



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“Sistema Bidimensional con Características Quirales y
Líquido Cristalinas”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

LIZETTE GONZÁLEZ LEE

DIRECTOR DE TESIS: DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F., ENERO 2008



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

Este proyecto de tesis fue apoyado por el CONACyT mediante la beca de doctorado 171970.

A mi directora de tesis, a los miembros del comité tutorial y a los sinodales que revisaron este trabajo.

*

A mi madre, Gloria, que es la luz que me guía en cada paso de mi existir y quien me ha demostrado cuán grande puede ser el amor.

*

A mi padre, Jesús, que ha sido el pilar y el ejemplo de una gran familia.

*

A mi pequeña fuente de nobleza, mi querido hermano Daniel.

*

A la Familia González Garnica que nunca ha dejado de demostrarme su apoyo incondicional. Además, de que han traído a mi vida un brote de esperanza, mi sobrino Álvaro Jesús.

*

A mi esposo Humberto Híjar con quien sin darme cuenta he compartido la mitad de vida en medio de apapachos y cariños. El cual ha sido uno de los cimientos más importantes en mi vida profesional, debido a sus enormes críticas, y en mi vida personal por el infinito amor que siempre me ha brindado.

*

Indice

1	Introducción	4
I	ANTECEDENTES	9
2	Sistemas Quirales	10
2.1	Quiralidad Molecular	10
2.2	Medidas de quiralidad	17
2.2.1	Primera medida de quiralidad	18
2.2.2	Medida de Gilat	19
2.2.3	Medida de Hausdorff	20
2.3	Segregación Quiral	21
2.3.1	Importancia de la segregación quiral	21
2.3.2	Síntesis Asimétrica	24
2.3.3	Segregación quiral bidimensional	28
3	Cristales Líquidos	31
3.1	Constituyentes moleculares	31
3.2	Fases líquido cristalinas	34
3.2.1	Fase nemática	34
3.2.2	Parámetro de orden nemático	36
3.2.3	Fases esmécticas	38
3.2.4	Parámetro de orden esméctico	41
3.3	Funciones de distribución radiales en las fases esmécticas	43
3.3.1	Componentes paralela, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, y perpendicular, $g_{\perp}(r_{\perp})$, de la función de distribución radial en la fase esméctica	46

II	SIMULACIÓN DE AGUJAS DURAS DOBLADAS	49
4	Modelo	50
4.1	Modelo de Agujas Duras Dobladas	51
4.2	Modelo de Agujas Duras Dobladas con Sitios Lennard-Jones	53
4.3	Quiralidad en el Modelo de Agujas Duras Dobladas	54
4.3.1	Primera medida de quiralidad y medida de Gilat	56
4.3.2	Medida de Hausdorff	58
4.4	Acoplamiento de Agujas	61
4.5	Técnicas de simulación aplicadas	63
5	Resultados de Segregación Quiral	64
5.1	Agujas duras dobladas	65
5.1.1	Caso $A = \frac{1}{3}$	70
5.2	Agujas duras dobladas con sitios Lennard-Jones	73
5.2.1	Agujas duras dobladas con un sitio LJ	73
5.2.2	Agujas duras dobladas con dos sitio LJ	78
6	Resultados de fases líquido cristalinas	82
6.1	Sistemas Puros	83
6.1.1	Fase Nemática	83
6.2	Mesofases de un sistema puro	85
6.3	Mezcla racémica	88
6.3.1	Mesofases de una mezcla racémica	88
6.4	Fases líquido cristalinas para el caso $A = 1/3$	91
6.5	Funciones de distribución para el caso $A = 1/3$	93
6.6	Evidencia de la fase anticlínica o $Sm - O$	99
III	Conclusiones	104
A	Mecánica estadística	110
A.1	Promedios estadísticos	110
A.2	Algoritmo de Metropolis	111
A.3	Ensamblés estadísticos	114
A.3.1	Ensamble isobárico-isotérmico, NPT	114
A.3.2	Ensamble de Gibbs, μPT	117
A.4	Detalles de la simulación	119

A.4.1	Condiciones de frontera periódicas	120
A.4.2	Unidades reducidas	121

INTRODUCCIÓN

El interés en los sistemas compuestos de moléculas quirales se ha incrementado de manera notable en los años recientes. En gran medida este interés ha sido impulsado por las aplicaciones cada vez más frecuentes de los sistemas quirales en la industria [1, 2, 3]. La razón de importancia que explica el creciente interés en el estudio de estos sistemas, consiste en el control de la quiralidad de moléculas biológicamente activas, por ejemplo, la talidomida la cual fue suministrada a mujeres embarazadas en forma racémica y una de sus componentes tiene efectos terapéuticos mientras que la otra produce malformaciones fetales [1]-[7].

Las moléculas quirales están definidas como aquellas que están constituidas por la misma cantidad y tipo de átomos, pero en las cuales la distribución espacial de estos es tal que una es la imagen en el espejo de la otra, a un par de moléculas de este tipo se les llama enantiómeros. Existen dos notaciones típicas para denotar a las componentes enantioméricas R y S o D y L , asignadas por la prioridad de los constituyentes moleculares que conforman a la molécula o por su actividad óptica [8]-[11].¹

Sorprendentemente, la producción de enantiómeros en la naturaleza es asimétrica [3, 7]. Sin embargo, a menos de que se realicen procesos específicos, la síntesis de éstas componentes en el laboratorio es racémica, es decir, se obtiene 50% de cada una de ellas, a no ser que técnicas especiales sean aplicadas,[8, 12, 13, 14]. El método usado para producir diferentes porcentajes de las componentes quirales es la *síntesis asimétrica* [8, 15, 16, 17]. Pero debido a que estos procedimientos en general son complicados y costosos, recientemente se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar técnicas más eficientes que faciliten la separación de mezclas racémicas [18]-[24]. Otro de los intereses en este problema es de tipo fundamental, es

¹En esta tesis utilizaremos R y S solo como notación sin considerar las reglas de quiralidad o la actividad óptica.

decir, se busca entender mejor los mecanismos físicos que permiten la segregación.

Así pues, existen tanto razones a nivel fundamental para estudiar el fenómeno de segregación quiral, como interés desde el punto de vista técnico, por ejemplo, en las aplicaciones de estas sustancias en las industrias farmacéutica y de los alimentos, en donde la segregación quiral es un proceso de gran importancia, debido a que una mezcla racémica puede no tener la respuesta esperada en el organismo, como consecuencia de la ingesta de la componente quiral equivocada [1, 3, 8, 7]. A la fecha no son bien entendidas las características de las moléculas quirales que favorecen la separación de sus componentes en fases puras, lo cual ocurre, por ejemplo, algunas veces, cuando su mezcla binaria se somete a una transición de fase. La segregación quiral en sistemas tridimensionales inducida por una transición de fase, tal como la cristalización, es únicamente posible en el 5% de los casos conocidos. En este contexto, el ejemplo más conocido es el obtenido por Pasteur en 1841, cuando logró separar las componentes quirales del ácido tártrico por medio de este mecanismo [18, 25].

Por otro lado, es bien sabido que la dimensionalidad de un sistema puede influir de manera crucial en la naturaleza de sus transiciones de fase [26]. Particularmente, reducir la dimensionalidad de un sistema, por ejemplo, de tres a dos dimensiones proporciona fenómenos interesantes. Es bien sabido, por ejemplo, que los diagramas de fase pueden cambiar dramáticamente con la dimensionalidad del sistema y que algunas transiciones de fase pueden inhibirse con la reducción de la dimensionalidad [27, 28]. Recientemente, esta situación ha sido investigada para el caso particular de segregación quiral. La cristalización en dos dimensiones puede producir una simplificación de los arreglos moleculares facilitando interacciones quirales específicas. Evidencias experimentales reportadas por Nassoy, *et al.* [19], confirman que la segregación quiral es favorecida al confinar un sistema tridimensional a dos dimensiones, $2D$. El confinamiento puede crear otro fenómeno interesante en Mecánica Estadística, el rompimiento de simetría, esto es, moléculas aquirales proquirales en tres dimensiones pueden exhibir quiralidad al ser confinadas en un espacio en $2D$, o cuando son adsorbidas en una superficie [9]-[11].

Por lo tanto, resulta de interés contar con modelos físicos en los que las interacciones y las estructuras moleculares puedan relacionarse de manera relativamente directa con el proceso de segregación quiral, en los que además, los efectos de la reducción de la dimensionalidad puedan estudiarse. En esta tesis se presenta un modelo que cumple con estas características denotado como *Agujas Duras Dobladas* (ADD), del cual existen resultados cualitativos preliminares de segregación quiral utilizando simulaciones numéricas [22, 23]. Uno de nuestro propósitos es completar y cuantificar el diagrama de segregación quiral para el modelo ADD utilizando un potencial infinitamente repulsivo. Además de explorar las propiedades del potencial intermolecular que favorecen la segregación quiral, para lo cual se estudiara no solo el comportamiento del modelo ADD con un potencial de tipo carozo duro sino que se estudiará el modelo ADD al

incluir uno y dos sitios atractivos tipo Lennard-Jones (LJ) [24]. En el modelo que estudiaremos en esta tesis, las moléculas consisten de tres segmentos rectos rígidos: dos brazos moleculares (A) que se encuentran conectados por medio de los extremos del cuerpo molecular (B). Los segmentos A y B se encuentran formando un ángulo de enlace θ y la longitud total de la molécula esta restringida a la unidad, es decir, $2A + B = 1$.

En este modelo, pueden definirse dos tipos de moléculas, las cuales, son la imágenes en el espejo unas de las otras y, en este sentido, constituyen las componentes de un par enantiomérico en dos dimensiones. Esta tesis tiene como uno de sus objetivos principales, determinar, mediante el uso de simulaciones de Monte Carlo, las condiciones termodinámicas y las características que debe satisfacer el potencial intermolecular para que una mezcla racémica de este tipo de moléculas se segregue en dos fases puras. Obviamente, el comportamiento del sistema dependerá de la geometría seleccionada (determinación de los parámetros moleculares), debido a que la quiralidad se verá modificada. Por ello uno de nuestros objetivos consiste en cuantificar el grado de quiralidad, ($\chi(R)$), para el modelo ADD para distintas geometrías moleculares. En la literatura existe una gran cantidad de maneras de cuantificar el grado de quiralidad y los resultados obtenidos dependeran del método utilizado, es decir, no necesariamente arrojan los mismos resultados [29]-[35]. En esta tesis cuantificaremos la primera medida de quiralidad propuesta por Buda, la medida de Gilat y la distancia de Hausdorff para el modelo ADD, con la intención de encontrar si existe una relación entre la segregación quiral y el grado de quiralidad del sistema.

El modelo, tal como será presentado en detalle en el capítulo 4, brinda la posibilidad de estudiar otros fenómenos interesantes, debido a que sus constituyentes moleculares pueden ser altamente anisotrópicos y en consecuencia, pueden dar lugar a fases líquido cristalinas.

En general, puede decirse que el interés en el estudio de los cristales líquidos está sustentado por la gran diversidad y actualidad de las aplicaciones que estos materiales tienen [36]-[39]. Sin embargo, los cristales líquidos son también de interés por diversas razones más fundamentales. Por ejemplo, la gran variedad de fases y transiciones de fase que éstos pueden exhibir, los hace interesantes. Además, los cristales líquidos, son sustancias muy susceptibles a la acción de campos externos, exhiben una gran variedad de fenómenos no lineales [40]- [44].

Recientemente, también se ha estudiado experimental y teóricamente el comportamiento de diversas fases líquido cristalinas en dimensiones reducidas. En particular, de diversas fases esmécticas que forman membranas de hasta únicamente dos longitudes moleculares sobre sustratos adecuados [45, 46]. Una membrana esméctica nos permite analizar de manera relativamente continua, el comportamiento de sistemas que atraviesan de tres a dos dimensiones, debido al espesor de la película, como ya se mencionó, puede puede reducirse considerablemente. Además es posible estudiar la influencia de la superficie en la morfología y en el com-

portamiento de las fases. Por lo tanto, las membranas esmécticas son los sistemas ideales para estudiar transiciones de fase en sistemas de baja dimensión.

Mediante estos estudios se ha demostrado que el grado de orden orientacional o posicional en estos sistemas no puede ser de largo alcance como ocurre en un sólido. Esto se ve reflejado en la forma del factor de estructura de la membrana y en la forma del decaimiento de las funciones de distribución del sistema en diferentes direcciones [45, 46]. Esta es una de las muchas razones por las cuales es de interés estudiar el comportamiento de membranas esmécticas (películas esmécticas).

Por otra parte, estudios realizados por Frenkel *et al.* [47] en el modelo de *Agujas duras* con simulaciones numéricas Monte Carlo reportan evidencia de la transición $I - N$ encontrada en este sistema carente de volumen, este modelo es geoméricamente más simple y es un caso límite de nuestro modelo. Recientemente, se reportó la presencia de las fases líquido cristalinas: nemática, esméctica y esméctica plegada en el modelo de agujas duras dobladas para un sistema puro, ADD [48]. Hasta donde se sabe no hay reportes en la literatura de modelos bidimensionales sin volumen que formen fase esméctica. Mas aún, no hay reportes en la literatura de la presencia de la fase esméctica $Sm - O$ o anticlínica en este tipo de sistemas. La fase $Sm - O$ está formada por capas moleculares que forman una estructura donde los ángulos moleculares se encuentran alternados capa a capa. Experimentalmente, este tipo de fase únicamente se ha reportado para sistemas antiferroeléctricos quirales, de tal manera que el acoplamiento de esta fase se asocia a los momentos dipolares de las moléculas [49], [50]. Entonces, de acuerdo a lo reportado en la literatura, no cabría esperar la formación de la fase $Sm - O$ en nuestro modelo debido a que no consideraremos interacciones de largo alcance. Sin embargo, como se discutirá en detalle en el capítulo 6 hemos encontrado evidencia de que nuestro modelo en su estado racémico exhibe la fase $Sm - O$.

