intervalo $-\Delta V \leq \xi_V \leq \Delta V$. A este ciclo se le denomina *paso Monte Carlo* y los valores de Δ , Δ_θ y ΔV son los cambios máximos permitidos que se ajustan a lo largo del programa, de tal manera que aproximadamente 30 % de todas la configuraciones de prueba sean aceptadas.

Para el ensamble de Gibbs, además de los movimientos de las partículas y los cambios de volumen, realizamos un intento de paso de transferencia de partícula, que consiste en intentar colocar una partícula de una caja a otra. En el ensamble de Gibbs extendido tenemos un movimiento adicional al los movimientos ya existentes en el ensamble de Gibbs convencional, que es el paso de intercambio de identidades entre partículas, esto es, seleccionamos una partícula de cierta quiralidad de una de las cajas, al mismo tiempo que seleccionamos otra partícula de quiralidad contraria de la caja restante e intentamos cambia su identidad al mismo tiempo. Esto se lleva a cabo con la finalidad de incrementar el porcentaje de intentos aceptados de paso de partículas al explorar densidades lo suficientemente altas, donde el método de Gibbs convencional falla al obtener un porcentaje sumamente bajo de intentos aceptados de transferencia de partículas.

A diferencia de los movimientos de partículas y de los cambios de volumen, no existe un criterio bien definido del porcentaje de intentos aceptados durante una simulación. Sin embargo, para este trabajo de tesis, se propuso partir de dos configuraciones totalmente diferentes, con el objetivo que el sistema tienda al mismo estado de equilibrio y con ello comprobar que el porcentaje de movimientos aceptados en el ensamble de Gibbs son suficientes para producir los mismos resultados.

4.3 Unidades Reducidas

En simulaciones es conveniente expresar cantidades como son la temperatura, la densidad, la presión y demás en unidades reducidas. Esto es, escogemos una cantidad unitaria conveniente de energía, longitud y masa y expresamos las otras cantidades en términos de dichas unidades básicas.

En general, las unidades reducidas son denotadas con un superíndice * y son funciones adimensionales. Para nuestro modelo, el valor de B (ancho de la barra) es la unidad básica

de longitud y ϵ es la unidad básica de energía, que para el caso particular de potencial duro: $\epsilon = k_B T$.

Con dichas convenciones, definimos las siguientes unidades reducidas utilizadas en este trabajo:

$$\begin{aligned}
 \rho^* &= \rho B^2 \\
 p^* &= p B^2 (k_B T)^{-1} \\
 L^* &= L/B \\
 D^* &= D/B
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

4.4 Función de Distribución Radial

La función de distribución radial es utilizada para describir la estructura de un sistema, particularmente líquidos, y en particular en este trabajo sera usada con el fin de estudiar la correlación espacial cercana, entre partículas con identica quiralidad, y quiralidad opuesta.

La función de distribución en pares ($g(r)$) da la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula, comparada con la distribución de un gas. Para un cristal, la función de distribución tiene un número infinito de picos muy angostos, con separaciones entre si y alturas que son características de una estructura de red.

La función de distribución de un líquido tiene un número pequeño de picos a distancias cortas, que decaen a un valor de uno. Un ejemplo de una $g(r)$ típica de un líquido de Argon se muestra en la figura 4.2.

Como se observa, para distancias cortas (menores al diámetro atómico), el valor de la $g(r)$ es cero, debido a las fuerzas fuertemente repulsivas. El primer pico se presenta a $r \approx 3.7\text{\AA}$ con un valor de $g(r)$ de tres. Esto significa que es tres veces más probable que dos moléculas se encuentren en esta separación que en un gas ideal. Después, la función de distribución desciende hasta llegar a un mínimo cerca de $r \approx 5.4\text{\AA}$, lo que nos dice que la probabilidad de encontrar dos moléculas a esta separación es menor que para un gas ideal. A grandes distancias, la $g(r)$ tiende a uno, que es el valor del gas, lo cual nos indica que no existe un orden de largo alcance. Por otro lado, uno de los aspectos más importantes de la distribución radial, es su contraparte experimental, ya que puede ser medido a través de difracción de rayos-X.

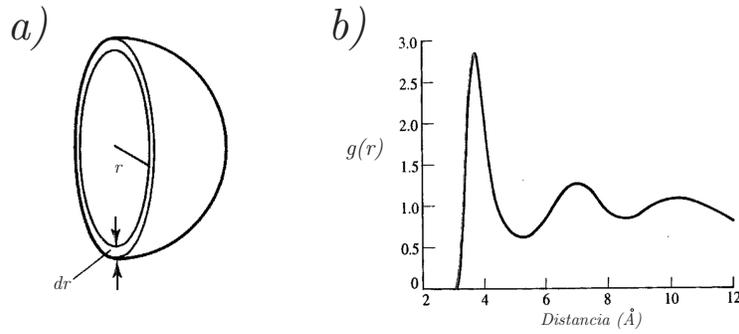


Figura 4.2: a) La Función de Distribución Radial utiliza una coraza esférica de grosor dr b) Función de Distribución Radial típica para Argón, obtenida por Dinámica Molecular a 100 K y $\rho = 1.396 \text{ g cm}^{-3}$

Para este trabajo, se implemento una modificación para el cálculo de la $g(r)$, con el fin de estudiar de una manera cuantitativa la correlación cercana entre una partícula y otra, de la misma quiralidad, así como de quiralidad distinta. Para ello, definimos dos nuevas funciones de distribución por pares denominadas como $g_{RR,SS}(r)$ y $g_{RS,SR}(r)$. La $g_{RR,SS}(r)$ es un función que nos proporciona información acerca de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r con respecto con otra partícula, de la misma quiralidad (RR o SS). Del mismo modo, la función $g_{RS,SR}(r)$ nos da la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r con respecto con otra partícula, pero de diferente quiralidad (RS o SR).

El cálculo de la función de distribución $g_{RR,SS}(r)$ se describe a continuacion: Considerar que cada una de las N -partículas se encuentra en el centro de una caja con las dimensiones de la caja de simulación principal, donde definimos:

$$g_i^{RR,SS}(r) = \frac{\rho_{RR,SS}(r)}{\rho_o} \quad (4.2)$$

donde $\rho_{RR,SS}(r)$ es la densidad local de partículas de la misma quiralidad en un segmento de círculo de radio $(r + dr)$ y se define a partir de:

$$\rho_{RR,SS}(r, dr) = \frac{N_{RR} + N_{SS}}{A_{segm}} \quad (4.3)$$

donde $N_{RR} + N_{SS}$ es la suma de partículas de la misma quiralidad, que se encuentran en el área del segmento del círculo y A_{segm} es el área del segmento del círculo que se encuentra dado como $A_{segm} = 2\pi r dr + \pi dr^2$; ρ_o es la densidad promedio de toda la muestra y se calcula como:

$$\rho_o = \frac{N}{A_T} \quad (4.4)$$

Para una configuración, definimos la función de distribución $g_{RR,SS}(r)$ como el promedio de las $g_i^{RR,SS}(r)$ de todas las moléculas, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$g_{RR,SS}(r) = \frac{\sum_{i=1}^N g_i^{RR,SS}(r)}{N} \quad (4.5)$$

Al final se calcula el promedio para todas las configuraciones visitadas. De igual modo, se realiza el mismo procedimiento para el cálculo de la función $g_{RS,SR}(r)$.

El Modelo p - q

5.1 Antecedentes

Se ha generado un interés muy especial en las últimas décadas, a un nivel molecular, de los diversos fenómenos que ocurren en la separación de fases; para ello, se ha utilizado a la Mecánica Estadística, ya que es la herramienta idónea para tratar de entender el fenómeno macroscópico de la separación de fases y de la formación de agregados homoquirales en superficies, tomando en cuenta a las moléculas y la interacciones que existen entre ellas.

Se han propuesto diversos modelos moleculares que permitan estudiar dicho comportamiento microscópico, manteniendo los rasgos y características más importantes de las moléculas que conforman un sistema real. Los primeros modelos que se propusieron son los denominados de *carozo duro*, donde su potencial intermolecular únicamente consta de una parte infinitamente repulsiva y carece totalmente de una parte atractiva.

Un primer modelo molecular del tipo *carozo duro* propuesto para el estudio de la transición de separación de fases, fue el modelo de esferas duras y que ha sido ampliamente utilizado en teoría de fluidos y sólidos. El modelo de esferas duras se puede representar como “bolas impenetrables”, que no pueden ser traslapadas en el espacio y en donde además no existen fuerzas de atracción entre ellas. Debido a que el potencial intermolecular asociado al modelo de esfera dura es infinitamente repulsivo, la función del potencial solamente puede tomar el valor de infinito, si existe un traslape espacial de las partículas o cero, si las partículas no se traslapan.

Desde un punto de vista termodinámico, para un sistema que no se encuentra aislado de sus alrededores, y que mantiene constante su volumen y el número de partículas que lo conforman, la segunda ley de la termodinámica nos dice que el sistema tenderá a minimizar su energía

libre de Helmholtz $F = E - TS$, donde E es la energía interna, T la temperatura y S la entropía del sistema. Dicho lo anterior, claramente se observa que un sistema a temperatura constante puede minimizar su energía libre a través de 2 caminos: Incrementando su entropía S o disminuyendo su energía interna E . Para el caso de un sistema de esferas duras, la energía interna el sistema sera cero, por lo que se dice que las transiciones de fase en estos sistemas sera debido a efectos “puramente” entrópicos o de “manejo” de entropía.

Siguiendo este precepto, en 1964, Lebowitz y Rowlinson[40], realizaron un estudio teórico de la propiedades termodinámicas de una mezcla binaria de esferas duras con radios diferentes, utilizando para ello una aproximación exacta de la entropía de mezclado y encuentran que la separación de una mezcla binaria de esferas duras a diversas razones de diámetro nunca ocurre. La implicación de este resultado fue que los efectos entrópicos no son suficientes para provocar que se presente la separación de fase en una mezcla de fluidos simples.

Unos años más tarde, cerca de los años 90's, Biben y Hansen[41], presentan un trabajo teórico, utilizando una teoría analítica más sofisticada para mezclas de fluidos densos, con el objetivo de estudiar el mismo problema, donde exponen una fuerte evidencia que contradice el trabajo de Lebowitz y Rowlinson y predicen que si la mezcla binaria de esferas duras es altamente asimétrica (la razón de diámetros es < 0.2), se presentará el fenómeno de separación de fases. Posteriormente, este problema fue tratado a través de simulaciones numéricas y encuentran que la transición de fase ocurre en el regimen donde la fase fluida es metaestable con respecto a la fase sólida.

Sin embargo, estos trabajos sirvieron para proponer nuevos modelos para el estudio de la separación de fases de una mezcla binaria de un modelo del tipo *carozo duro* por medio de simulación numérica, obteniendo resultados favorables. Dijkstra[42] realizó el estudio, a través de simulaciones Monte Carlo, de un sistema compuesto de esferocilindros del mismo largo, pero con diámetros diferentes ($L_1=L_2=L$ y $D_1 < D_2$) y encuentran claramente una transición de separación de fase en un intervalo de $3 \leq L/D_2 \leq 15$ y una razón de diámetros $D_1/D_2=0.1$. Este resultado es muy importante ya que es la primera evidencia de una transición de desmezclado en una fase fluida de un sistema no restringido en una red y con un modelo con potencial duro; en otras palabras, se encuentra que la transición se debe a efectos exclusivamente entrópicos. Además, para razones de $L/D < 3$, se observa el mismo fenómeno que para el modelo de esferas duras, donde la transición de desmezclado es metaestable, con respecto a la transición de la fase fluida a la fase sólida.

5.2 Modelos teóricos en 2D

La creación y el estudio de modelos en 2D ha tenido un auge importante en los últimos años, debido al interés de comprender, a un nivel fundamental, diversos fenómenos que se presentan en diferentes áreas, como son la física de superficies, procesos biológicos en membranas celulares; así como también a las necesidades tecnológicas de diversos dispositivos con aplicaciones de reconocimiento molecular y quiral en sistemas biomoleculares, catálisis enantioselectiva, sensores, etc... todos ellos basados en la construcción de patrones de superficies. Desde un punto de vista teórico, también es interesante analizar la dependencia que existe entre las propiedades de un sistema y la dimensionalidad del mismo.

5.2.1 Modelo de Discos Duros

Un primer modelo propuesto con un potencial infinitamente repulsivo es el denominado de esferas duras, que ha sido estudiado a gran detalle durante las últimas 2 décadas. Debido a que el potencial intermolecular carece de una parte atractiva, el modelo solo presenta transiciones de fase fluido-sólido, originado únicamente por efectos puramente entrópicos. El modelo de esferas duras ha jugado en un papel muy importante, ya que ha servido de referencia para la creación de otros modelos de fluidos puros simples, coloides y polímeros. Por otro lado, la representación más simple de un fluido bidimensional es el modelo de discos duros, que se puede entender como un sistema de esferas duras confinadas sobre un plano, el cual ha sido objeto de diversas investigaciones tanto teóricas, como por medio de simulación numérica.

El potencial de esferas duras se caracteriza principalmente por carecer de un término atractivo entre las moléculas y únicamente tiene un término infinitamente repulsivo. Esto es, a las moléculas se les considera como bolas de billar, que al encontrarse a una distancia mayor que el diámetro de las moléculas σ no existe fuerza de interacción entre ellas. Por otro lado, cuando la distancia entre ellas es igual o menor a este valor σ (es decir, cuando las moléculas se sobreponen), la fuerza de repulsión se vuelve infinita. La función de este potencial está dado por:

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{Si hay traslape} \\ 0 & \text{Si no hay traslape} \end{cases}$$

En 1962, Alder y Wainwright[44] efectuaron los primeros estudios de simulación computacional del modelo de discos duros utilizando Dinámica Molecular. Ellos reportaron que, para un sistema de 870 partículas, la transición de formación de conglomerados del estado fluido al

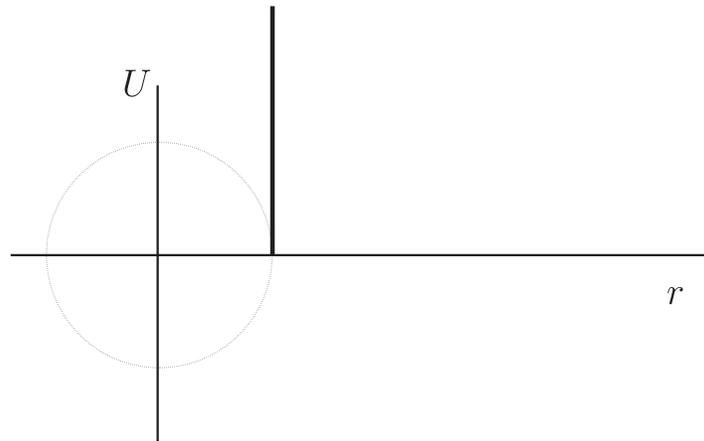


Figura 5.1: Potencial intermolecular de esfera dura

estado sólido es de primer orden. Sin embargo, investigaciones recientes demuestran que en este modelo se presenta además una transición de una fase hexática a una fase sólida[45]. La fase hexática se caracteriza porque posee un orden orientacional de cuasi-largo alcance pero no orden translacional de largo alcance. La importancia de este modelo en este trabajo se basa en el hecho de que nuestro modelo presenta este caso límite.

5.2.2 Modelo de Agujas Rectas en 2D

Frenkel y Eppenga[46] estudiaron, a través de simulaciones numéricas Monte Carlo, un sistema bidimensional compuesto de barras infinitamente delgadas de longitud (L), a estas partículas que conformaban el sistema se les denoto como *agujas duras*. Este modelo presenta varias razones interesantes para su investigación y análisis, como el hecho de que al ser sumamente delgadas, no exhiben volumen, así como que el potencial intermolecular es puramente repulsivo.

De los resultados obtenidos, se encontró que el modelo presenta una transición de una fase isotrópica de baja densidad a una fase ordenada de alta densidad, (denominada *fase nemática 2D*). También encontró que el parámetro de orden nemático S es dependiente del tamaño del sistema, como se observa en la figura 5.2. Al igual que el modelo de discos duros, el modelo p - q presenta este caso límite.

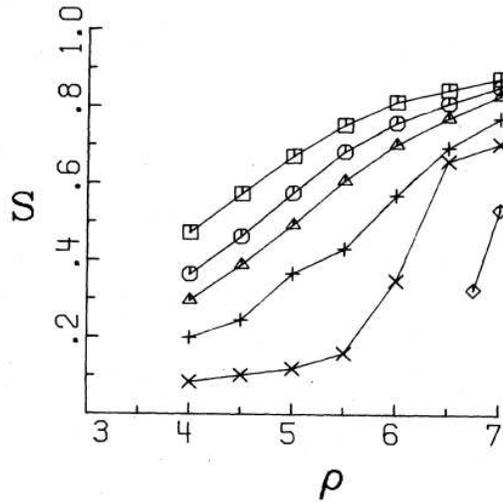


Figura 5.2: Parámetro de orden nemático $S = \langle \cos(2\theta) \rangle$ como función de la densidad. Las diferentes curvas están referidas para diferentes tamaños del sistema. \square : $N = 30$; \circ : $N = 50$; \triangle : $N = 75$; $+$: $N = 200$; \times : $N = 800$; \diamond : $N = 3200$ [46]

5.2.3 Modelo de Barras

Bates y Frenkel[47] reportaron un estudio Monte Carlo de una familia de sistemas bidimensionales, compuestas de esferocilindros confinados, que son denotados como *barras*, que se encuentran caracterizados por una razón de aspecto L/D y con un potencial intermolecular infinitamente repulsivo. Dichas barras se definen por medio de un rectángulo de longitud L y de anchura D , unido a cada uno de sus extremos por un semicírculo de diámetro D . Este modelo presenta dos casos límites muy interesantes y que se encuentran relacionados con el modelo que se presenta en esta tesis: Cuando la razón de aspecto $L/D=0$, el sistema es equivalente al modelo de discos duros en 2D; por otro lado, cuando la razón de aspecto $L/D=\infty$ el sistema es equivalente al modelo de agujas duras anteriormente mencionado. De los resultados obtenidos, se encontró que existen distintos comportamientos para valores de L/D . Para las barras *largas*, no se encontró algún tipo de discontinuidad o histéresis en la ecuación de estado. Esto indica que la transición entre las fases orientacionalmente ordenada y la desordenada no sea de primer orden. Además se encontró que el comportamiento del parámetro de orden nemático $S = \langle \cos(2\theta) \rangle$ es dependiente de la densidad, así como del tamaño del sistema.