Como ya mencionamos trabajaremos con el modelo ADD, siendo nuestro objetivo primordial el establecer una relación entre las características del potencial intermolecular y comportamientos físicos interesantes en el sistema, ya sea la presencia de segregación quiral o la existencia de diversas fases líquido cristalinas. En esta tesis, nos restringiremos a estudiar el tipo de fases que el modelo planteado pueda exhibir bajo diferentes condiciones termodinámicas. De manera específica, los objetivos de esta tesis son los siguientes:

- Completar y cuantificar el diagrama de segregación quiral obtenido cualitativamente por Perusquía [22, 23], para el modelo ADD cuando interactúa mediante un potencial infinitamente repulsivo. Este objetivo se llevará a cabo con simulaciones numéricas Monte Carlo, específicamente utilizando el ensamble de Gibbs.
- Se calculará el grado de quiralidad, $\chi(R)$, del modelo ADD para distintas geometrías

moleculares, tratando de encontrar una relación entre segregación quiral y $\chi(R)$.

- Obtener el diagrama de fase para la geometría molecular $A \sim 1/3$ al incluir uno y dos sitios atractivos LJ a una densidad moderada.
- Exhibir el comportamiento líquido cristalino de un sistema puro de ADD cuando el potencial intermolecular es de tipo carozo duro y se comparará este comportamiento con el obtenido para una fase racémica. Este análisis se realizará utilizando simulaciones numéricas Monte Carlo en los ensambles NVT y NPT

En la primera etapa de nuestro trabajo completamos de manera cuantitativa el diagrama de segregación quiral para el modelo ADD cuando interactúa únicamente con un potencial infinitamente repulsivo. Encontrando que no es posible obtener segregación quiral para cualquier conformación molecular, específicamente para $A \sim 1/3$. Al comparar los resultados de segregación con las medidas de quiralidad calculadas determinamos que al menos para el modelo ADD, no hay presencia de segregación quiral cuando la quiralidad del sistema es máxima. Posteriormente se estudio el caso particular $A = 1/3$ y fue posible mostrar que al incluir una contribución atractiva en el potencial intermolecular del modelo en forma de sitios Lennard-Jones, se favorece enormemente la segregación quiral. Así, uno de los resultados más importantes de esta tesis consistió en observar que para la estructura molecular de máxima quiralidad del sistema, en la no es posible la segregación cuando el potencial es únicamente infinitamente repulsivo, el potencial de Lennard-Jones promueve la segregación prácticamente total ($\sim 98\%$), de las componentes quirales aún a densidades moderadas.

En la segunda parte de esta tesis se estudio el comportamiento líquido cristalino de una muestra racémica y se comparo con los resultados reportados en la literatura para un sistema puro de ADD [48]. Como resultado importante se encontro evidencia de la fase esmectica $Sm - O$ para el modelo ADD en su forma racémica [51]. Este resultado es importante por que hasta la fecha se cree que la formación de esta fase se debe a los momentos dipolares de las moléculas, además de que no hay reportes en la literatura de la presencia de esta fase en sistemas carentes de volumen.

Parte I

ANTECEDENTES

SISTEMAS QUIRALES

En este capítulo presentaremos una introducción breve a los temas fundamentales en el desarrollo de nuestro trabajo de investigación. Primeramente, discutiremos desde una perspectiva general, qué son los sistemas quirales y haremos énfasis en el caso de los sistemas moleculares quirales en dos dimensiones. Posteriormente discutiremos la importancia de la segregación o separación de las componentes quirales. Finalmente, presentaremos la definición de diferentes “medidas de quiralidad”, las cuales son utilizadas para cuantificar qué tan quiral es un sistema. Estas medidas de quiralidad, han sido reportadas en la literatura reciente y están basadas en las propiedades geométricas de las moléculas quirales. En capítulos posteriores, se hará un resumen de las principales características de las fases líquido cristalinas.

Aparentemente, estos temas no guardan una correlación directa entre sí. Sin embargo, como se discutirá en detalle más adelante, no sólo los sistemas quirales tridimensionales pueden dar lugar a fases líquido cristalinas, ya que existe evidencia experimental y numérica de que estas mesofases también se presentan en sistemas bidimensionales. De hecho, en nuestro trabajo de investigación demostraremos mediante simulaciones numéricas de Monte Carlo que esto ocurre, en efecto, para un modelo específico que se introducirá más adelante.

2.1 Quiralidad Molecular

En esta tesis estudiaremos diversas propiedades físicas de sistemas compuestos por moléculas quirales bidimensionales. En décadas recientes, el estudio de estos sistemas ha cobrado mucho interés, lo mismo que el estudio de otras estructuras moleculares que son no triviales, desde el punto de vista topológico [53, 54, 55].

Antes de presentar el tipo de propiedades en las que estamos interesados, daremos una

definición precisa de los sistemas que deseamos estudiar. En la primera parte de nuestra discusión, nos restringiremos a discutir la quiralidad como una propiedad puramente topológica de las moléculas. Esto resultará conveniente debido a que la topología puede ser una herramienta importante para identificar la quiralidad en moléculas complejas [53].

Dada una molécula específica, muchas veces, por razones que mencionaremos más adelante, resulta de interés ya sea físico, químico o topológico, enumerar las moléculas que pueden relacionarse con ella desde un punto de vista estructural. Tales moléculas se conocen como los *isómeros* de la molécula original. Esto es, los isómeros son moléculas compuestas por los mismos átomos pero con una distribución espacial diferente. Es usual que diferentes isómeros puedan exhibir distintas propiedades físicas y químicas.

En topología, pueden distinguirse tres clases relevantes de isómeros [53].

- Los *isómeros estructurales*. Para una molécula dada, los isómeros estructurales son simplemente aquellas moléculas compuestas por los mismos átomos los cuales se encuentran distribuidos espacialmente en forma diferente. Un ejemplo típico lo constituyen los isómeros con fórmula molecular C_4H_{10} , llamados *butano* e *isobutano*, que se muestran en la figura 2.1. Nótese que la fórmula molecular, es decir la lista de los elementos contenidos en la molécula, es la misma para ambos isómeros. Ésta sólo nos da información del número y tipo de átomos que constituyen a la molécula, pero no acerca de cómo están distribuidos espacialmente. Para especificar la manera en la que los átomos se encuentran ligados unos con otros, es necesario recurrir a su fórmula desarrollada, la cual se ilustra en la figura 2.1 para el caso específico de los isómeros C_4H_{10} .

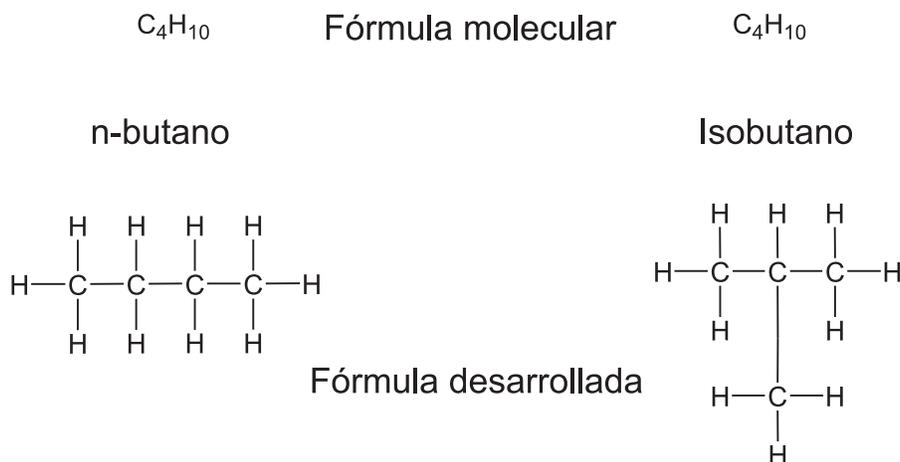


Figura 2.1: Representación de dos isómeros con fórmula molecular C_4H_{10} . La distribución espacial diferente de sus constituyentes da lugar a fórmulas desarrolladas distintas, a) n-Butano y b) Isobutano.

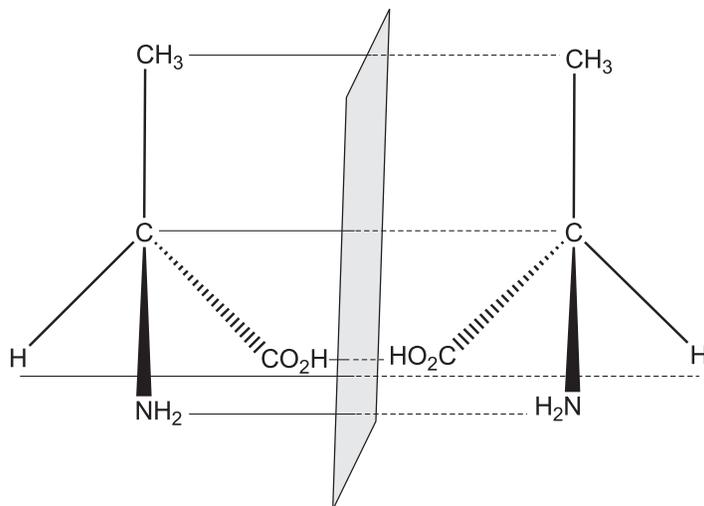


Figura 2.2: A la izquierda se muestra el estereoisómero L-alanina y a la derecha el D-alanina. Topológicamente estas moléculas tienen la misma gráfica abstracta, por lo tanto se consideran estereoisómeros rígidos.

- Los *estereoisómeros rígidos*. Para una molécula dada, sus estereoisómeros rígidos son aquellas moléculas que tienen la misma gráfica abstracta, en el sentido topológico, es decir, la misma colección de vértices y ejes que unen a estos, pero que como objetos rígidos, no pueden superponerse unos a otros. La figura 2.2 muestra una molécula de L-alanina a la izquierda y una de D-alanina a la derecha, las cuales son estereoisómeros rígidos. Estas moléculas son la imagen especular una de la otra y en la figura 2.2 se presentan de tal forma que la simetría especular puede identificarse. De manera precisa, los segmentos triangulares negros en la figura 2.2 indican aquellos ejes que apuntan hacia afuera de la página, es decir, hacia el lector, los segmentos triangulares discontinuos representan los ejes que apuntan hacia dentro de la página y, finalmente, las líneas ordinarias representan los ejes moleculares que se encuentran en el plano de la página. En el espacio tridimensional, los vértices de las moléculas se encuentran en las esquinas de un tetraedro regular. Si las moléculas fueran flexibles, se podrían deformar una en la otra. Sin embargo, debido a que son rígidas, es imposible superponer una en la otra.
- Los *estereoisómeros topológicos*. Este término se refiere a las moléculas que tienen la misma gráfica abstracta, pero, que como objetos sumergidos en el espacio tridimensional, no pueden deformarse una en la otra. A manera de ejemplo, la figura 2.3 muestra una molécula en forma de nudo de trébol derecho y otra en forma de nudo de trébol izquierdo, la cual es la imagen especular de la primera. Estas moléculas fueron sintetizadas por primera vez en 1989 por Dietrich-Buchecker y Sauvage [56]-[58]. En 1914, Dehn demostró

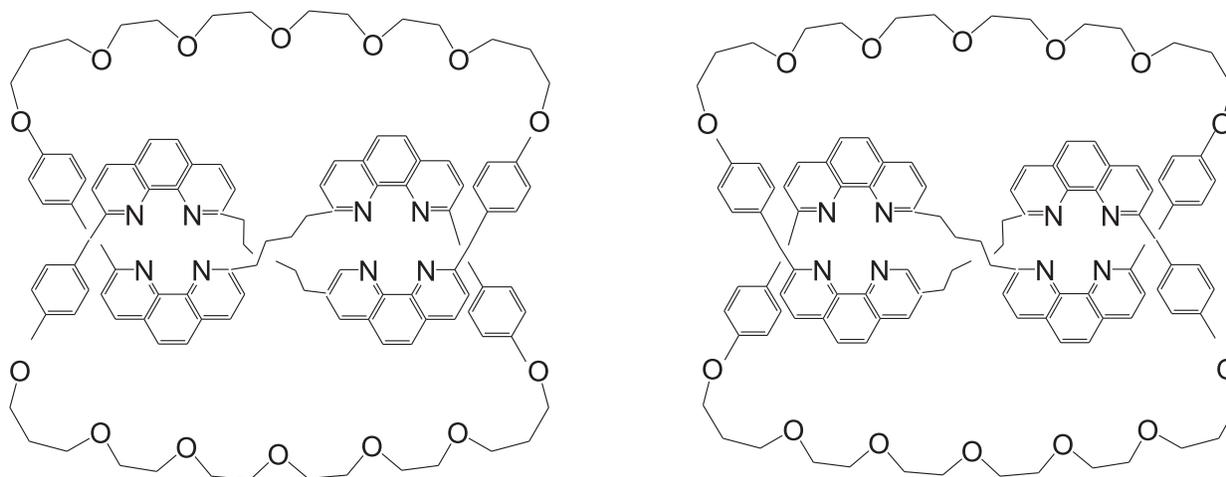


Figura 2.3: Moléculas en forma de nudo de trébol derecho y trébol izquierdo, la cual es la imagen especular de la primera. Estas gráficas abstractas representan estereoisómeros topológicos, pues no es posible deformar una en la otra de forma continua.

que un nudo de trébol no puede deformarse en su imagen especular [59]. Este resultado puede utilizarse para demostrar, rigurosamente, que las moléculas mostradas en la figura 2.3 son estereoisómeros topológicos [53], es decir, que para obtener una a partir de la otra sería necesario romperlas.

Nótese que los estereoisómeros topológicos de una molécula son un subconjunto de los estereoisómeros rígidos de la misma, debido a que si una gráfica que no puede deformarse continuamente en otra, entonces podemos afirmar que tampoco puede ser superpuesta en ésta como objeto rígido.

La mayoría de los químicos no hacen distinción entre los estereoisómeros rígidos y los topológicos. En vez de eso, utilizan el término *estereoisómeros* para referirse a un par de moléculas que tienen la misma gráfica abstracta, pero que no pueden cambiar de una a la otra químicamente. En el resto de esta tesis seguiremos esta convención.

Un subconjunto importante de estereoisómeros se presentan como objetos que son imágenes espejo entre sí, por ejemplo, los estereoisómeros de las figuras 2.2 y 2.3. Químicamente, es muy importante determinar cuándo una molécula tiene o no simetría especular. Una molécula que es distinta de su imagen especular se llama *quiral*. Mientras que una molécula que puede cambiar químicamente en su imagen especular se denomina *aquiral*. Finalmente, mencionaremos que un par de moléculas quirales que son imágenes espejo una de otra se denominan *enantiómeros*.

El término *quiral* fue propuesto por W. H. Thompson (Lord Kelvin) en 1884 y proviene del vocablo griego *cheir* ($\chi\epsilon\iota\rho$), que significa “mano”. En efecto, el par de manos de una persona son el prototipo de estructuras quirales, porque una mano derecha no puede transformarse mediante

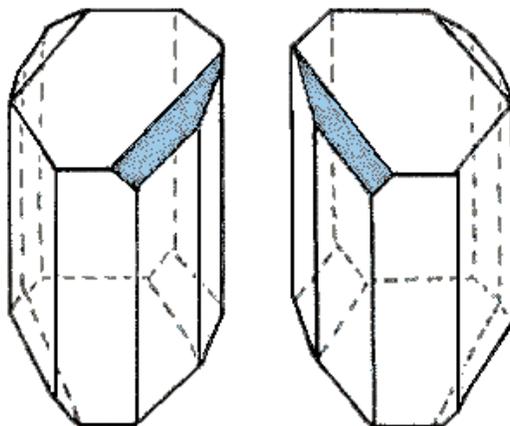


Figura 2.4: Cristales quirales R y S del ácido tartárico. Este compuesto fue segregado por Pasteur en 1848 mediante cristalización.

rotaciones o translaciones en una mano izquierda.

La idea de quiralidad molecular fue desarrollada primeramente por Pasteur en 1848 [18]. Él sugirió que las moléculas del ácido tartárico podrían ser quirales, debido a que los cristales de este material, tienen simetría especular, tal como se ilustra en la figura 2.4, exhiben actividad óptica y rotan el plano de polarización de la luz que viaja a través de ellos en direcciones opuestas.

Las moléculas tetraédricas cuyos cuatro ligantes son diferentes entre sí, resultan ser quirales, tal es el caso de las moléculas mostradas en la figura 2.2. De hecho, a nivel molecular ocurre frecuentemente que las componentes son quirales porque sus moléculas poseen un átomo de carbono con cuatro ligantes diferentes. Este tipo de estructuras reciben el nombre de *centros quirales*, *átomos de carbono quirales*, *centros asimétricos*, o *centros estereogénicos*, siendo este último un término más moderno.

En sustancias de origen natural, las moléculas con centros estereogénicos son muy comunes, y suelen diferenciarse al ser acompañados de un asterisco [60], tal como se muestra en la figura 2.5. Sin embargo, es posible que una molécula esté constituida por más de un carbono tetraédico, es decir, por más de un centro estereogénico, donde existe la posibilidad de que la molécula tenga simetría y no sea quiral.

La importancia de los sistemas quirales radica en que las componentes de un par de enantiómeros frecuentemente exhiben propiedades físicas diferentes. Por ejemplo, una solución que contiene sólo una de las componentes quirales, exhibe actividad óptica, es decir, gira el plano de polarización de un haz luminoso linealmente polarizado que se propaga a través de ella. Bajo las mismas condiciones, la solución del otro enantiómero rotará el plano de polarización en el sentido opuesto.

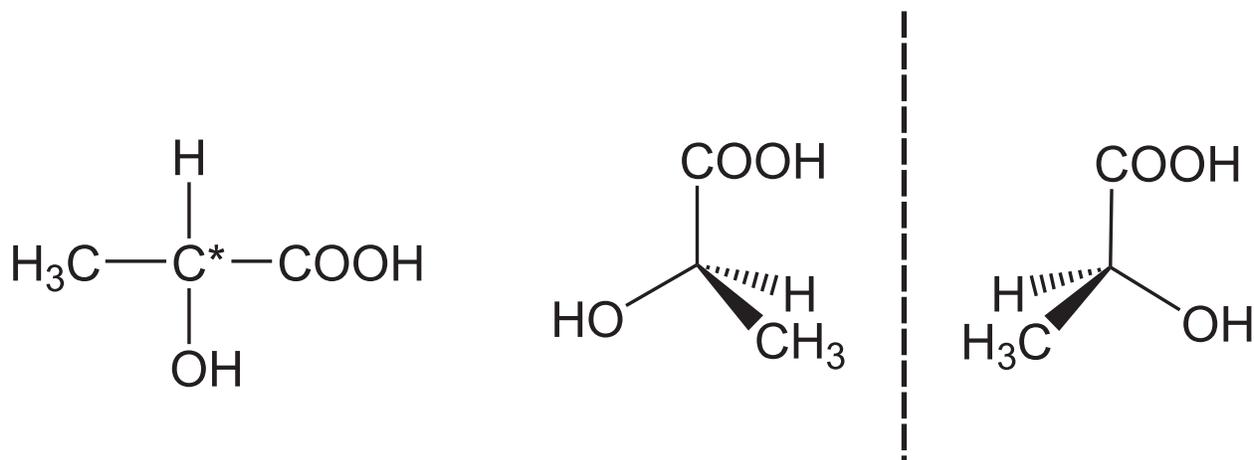


Figura 2.5: Representación de la fórmula desarrollada del ácido láctico, en el cual se representa un átomo de carbono unido a cuatro ligantes distintos, es decir, el carbono es un centro estereogénico.

Este hecho se ha utilizado para clasificar a las componentes quirales de un par de enantiómeros de la siguiente forma: se dice que los enantiómeros que hacen girar la luz hacia la derecha constituyen la componente levógira, *L*; mientras que sus imágenes en el espejo constituyen la componente dextrógira, *D*.

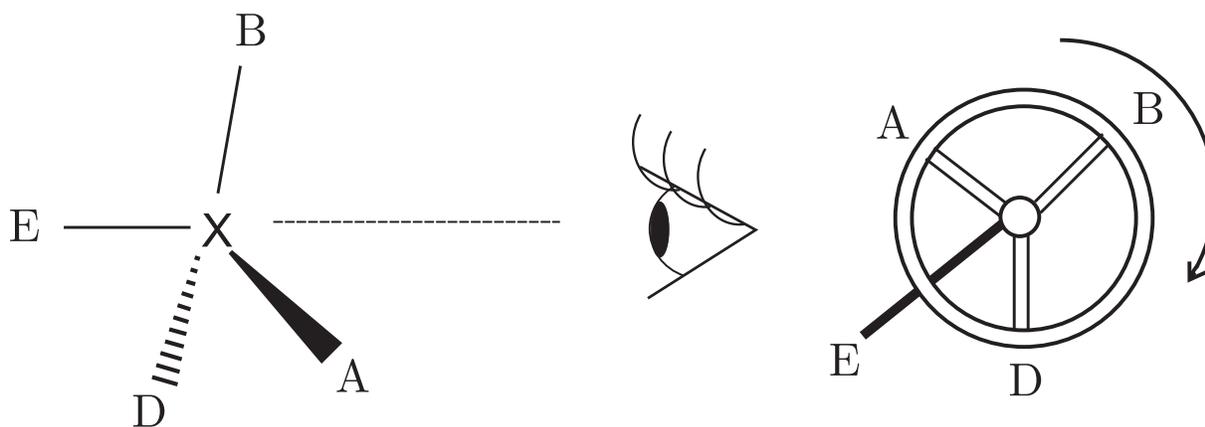


Figura 2.6: Representación de la clasificación de Cahn, *et al.* [9, 61], para determinar el tipo de molécula quiral, dependiendo del sentido de giro de sus ligantes al clasificarlos por prioridad, donde $A > B > D > E$. En nuestro caso mostramos una molécula en la cual sus ligantes giran en sentido de las manecillas del reloj, por lo tanto se clasifica como *R*.

Otra clasificación para las componentes quirales, basada en las propiedades geométricas y estructurales de las moléculas, fue propuesta por Cahn, Ingold y Prelog [9, 61]. En esta clasificación se toma en cuenta la secuencia de los ligantes que constituyen la molécula. Primeramente,

éstos se ordenan de tal forma que los que tienen un número atómico mayor, preceden a los de menor número atómico. Por ejemplo, en la figura 2.6, hemos supuesto que los números atómicos de los ligantes A , B , D y E , son tales que $A > B > D > E$. Si la secuencia de los ligantes $A \rightarrow B \rightarrow D$ ocurre en sentido de las manecillas del reloj, entonces se considera que la molécula es del tipo R (*rectus*). En caso contrario se le clasifica como tipo S (*sinister*).

En este trabajo utilizaremos la notación R y S , para referirnos a las componentes quirales de un par de enantiómeros, debido a que estamos interesados más en sus propiedades geométricas, que su actividad óptica.

Así, los enantiómeros R y S están constituidos por los mismos ángulos de enlace, tipo y cantidad de átomos, pero su distribución espacial es diferente, de tal manera que es posible visualizar a R como la imagen especular de S o viceversa, dos ejemplos de este tipo de moléculas se muestra en la figura 2.7.

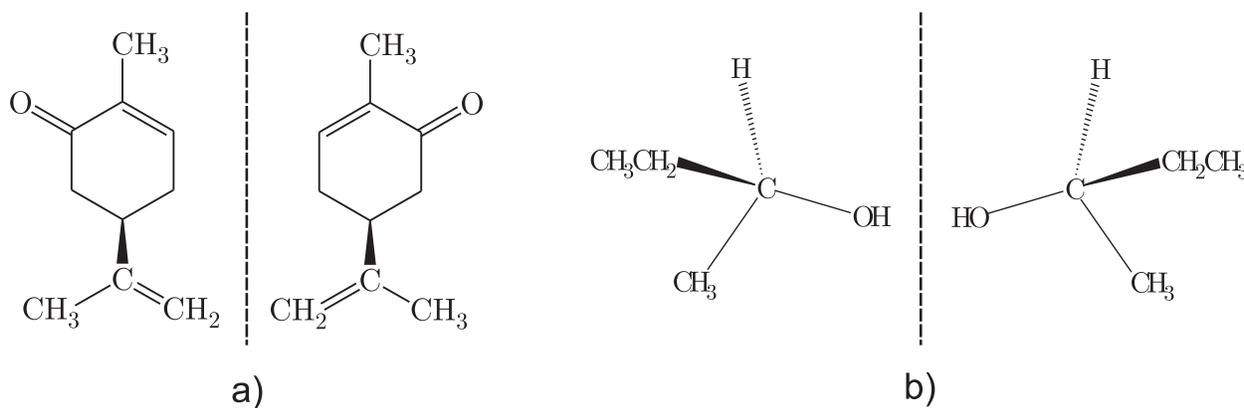


Figura 2.7: Sistema quiral que representa a la molécula y a su imagen especular, las cuales están constituidas del mismo átomo de carbono unido a cuatro ligantes distintos, es decir, el carbono es un centro estereogénico. En a) se representa la molécula de carvona y en b) el butanol.

En general, dos enantiómeros interactúan de manera similar con una molécula aquiral, pero reaccionan de manera diferente ante la presencia de una molécula quiral [61].

Casi todos los aminoácidos y proteínas en los organismos vivos son quirales [7]. Esto significa que el cuerpo humano generalmente reacciona de manera diferente ante uno de los enantiómeros de una sustancia quiral que ante el otro. Por ejemplo, uno de los enantiómeros de una sustancia llamada *limoneno*, la cual es ampliamente utilizada en las industrias de los alimentos y farmacéutica [7], huele a limón, mientras que su imagen especular huele a naranja.

Para finalizar esta sección, debemos mencionar que la simetría especular que exhiben los sistemas moleculares que hemos discutido hasta el momento, no es exclusiva de éstos y puede presentarse también en diferentes escalas espaciales y en diversos contextos.



Figura 2.8: Organismos macroscópicos con simetría derecha e izquierda, los cuales presentan la característica de no superposición bajo ninguna operación de simetría.

En gran medida, la relevancia del estudio de los sistemas quirales radica en la enorme cantidad y diversidad de objetos quirales, macroscópicos y microscópicos que existen en la naturaleza. Éstos incluyen peces, plantas, proteínas, aminoácidos, etc. Por ejemplo, la figura 2.8 muestra dos ejemplos de organismos macroscópicos que pueden presentarse como pares enantioméricos.

Además, la quiralidad no es exclusivamente una propiedad geométrica. En música, por ejemplo, una partitura se puede considerar quiral cuando hay inversión en la secuencia de notas en un tema específico, tal como se ilustra en la figura 2.9, en donde el tema asciende y la imagen desciende o viceversa (figura 2.9).

Es importante enfatizar que los seres vivos actúan como medios quirales debido a que están constituidos por una gran cantidad de proteínas y aminoácidos ¹. Además, se ha encontrado que que en los organismos vivos únicamente están presentes aminoácidos del tipo *R* y nucleótidos del tipo *S*. Este fenómeno ocurre a pesar de que tanto la energía como la probabilidad de formación de ambos enantiómeros son iguales. Puede decirse entonces que la naturaleza ha hecho un trabajo de selección y sólo una de las componentes enantioméricas está involucrada en los procesos biológicos [7].