Además, se encuentra que el comportamiento de dichas barras es similar al de las *agujas duras*, debido a que no presenta un orden de largo alcance verdadero. Para razones de aspecto $L/D > 7$ se observa una fase ordenada orientacionalmente o fase nematica, donde su correlación orientacional de la partículas decae algebraicamente. Por debajo de la densidad crítica, el

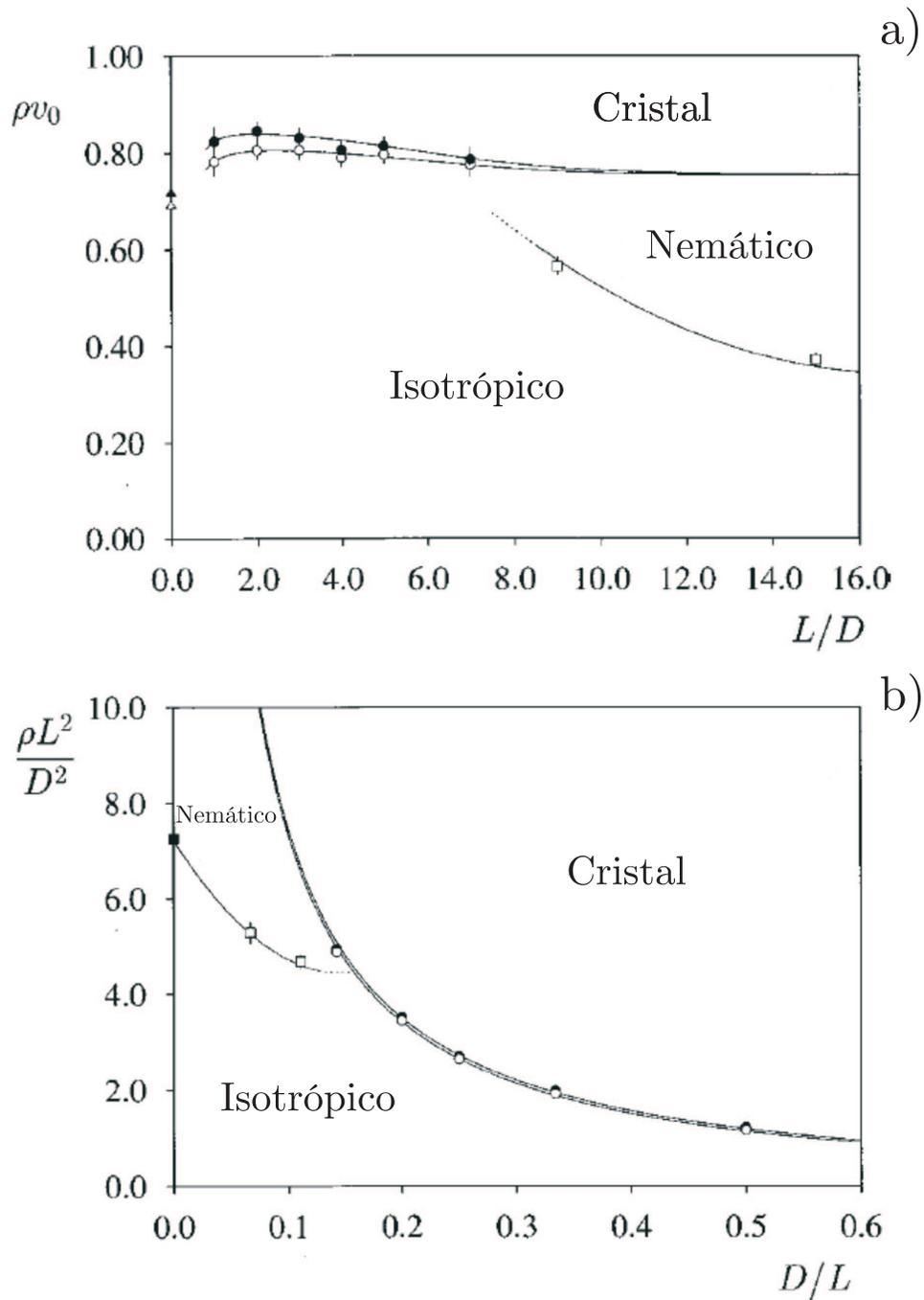


Figura 5.3: Fases presentes en el modelo de barras 2D. a) densidad como función de la razón L/D . b) (\circ, \bullet) transición sólido-isotrópico, (\square) transición isotrópico-nemático 2D, (Δ, \blacktriangle) transición de fusión en discos 2D y (\blacksquare) transición isotrópico-nemático en agujas 2D [47]

sistema presenta una fase nemática inestable.

Para las barras *cortas* se presenta un comportamiento distinto. En el análisis de la ecuación de estado, se observa un fenómeno de histéresis, esto es, cuando el sistema se expande de estado sólido, se observan 2 ramas, clara evidencia de que la transición es de primer orden. Otra característica importante de estos sistemas es que al analizar el parámetro de orden S de dicha expansión, éste desciende drásticamente de uno a cero cuando el sistema *brinca* de una rama a otra, concluyendo que para un sistema de barras cortas no se presenta la fase nemática, es decir, ocurre una transición directa de la fase sólida a una fase isotrópica.

Es importante mencionar que el modelo propuesto en este trabajo presenta el caso límite de *barras* en 2D. Esto nos permitió efectuar simulaciones de prueba de código, con el fin de reproducir los datos obtenidos por Frenkel y corroborar la eficacia de nuestro programa de simulación.

5.2.4 Modelo de Agujas dobladas en 2D

El modelo de Agujas Dobladas en 2D (*Bent Hard Needles 2D*) se puede pensar como una modificación modelo estudiado por Frenkel y presenta una estructura más compleja, debido a la adición de 2 brazos y de un ángulo de doblez. Perrusquia y colaboradores[5] estudiaron la transición isotrópica-nemática de este modelo y a diferencia del modelo de agujas duras, el sistema presenta una fase esméctica.

Uno de los aspectos más importantes de este modelo, es que al generar su imagen especular, éste es no superponible, representando un par de enantiómeros; en otras palabras, presenta quiralidad bidimensional. Esta característica permitió realizar estudios de segregación quiral[52], utilizando como herramienta el Método Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs. Se encontró que, a densidades suficientemente altas, el sistema exhibe una separación de fases de cada una de las formas enantioméricas, de un sistema inicialmente conformado en forma de mezcla racémica(figura 5.5). Esta evidencia de segregación en un modelo bidimensional quiral y con un potencial puramente repulsivo, ha sido fundamental para la creación del modelo presentado en este trabajo. Un punto muy importante de este modelo, es que el sistema exhibe segregación quiral para una amplia gama de conformaciones moleculares. Sin embargo, el modelo también presenta algunas conformaciones moleculares que son la excepción, ya que no presentan una separación de fase.

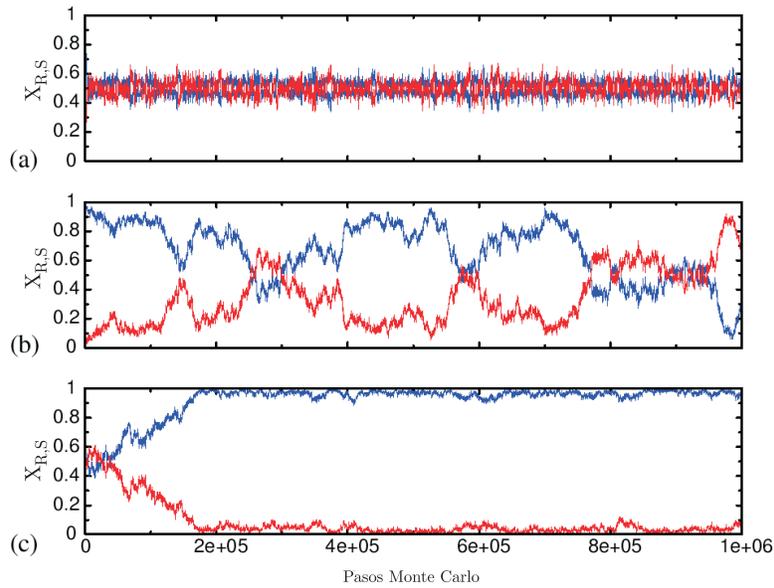


Figura 5.4: Evolución de la simulación en el ensamble de Gibbs para una geometría molecular para Brazo $A = 0.15$ y $\theta = 45^\circ$ dada por la fracción de moléculas R y S en la caja 1, como función de los pasos Monte Carlo; a) corresponde a un densidad $\rho = 17$; b) para $\rho = 22.5$ y c) para $\rho = 25$ [5].

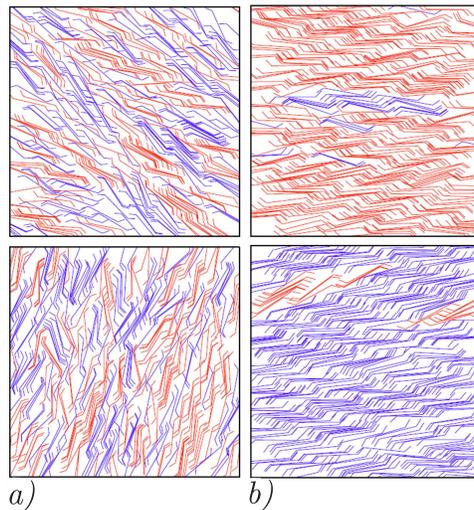


Figura 5.5: Fotografías de la configuración final en una simulación en el ensamble de Gibbs. Podemos ver en a) la proporción de partículas R y S en la caja 1 y caja 2, para una densidad $\rho = 17$ y b) para $\rho = 25$. Esto nos indica que la segregación es posible [5].

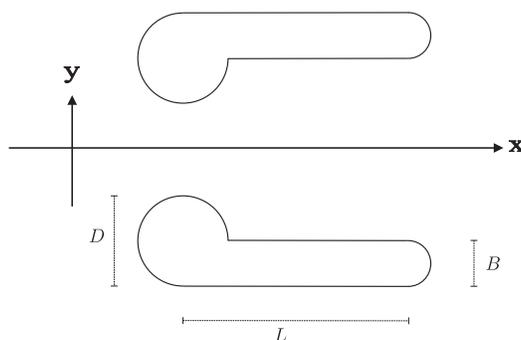


Figura 5.6: Representación del modelo $p-q$, con parámetros $B = 1$, $L^* = 5.4$ y $D^* = 2$. Nótese que el modelo presenta quiralidad bidimensional, al no poder superponer su propia imagen especular

5.3 Descripción del Modelo $p-q$

Para este trabajo de investigación se propone un nuevo modelo dimensional, nunca antes reportado, el cual representa a una molécula, que en tres dimensiones es aquiral, pero que al confinarla en un espacio bidimensional, presenta quiralidad. Es decir, cuando se observa éste y su imagen especular, no son superponibles, lo que representa tener a un par de enantiómeros bidimensionales. A este modelo lo denominamos modelo $p-q$. El modelo $p-q$ consta de dos secciones: el cuerpo en el centro, que se compone de un rectángulo de longitud L , unido a un extremo con un semicírculo de diámetro B ; el otro extremo está unido a un círculo de diámetro D . Debido a que los parámetros L y D son unidades reducidas en función de B , en adelante se expresarán con un superíndice (*).

La posición de cada partícula está dada por el vector $\mathbf{r}=(x,y)$ y corresponde a las coordenadas del centro de masa del círculo. La orientación de la molécula está dada por el ángulo ϕ , formado entre el eje x y el eje largo del rectángulo. La representación gráfica del modelo se puede ver en la figura 5.6.

Además, nuestro modelo, presenta 3 casos límite: a) Cuando tenemos el valor de $L^*=0$ y $D^*\neq 0$, tenemos el caso equivalente al modelo de discos duros; b) Si la razón $L^*/B = \infty$ y $D^*=0$, el sistema es equivalente al modelo de Agujas Rectas y por último c) Si $B = D^* = 1$ y $L^*\neq 0$, el sistema a comparar es el denominado modelo de esferocilindros en 2D o modelo de barras (figura 5.7)

Por otro lado, Bernasek y colaboradores [6], estudiaron un sistema real compuesto de moléculas con una geometría muy similar al modelo en estudio en este trabajo (figura 5.8). Este estudio consistió en observar la formación de monocapas auto-ensambladas sobre grafito

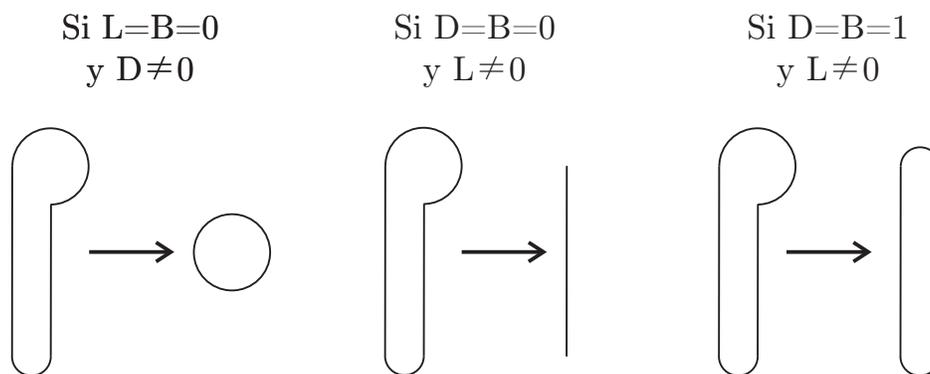


Figura 5.7: El modelo p - q presenta 3 casos límite para ciertos parámetros del modelo: a) modelo de Discos Duros, b) modelo de Agujas Rectas y c) modelo de barras.

pirolítico altamente ordenado (HPOG), a partir del ácido 5-octadeciloxisoftálico (5OIA), disuelto en feniloctano. La molécula 5OIA (figura 5.9a) se encuentra constituida por una cadena alifática de 18 carbonos, unida con un el grupo funcional ácido isoftálico. Esta molécula es un derivado del ácido isoftálico y su importancia radica en la alta capacidad de formación de estructuras supramoleculares, en presencia de bases orgánicas[53] y bases inorgánicas[54]. Se observa además, que al confinar moléculas 5OIA, al igual que nuestro modelo, presentan quiralidad bidimensional.

El estudio consistió en la observación, a escala atómica, de las monocapas a través de STM, encontrando que al confinar moléculas de 5OIA sobre el HPOG, el sistema presenta un alto ordenamiento, formando estructuras de lamelas, como se puede ver en la figura 5.9b. Una lamela se encuentra definida como la sección entre las líneas adyacentes que incluyen al área oscura, conformada por las cadenas alifáticas y las dos hileras brillantes, correspondientes al grupo funcional ácido isoftálico y que pueden ser claramente reconocidas. Debido a que todos puntos correspondientes al grupo funcional ácido isoftálico apuntan hacia la misma dirección, dos moléculas adyacentes en una lamela son de caras diferentes (figura 5.9b). Bernasek concluye que este empaquetamiento cerrado alternado maximiza las interacciones van der Waals entre las cadenas alifáticas, así como el espacio que ocupan, formando una monocapa estable. Es decir, que la estructura más estable que se forma, cuando las moléculas se encuentran empaquetado en un espacio bidimensional, es del tipo compuesto racémico.

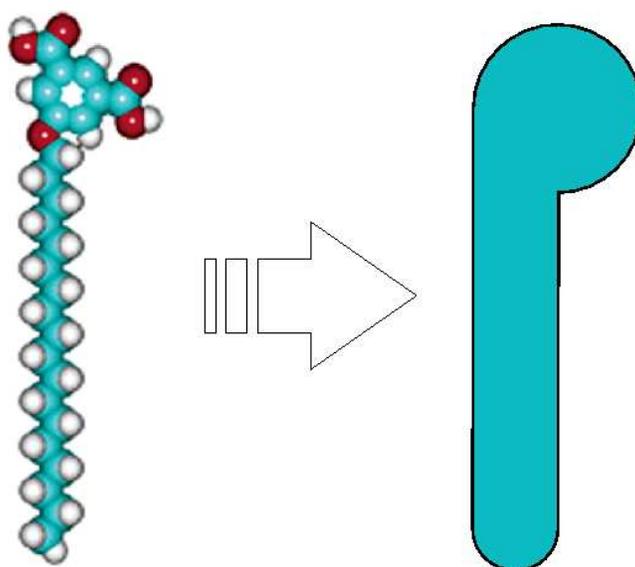


Figura 5.8: La molécula 5OIA presenta una geometría muy similar al modelo p - q .