2.2 Medidas de quiralidad

Como se ha discutido en detalle en las secciones anteriores, la quiralidad y, en particular, la simetría enantiomérica, juegan un papel muy especial en química. La quiralidad molecular se refleja a nivel macroscópico en propiedades físicas como la actividad óptica de algunos cristales.

¹En la naturaleza todos los aminoácidos a excepción de la Glicina son quirales [60].

The image shows a musical score for a piece titled 'Contrapunctus' by J.S. Bach. The score is divided into two main sections: 'Rectus' (top) and 'Inversus' (bottom). Each section consists of four staves: two for the right hand (treble clef) and two for the left hand (bass clef). The key signature is one flat (B-flat major) and the time signature is 3/2. The 'Rectus' part shows a complex melodic line in the right hand and a supporting bass line in the left hand. The 'Inversus' part is a vertical reflection of the 'Rectus' part, with the right hand part of the 'Rectus' appearing in the left hand of the 'Inversus' and vice versa.

Figura 2.9: El tema de *Contrapunctus* escrito por J. S. Bach exhibe inversión espacial. Una parte de la partitura se le denota como *rectus* y a su imagen especular *inversus* y exhiben inversión espacial.

Sin embargo, la quiralidad es un concepto que puede aplicarse a figuras u objetos abstractos generales. Como se exhibirá detalladamente a continuación, esto permite cuantificar el grado de quiralidad de los objetos. Con este propósito, se toman en cuenta únicamente las propiedades geométricas de los objetos [29].

Actualmente, existen en la literatura diversos formalismos que permiten cuantificar la quiralidad de los objetos, por ejemplo, el formalismo de Y. Hel-Or, S. Peleg y D. Avnir [30], el formalismo de A. B. Buda, T. P. E. Auf der Heyde y K. Mislow, [29], el formalismo de Hausdorff [31], entre muchos otros [32]-[35]. En lo siguiente, nos referiremos a estos formalismos como *medidas de quiralidad*.

A continuación, se describirán en detalle algunas de las medidas de quiralidad. Estas medidas se utilizarán posteriormente para cuantificar el grado de quiralidad en el modelo de moléculas bidimensionales propuesto en esta tesis.

2.2.1 Primera medida de quiralidad

El grado de quiralidad de un objeto quiral puede ser cuantificado al medir qué tan diferente es éste con respecto a otro objeto aquiral o bien, midiendo qué tan diferente es con respecto a

su imagen especular [29]. En todas las medidas de quiralidad que describiremos en esta tesis, se considera una pareja de objetos quirales R y S , y se proponen diferentes formas de medir qué tan diferentes son dichos objetos. El grado de quiralidad de un objeto será una cantidad normalizada y adimensional, definida en el intervalo $[0, 1]$, donde el valor nulo se obtiene sólo si el objeto es aquiral.

Sean entonces R y S dos objetos geométricos, los cuales, pueden suponerse de diversas formas. La medida de quiralidad que presentamos a continuación fue desarrollada por Buda, *et al.* y considera la intersección, K^* , de las componentes quirales R y S , cuando su superposición es máxima,

$$K^* = R \cap S. \quad (2.1)$$

El grado de quiralidad de R está definido como

$$\chi_1(R) = 1 - f(R), \quad (2.2)$$

donde

$$f(R) = [K^*]/[R]. \quad (2.3)$$

y $[R]$ en el caso tridimensional representa el volumen del objeto R , mientras que en dos dimensiones esta cantidad puede ser un área o una longitud, en nuestro caso cuantificaremos longitudes.

La cantidad $\chi_1(R)$ nos indica que tan diferente es R de S . Si R y S son idénticos, entonces $[K^*] = [R]$ y $\chi_1(R) = 0$, como cabría esperar. En el caso contrario, $[K^*] < [R]$ y $\chi_1(R) \neq 0$.

Cabe señalar, que la medida de quiralidad de la componente S , es decir, $\chi_1(S)$, es idéntica a $\chi_1(R)$, debido a las similitudes entre los objetos R y S .

Una medida de quiralidad en $2D$ de un sistema con un área finita, involucra, en lugar de longitudes, las áreas de los objetos, mientras que en el caso de sistemas en $3D$ es necesario considerar volúmenes de R y S . De esta manera, es posible obtener una cuantificación que nos de un indicio de que tan diferentes son entre sí los objetos quirales R y S . Esta diferencia tiene una base puramente topológica y refleja la incapacidad que tienen los objetos R y S de superponerse completamente.

2.2.2 Medida de Gilat

En 1985 Gilat desarrolló una medida de quiralidad, la cual fue utilizada posteriormente para cuantificar la quiralidad de modelos geométricos tridimensionales [34, 35]. Debido a la naturaleza de nuestro modelo, el cual será descrito más adelante, estamos interesados en longitudes

mas que en áreas o volúmenes. Por lo tanto, aplicaremos la medida de Gilat a longitudes en lugar de áreas o volúmenes.

Cuantificar el grado de quiralidad, $\chi_G(R)$, de un objeto con la medida de Gilat involucra la superposición máxima entre un objeto R y a su imagen especular S . Como resultado de esta superposición, se obtiene un nuevo objeto, el cual tiene la característica de estar construido a partir de R y S y ser aquel con la menor longitud posible.

La cantidad $\chi_G(R)$ se construye a partir de tres contribuciones geométricas:

a) La longitud total del objeto resultante de la superposición máxima entre R y S ,

$$R \cup S. \quad (2.4)$$

b) La longitud de superposición entre los objetos R y S

$$R \cap S. \quad (2.5)$$

c) La longitud ocupada por la componente R , $L(R)$, la cual debe ser idéntica a la de su imagen especular $L(S)$.

En este caso el grado de quiralidad $\chi(R)$ está dado por

$$\chi_G(R) = \frac{R \cup S - R \cap S}{2L(R)}. \quad (2.6)$$

Nótese que únicamente en el caso de que el objeto sea aquiral, $R \cup S = R \cap S$, se obtiene $\chi_G(R) = 0$.

Al utilizar longitudes en lugar de volúmenes o superficies, con las dos medidas de quiralidad descritas anteriormente, perdemos la información referente a los ángulos de enlace que conforman al objeto. Sin embargo, estas dos medidas proporcionan un buen indicio de la quiralidad de los objetos R o S .

2.2.3 Medida de Hausdorff

El grado de quiralidad de dos componentes enantioméricas R y S , también puede cuantificarse al medir la distancia relativa entre puntos representativos de los objetos. Este es el procedimiento que se sigue para calcular la medida de quiralidad de Hausdorff, que es la medida más natural de quiralidad para el modelo molecular rígido, en el cual las moléculas se representan como un conjunto discreto de puntos [29, 31].

Tomando en cuenta los puntos discretos de la molécula R y de su enantiómero S , se define $\delta(R, s)$ como la distancia más corta entre un punto fijo $s \in S$ con todo el conjunto discreto

de puntos de R . De forma similar se define la distancia $\delta(S, r)$, donde el punto $r \in R$ es comparado con todos los puntos que son elementos de S . Definiendo $\rho(R, S) = \sup_{s \in S} \delta(R, s)$ y $\rho(S, R) = \sup_{r \in R} \delta(S, r)$, la distancia de Hausdorff está dada por

$$h(R, S) = \max \{ \rho(R, S); \rho(S, R) \}. \quad (2.7)$$

Obviamente, la cantidad $h(R, S)$ depende de la superposición entre R y S , porque en un sistema bidimensional es posible rotar y trasladar a los objetos, con la finalidad de obtener diferentes superposiciones. Sin embargo, la distancia de Hausdorff involucra la configuración en la cual la superposición de los objetos quirales es óptima, la cual es denotada por $h_{\min}(R, S)$. Así, la medida de quiralidad de Hausdorff, $f(R)$, está dada por

$$f(R) = \frac{h_{\min}(R, S)}{d(R)}, \quad (2.8)$$

donde $d(R)$ es la distancia máxima que puede existir entre dos puntos que son elementos del conjunto dado por R . Resulta claro, que las medidas de quiralidad $f(R)$ y $f(S)$ son simétricas.

Al igual que las medidas de quiralidad mencionadas anteriormente, $f(R)$ toma valores en el intervalo $[0, 1]$, y únicamente adquiere el valor cero si R es aquiral.

2.3 Segregación Quiral

En esta sección se resaltarán la importancia de la separación de las componentes R y S , la cual es comúnmente denotada por enantioselectividad o segregación quiral. Este último término será el que utilizaremos a lo largo de este trabajo. El fenómeno de segregación quiral resulta ser una de las herramientas principales en la industria farmacéutica y en la de alimentos, por razones que se verán a continuación.

Posteriormente mencionaremos el método que se usa experimentalmente para obtener enantioselectividad de las componentes quirales, este método es conocido como *síntesis asimétrica*.

2.3.1 Importancia de la segregación quiral

Una mezcla de cantidades iguales de moléculas enantioméricas R y S , se denomina *racémica*. Sin la influencia de un agente quiral que distinga entre enantiómeros de un tipo y sus imágenes espejo (por ejemplo, catalizadores o solventes quirales), una reacción química que produce un compuesto quiral, siempre dará como resultado una mezcla racémica. Esto hace que la síntesis de una mezcla racémica sea, por lo general, más sencilla y barata que la síntesis de enantiómeros puros, ya que en el primer caso no se requieren condiciones especiales.

Sin embargo, por razones que presentaremos más adelante, en la mayoría de los casos es preferible contar con muestras de enantiómeros puros. La separación de moléculas quirales que son imágenes espejo unas de las otras a partir de una muestra racémica, o *segregación quiral*, es un problema de gran importancia que no ha sido posible resolver mediante una metodología única y robusta, a pesar de que ha sido objeto de estudio durante más de un siglo. De hecho, el primero en aislar enantiómeros puros a partir de una mezcla racémica de ácido tartárico, fue Pasteur en 1848, quien lo hizo mediante un procedimiento de recristalización directa [18]. Sin embargo, su éxito se debió a condiciones muy afortunadas [19], y, hasta la fecha, únicamente alrededor del cinco por ciento de las especies quirales conocidas han podido segregarse mediante este método [20], mientras que la mayoría de las veces, las mezclas binarias de moléculas *R* y *S* solidifican como muestras sólidas homogéneas en las cuales los dos enantiómeros coexisten en la misma celda unitaria.

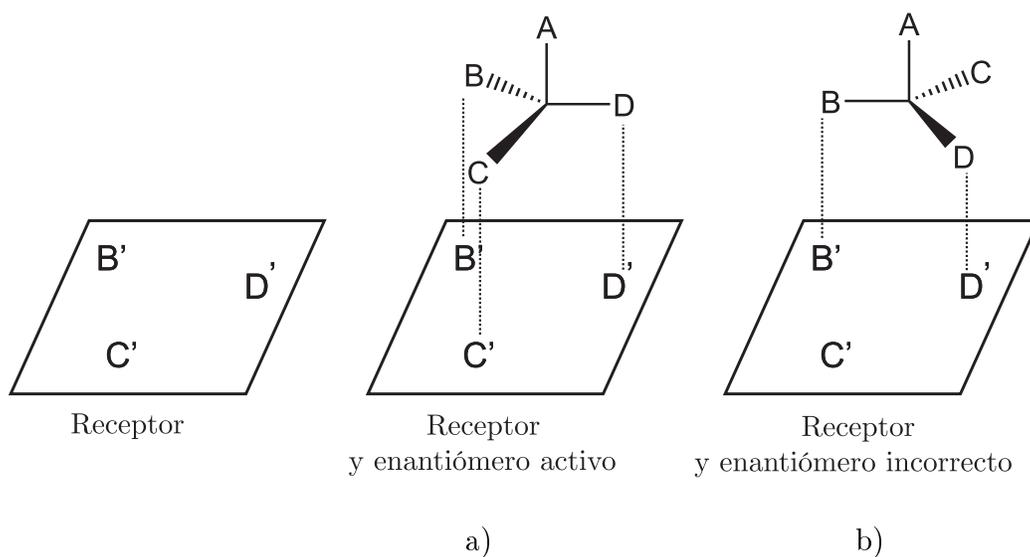


Figura 2.10: El receptor está representado por las letras B' , C' y D' , mientras que las componentes enantioméricas del fármaco tetrahédrico son denotadas por A , B , C y D . En a) se representa un enantiómero activo, mientras que su imagen espejular, representada en b), constituye un enantiómero inactivo para ese receptor.

La razón principal por la cual la segregación quiral es muy importante, es que las componentes *R* y *S* de un par de enantiómeros interactúan con otra molécula quiral de manera diferente. Esto implica que la reacción de los seres vivos ante agentes quirales también es asimétrica y, en particular, los seres vivos no tienen la misma respuesta cuando actúan ante una molécula del tipo *R* que ante su gemela, *S*. En particular, los seres humanos somos capaces de distinguir y responder de manera diferente ante la presencia de moléculas quirales de un tipo u otro, por medio de nuestros sentidos o simplemente por los efectos causados en el organismo.

Este efecto es el resultado de la interacción entre las moléculas del fármaco y un sitio

específico de la superficie celular, que actúa como bioreceptor. Dichos receptores tienen características estructurales que actúan de forma complementaria con el fármaco induciendo una respuesta biológica. Cuando el receptor y el isómero son incompatibles entonces tenemos un enantiómero inactivo, tal como se muestra en la figura 2.10.

Cuando la respuesta de ingerir una componente *R* o una *S* es diferente, en el mejor de los casos esta diferencia puede ser detectada por el sentido del olfato, como en la carvona o en el limoneno. Sin embargo, el efecto resultante no siempre es tan inofensivo. Uno de los casos más dramáticos surgió alrededor de 1950, al suministrar talidomida en forma racémica como sedante en mujeres embarazadas. Como consecuencia de produjeron malformaciones genéticas en los productos. Posteriormente, se determinó que la componente *R* de la talidomida efectivamente tiene efectos sedativos, pero la componente *S* provoca efectos teratogénicos [7].