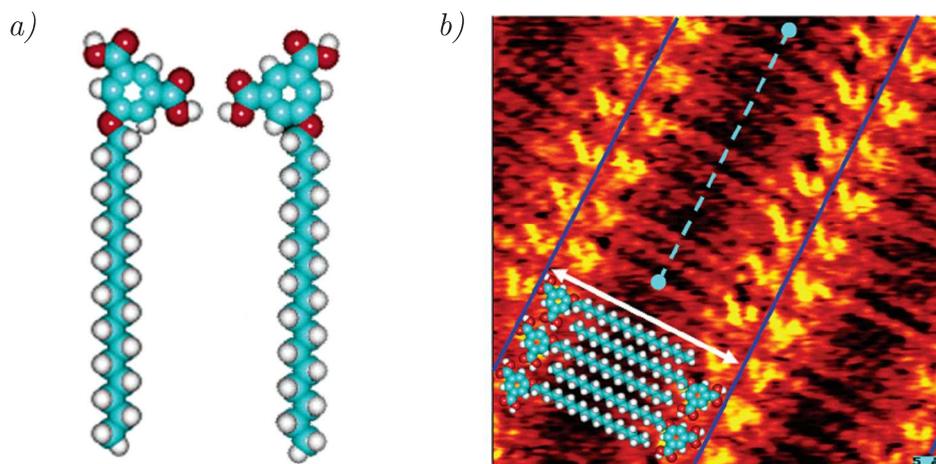


Figura 5.9: a) Formas enantioméricas en dos dimensiones para la molécula 5OIA b) Imagen en alta resolución de una monocapa auto-ensamblada de 5OIA sobre HOPG [6].

Capítulo 6

Resultados

Como se menciono anteriormente, el modelo molecular propuesto para este proyecto lo denotamos como $p-q$ y se llevaron a cabo simulaciones, a través del método Monte Carlo, con el fin de explorar la posibilidad de observar en el sistema una posible segregación quiral y/o la formación de cúmulos quirales para distintas conformaciones moleculares, definidas por los parámetros L^* y D^* del modelo. El objetivo principal de este trabajo de investigación es el de encontrar los parámetros geométricos adecuados, así como las condiciones termodinámicas que le permitan al sistema presentar una transición de separación de fase; en otras palabras, que el sistema exhiba segregación quiral. Dichas simulaciones se efectuaron en el ensamble de Gibbs.

Un criterio que se emplea para predecir una posible separación de fase, para un modelo molecular con un potencial de carozo duro, es la denominada *condición de no aditividad* [49, 50, 51]. Esta condición establece que, si el empaquetamiento molecular es más eficiente entre partículas de la misma especie que entre partículas disimilares, es posible observar una transición de fase tipo segregación. La justificación de este criterio se basa en el hecho que el volumen excluido entre partículas similares es menor y por lo tanto, el empaquetamiento de partículas de la misma clase hace un uso más eficiente del espacio.

Por ello, para este trabajo de investigación, se obtuvieron las ecuaciones de estado de las diversas conformaciones moleculares propuestas con la finalidad de encontrar si, a una misma presión, el sistema presenta diferentes valores de densidad, entre un sistema puro y un sistema racémico, el cual podemos tomar como un indicio de un mejor empaquetamiento entre uno y otro sistema.

Posteriormente, para efectuar los estudios de la transición de separación de fase de mezclas racémicas, se implemento el ensamble de Gibbs, así como una versión optimizada para el estudio de sistemas de alta densidad, denotado como ensamble de Gibbs extendido.

Para este trabajo, se utilizaron unidades reducidas en donde $kT=1$ y $B=1$, B es el ancho

de la barra que forma parte del modelo, por lo que la presión esta dada en unidades de kT/B^2 , y en donde la densidad sera expresada como $\rho = N/A$ (siendo N en número de partículas y A el área de la caja de simulación) en unidades B^{-2} . La cantidad de pasos Monte Carlo (MC) necesarios para obtener sistemas en equilibrio se efectuó en la mayoría de los casos con 3×10^8 pasos totales MC para el ensamble NpT . Para el caso de las simulaciones en el ensamble de Gibbs y Gibbs extendido, en número de pasos totales MC fue de aproximadamente 5×10^9 .

6.1 Pruebas de código

Como se mencionó anteriormente, nuestro modelo presenta tres casos límite, que son el modelo de discos duros, de agujas duras y de barras. Por ello, para este trabajo de investigación y con el fin de comprobar y calibrar nuestro programa de simulación en el ensamble NpT y NVT , se llevaron a cabo diversas simulaciones con el fin de reproducir los datos de la ecuación de estado (tabla 6.1 y figura 6.1) y de la transición isotrópico-nemático (tabla 6.2 y figura 6.2) para el modelo de barras y el modelo de agujas rectas, previamente reportados por Frenkel [46, 47]. Como se puede corroborar, en general dentro del error estadístico los resultados obtenidos en este estudio se comparan satisfactoriamente con los efectuados por Frenkel.

Para el ensamble de Gibbs, se reprodujeron los datos obtenidos por Prausnitz[48] del equilibrio líquido-vapor, para un sistema de centros Lennard-Jones en dos dimensiones, con un potencial intermolecular dado por la siguiente ecuación.

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

Este chequeo se realizó con el fin de probar las rutinas del ensamble de Gibbs; para ello, se agregaron centros Lennard-Jones a los centros de masa de las moléculas y los parámetros del modelo L^* , D^* y B se igualaron a cero. Los resultados se muestran en la figura 6.3.

Ensamble	N	P	ρ [47]	ρ
NPT	1200	0.02	0.00864	0.00864 ± 0.00013
NPT	1200	0.06	0.01710	0.01692 ± 0.00014
NPT	1200	0.08	0.02072	0.02039 ± 0.00025
NPT	1200	0.09	0.02216	0.02207 ± 0.00020
NPT	1200	0.10	0.02345	0.02343 ± 0.00016
NPT	1200	0.15	0.02837	0.02862 ± 0.00023
NPT	1200	0.20	0.03207	0.03181 ± 0.00023
NPT	1200	0.25	0.03473	0.03473 ± 0.00016

Tabla 6.1: Resumen de la propiedades termodinámicas obtenidas a través de simulación con nuestro código, para un sistema de barras duras en 2D con una razón $L/D = 15$.

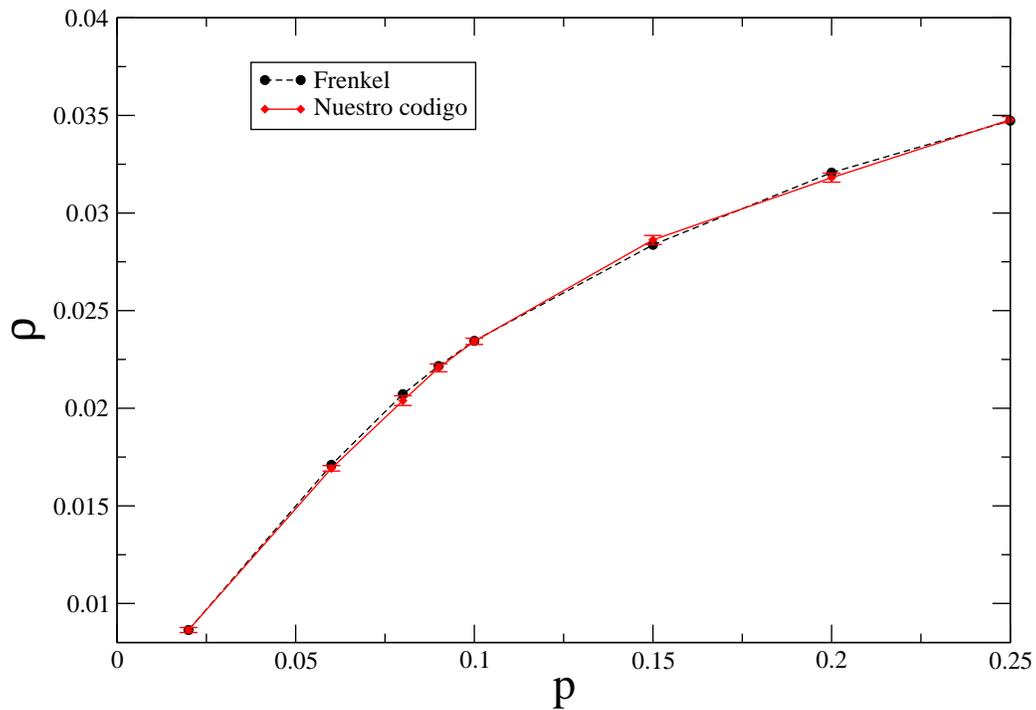


Figura 6.1: Ecuación de estado, densidad en función de la presión para el caso límite de barras en 2D.

Ensamble	N	ρ	S [46]	S
NVT	200	4.0	0.198	0.1889 ± 0.0093
NVT	200	4.5	0.245	0.2477 ± 0.1149
NVT	200	5.0	0.365	0.3320 ± 0.1446
NVT	200	5.5	0.429	0.4357 ± 0.1604
NVT	200	6.0	0.568	0.5965 ± 0.1388
NVT	200	6.5	0.693	0.7105 ± 0.1000
NVT	200	7.0	0.769	0.7597 ± 0.0988

Tabla 6.2: Resumen de la transición isotrópica-nemática, obtenidas a través de simulación con nuestro código, comparadas con lo datos de Frenkel, para un sistema de agujas duras en 2D

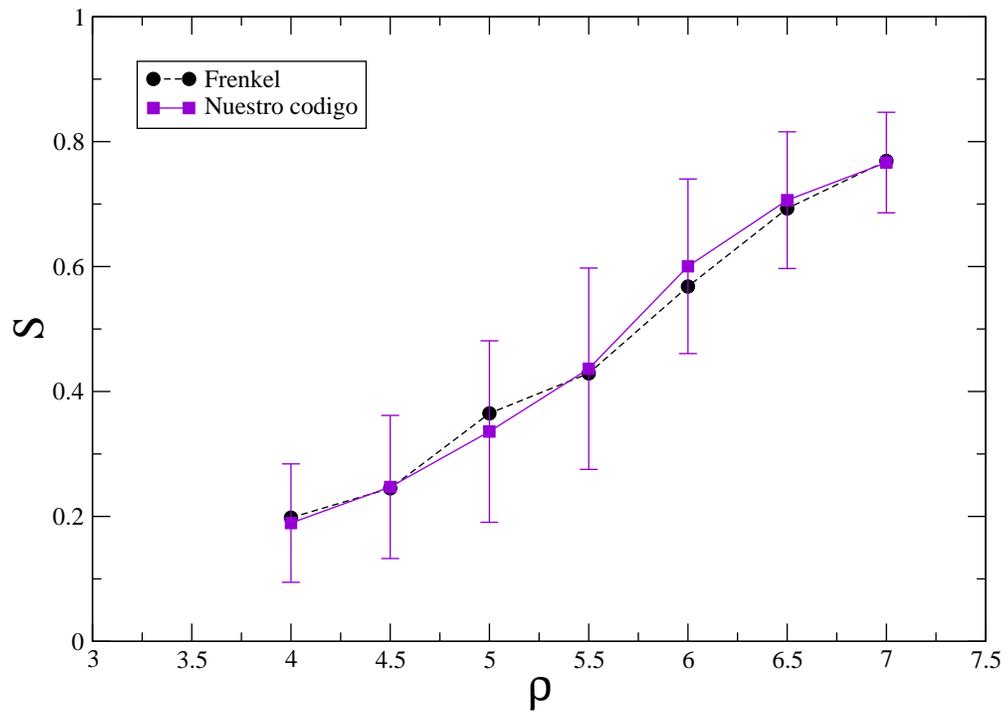


Figura 6.2: Parámetro de orden nemático en función de la densidad, para el caso límite de agujas duras en 2D

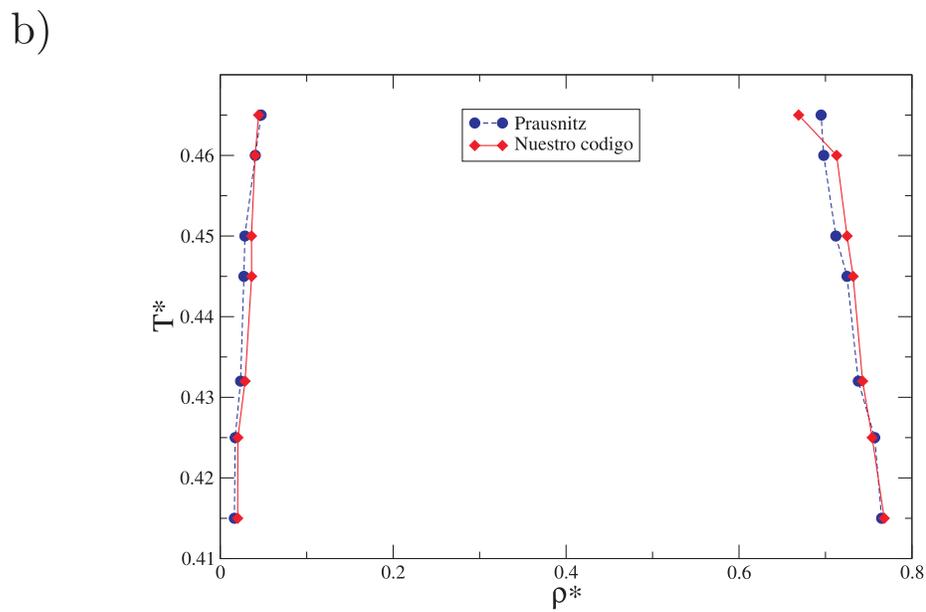
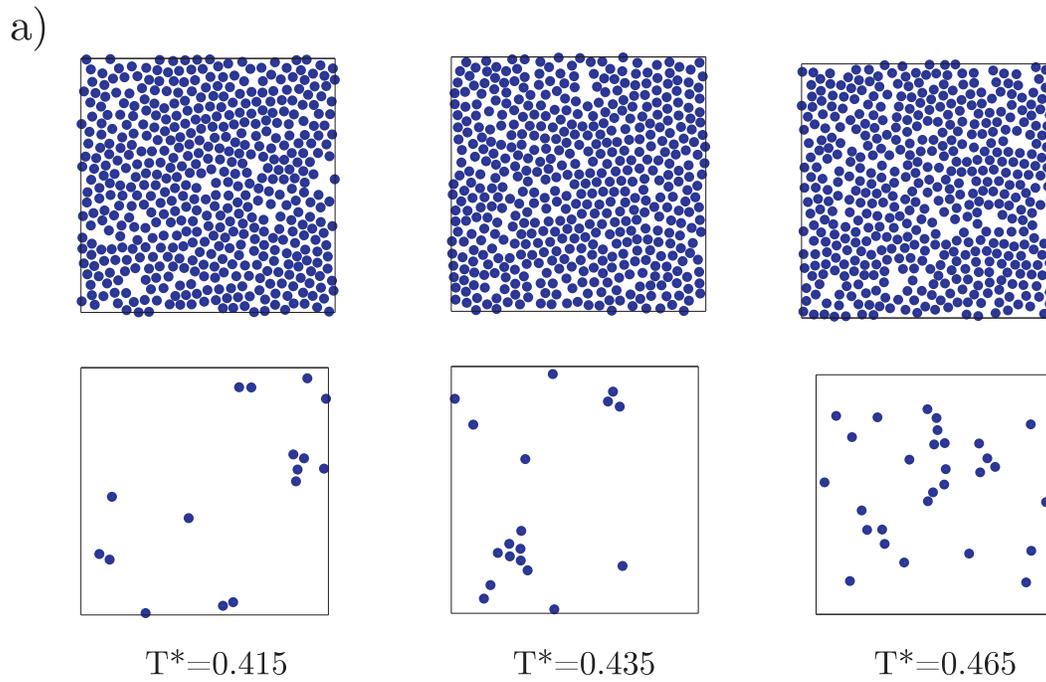


Figura 6.3: Resumen de los resultados para el equilibrio líquido-vapor, de un sistema de centros Lennard-Jones en dos dimensiones. a) Fotografías de las configuraciones de equilibrio, para distintas temperaturas. b) Temperatura en función de la densidad.