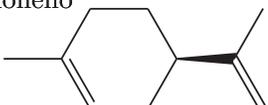
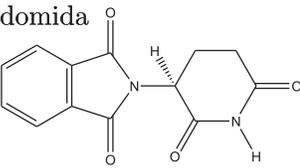
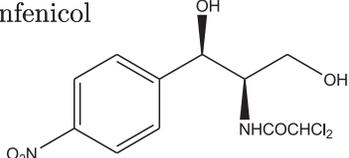
Nombre y Estructura Química de un enantiómero	Propiedades vs configuración	
	R	S
(R)-(+)-Limoneno 	Olor a naranja	Olor a Limón
(S)-(-)-Talidomida 	Sedante	Teratogénico
Cloranfenicol 	(R,R) Antibacterial	(S,S) Inactivo

Figura 2.11: En esta tabla se presentan algunos ejemplos de moléculas quirales, así como el efecto que producen al interactuar con los seres vivos. Notesé que el efecto producido puede depender dramáticamente del tipo de componente quiral.

El suministrar enantiómeros en forma racémica puede ocasionar o no efectos secundarios. La figura 2.11 muestra a manera de ejemplo algunos enantiómeros y sus propiedades. Por este hecho, la separación de ambas componentes en la industria de alimentos y en la farmacéutica es de gran importancia.

La segregación espontánea de mezclas racémicas de enantiómeros juega un papel muy importante en procesos biológicos y su estudio ha incrementado en años recientes [62]. En el laboratorio la síntesis de enantiómeros da como resultado una mezcla racémica, aunque es

posible obtener un mayor porcentaje de una de las componentes quirales mediante el método conocido como síntesis asimétrica, el cual será descrito brevemente en secciones posteriores.

2.3.2 Síntesis Asimétrica

A pesar de que la naturaleza es una experta en la producción asimétrica de las componentes quirales, en el laboratorio la obtención de mezclas racémicas resulta ser el proceso más común. Recientemente, la necesidad de producir compuestos enantiopuros ha incrementado drásticamente en la industria farmacéutica y en la de alimentos, pero en la mayoría de los casos estamos limitados a obtener compuestos racémicos.

A lo largo del siglo XX se intentó desarrollar una síntesis enantioselectiva, *síntesis asimétrica* o *catálisis asimétrica*, este proceso permite obtener un mayor porcentaje de una de las componentes quirales. En general, la separación en el laboratorio de los enantiómeros es un proceso difícil y costoso. Sin embargo, no fue sino hasta las últimas tres décadas que la síntesis asimétrica adquirió un alto nivel de eficiencia.

La separación de enantiómeros no sólo es de utilidad en la preparación de medicamentos sino también en la elaboración de pesticidas, colorantes, aromatizantes, cristales líquidos, etc. Recientemente, la investigación en síntesis asimétrica ha aumentado notablemente, pero los pioneros en este tópico son William Knowles, Ryoji Noyori y Barry Sharpless, a continuación describiremos brevemente en que consiste la síntesis asimétrica [15] -[17] .

Considérese el proceso de síntesis de un par de enantiómeros R y S . Debido a que los estados de transición de las componentes R^\ddagger y S^\ddagger tienen la misma energía de reacción, la velocidad de formación del isómero R es igual a la del enantiómero S , tal como se muestra en la figura 2.12 a) ². La formación de mezclas racémicas al finalizar la reacción es consecuencia de la igualdad en sus velocidades de formación.

Un procedimiento utilizado para producir una síntesis asimétrica, consiste en utilizar un catalizador quiral, el cual tiene la función de cambiar la energía de activación de las componentes. En diversas reacciones químicas los catalizadores juegan un papel muy importante al permitir que los procesos químicos sean más eficientes, selectivos y baratos. En particular, existen catalizadores para transformaciones asimétricas específicas, los cuales no solamente hacen las reacciones más eficientes sino que conducen únicamente a la obtención de una de las dos formas enantioméricas. Además, es posible recuperar íntegramente el catalizador al finalizar la reacción.

El éxito de obtener sistemas enantiopuros implica tener estados de transición energéticamente diferentes. De esta manera, los dos productos se formarán a velocidades diferentes. La

²El superíndice, \ddagger , se utiliza para indicar un estado de transición.

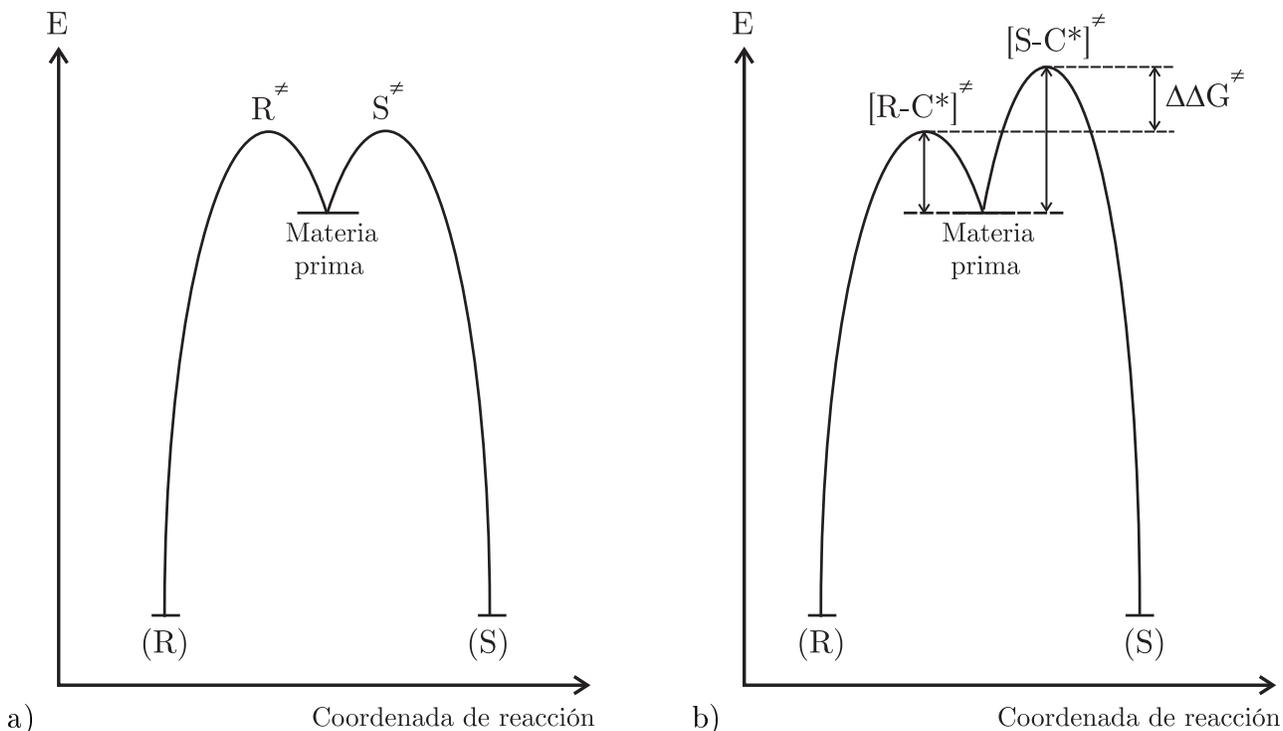


Figura 2.12: En a) se muestra la energía de activación R^\ddagger y S^\ddagger correspondientes a cada una de las componentes quirales del sistema. En este caso las cantidades R^\ddagger y S^\ddagger son completamente equivalentes, por lo tanto, se favorece la formación de mezclas racémicas. Mientras que en b) el sistema se encuentra bajo la presencia de un catalizador quiral el cual favorece la enantioselectividad de la componente con menor energía.

diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición se conoce como *energía de activación*, ΔG^\ddagger , y determina la rapidez a la que sucede una reacción a cierta temperatura, figura 2.12 b).

La selectividad de sistemas que se apegan a este perfil energético depende de la diferencia de las energías de activación, $\Delta\Delta G^\ddagger$, y el producto más abundante es el que proviene de la energía de activación más baja, por lo tanto se formará más rápidamente.

Knowles fue el pionero de la catálisis asimétrica al desarrollar en 1968 un catalizador quiral. Utilizó un compuesto ópticamente activo de Rodio para hidrogenar el estireno y producir sólo una de las componentes enantioméricas del ácido hidratrópico. Sin embargo, su contribución más espectacular ocurrió en 1977 al producir un mayor porcentaje de la componente L – *Dopa* (3,4-dihydroxy-phenylalanine), que es un medicamento utilizado contra la enfermedad de Parkinson.

En la figura 2.13 se muestra la reacción y el catalizador utilizados por Knowles para obtener un mayor porcentaje de la componente quiral L – *Dopa*. En esta reacción se obtiene un exceso enantiomérico por medio del proceso de hidrogenación catalítica asimétrica.

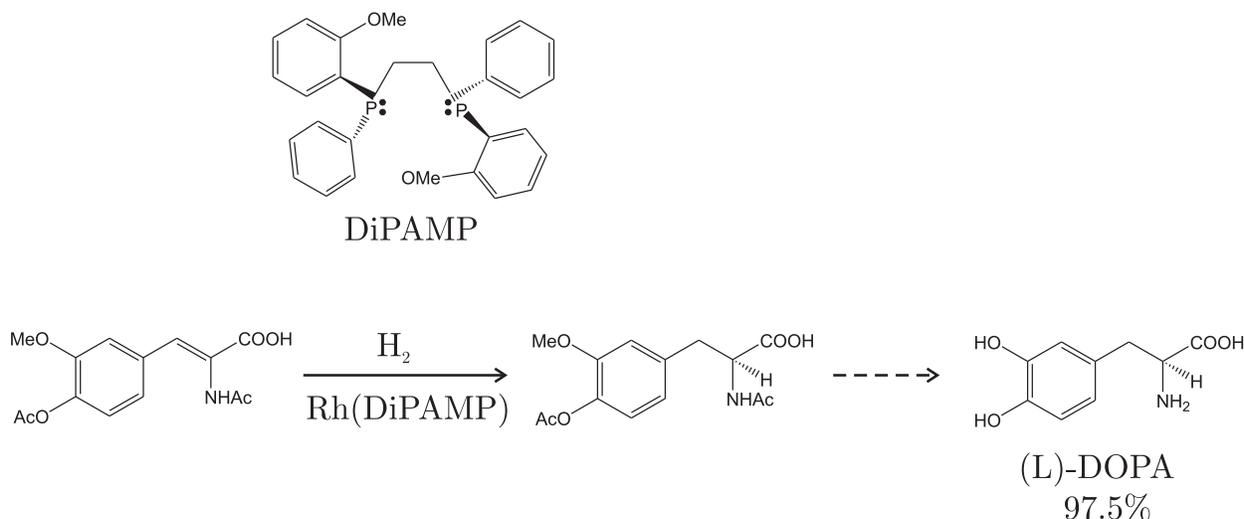


Figura 2.13: Reacción utilizada por Knowles con el catalizador quiral DiPAMP para obtener un exceso enantiomérico del $\sim 97.5\%$ de la componente *L* – *Dopa*. Esta componente es utilizada en la industria farmacéutica en la enfermedad de Parkinson

Knowles obtuvo enantioselectividad al hacer reaccionar moléculas proquirales con un catalizador quiral [15], donde la transformación principal es la hidrogenación de un doble enlace.

El término *proquiral* es un concepto geométrico asociado a los ligantes de la molécula y se utiliza para denotar a las moléculas que les falta sólo un paso para ser quirales. Estas moléculas se vuelven quirales al remplazar un ligante por otro ligante nuevo[11]. La idea de Knowles consistió en sustituir el ligante trifenilfosfina por difosfina quiral *DiPAMP*, de tal manera que el catalizador quiral es capaz de distinguir las caras del doble enlace produciendo un 97.5% de componentes *L* – *Dopa*, tal como se muestra en la figura 2.13.

Casi simultáneamente Knowles y Noyori estudiaron la enantioselectividad de las olefinas proquirales. Este último descubrió en 1980 la síntesis de un nuevo tipo de ligante quiral llamado difosfina *BINAP*, que resultó muy conveniente en la formación de catalizadores. Este catalizador contiene un metal de transición, el rutenio y es utilizado en la enantioselectividad del agente antiinflamatorio *S*-naproxen, tal como se muestra en la figura 2.14.

Paralelamente al progreso realizado por Knowles y Noyori en catálisis asimétrica por hidrogenación, Sharpless en 1980 desarrolló la catálisis quiral para reacciones oxidantes por una reacción de epoxidación, es decir, la adición de oxígeno al doble enlace de carbono $C = C$. Permitiendo la oxidación asimétrica de alcoholes alílicos para dar epóxidos quirales. Esta reacción es de suma importancia debido a que introduce un grupo funcional en la molécula, que permite transformaciones estereoselectivas adicionales.

Una aplicación de la epoxidación de Sharpless es la síntesis asimétrica del *R*-glicidol, que es un sustrato utilizado en la preparación de agentes terapéuticos. Esto ha permitido desarrollar

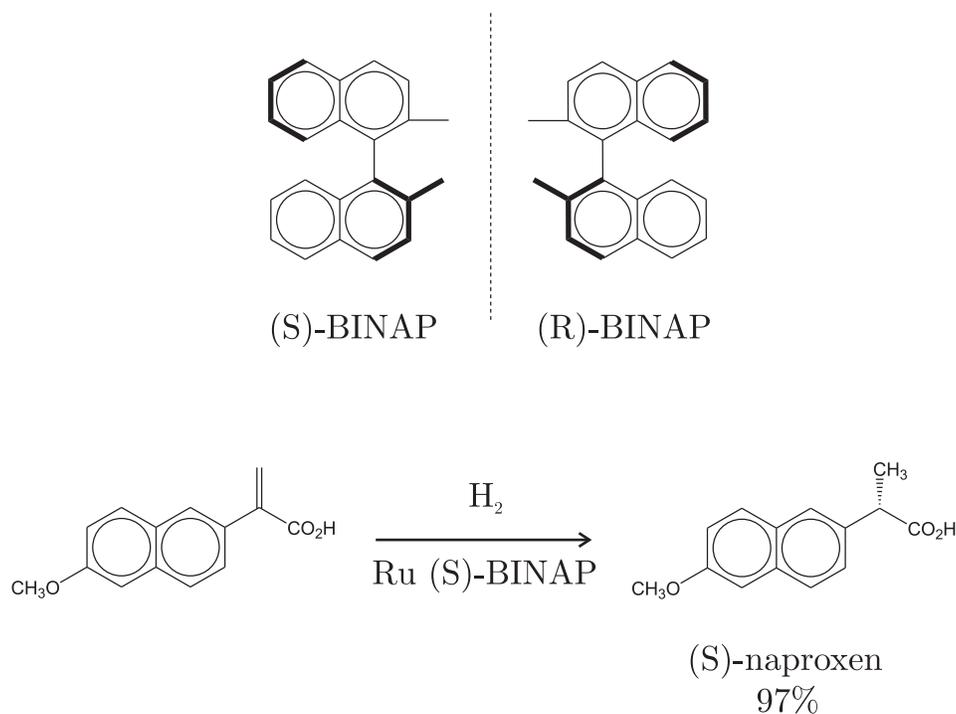


Figura 2.14: En la parte superior se muestran las componentes quirales del catalizador BINAP. Mientras que en la parte inferior se muestra la reacción con el catalizador *S*-BINAP para obtener un sistema casi enantiopuro de *S*-naproxen ($\sim 97\%$). La componente *S*-naproxen es utilizada en la industria farmacéutica como antiinflamatorio.

catalizadores para la hidroxilación, es decir, convertir un doble enlace de carbono en un enlace sencillo con dos grupos hidroxilos.

Finalmente, después de 150 años del descubrimiento de Pasteur, Sharpless mostró que es posible preparar grandes cantidades de ácido tartárico en sus dos formas enantioméricas en un tiempo relativamente corto utilizando un catalizador quiral.

Como hemos mencionado anteriormente el éxito de la síntesis asimétrica está íntimamente relacionada con la maximización de la cantidad $\Delta\Delta G^\ddagger$. Una diferencia energética de 1.5 kcal/mol corresponde a la enantioselectividad de uno de los isómeros del 92% y por lo tanto se satisface la condición más importante en una buena síntesis asimétrica: una selectividad mayor al 85% [8]. A pesar de que ha transcurrido un siglo del descubrimiento de la síntesis asimétrica, no se sabe mucho de la naturaleza de los estados de transición lo cual dificulta el predecir cuando la selectividad será exitosa.

2.3.3 Segregación quiral bidimensional

Como hemos mencionado en secciones anteriores la quiralidad es una propiedad química que tiene grandes implicaciones en física, biología e inclusive en medicina, en esta última el fenómeno de segregación quiral juega un papel crucial. La separación de moléculas con uno o varios centros quirales es uno de los temas más estudiados recientemente. A pesar de la gran cantidad de conocimiento adquirido de estos sistemas resulta muy complicado dar una explicación acerca del origen de la segregación quiral y por consecuencia es difícil predecir cuando una molécula quiral actúa más favorablemente con las de su misma especie que con sus enantiómeros.

Los sistemas en $3D$ que exhiben segregación quiral por medio de una transición de fase son escasos, $\sim 5\%$ [18, 20]. Por otro lado, es bien sabido que las transiciones de fase dependen de la dimensionalidad del sistema [26]. Por lo tanto, el cambiar la dimensionalidad del sistema puede modificar drásticamente su diagrama de fases.

Además, recientemente (1995) en la literatura se han reportado resultados experimentales realizados por Nassoy [19] donde se observa segregación quiral en monocapas de Langmuir de moléculas anfifílicas, R y S de myristoylalanine. De tal manera, que ocurre una distinción entre las componentes quirales cuando la superficie de la balanza de Langmuir disminuye. Este efecto se ve reflejado en la formación de dominios ricos en componentes R o de componentes S . Esta evidencia experimental nos sugiere que la segregación quiral puede ser favorecida al confinar un sistema tridimensional a dos dimensiones.

Otra situación que nos sugiere trabajar con sistemas en $2D$ es el rompimiento de simetría, donde moléculas aquirales en $3D$, pueden manifestar quiralidad al ser restringidas en $2D$ [63] o cuando son adsorbidas en superficies [64]. De tal manera, que al confinar a las moléculas aquirales a un espacio bidimensional algunas operaciones de simetría desaparecen ocasionando que la molécula posea quiralidad bidimensional [9, 11, 63]. Estas moléculas tridimensionales pueden ser denotadas como proquirales, porque al ser confinadas en una superficie se obtiene una mezcla racémica de moléculas quirales [9, 11, 64].

La obtención de una mezcla racémica es una consecuencia de la equiprobabilidad de que la molécula aquiral tridimensional se adsorba por una de las caras de la molécula o por la otra. En la figura 2.15 se puede observar este efecto para moléculas de trans-2-butene las cuales son aquirales en $3D$ pero al puede ser observado ser adsorbidas en una superficie, una mezcla racémica de moléculas quirales es obtenida [30].

La segregación quiral puede ser el resultado del acoplamiento entre las moléculas quirales al ser adsorbidas en la superficie [64].

Las estructuras quirales en $2D$ usualmente tiene un tamaño del orden de nanómetros. El método ideal para caracterizar estructuras a escala nanométrica es el microscopio de tunelaje (STM). Estudios previos realizados con STM en muestras enantioméricas racémicas adsor-

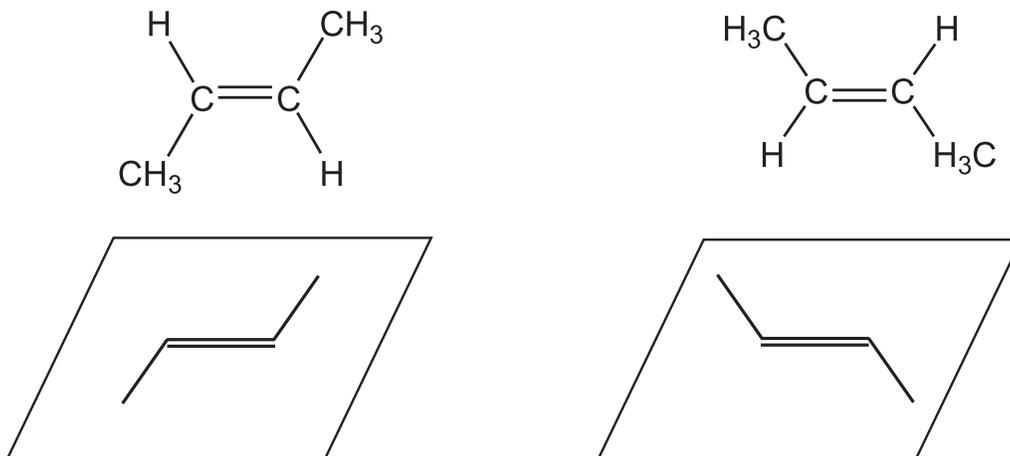


Figura 2.15: Moléculas de trans-2-butene adsorbidas en un superficie, donde se muestran las dos posibles proyecciones en el plano. Como consecuencia de la equiprobabilidad que existe en estas dos proyecciones se obtiene una mezcla racémica al ser confinada la molécula tridimensional quiral en un plano.

bidadas en una superficie de HOPG (grafito pirolítico de alto ordenamiento) exhiben segregación espontánea en dominios simétricos para algunos sistemas. Con la resolución del STM es posible identificar en algunos estudios la quiralidad de las moléculas [52].

Algunas moléculas pueden ser adsorbidas en una superficie en más de dos conformaciones. Estas moléculas quirales con múltiples conformaciones de adsorción pueden formar una estructura adsorbida usando alguna de estas conformaciones con energías de adsorción similares. Las combinaciones de estas conformaciones en una celda unitaria pueden dar como resultado una gran variedad de estructuras quirales. Esto indica la gran diversidad de estructuras quirales que pueden ser obtenidas en un espacio en $2D$.

Desde el punto de vista molecular la quiralidad es un tema central en la naturaleza. Hemos mencionado la importancia de la separación de las componentes R y S en sistemas que exhiben quiralidad, también hemos hablado acerca de la dimensionalidad de estos sistemas.

Pero una de las grandes incógnitas que exhiben este tipo de sistemas es como afecta la quiralidad al comportamiento físico del sistema; por ello, resulta de gran utilidad cuantificar el grado de quiralidad del sistema y tratar de elucidar la relación que pudiera existir entre ambas.

Los objetivos principales de esta tesis pueden enumerarse de la siguiente manera:

- Estudiar las características que debe satisfacer el potencial intermolecular para que mezclas racémicas de enantiómeros en dos dimensiones puedan segregarse. Con este propósito, se implementarán simulaciones numéricas de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs y se extenderá el modelo de agujas duras dobladas [22], al incluir interacciones del tipo

Lennard-Jones.

- Estudiar en detalle la segregación de las mezclas binarias como función de las características geométricas de las moléculas y de las variables termodinámicas del sistema, por ejemplo, la densidad numérica, ρ , y la temperatura T . En particular, se estudiará si la quiralidad, cuantificada mediante las diferentes medidas de quiralidad presentadas en secciones anteriores, favorece o no la segregación de las componentes quirales.
- Determinar el tipo de fases a las que pueden dar origen el modelo de agujas duras dobladas con interacciones de Lennard-Jones y las condiciones termodinámicas a las que éstas se presentan. Con este propósito se implementarán simulaciones numéricas de monte Carlo en los ensambles NVT y NPT .

Como podría esperarse intuitivamente, el modelo de agujas duras dobladas da lugar a algunas fases líquido cristalinas. De hecho, en el límite que corresponde a agujas duras rectas confinadas en dos dimensiones, se ha demostrado mediante simulaciones de Monte Carlo que este sistema puede exhibir una transición de la fase isotrópica a la nemática al cambiar la densidad [47]. Por esta razón, resultará conveniente presentar en el siguiente capítulo una descripción breve de diferentes fases líquido cristalinas y de la manera en la que estas pueden identificarse, por ejemplo, al medir directamente el valor del parámetro de orden y diversas funciones de distribución.

CRISTALES LÍQUIDOS

En el capítulo anterior se ha mencionado que algunos sistemas quirales bidimensionales pueden exhibir segregación, dependiendo de las condiciones termodinámicas a las que sean sometidos. Además de la segregación quiral, los agregados enantioméricos exhiben otros comportamientos que son interesantes desde el punto de vista de diversas disciplinas científicas. Por ejemplo, las moléculas quirales representan algunas de las principales componentes en muchas estructuras biomoleculares [65]. Así, el estudio de las propiedades que exhiben los agregados de moléculas quirales es de importancia no sólo en fisicoquímica, sino para entender algunos fenómenos biológicos [66]. Adicionalmente, los sistemas quirales pueden presentar transiciones entre diferentes fases algunas de las cuales pueden ser fases líquido cristalinas [22, 23, 48, 67, 68]. El estudio de la influencia de la quiralidad tanto en el comportamiento de las fases como en la formación de estructuras, ha generado un gran interés, en particular, en la industria relacionada con las aplicaciones de los cristales líquidos. Con el propósito de identificar de manera precisa el tipo de fases líquido cristalinas a que da lugar el modelo con el que trabajaremos en tesis, en este capítulo resumiremos las características principales de algunas de estas fases. En particular, se enfatizará la manera en la que estas fases pueden identificarse, calculando, por ejemplo, los parámetros de orden nemático o esméctico, o bien, diversas funciones de distribución.

3.1 Constituyentes moleculares

En esta sección discutiremos de manera breve algunas de las características de las moléculas que pueden dar lugar a fases líquido cristalinas. Primeramente, debe mencionarse que los cristales líquidos son fluidos anisotrópicos. Estas sustancias exhiben propiedades usualmente asociadas con sólidos cristalinos, por ejemplo, birrefringencia o índices de refracción no lineales, lo mismo

que propiedades asociadas a los líquidos usuales, por ejemplo, flujo en presencia de un esfuerzo cortante [37, 38]. Esto se debe a que las moléculas que constituyen a los cristales líquidos son en sí mismas, moléculas anisotrópicas que poseen orden orientacional de largo alcance y orden posicional de corto alcance al menos en una dimensión [36].

Las fases líquido cristalinas también suelen llamarse *mesofases*, porque se presentan usualmente como fases intermedias entre un fluido isotrópico y un sólido cristalino.

Los cristales líquidos pueden agruparse en dos grandes familias: la de los termotrópicos y la de los liotrópicos. En los primeros, una transición de fase se induce por cambios en la temperatura, mientras que en los últimos las transiciones de fase se inducen mediante cambios en la concentración de diversas componentes.

El tipo más común de moléculas que dan lugar a los cristales líquidos termotrópicos, son moléculas orgánicas de bajo peso molecular (~ 100 u. a.), cuya forma puede representarse burdamente como una barra o un elipsoide, debido a que uno de sus ejes es más largo que los otros dos. Las dimensiones típicas de estas moléculas son del orden de 5\AA de ancho por 20\AA de largo [36]. Estas moléculas orgánicas anisotrópicas están constituidas por una parte central rígida, la cual les permite mantener su forma alargada¹, y por extremos flexibles. La figura 3.1 a) ejemplifica la estructura general de este tipo de moléculas con el caso de la molécula de p-azoxyanisole (PAA), una de las sustancias más estudiada que exhiben fases líquido cristalinas.