6.2 Ecuaciones de Estado

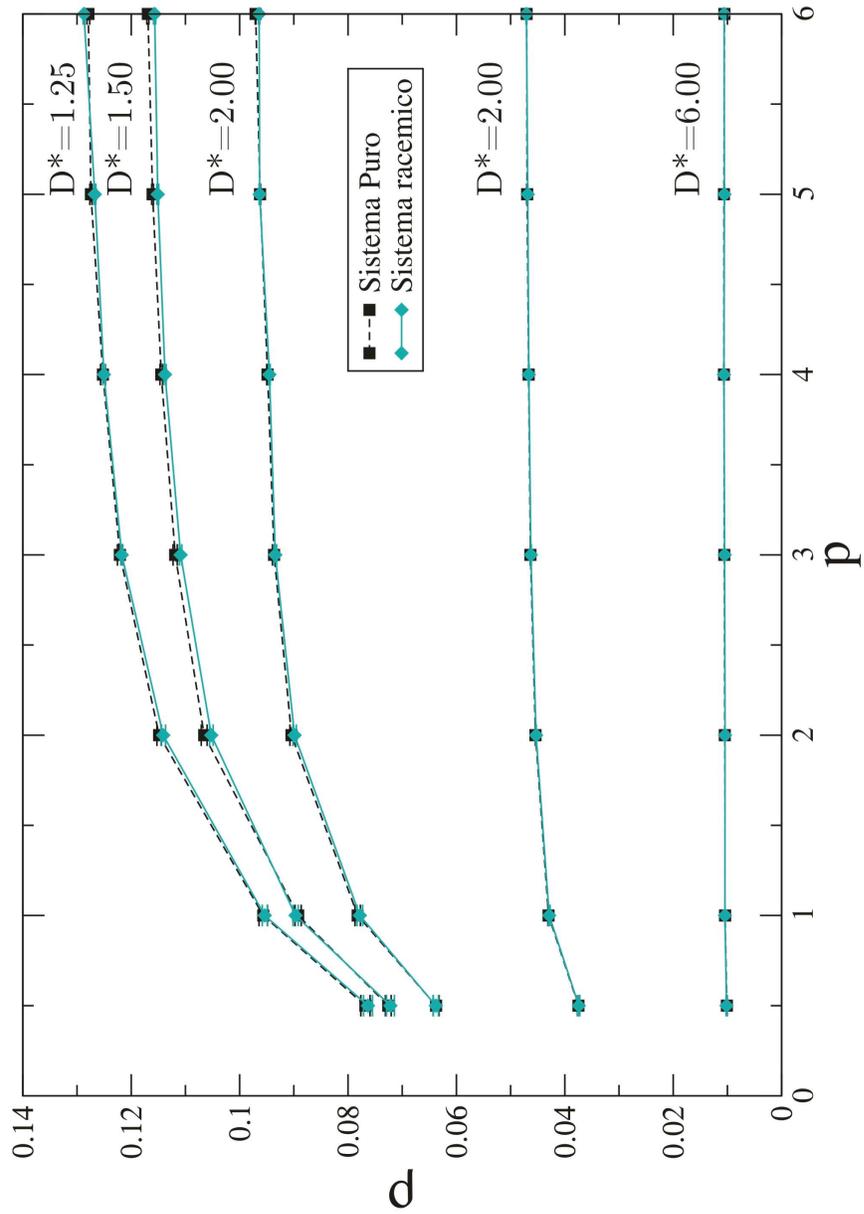
Se efectuaron simulaciones en el ensamble NpT , para dos distintos parámetros de longitud, con el fin de obtener sus ecuaciones de estado. La primer longitud ($L^* = 5.4$) fue propuesta con base a una longitud equivalente para la molécula que estudio Bernasek[6] y la segunda longitud ($L^* = 15.0$) fue propuesta con la intención de investigar otras conformaciones moleculares, con una molécula con mayor anisotropía.

En las figuras 6.4 y 6.5 muestran las curvas obtenidas para las ecuaciones de estado $\rho^* = \rho^*(p^*)$ para $L^* = 5.4$ y $L^* = 15.0$ y distintos valores de D^* , tanto para un sistema compuesto de una de las formas enantioméricas, como para una mezcla racémica. Para la longitud $L^* = 5.4$, se puede observar que, para $D^* \geq 2$, la ecuación de estado para el sistema puro y el sistema racémico no presentan diferencias, para cualquier valor de p^* . Por otro lado, para $D^* < 2$, el sistema puro presenta una menor densidad, con respecto al sistema racémico, cuando $p^* \geq 2$. Esto lo podemos interpretar a que el empaquetamiento molecular es un más eficiente para un sistema compuesto de moléculas de la misma quiralidad, que para una mezcla. Para $L^* = 15.0$, se observa un fenómeno similar, que para $L^* = 5.4$, solo que las diferencias para el sistema puro y racémico se presentan para valores de $D^* \leq 4$. Este resultado nos da un indicio de que el empaquetamiento molecular es favorecido al incrementar la anisotropía de la molécula, debido a que existe un mejor ensamblaje cuando el diámetro de la sección circular de la molécula es lo suficientemente pequeño, con respecto a la barra. Es resultado nos permite tener un panorama de cuales conformaciones moleculares podrían presentar segregación quiral, así como las condiciones termodinámicas apropiadas.

6.3 Estudios en el Ensamble de Gibbs

Para el estudio de la transición de separación de fases (*segregación quiral*), del modelo $p-q$, se utilizo el método de simulación numérica Monte Carlo, en el Ensamble de Gibbs. Dicho ensamble ha sido empleado en diversos estudios vinculados con coexistencias de fases. Una aplicación de este método en el estudio de separación de fases de mezclas binarias fue el trabajo hecho por Amar[49], en el equilibrio de un sistema de esferas duras simétricas no aditivas,

Perusquía y colaboradores[5, 52] utilizaron el método del ensamble de Gibbs para demostrar que es posible observar una transición de segregación de una mezcla racémica, del modelo de *Agujas Duras Dobladas* en un espacio bidimensional. Este trabajo ha sido muy importante para el desarrollo de este proyecto de tesis, debido a las similitudes que existen entre el modelo propuesto y el empleado por Perusquía.

Figura 6.4: Densidad en función de la presión, para $L^* = 5.4$, a diferentes valores de D^*

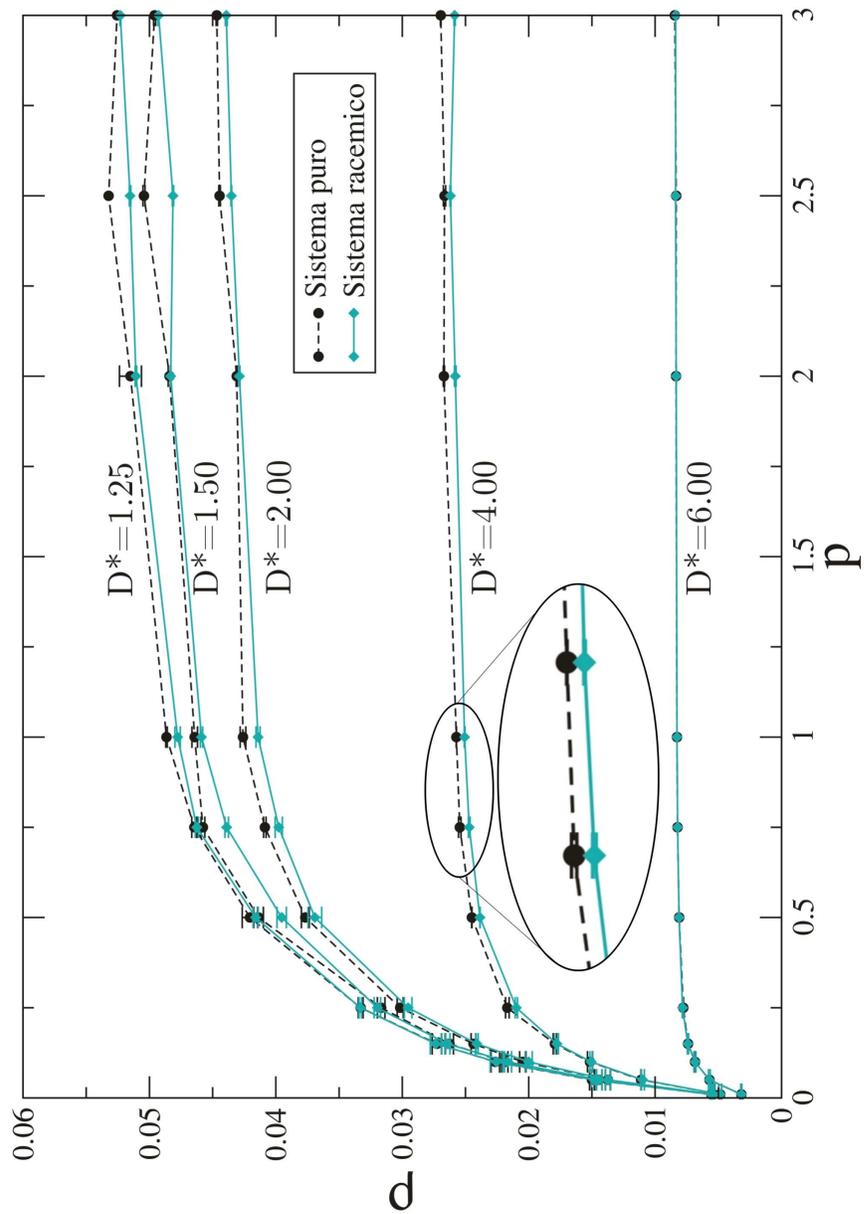


Figura 6.5: Densidad en función de la presión, para $L^* = 15.0$, a diferentes valores de D^* . Nótese que existe una pequeña diferencia en densidades a una misma presión entre un sistema puro y un sistema racémico

A partir de los datos recabados de las ecuaciones de estado, se efectuaron simulaciones de diversos sistemas con parámetros de longitud $L^* = 15.0$ y $L^* = 5.4$ y valores de diámetro $D^* = 1.25, 1.50, 2.0, 4.0$ y 6.0 , en un intervalo de densidades. Para cada densidad estudiada, el sistema se encontraba formado por 2 cajas de simulación con la misma área (caja 1 y caja 2). Dichas simulaciones se efectuaron partiendo de dos configuraciones iniciales diferentes, en una conformación de red (*lattice*) para ambos casos, con el fin de explorar densidades altas. Para el primer caso, la caja 1 esta completamente constituida por moléculas del tipo R ($X_{R,1}=1$), mientras que la caja 2 contiene todas las moléculas del tipo S ($X_{S,2}=1$); en otras palabras, se iniciaba la simulación con una configuración completamente pura de cada una de las formas enantioméricas en cada caja de simulación. Para el segunda caso, la composición de cada caja de simulación fue del 50% de cada especie ($X_{R,1}=0.5, X_{S,1}=0.5$), es decir, se iniciaba la simulación con una configuración de mezcla racémica en cada una de las cajas. En la figura 6.6 se muestra un ejemplo de las densidades mas altas estudiadas en esta investigación.

Para evitar los efectos de borde, se emplearon condiciones periódicas a la frontera en cada una de las cajas de simulación. Por otro parte, se dividieron los pasos totales Monte Carlo en conjuntos denotados como *ciclos de producción* con el fin de efectuar al término de cada ciclo, los muestreos de las propiedades termodinámicas correspondientes.

Los pasos Monte Carlo que se emplearon en el transcurso de las simulaciones fueron los siguientes:

- 1.- En cada caja de simulación, se escoge una partícula y se decide si se realiza un movimiento de traslación de su centro de masa o una rotación, todo de una manera aleatoria. El desplazamiento máximo y la rotación máxima permitida se ajustan durante la simulación, de acuerdo al criterio de obtener aproximadamente un 30% de movimientos aceptados. Esta operación es repetida $10N$ veces (donde N es el número de partículas) en cada ciclo de producción.

- 2.- Para los cambios de volumen, únicamente es necesario escoger que caja de simulación sufrira una compresión o una expansión, todo esto determinado de manera aleatoria. Al mismo tiempo, la otra caja de simulación sufrira la operación inversa aplicada, con el fin de mantener el equilibrio mecánico en el sistema. Del mismo modo, los cambios máximos permitidos son tal que sean aceptados un 30% del total de los intentos de cambio de volumen y se efectuó un intento de cambio de volumen, por cada ciclo de producción.

- 3.-Para el paso de tranferencia de partículas, es seleccionada al azar una de las partículas del total de ambas cajas y se intenta transferir a la otra caja de simulación. De este paso realiza 10^5 veces en cada ciclo de producción.

- 4.- Para el paso de intercambio de moléculas, el cual es efectuado en el método de Gibbs extendido, es seleccionada una partícula en una de las cajas, en forma aleatoria. Al mismo tiempo, se selecciona una partícula del otro de tipo de enantiómero de la otra caja de simulación,

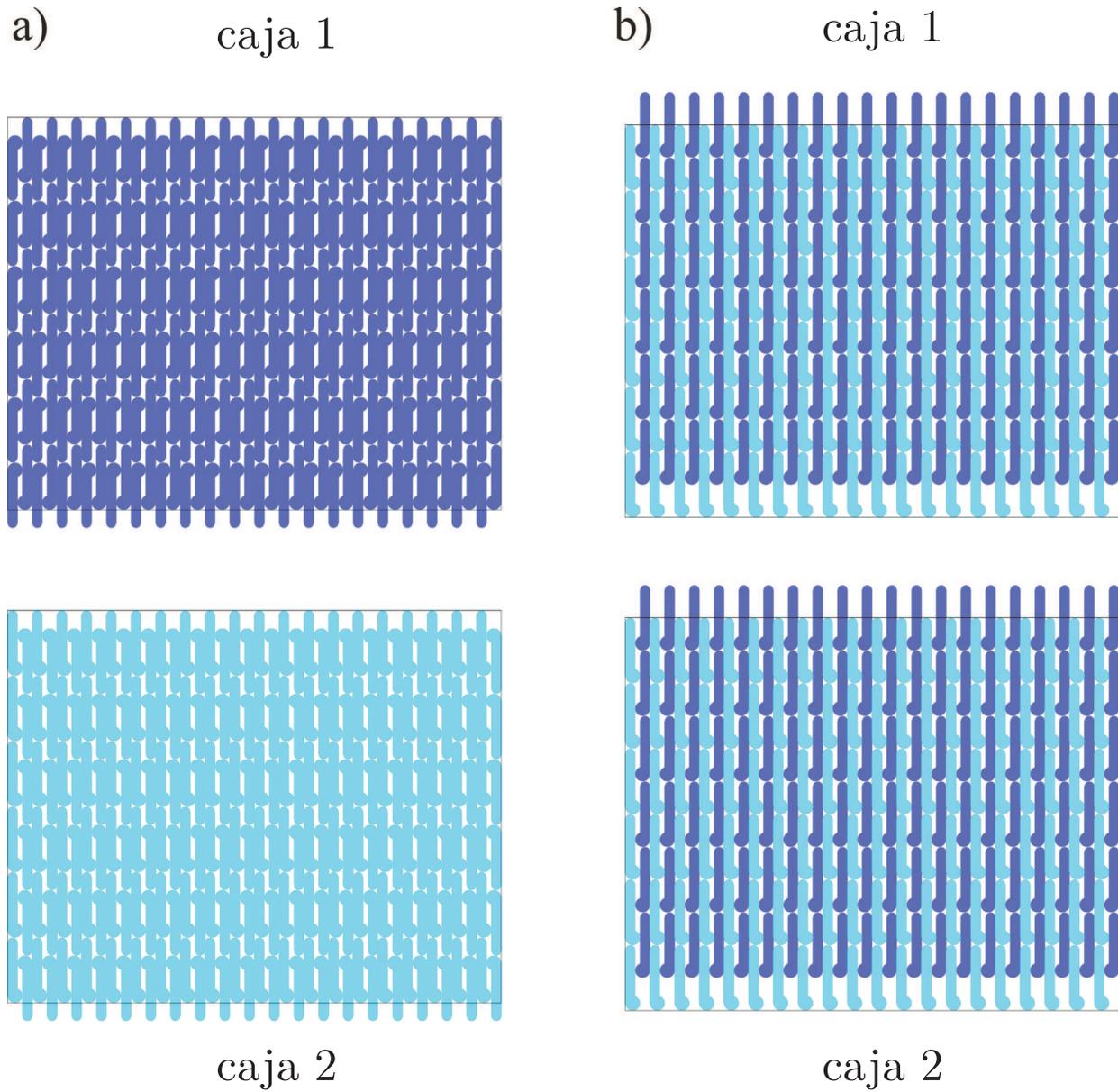


Figura 6.6: Configuración inicial en una conformación en red para un sistema a) puro y B) racémico en cada caja. El sistema consta de 480 partículas a una $\rho^* = 0.120$

y se intenta cambiar la identidad de las partículas al mismo tiempo, esto con el fin de poder explorar configuraciones con densidad alta, ya que es mucho más factible realizar este tipo de paso, que intentar transferir e insertar una partícula en una de las cajas, ya que el espacio vacío es sumamente bajo. Este paso se realiza $0.5 - 2 \times 10^6$ veces.

Posteriormente, al terminar la simulación en el ensamble de Gibbs, se tomaron las configuraciones finales de una de las cajas y realizaron simulaciones *NVT*, con el fin de calcular la $g(r)$ para pares *RR* y *SS*, así como para los pares *RS* y *SR*. Esto con el fin de mostrar cuantitativamente como es la correlación entre partículas de la misma quiralidad.

6.3.1 Resultados $L^* = 5.4$

En la tabla 6.3 se presentan los resultados en el ensamble de Gibbs, de las fracciones mol X_R y X_S en la caja 1, en función de la densidad. Las simulaciones se efectuaron para varios valores de D^* con una longitud $L^* = 5.4$, en el ensamble de Gibbs y ensamble de Gibbs extendido para densidades altas. Como se puede observar en la figura 6.9 para un $D^* = 1.25$ a una $\rho^* = 0.060$, la fracción mol X_R y X_S del sistema se mantiene alrededor de 0.5, lo que nos indica que la fase racémica es la situación de equilibrio. Posteriormente, se efectuaron diversas simulaciones con un valor mayor de densidad y se observó que para $\rho^* = 0.362$, las fracciones mol del sistema también fluctúan alrededor de 0.5. Sin embargo, al analizar una fotografía del sistema en equilibrio, se pueden encontrar que las moléculas comienzan a formar dominios constituidos de una de las formas enantioméricas. Por lo que se tomó la configuración final de una de las cajas del ensamble de Gibbs y se llevó a cabo una simulación en el ensamble *NVT*, con el fin de calcular una función de distribución radial modificada, que nos permite entender la correlación espacial que existe entre moléculas que son de la misma quiralidad ($g_{RR,SS}$), así como de las que son de caras opuestas ($g_{RS,SR}$). Los resultados obtenidos de dichas simulaciones *NVT* nos muestran que para una densidad baja, no existe diferencia entre la correlación espacial entre partículas idénticas y partículas disimilares (figura 6.9a). Por otro lado, para una densidad mayor $\rho^* = 0.1362$ (figura 6.9b), cuando $r \approx 1$, el valor de $g_{RR,SS}$ es aproximadamente 6 veces más grande que para $g_{RS,SR}$ lo que nos indica que la correlación cercana es mayor entre una partícula con otra de la misma quiralidad, que para partículas de quiralidad distinta.