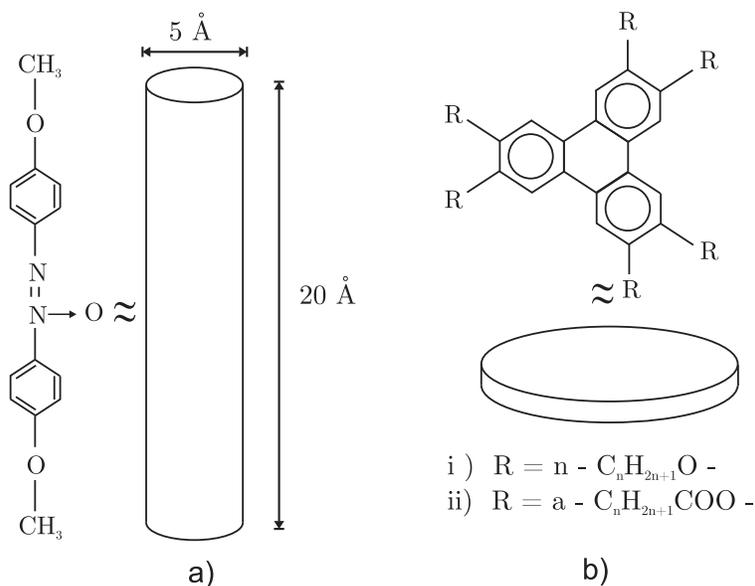


Figura 3.1: a) Representación de la molécula de p-azoxyanisole (PAA) que constituye uno de los cristales líquidos más estudiados experimentalmente. Las dimensiones de esta molécula son de $\sim 5\text{\AA} \times 20\text{\AA}$. b) Molécula discótica, a la cual se le pueden agregar diferentes cadenas alifáticas.

¹Usualmente la parte rígida está constituida por anillos aromáticos

Las moléculas con forma de disco, es decir, aquellas en las que uno de sus ejes es mucho más corto que los dos restantes, son otro tipo de moléculas que exhiben mesofases termotrópicas, una de éstas moléculas se ilustra en la figura 3.1 b).

Por otra parte, algunos cristales líquidos liotrópicos se han observado al disolver saturadamente polímeros en forma de barra en diversos solventes. Las dimensiones típicas del polímero son de 20\AA por 300\AA .

Algunos cristales líquidos similares están constituidos por cadenas poliméricas largas formadas por moléculas rígidas alargadas, unidas mediante lazos flexibles. Dos posibles configuraciones, ampliamente estudiadas, de este tipo de cadenas poliméricas son los polímeros de cadena principal y los de cadena lateral, los cuales se ilustran en la figura 3.2.

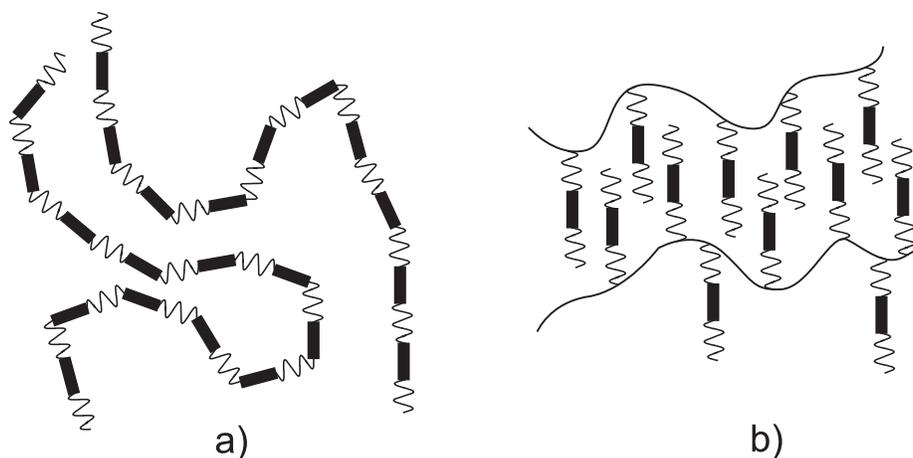


Figura 3.2: Polímeros que presentan fases líquido cristalinas: a) polímeros de cadena principal, b) polímeros de cadena lateral.

Finalmente, otro tipo de moléculas que da origen a fases líquido cristalinas, son las llamadas moléculas *anfifílicas*, es decir, moléculas que están constituidas en uno de sus extremos por un grupo polar, el cual es muy soluble en agua, mientras que en su extremo opuesto se encuentra un grupo hidrofóbico. La figura 3.3 ilustra esquemáticamente el comportamiento de este tipo de moléculas, en ella, la parte hidrofílica de las moléculas se representa por una esfera, mientras que la parte hidrofóbica se representa por una cadena flexible. Para poder dar origen a fases líquido cristalinas, las moléculas anfifílicas deben estar disueltas en un solvente, por ejemplo, agua. Entonces, las moléculas anfifílicas pueden formar estructuras lamelares o esféricas llamadas *micelas*, las cuales se ilustran en la figura 3.3 a) y b) respectivamente. Una micela típica, está constituida de 20 a 100 moléculas anfifílicas y sus dimensiones típicas se encuentran alrededor de los 100 nm de diámetro [37]. Al disolverse, las moléculas anfifílicas pueden formar también otro tipo de estructuras, por ejemplo, *miscelas cilíndricas*, las cuales se ilustran en la figura 3.3 c).

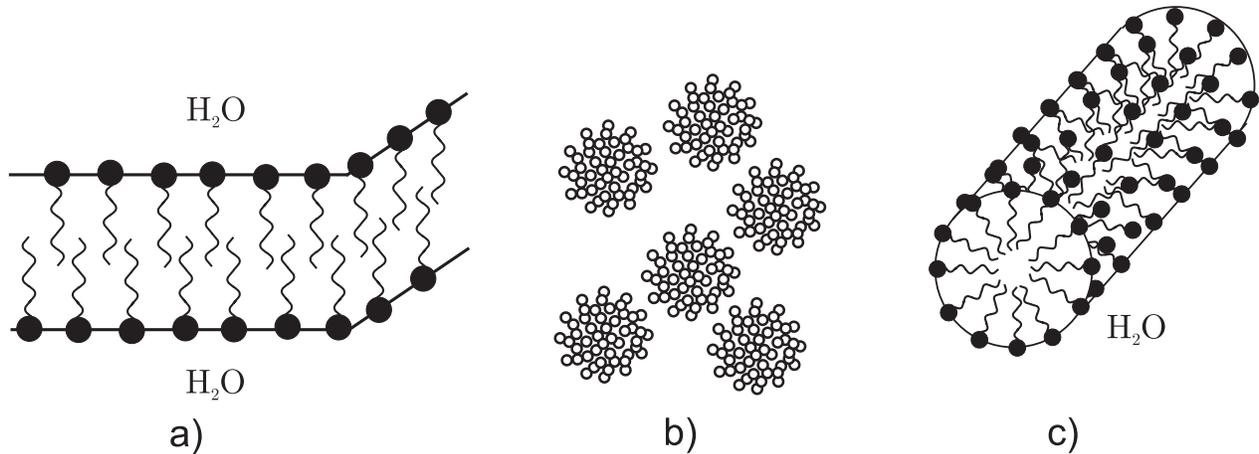


Figura 3.3: a) Molécula anfifílica, representada por esfera (parte hidrofílica) unida a una cadena flexible (parte hidrofóbica). a) Estructura lamelar formada de moléculas anfifílicas. b) Al disolver moléculas anfifílicas en agua se forman estructuras esféricas llamadas micelas. c) sección transversal de un micela.

3.2 Fases líquido cristalinas

Las diferentes fases líquido cristalinas se caracterizan por la “cantidad” de orden presente en ellas. A continuación daremos una descripción breve de dos de los principales tipos de fases de cristales líquidos, a saber: los nemáticos y los esmécticos. Nuestra discusión se restringirá a estos casos debido a que, como se mostrará en detalle en la última parte de esta tesis, estas son las fases que exhibe el modelo de agujas duras dobladas.

3.2.1 Fase nemática

Un sólido cristalino posee orden orientacional y posicional, pero al incrementar su temperatura es posible suministrarle la energía necesaria para que pierda ambos tipos de orden y se convierta en un líquido isotrópico. Sin embargo, hay algunos casos en los cuales la transición entre sólido cristalino y líquido isotrópico no ocurre directamente y el sistema puede atravesar por diferentes mesofases. La más simple de éstas, es la mesofase nemática.

La principal característica de la fase nemática es que en ella los constituyente moleculares poseen orden orientacional en una dirección, pero sus centros de masa son capaces de moverse aleatoriamente, es decir, no exhiben orden posicional. Esto es, en un cristal líquido nemático, las moléculas permanecen orientadas, en promedio, alrededor de una dirección común, la cual se representa por un vector unitario \hat{n} , llamado *director nemático*.

En la figura 3.4, se representa de manera simplificada la configuración microscópica de las moléculas en la fase nemática y se compara con las configuraciones correspondientes a las

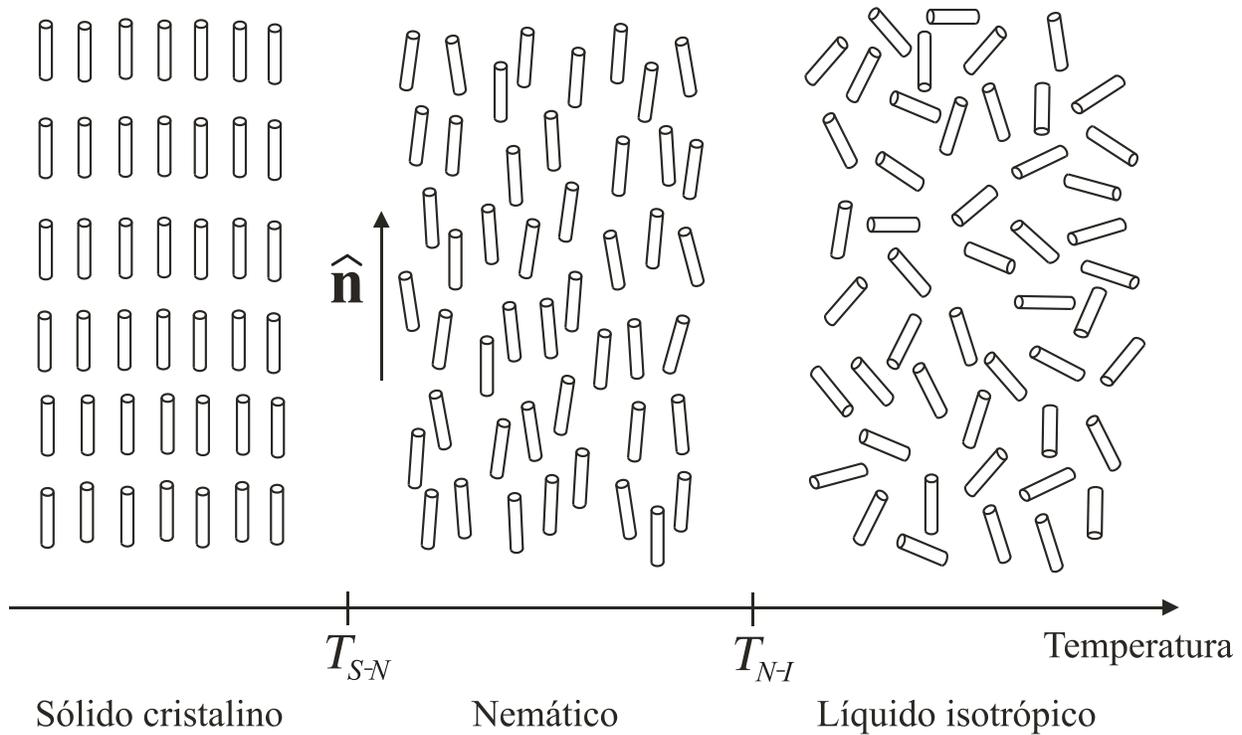


Figura 3.4: Sistema constituido por moléculas anisotrópicas en forma de barra, este sistema puede atravesar de la fase sólido cristalina a la isotrópica exhibiendo una fase nemática, en este caso, en un intervalo de temperaturas apropiado.

fases isotrópica y cristalina. En dicha figura, los constituyentes moleculares del sistema se han representado de manera esquemática como cilindros rígidos. las principales características de los cristales líquidos nemáticos se enumeran a continuación [36].

- Los centros de masa de las moléculas no tienen orden de largo alcance. Las correlaciones entre las posiciones de los centros de masa de las moléculas vecinas son similares a las que existen en un líquido convencional. Como consecuencia, los nemáticos fluyen de manera muy similar a los fluidos isotrópicos. Para un nemático típico, tal como el PAA, las viscosidades son del orden de 0.1 poise.
- Sin embargo, existe cierta cantidad de orden en la orientación de las moléculas, las cuales tienden a alinearse a lo largo del director. Esto se refleja en todas las propiedades macroscópicas tensoriales del material, por ejemplo, ópticamente, un nemático es un medio uniaxial cuyo eje óptico coincide con \hat{n} . En todos los casos conocidos, existe simetría del sistema alrededor de \hat{n} .
- La dirección en la que apunta \hat{n} es arbitraria. En la práctica, ésta se impone usualmente utilizando condiciones de frontera en las paredes del contenedor.

- Los estados con direcciones \hat{n} y $-\hat{n}$ son indistinguibles.
- La fase nemática ocurre sólo con materiales que no distinguen entre derecha e izquierda. Esto implica que los constituyentes moleculares del nemático son aquirales, o si este no fuera el caso, el material deberá estar constituido por una mezcla racémica.

Estrictamente, la última condición se satisface para sistemas en el espacio tridimensional. Al disminuir la dimensionalidad del sistema, esta condición se relaja, de tal forma que un sistema puro de moléculas quirales puede dar lugar a la fase nemática [48]. Lo anterior se discutirá detalladamente para el caso específico del modelo de agujas duras dobladas.