Para $D^* = 1.5$, se observa un comportamiento muy similar con respecto a $D^* = 1.25$. Para una densidad baja ($\rho^* = 0.053$), el sistema no presenta segregación, con una configuración totalmente isotrópica y mezclada. A una densidad más alta ($\rho^* = 0.120$) el sistema se mantiene racémico, sin embargo, al igual que para $D^* = 1.25$, se observan conglomerados constituidos por moléculas de una misma quiralidad. Las gráficas de $g_{RR,SS}$ y $g_{RS,SR}$ (figura 6.10a y 6.10b) nos confirman un comportamiento similar que para el caso $D^* = 1.25$. La gráfica (figura 6.14) nos muestra la evolución de la función de distribución radial, al ir incrementando la densidad para $D^* = 1.50$.



Figura 6.7: La molécula 5OIA presenta una geometría molecular muy semejante cuando los parámetros del modelo son $L^* = 5.4$ y $D^* = 2.0$, con una densidad aproximada de empaquetamiento $\rho^* = 0.091$

Aunado a esto, de acuerdo a los estudios hechos por Bernasek, la geometría del modelo con $L^* = 5.4$ y $D^* = 2.0$ presenta dimensiones muy similares con la molécula que él estudio a través de STM (ver figura 6.7). De acuerdo a sus resultados, Bernasek encuentra que el sistema no presenta segregación quiral, sino un ensamblaje tipo compuesto racémico, una densidad aproximada de $\rho^* = 0.091$. Se procedió entonces a realizar las simulaciones con estos parámetros moleculares en el ensamble de Gibbs extendido, partiendo de dos configuraciones diferentes (ver figura 6.8) con el fin de ser que es una densidad relativamente alta, comparada con la densidad más alta que se puede alcanzar con nuestra lattice ($\rho^* = 0.0966$). De acuerdo a las conclusiones que da Bernasek, la monocapa de moléculas 5IOA sobre grafito se encuentra estructurada en forma de compuesto racémico, encontrándose además que la estabilidad de las lamelas se presentan debido al potencial van de Waals presentes en las cadenas alifáticas. Para nuestro caso, las moléculas solo presentan la parte repulsiva del potencial pero que, al analizar los resultados obtenidos, nos confirman que el sistema no presenta segregación quiral, así como una conformación también de compuesto racémico. Las gráficas de $\mathbf{g}_{RR,SS}$ y $\mathbf{g}_{RS,SR}$ (figura 6.11a y 6.11b) revelan que, para una densidad $\rho^* = 0.057$, el comportamiento en el sistema es similar que para $D^* = 1.25$ a densidades bajas. Para la densidad $\rho^* = 0.091$, el sistema ya no presenta la formación de conglomerados que se forman cuando en D^* es menor. Este resultado también coincide con el estudio anteriormente descrito. Para un diámetro $D^* = 4.0$, (figura 6.12a y 6.12b), el comportamiento de el sistema es practicamente igual para distintas densidades, por lo que no existe ningun indicio que el sistema presente segregación quiral, así como la formacion de estructura interna. Para $D^* > 6.0$, el sistema tiende al caso límite de discos duros. La gráfica (figura 6.13) presenta un resumen general de los datos obtenidos para distintos diámetros para $L^* = 5.4$.

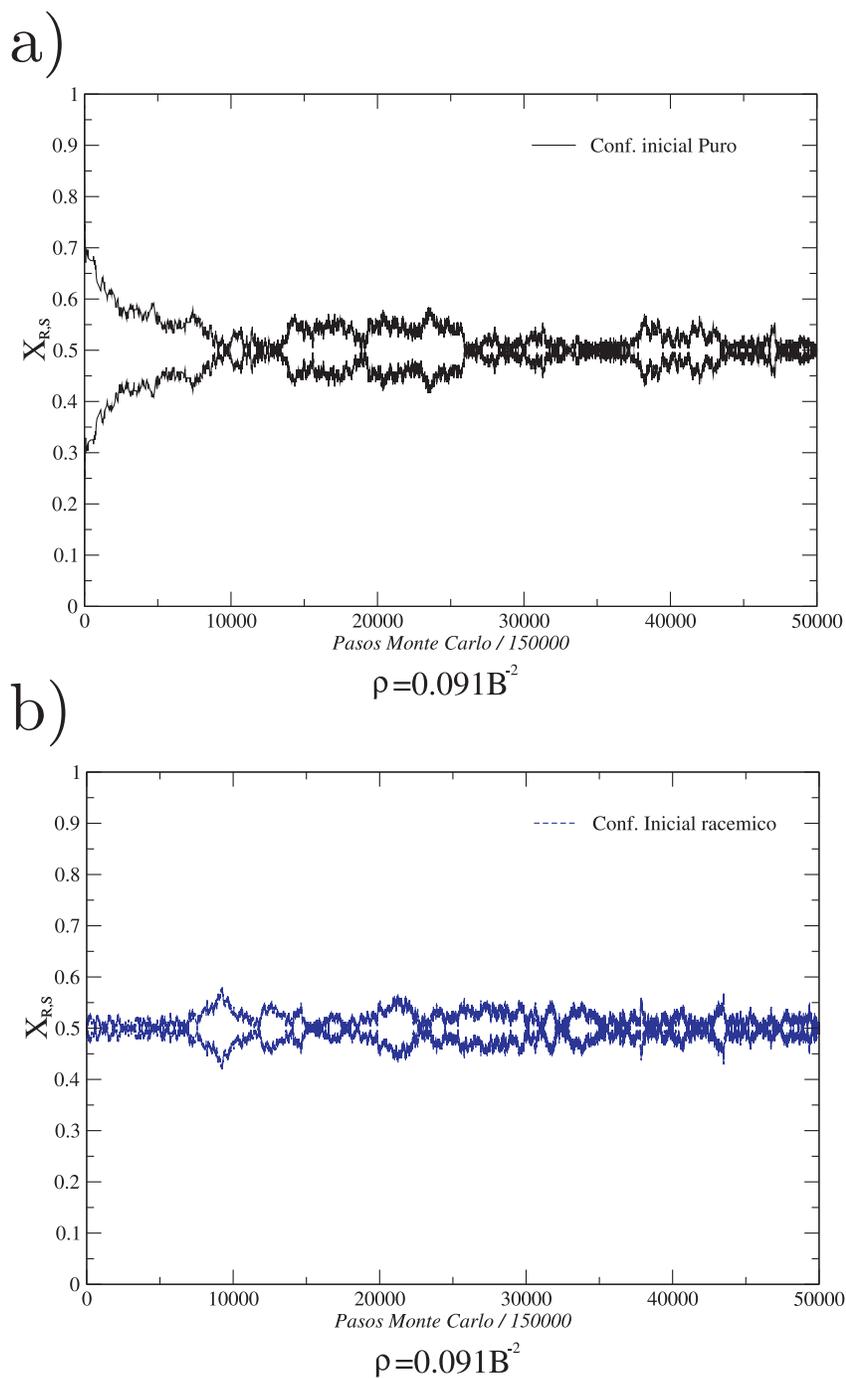


Figura 6.8: Evolución de la fracción mol X_R y X_S en el ensamble de Gibbs, para un sistema de $N=480$ moléculas, con $L^*=5.4$ y $D^*=2.00$, comenzando de una configuración inicial a) totalmente puro y b) mezcla racémica en cada caja de simulación.

$L^*=5.4$			
D^*	ρ^*	X_R	X_S
1.25	0.0600	0.4999 ± 0.0190	0.5000 ± 0.0170
	0.1200	0.5038 ± 0.0236	0.4961 ± 0.0230
	0.1300	0.4981 ± 0.0311	0.5018 ± 0.0311
	0.1350	0.5330 ± 0.0170	0.4670 ± 0.0170
	0.1360	0.5180 ± 0.0133	0.4819 ± 0.0133
	0.1362	0.5075 ± 0.0155	0.4924 ± 0.0155
1.50	0.0530	0.5001 ± 0.0189	0.4998 ± 0.0185
	0.1000	0.5015 ± 0.0196	0.4984 ± 0.0196
	0.1100	0.5220 ± 0.0233	0.4770 ± 0.0233
	0.1150	0.5147 ± 0.0204	0.4852 ± 0.0205
	0.1160	0.5350 ± 0.0215	0.4650 ± 0.0215
	0.1170	0.5250 ± 0.0245	0.4750 ± 0.0245
	0.1180	0.5491 ± 0.0244	0.4508 ± 0.0244
	0.1190	0.5656 ± 0.0130	0.4343 ± 0.0130
	0.1195	0.5140 ± 0.0144	0.4850 ± 0.0144
	0.1200	0.5014 ± 0.0110	0.4985 ± 0.0112
2.00	0.0570	0.5002 ± 0.0186	0.5000 ± 0.0194
	0.0700	0.5000 ± 0.0190	0.4999 ± 0.0190
	0.0750	0.5017 ± 0.0195	0.4980 ± 0.0170
	0.0800	0.5020 ± 0.0198	0.4980 ± 0.0198
	0.0850	0.5023 ± 0.0205	0.4970 ± 0.0205
	0.0900	0.5019 ± 0.0167	0.4980 ± 0.0167
	0.0910	0.5189 ± 0.0170	0.4810 ± 0.0170
	0.0925	0.5000 ± 0.0010	0.5000 ± 0.0010
4.00	0.0220	0.5001 ± 0.0211	0.4999 ± 0.0185
	0.0370	0.5020 ± 0.0176	0.4980 ± 0.0175
	0.0380	0.5015 ± 0.0149	0.4984 ± 0.0149
	0.0390	0.5100 ± 0.0134	0.4896 ± 0.0133
	0.0400	0.5000 ± 0.0010	0.5000 ± 0.0010

Tabla 6.3: Datos obtenidos por simulaciones Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs y Gibbs extendido, para sistemas con $L^* = 5.4$ y 480 partículas. Se reporta la fracción mol X_R y X_S en la caja 1 con sus desviaciones estándar, para diferentes densidades

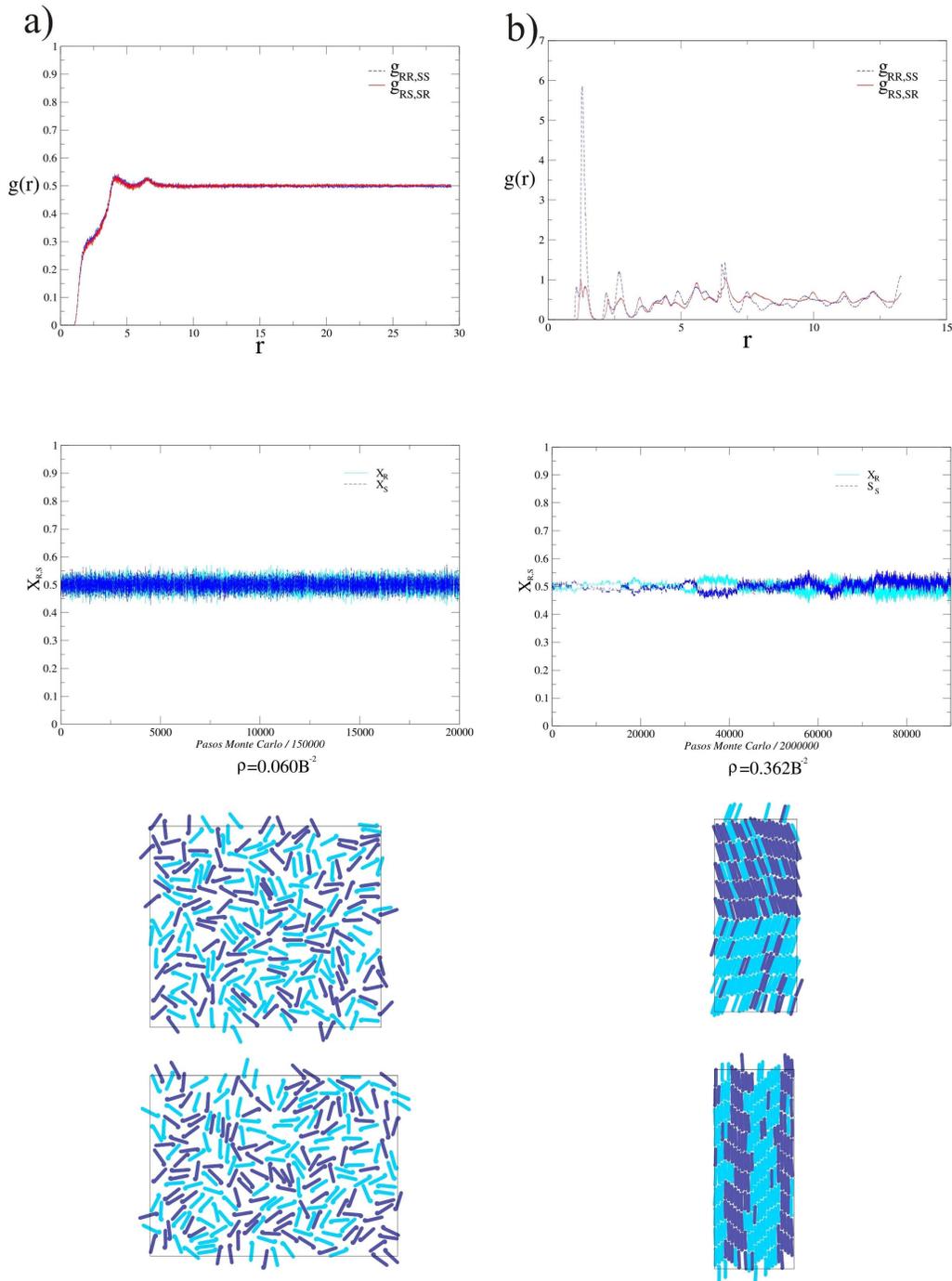


Figura 6.9: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.060$ y b) $\rho^* = 0.362$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 480$ partículas, con parámetros $L^* = 5.4$ y $D^* = 1.25$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

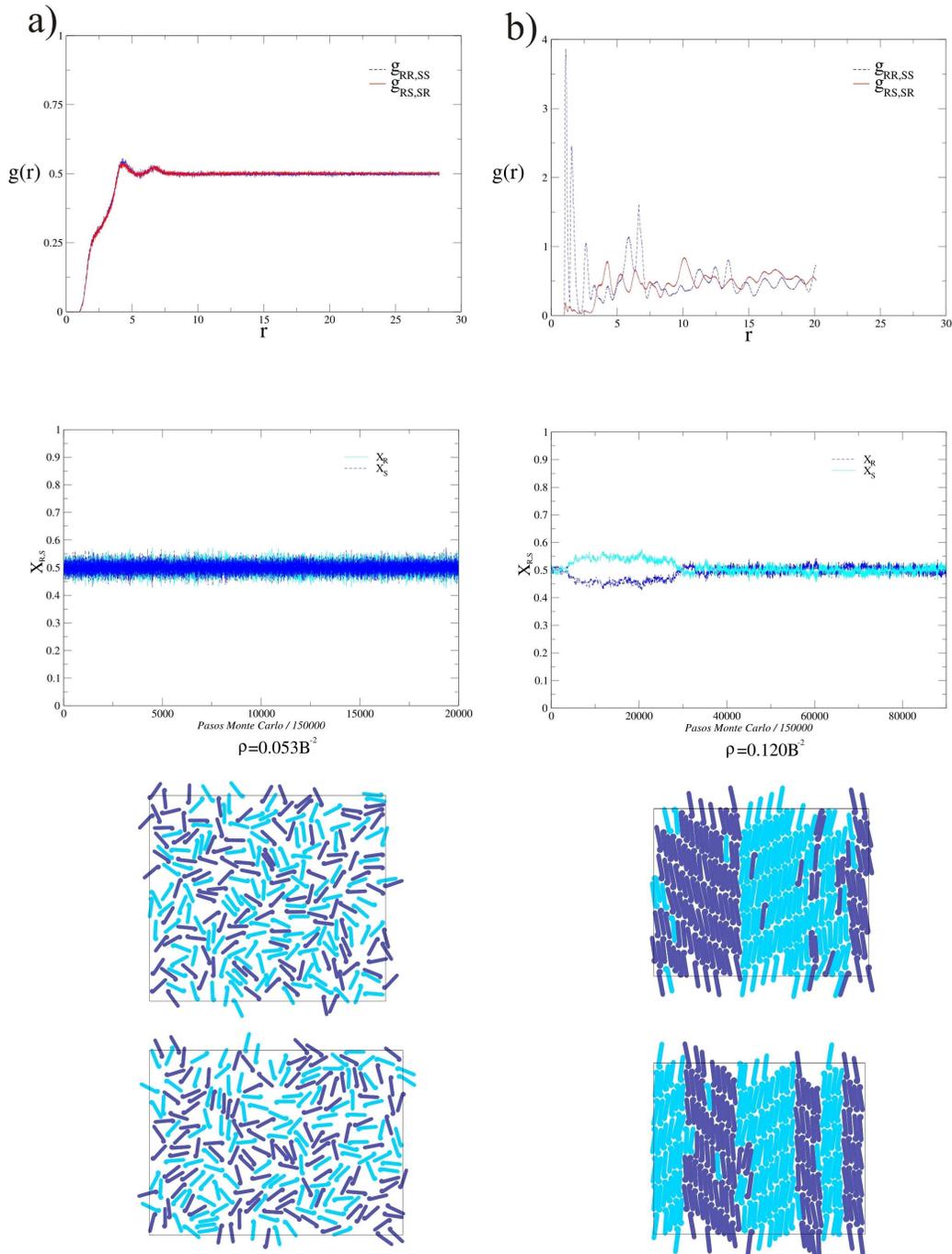


Figura 6.10: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.053$ y b) $\rho^* = 0.120$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S=480$ partículas, con parámetros $L^* = 5.4$ y $D^* = 1.50$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

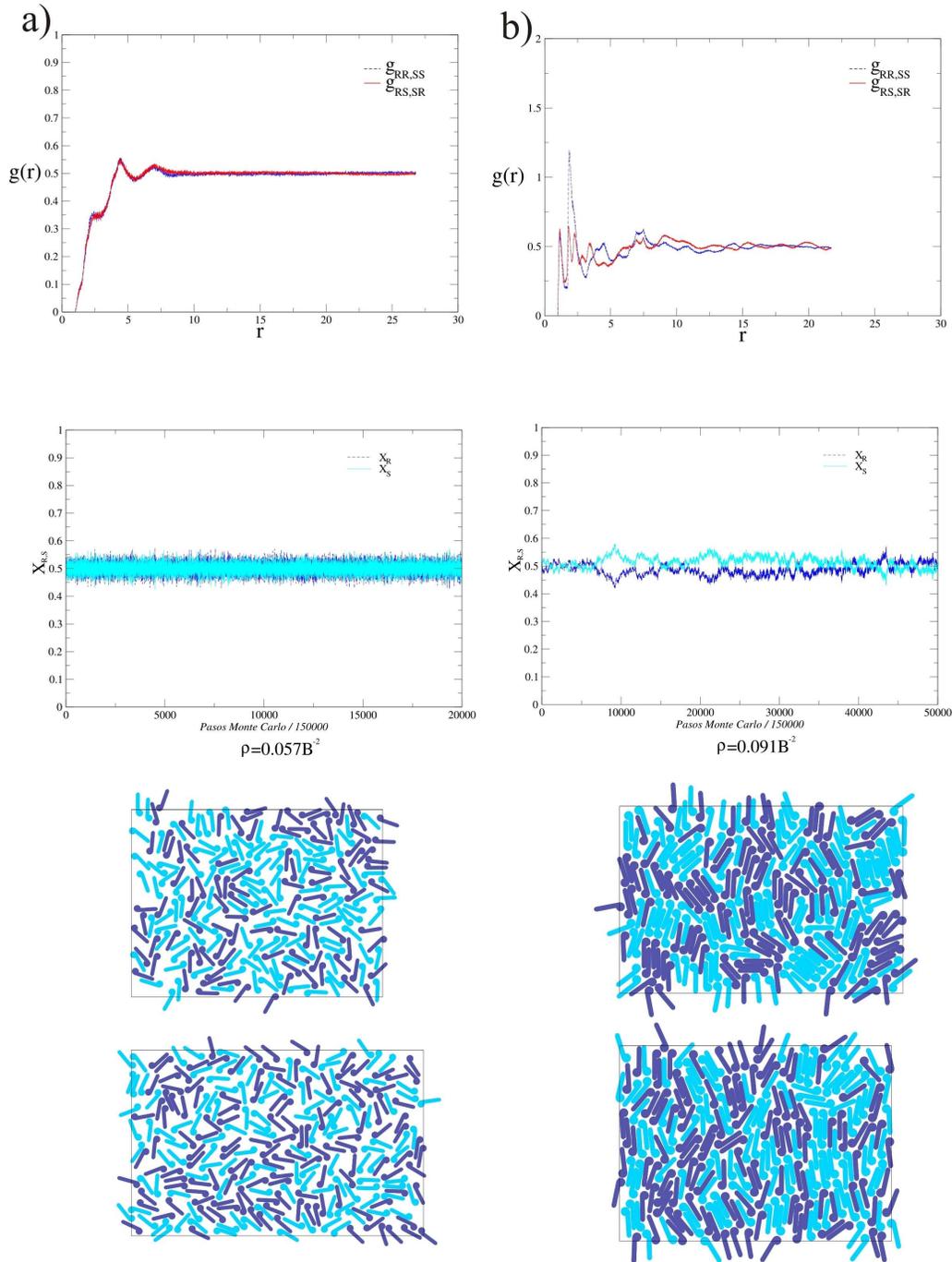


Figura 6.11: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.057$ y b) $\rho^* = 0.091$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 480$ partículas, con parámetros $L^* = 5.4$ y $D^* = 2.00$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

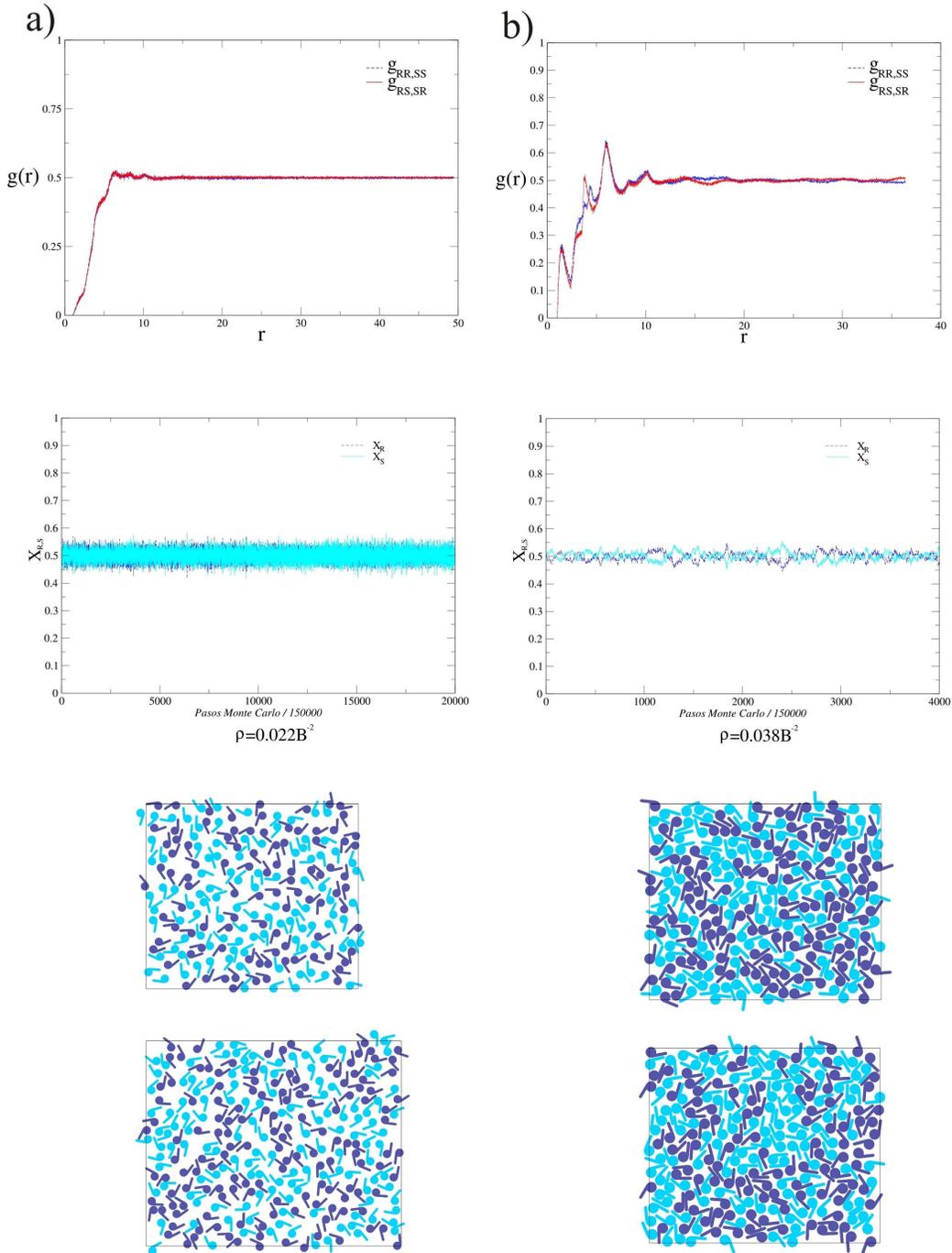


Figura 6.12: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.022$ y b) $\rho^* = 0.038$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 480$ partículas, con parámetros $L^* = 5.4$ y $D^* = 4.00$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

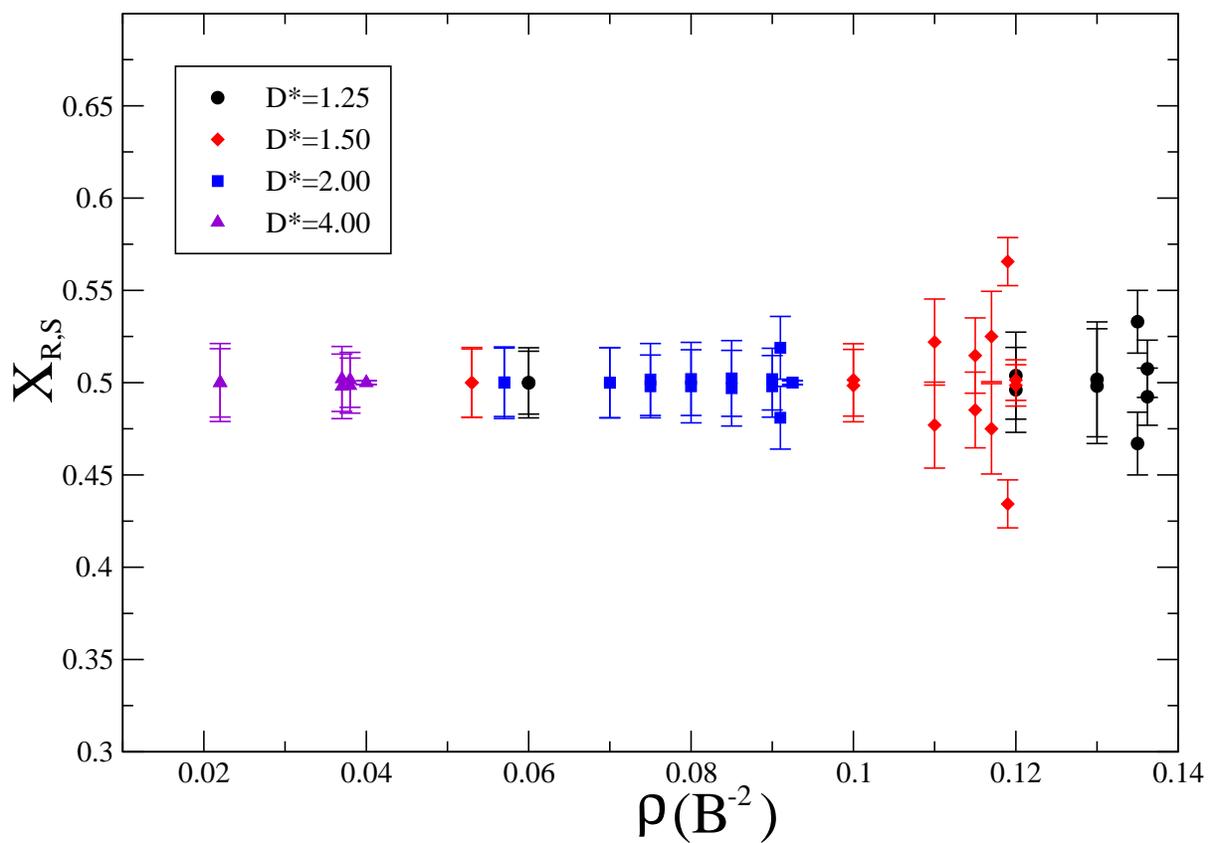


Figura 6.13: Fracción mol X_R y X_S en la caja 1, en función de la densidad.

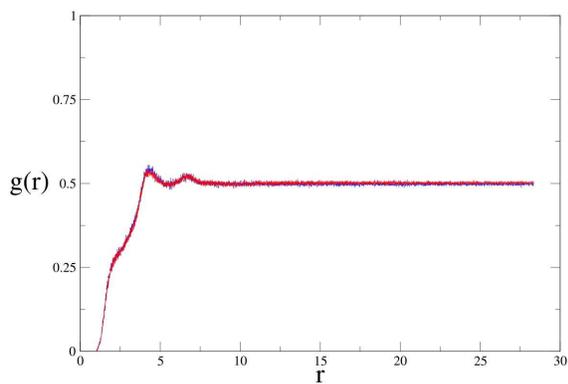
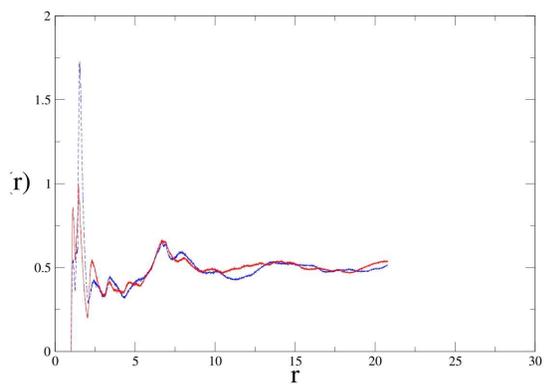
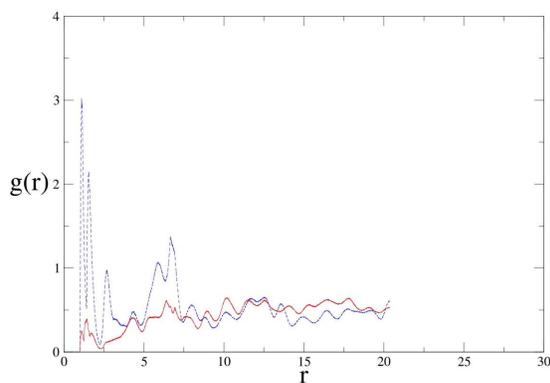
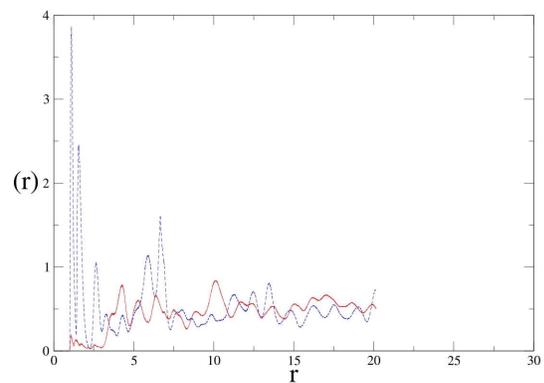
a) $\rho^* = 0.053$ b) $\rho^* = 0.110$ c) $\rho^* = 0.115$ d) $\rho^* = 0.119$

Figura 6.14: Función de distribución radial $g_{RR,SS}(r)$ y $g_{RS,SR}(r)$ para un sistema de moléculas con una geometría molecular $L^* = 5.4$ y $D^* = 1.5$ a diferentes densidades

6.3.2 Resultados $L^* = 15.0$

Los resultados para $L^* = 15.0$ se muestran en la tabla 6.4. El comportamiento general para la geometría molecular a distintos valores de D^* es muy semejante a los resultados obtenidos para $L^* = 5.4$.

Para $D^* = 1.25$ (figura 6.15) se puede encontrar un comportamiento muy similar al reportado para $L^* = 5.4$, sin embargo, debido a que esta conformación molecular presenta mayor anisotropía, se puede observar un mejor empaquetamiento entre barras, además de cierto ordenamiento orientacional y posicional, característico de las fases líquido cristalinas (fase nemática o fase esméctica). Esto se debe a que el valor de D^* es menor que dos veces el valor de la barra ($2B$) por lo que no afecta de manera significativa en el ensamblaje entre barras, que conlleva a la formación de conglomerados bien definidos.

En el caso de $D^* = 1.5$ (figura 6.16) se observa que para densidades suficientemente altas, existe la formación de conglomerados entre partículas de la misma quiralidad. Sin embargo, no se encontró evidencia acerca de una segregación "total", pero sí estructuras bien definidas que fueron analizadas a través de $\mathbf{g}_{RR,SS}(r)$, con el fin de verificar la formación de dichos conglomerados

Para $D^* \geq 2$, (figura 6.17, 6.18, 6.19) como en el caso de $L^* = 5.4$, el sistema mantiene un estado de equilibrio en mezcla racémica. Además, después de analizar los datos obtenidos a través de simulaciones NVT para el cálculo de las funciones de distribución $\mathbf{g}_{RR,SS}(r)$ y $\mathbf{g}_{RS,SR}(r)$, el sistema no presenta la formación de estructura interna, lo que nos habla que el sistema se mantiene como un compuesto racémico, aunado al hecho que las moléculas pierden su orden orientacional. Esto nos confirma que cuando el valor de D^* es mayor que $2B$, el sistema adquiere un mayor grado de isotropía, debido a que el empaquetamiento no es óptimo entre barras. La gráfica (figura 6.20) presenta un resumen general de los datos obtenidos para distintos diámetros para $L^* = 15.0$.

$L^*=15$			
D^*	ρ^*	X_R	X_S
1.25	0.0400	0.5021 ± 0.0193	0.4978 ± 0.0193
	0.0450	0.5069 ± 0.0200	0.4931 ± 0.0200
	0.0500	0.5255 ± 0.0217	0.4744 ± 0.0217
	0.0550	0.5080 ± 0.0184	0.4919 ± 0.0183
1.50	0.0200	0.5000 ± 0.0176	0.4999 ± 0.0193
	0.0400	0.5025 ± 0.0205	0.4974 ± 0.0205
	0.0430	0.5080 ± 0.0233	0.4920 ± 0.0233
	0.0450	0.5100 ± 0.0339	0.4900 ± 0.0339
	0.0470	0.5014 ± 0.0241	0.4985 ± 0.0241
	0.0480	0.5128 ± 0.0217	0.4871 ± 0.0218
	0.0485	0.5189 ± 0.0233	0.4810 ± 0.0233
	0.0487	0.5350 ± 0.0212	0.4650 ± 0.0212
	0.0488	0.5245 ± 0.0195	0.4754 ± 0.0195
	0.0490	0.5230 ± 0.0215	0.4770 ± 0.0251
0.0492	0.5452 ± 0.0155	0.4547 ± 0.0155	
2.00	0.0200	0.5000 ± 0.0170	0.4999 ± 0.0176
	0.0320	0.5000 ± 0.0183	0.4990 ± 0.0183
	0.0350	0.5169 ± 0.0230	0.4830 ± 0.0230
	0.3650	0.5128 ± 0.0150	0.4870 ± 0.0150
	0.0390	0.5168 ± 0.0209	0.4831 ± 0.0209
	0.0395	0.5020 ± 0.0198	0.4974 ± 0.0198
4.00	0.0100	0.5000 ± 0.0176	0.4999 ± 0.0190
	0.0150	0.5000 ± 0.0186	0.4991 ± 0.0186
	0.0200	0.0501 ± 0.0210	0.4985 ± 0.0213
	0.0220	0.5119 ± 0.0163	0.4880 ± 0.0165
6.00	0.0120	0.5000 ± 0.0207	0.5000 ± 0.0207
	0.0130	0.5030 ± 0.0136	0.4962 ± 0.0136
	0.0140	0.5000 ± 0.0050	0.5000 ± 0.0050

Tabla 6.4: Datos obtenidos por simulaciones Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs y Gibbs extendido, para sistemas con $L^* = 15.0$ y 500 partículas. Se reporta la fracción mol X_R y X_S en la caja 1 con sus desviaciones estándar, para diferentes densidades

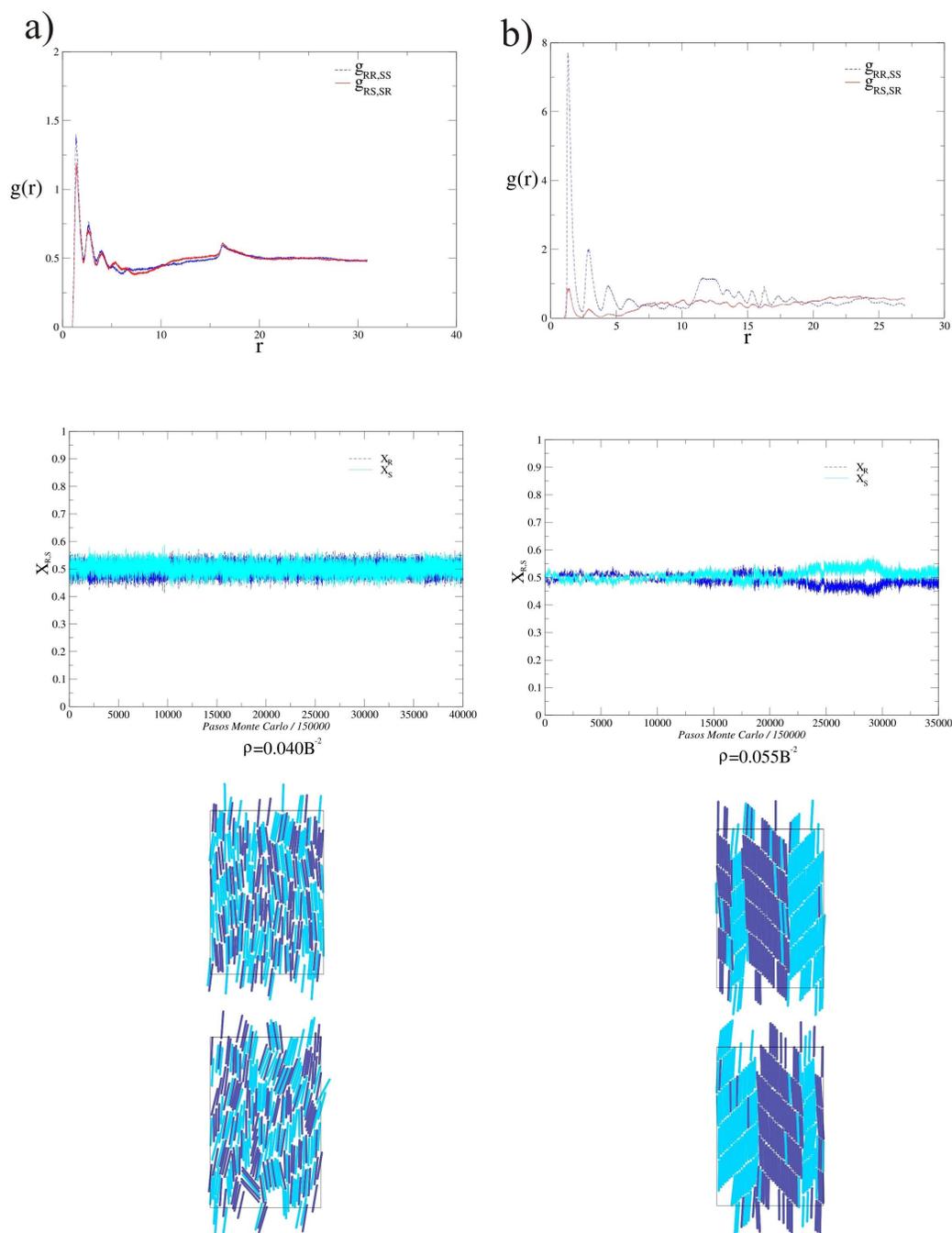


Figura 6.15: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.040$ y b) $\rho^* = 0.055$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 500$ partículas, con parámetros $L^* = 15.0$ y $D^* = 1.25$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

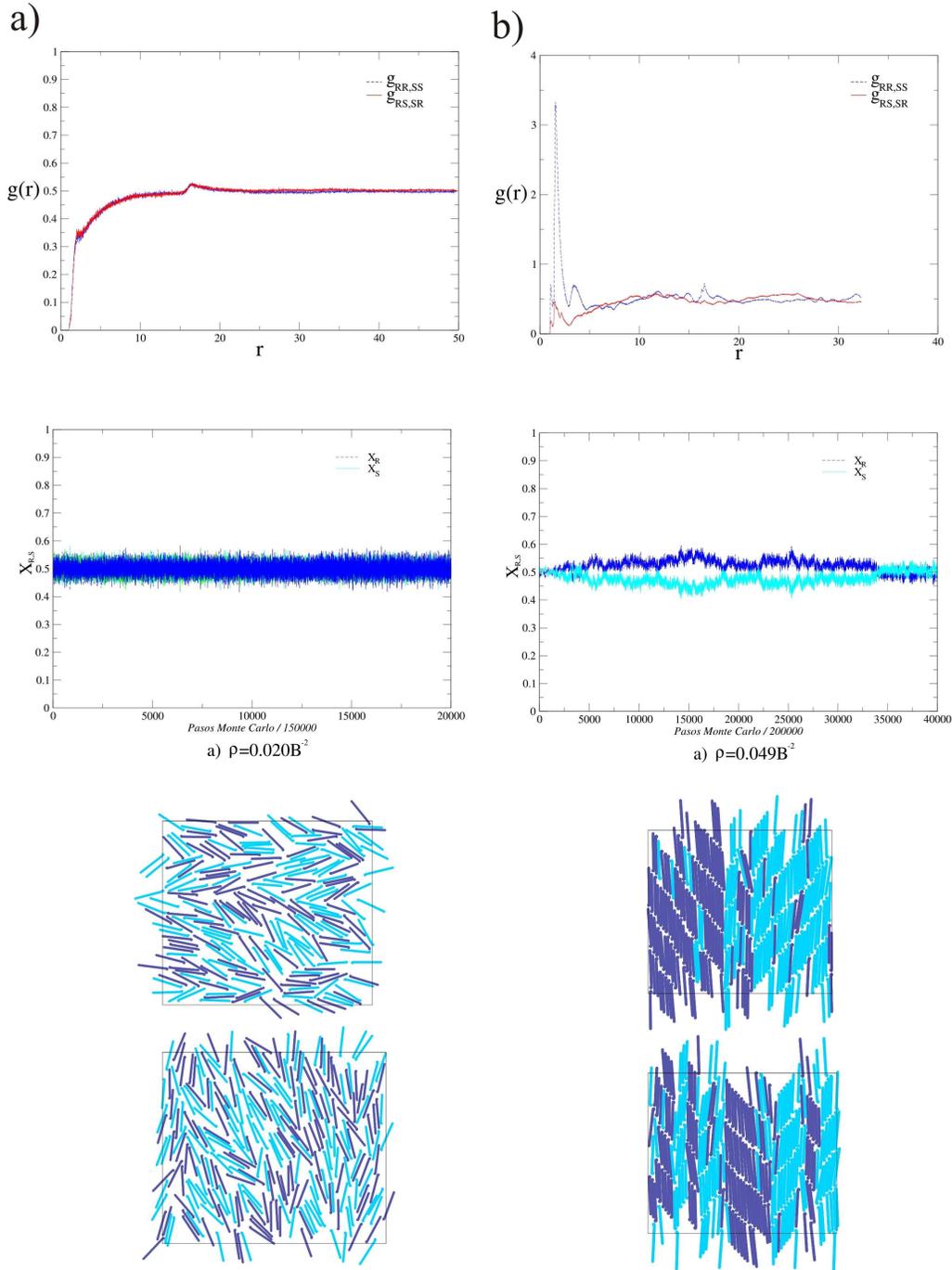


Figura 6.16: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.020$ y b) $\rho^* = 0.049$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 500$ partículas, con parámetros $L^* = 15.0$ y $D^* = 1.50$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

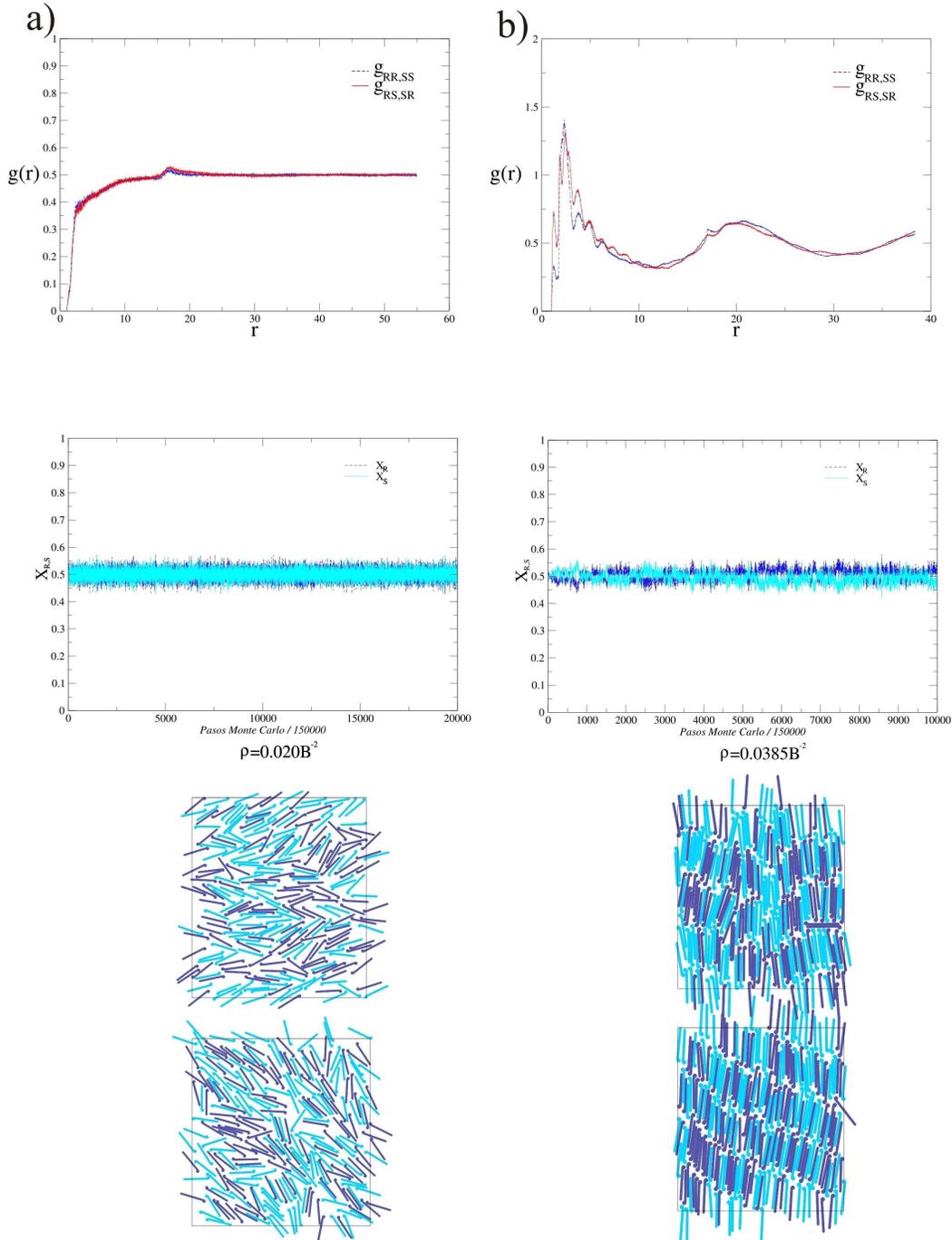


Figura 6.17: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.020$ y b) $\rho^* = 0.0385$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 500$ partículas, con parámetros $L^* = 15.0$ y $D^* = 2.00$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

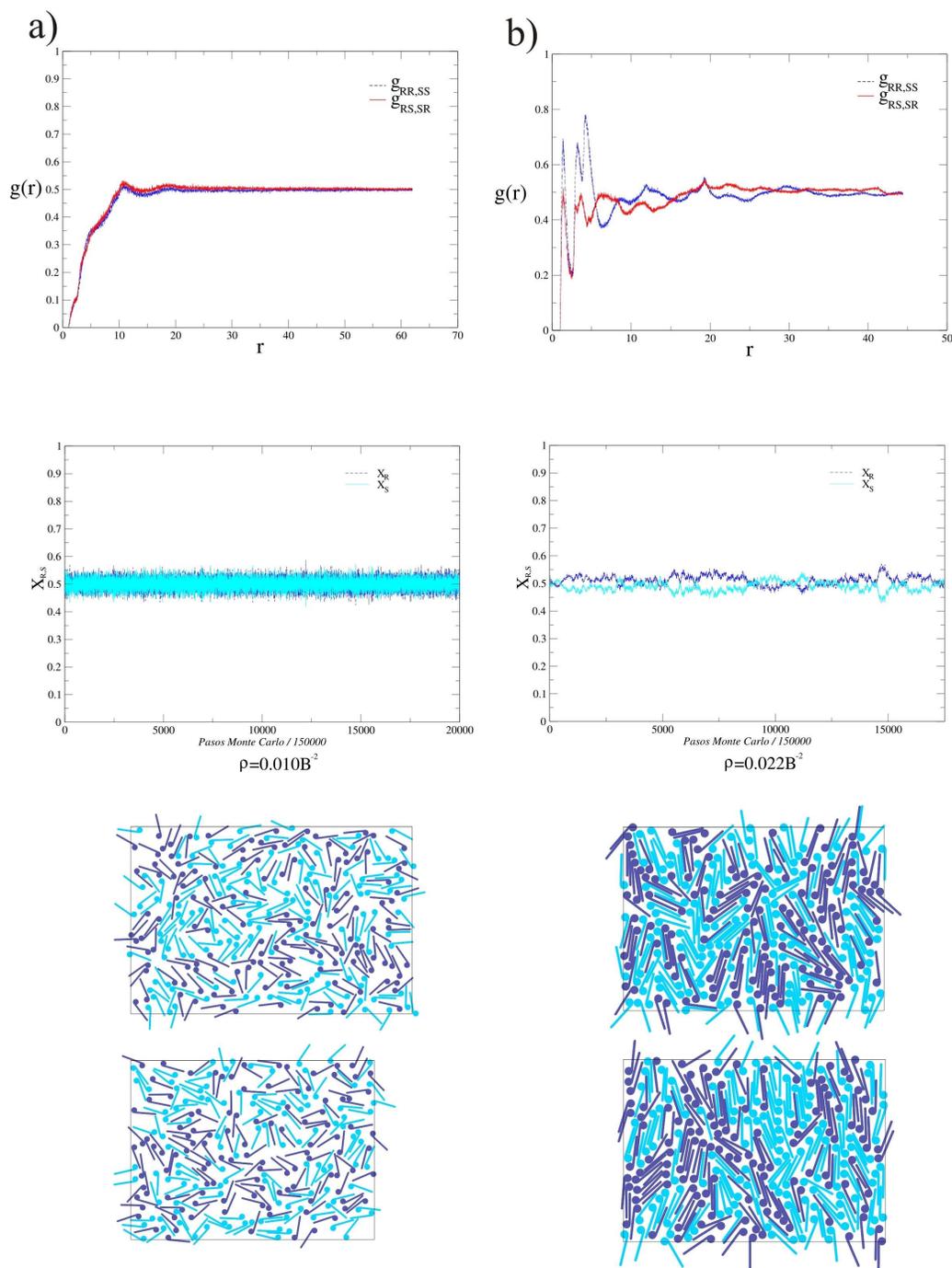


Figura 6.18: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.010$ y b) $\rho^* = 0.022$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S = 500$ partículas, con parámetros $L^* = 15.0$ y $D^* = 4.00$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

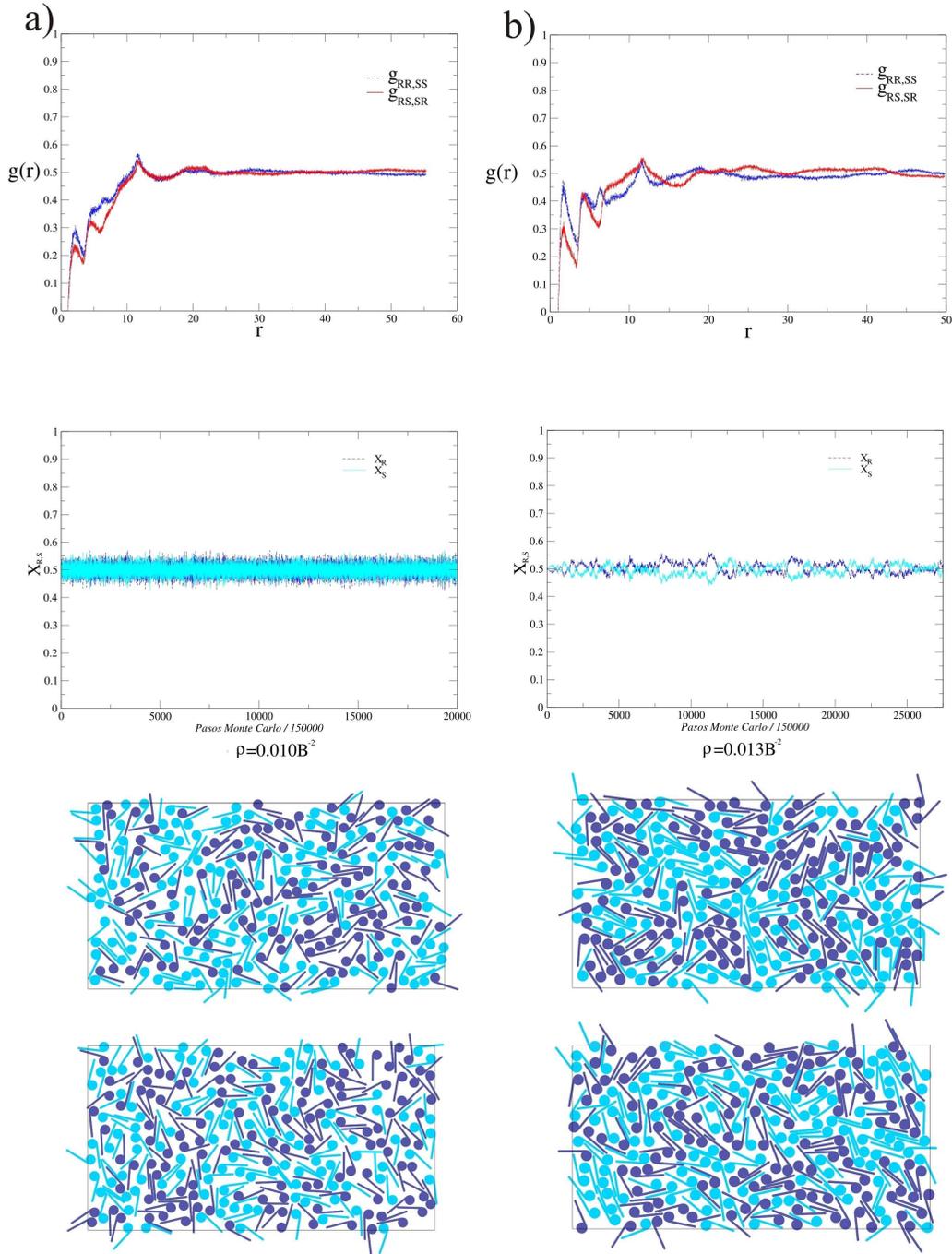


Figura 6.19: Resumen de los resultados para a) $\rho^* = 0.010$ y b) $\rho^* = 0.013$, obtenidos para un sistema con $N_R + N_S=500$ partículas, con parámetros $L^* = 15.0$ y $D^* = 6.00$. Gráfica de $g(r)_{RR,SS}$ y $g(r)_{RS,SR}$. Evolución de la fracción mol R y S en la caja 1, en el ensamble de Gibbs. Configuración en un punto de la región de equilibrio.

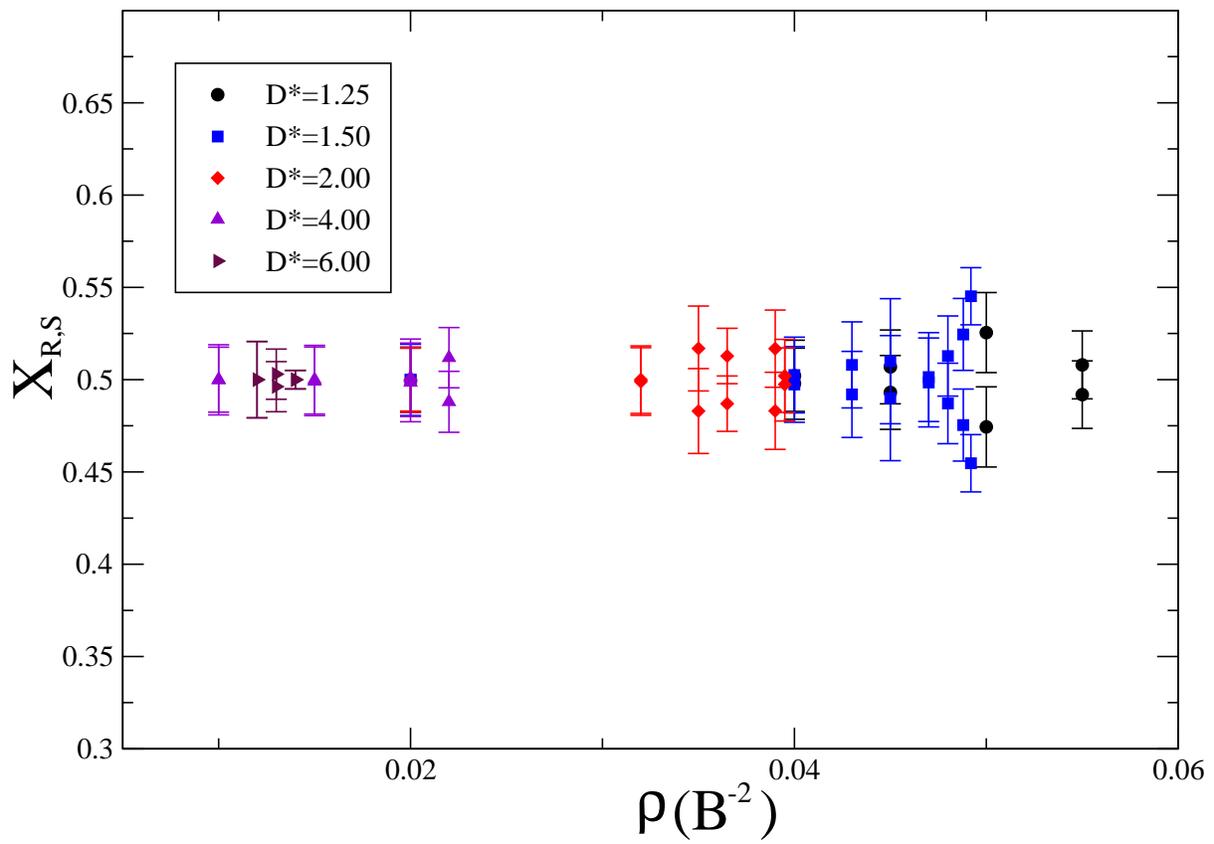


Figura 6.20: Fracción mol X_R y X_S en la caja 1, en función de la densidad.

Conclusiones

En este trabajo de investigación se propuso y se estudió el modelo denotado como p - q , que se encuentra definido a través de un potencial intermolecular entre partículas del tipo de carozo duro. Una característica muy importante del modelo propuesto es que es aquiral en tres dimensiones, pero que, cuando se confina en un espacio bidimensional, presenta quiralidad y por lo tanto resulta adecuado para efectuar estudios de separación de enantiómeros con dimensionalidad restringida. A continuación se describen las conclusiones de los resultados obtenidos en este estudio:

Debido a que se crearon programas de simulación para distintos ensambles, se efectuaron simulaciones de prueba de código que reprodujeran de manera satisfactoria la ecuación de estado para el caso límite de barras en 2D, que se presenta en el modelo cuando los parámetros D^* y B son iguales a uno, así como la transición isotrópico-nemático para el caso límite de agujas rectas 2D, que se presenta en el modelo cuando D^* y B son iguales a cero. Los dos casos límites han sido previamente estudiados por Frenkel [46, 47]

Se obtuvieron las ecuaciones de estado para los parámetros propuestos, con el objetivo de encontrar diferencias en la densidad a una misma presión y así obtener información acerca del empaquetamiento de un sistema puro con respecto a un sistema racémico. Se encontró que cuando $D < 2.0$, la densidad del sistema puro es menor que para la mezcla racémica; en tanto que, para $D \geq 2$, el valor en densidad para el sistema puro y el sistema racémico, es prácticamente el mismo.

A partir de la información obtenida de las ecuaciones de estado, junto con los datos recabados del estudio experimental de Bernasek [16], se llevaron a cabo simulaciones en el ensamble de Gibbs, con el fin de poder observar si en el sistema, con el modelo p - q con potencial de carozo duro, es posible observar una transición de fase tipo segregación quiral. Uno de los resultados más importantes en este trabajo fue el de corroborar que, para un sistema racémico con parámetros del modelo ($L^* = 5.4$ y $D^* = 2.0$) y una densidad reducida ($\rho^* = 0.091$)

equivalentes al experimento que realizó Bernasek, el sistema no presenta segregación quiral, lo cual concuerda con los resultados del experimento.

Posteriormente, se exploraron distintas otras conformaciones moleculares, tanto para densidades moderadas en el Ensamble de Gibbs, así como en el Ensamble de Gibbs extendido, para sistemas de densidad alta, basados en el trabajo previo de Perusquia con el modelo de Agujas Dobladadas[5] que encuentra que para no todas las conformaciones moleculares se encontraba segregación quiral.

Del análisis de los resultados obtenidos se concluye que, para el modelo de p - q , (el cual nunca ha sido reportado en literatura) con parámetros de longitud $L^* = 5.4$ y $L^* = 15.0$ y diámetros $D^* = 1.25, 1.50, 2.0, 4.0, 6.0$ y de acuerdo al criterio propuesto de que el sistema se encuentra segregado si $X > 0.85$ de una de las formas enantioméricas en una de las cajas de simulación, ninguna de las geometrías moleculares propuestas favorecen una transición tipo segregación quiral. Sin embargo, de acuerdo al análisis visual de las fotografías y al análisis los resultados de la función de distribución radial modificada, se observa la formación de agregados moleculares, compuestos de partículas de la misma quiralidad. Este resultado se puede resumir que, para $D < 2$ y de acuerdo a la clasificación de mezclas racémicas, la mezcla de enantiómeros es de tipo conglomerado, mientras que para $D \geq 2$ la mezcla racémica es de tipo compuesto racémico. Esto se debe a que el ancho de la barra tiene un valor de uno ($B = 1$), lo que permite que se de un mejor ensamblaje para sistemas con valores $D < 2$. Cuando $D \geq 2$ el sistema presenta una mayor isotropía debido a que no existe un empaquetamiento óptimo entre partículas.

Referencias

- [1] J. Jacques, A. Collet, and S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley New York, 1981).
- [2] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 75:457 (1995)
- [3] Ohtani, B., Shintani A., Uosaki K. *J. Am. Chem. Soc.* 120:6515 (1999)
- [4] E. M. Arnett, N. G. Harvey, P. L. Rose, *Acc. Chem. Res.* 22:131 (1989)
- [5] R. A. Perusquia, J. Peon. J. Quintana, *Physica A* 345:130 (2005)
- [6] F. Tao, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* 127:12751 (2005)
- [7] J. McMurry, *Química Orgánica* (Thomson, 2000)
- [8] Food and Drug Administration: FDA's Policy Statement for the Development of New Stereoisomeric Drugs. *Chirality* 4:338 (1992)
- [9] H.-S. Kitzerow, C. Barh *Chirality in Liquid Crystals* (Springer, New York 2001)
- [10] H. Dodziuk, *Introduction to Supramolecular Chemistry*
- [11] P. Kohl, Patrick D. *J. Phys. Chem. B* 105:8203 (2001)
- [12] Schunack M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40:2623 (2001)
- [13] M. Böringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider *Phys. Rev. Lett.* 83:324 (1999)
- [14] T. Huang, Z. Hu, A. Zhao, H. Wang, B. Wang, J. Yang, J.G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* 129:3857 (2007)
- [15] F. Vidal, E. Delvigne, I. Stensgaard, I. Johannsen, F. Besenbacher, *Angew. Chem Int. Ed.* 40:2623 (2000)
- [16] Y. Cai, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* 125:1655 (2003)

- [17] Y. Cai, S. L. Bernasek, *J. Phys. Chem. B* 109:4514 (2005)
- [18] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernest, *Nature* 439:449 (2006)
- [19] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber; E. Weibel. *App. Phys. Lett* 40:178 (1982)
- [20] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber; E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* 49:57 (1982)
- [21] G. Binning, H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* 30:355 (1986)
- [22] H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* 60:2398 (1988)
- [23] J.S. Foster, J.E. Frommer, *Nature* 333:542 (1998)
- [24] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Scharwz, *Nature* 368:440 (1994) ; D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9:1119 (1991); J. P. Rave, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett* 66:2096 (1991) ; C.J. Eckhardt, N. M. Peachy, D.R. Swanson, J.M. akacs, M.A. Khan, X. Gonh, J.-H Kim, J. Wang, R. A. Uphaus *Nature* 362:614 (1993)
- [25] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. schneider, R. Berndt, *Angew. Chem Int. Ed.* 38:821 (1999)
- [26] L. Pasteur, *Ann. Chim. et Phys.* 24:442 (1848)
- [27] L. Pasteur, *Compt. Rend* 46:615 (1858)
- [28] E. Juaristi *Introducción a la Estereoquímica y al análisis conformacional* (Colegio Nacional, México, 2007)
- [29] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys* 21:1087 (1953)
- [30] J. H. Haile, *Molecular Dynamics Simulation* (Wiley, New York 1992)
- [31] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, Berlin 1986)
- [32] D.C. Rapaport *Computer Phys. Comm.* 174:521 (2006)
- [33] W.W. Wood *J. Chem. Phys* 48:415 (1968)
- [34] L.R. McDonald, *Mol. Phys.* 23:41 (1972)
- [35] D. Frenkel, B. Smit *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications* (Academic Press, London 2002)
- [36] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, New York 1989)
- [37] A. Panagiotopoulos. *Mol. Phys*, **61**, 813 (1987).

- [38] A. Panagiotopoulos *Int. J. Thermophys* 10:447 (1989)
- [39] A. R. Leach, *Molecular Modeling Principles and Applications* (Pearson, 2001)
- [40] J. L. Lebowitz, J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys* 41:133 (1964)
- [41] T. Biben, J.-P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* 66:2215 (1991)
- [42] M. Dijkstra, R. V. Roij, *Phys. Rev. E* 56:5594 (1997)
- [43] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys* 22:1255 (1954) ; S. Asakura, F. Oosawa, *J. Poly. Sci.* 33:183 (1958)
- [44] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* 127:359 (1962)
- [45] A. Jaster *Europhys. Lett.* 53:227 (1998) ; A. Jaster, *Phys. Rev. E* 59:2594 (1999) ; A. Jaster *Phys. Lett. A* 330:120 (2004)
- [46] D. Frenkel, R. Eppenga, *Phys. Rev. A* 31:1776 (1985)
- [47] M. A. Bates, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 112:10034 (2000)
- [48] R. R. Singh, K. S. Pitzer, J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.* 92:5463 (1990)
- [49] J. G. Amar, *Mol. Phys.* 67:739 (1989)
- [50] D. Frenkel, *Physica A* 263:26 (1999)
- [51] T. Biben, P. Blandon, D. Frenkel, *J. Phys. Condens. Matter* 8:10799 (1996)
- [52] R. A. Perusquía, " *Modelo Bidimensional de Enantiómetros: Una simulación de Monte Carlo*", Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas UNAM, (2003).
- [53] M. Pfaadt, G. Moessner, D. Pressner, S. Valiyaveetil, C. Boeffel, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Mater. Chem* 5:2265 (1995)
- [54] C. Meiners, S. DeFeyter, G. Lieser, J. V. Stam, A. Soltermann, H. Berghmans, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Langmuir* 15:3374 (1999)