3.2.2 Parámetro de orden nemático

La fase nemática tiene menos simetría que la isotrópica. En efecto, en una transición de la fase isotrópica a la nemática, ($I - N$), existe una ruptura de la simetría rotacional. Mientras que un fluido isotrópico es invariante ante una rotación arbitraria, en la fase nemática una rotación alrededor de un eje no paralelo al director, lleva al sistema a un estado distinguible del original.

Cualitativamente, lo anterior se expresa al decir que un nemático es más ordenado que un fluido isotrópico. Para expresar lo anterior de manera cuantitativa, es necesario definir un parámetro de orden, es decir, una cantidad que, por razones de simetría, se anule en la fase isotrópica, y que sea distinta de cero en la fase nemática.

En algunos sistemas físicos, la elección de un parámetro de orden es relativamente obvia, tal es el caso, por ejemplo, del parámetro de orden para la transición ferromagnética, que es la magnetización del sistema. En el caso de la fase nemática, la elección es menos trivial [36]. Para los propósitos de esta tesis, será suficiente adoptar una aproximación microscópica con un modelo de barras rígidas, tal como se discute en la referencia [36], para definir el parámetro de orden nemático.

Las barras rígidas son los objetos más simples que dan origen al comportamiento nemático. Sea \hat{a} un vector unitario en la dirección del eje largo de una barra. Se supondrá que la dirección del eje nemático \hat{n} coincide con el eje z de un sistema de coordenadas cartesianas. En términos de las coordenadas polares usuales, θ y ϕ , las componentes cartesianas de \hat{a} , tienen la forma

$$a_x = \text{sen } \theta \cos \phi, \quad (3.1)$$

$$a_y = \text{sen } \theta \text{ sen } \phi, \quad (3.2)$$

$$a_z = \cos \theta. \quad (3.3)$$

El alineamiento de las moléculas puede ser descrito por una función de distribución angular

$f(\theta, \phi)d\Omega$, que representa la densidad de probabilidad de encontrar a las moléculas en un ángulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ alrededor de la dirección (θ, ϕ) . De acuerdo con la discusión presentada en la primera parte de esta sección, resulta claro que $f(\theta, \phi)$ debe tener las siguientes características:

- $f(\theta, \phi)$ es independiente del ángulo ϕ , porque la fase tiene simetría cilíndrica alrededor de \hat{n} .
- $f(\theta) = f(\theta - \pi)$, debido a que las direcciones \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalentes [36].

La función de $f(\theta)$ describe completamente el orden orientacional molecular y puede ser expandida en términos de los polinomios de Legendre, $P_l(\cos \theta)$,

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \theta), \quad (3.4)$$

donde

$$A_l = \frac{2l+1}{2} \int_0^{\pi} f(\theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.5)$$

Para definir un parámetro de orden nemático, se busca cuantificar el alineamiento de las moléculas no mediante la función de distribución $f(\theta)$ tal cual, sino mediante una cantidad escalar relacionada con ella. Con este propósito se consideran los promedios de los términos que aparecen en la expansión (3.4). Por ejemplo, el promedio del término dipolar, descrito por el polinomio P_1 , es

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \hat{a} \cdot \hat{n} \rangle = \int f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (3.6)$$

Este promedio, sin embargo, se anula idénticamente de acuerdo con la propiedad mencionada previamente, acerca de que en un nemático no puede existir un momento dipolar promedio diferente de cero.

El primer término de la expansión (3.4), cuyo promedio es no trivial, es el término cuadrupolar. Esta cantidad define al parámetro de orden nemático, Λ ,

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \\ &= \int \frac{f(\theta)}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Λ es, en efecto, una medida del alineamiento. Por ejemplo, si $f(\theta)$ está fuertemente distribuida alrededor de $\theta = 0$ y $\theta = \pi$, (límite de alineamiento paralelo), se tiene $\cos \theta = \pm 1$ y, de acuerdo con (3.7) y la condición de normalización para f , $\Lambda = 1$. Por otra parte, cuando

la orientación de las moléculas es completamente aleatoria, es decir, f es una distribución uniforme, independiente de θ , se tiene $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ y $\Lambda = 0$.

En un sistema isotrópico las moléculas no se encuentran orientadas en una dirección preferencial, por lo tanto, $\Lambda \sim 0$. Pero en la fase nemática, donde las moléculas apuntan en promedio en una dirección preferencial, Λ adquirirá un valor ~ 1 . Por lo tanto, un cambio en el parámetro de orden de $\Lambda \sim 0$ a $\Lambda \sim 1$ indica una transición de la fase isotrópica a la nemática. Esta transición de fase se discutirá de manera más detallada en secciones posteriores.

Es importante mencionar que la definición anterior del parámetro de orden nemático es válida para un sistema tridimensional. Por otro lado, en el caso de un sistema bidimensional, Λ está definido como [47]

$$\Lambda = \langle \cos(2\theta) \rangle = \int \cos(2\theta) f(\theta) d\theta. \quad (3.8)$$

Claramente, con esta definición para el caso bidimensional, se sigue satisfaciendo que $\Lambda \sim 0$ en el caso isotrópico, y $\Lambda \sim 1$ en el caso nemático.

En las simulaciones numéricas que presentaremos más adelante, dado que el sistema bajo estudio consistirá de un número finito de partículas, el promedio sobre la distribución $f(\theta)$, será aproximado por un promedio configuracional, es decir, el valor de Λ se obtendrá mediante

$$\Lambda \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(2\theta_i), \quad (3.9)$$

donde N es el número de moléculas y θ_i es el ángulo que forma la i -ésima molécula con el vector director nemático \hat{n} .

3.2.3 Fases esmécticas

Desde el punto de vista estructural, la característica fundamental que distingue a los cristales líquidos esmécticos de los nemáticos, es la estratificación. En efecto, los cristales líquidos esmécticos tienen una estructura laminar, con una separación bien definida entre las diferentes capas, la cual puede medirse mediante experimentos de difracción de rayos X [70], [71]-[72].

En 1925, G. Friedel fue el primero en identificar una fase esméctica (esta fase es conocida actualmente como fase esméctica A) [36]. Sin embargo, progresivamente se hizo evidente que en realidad existen muchos tipos diferentes de cristales líquidos esmécticos y estos se han clasificado como esmécticos B , esmécticos C , etc., de acuerdo con el orden cronológico en el que han sido identificados.

Las fases esmécticas son más ordenadas que la fase nemática. Para un material dado, las

fases esmécticas usualmente se presentan a temperaturas menores que las correspondientes al rango nemático. Los principales tipos de cristales líquidos esmécticos son los esmécticos A ($Sm - A$), los esmécticos C ($Sm - C$) y las fases esmécticas hexagonales [36]. Para los propósitos de esta tesis, sin embargo, resultará conveniente describir únicamente las características principales de las dos primeras.

Esmécticos A

La figura 3.5 a), muestra esquemáticamente el arreglo molecular en la fase $Sm - A$. Las características fundamentales de esta fase son:

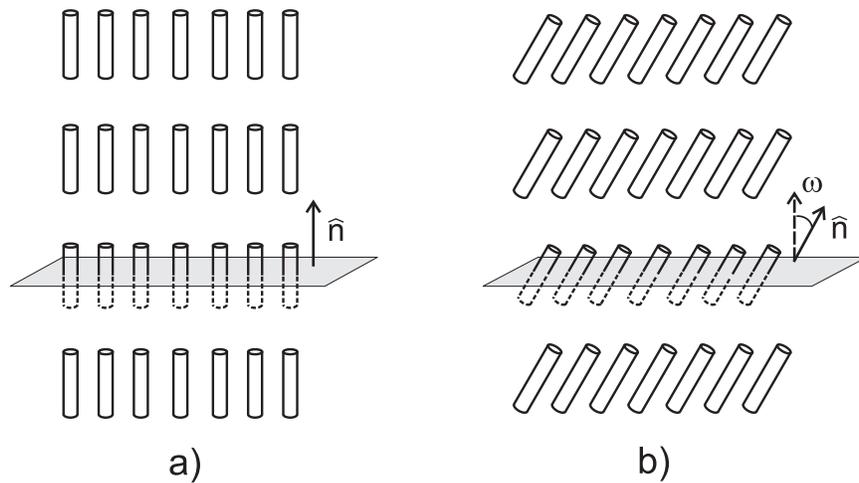


Figura 3.5: a) Configuración microscópica de la fase $Sm - A$. En ésta, el director, \hat{n} , forma un ángulo $\omega = 0^\circ$ con la normal al plano esméctico. b) Configuración molecular de la fase $Sm - C$, en este caso $\omega \neq 90^\circ$.

- Las moléculas se distribuyen en planos estratificados².
- Dentro de cada plano, los centros de masa de las moléculas no exhiben orden de largo alcance. Es decir, los centros de masa de las moléculas en cada plano se distribuyen como en un líquido bidimensional.
- Las fases $Sm - A$ constituyen medios ópticos uniaxiales, cuyo eje óptico es la normal a los planos, $0z$.
- Las direcciones \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalentes. Esto implica, por los mismos argumentos discutidos en el caso de la fase nemática, que un esméctico A no puede exhibir ferroelectricidad.

²La separación entre los planos en los esmécticos termotrópicos puede variar desde una cantidad cercana a la longitud de las moléculas, hasta dos veces este valor [36].

Esmécticos C

La estructura de la mesofase esmética C, se muestra esquemáticamente en la figura 3.5 b). Las fases $Sm - A$ y $Sm - C$ son similares en cuanto que en ambas las moléculas se distribuyen en planos que constituyen fluidos bidimensionales. Las propiedades que caracterizan a la mesofase $Sm - C$ son las siguientes:

- En cada plano las moléculas están inclinadas con respecto a la normal y forman un ángulo ω con respecto a esta. Debido a esto, las propiedades materiales de un esmético C son las de un medio biaxial. La simetría de esta fase se caracteriza por la existencia de un plano de simetría y un punto de inversión, i .

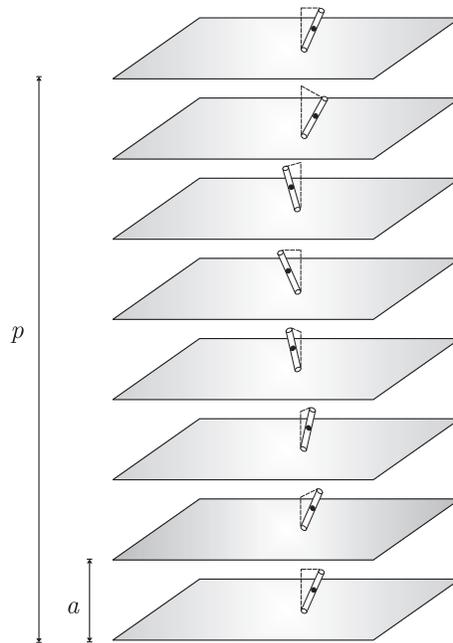


Figura 3.6: Estructura de la fase $Sm - C^*$. En presencia de agentes quirales, la inclinación de las moléculas cambia periódicamente de un plano a otro. Aquí, p representa la longitud en la cual la inclinación de las moléculas da un giro completo, mientras que a representa a la distancia entre dos planos nemáticos adyuntos.

- La estructura simple de la fase $Sm - C$ descrita en el punto anterior se obtiene cuando los constituyentes moleculares del material son aquirales, o bien, cuando el sistema consiste de una mezcla racémica. Por otro lado, en presencia de agentes quirales, la estructura de la fase $Sm - C$ se distorsiona de tal forma que la dirección de inclinación de la moléculas gira alrededor de la normal, tal como se muestra en la figura 3.6. Esto da lugar, de hecho, a una variante de la fase esmética C, conocida como fase esmética C quiral (SmC^*), la

cual puede exhibir ferroelectricidad debido a que la introducción de la quiralidad suprime al plano de simetría y al punto de inversión [71].

Otras modificaciones de la fase $Sm - C$ han sido observadas en diferentes compuestos. En particular, en el compuesto MHPOBC, se observó una variante de esta fase, a la que se le bautizó como fase esméctica C anticlínica o $Sm - C_A$, la cual exhibe propiedades antiferroelectricas [50]. Mediante el estudio del comportamiento electro-óptico de esta fase en presencia de campos eléctricos paralelos a los planos moleculares, de los resultados de experimentos de difracción de rayos X y de estudios conoscópicos [49], se propuso un modelo estructural para esta fase, en el cual existe una alternación a lo largo del eje azimutal de 180° en la dirección de inclinación de las moléculas de un plano al otro [73], tal como se muestra en la figura 3.7 b).

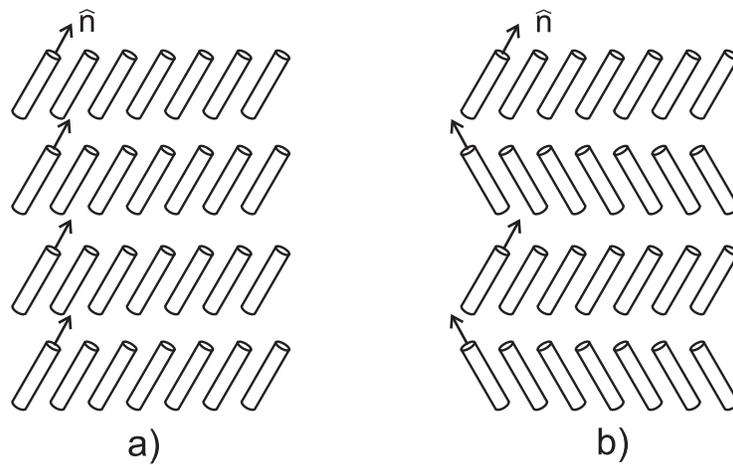


Figura 3.7: a) Fase $Sm - C$. b) Configuración microscópica de un $Sm - C_A$, donde el ángulo azimutal de \hat{n} cambia plano a plano por una diferencia de π .

Por otra parte, este tipo de estructuras habían sido exploradas previamente en el caso de una fase líquido cristalina, llamada originalmente $Sm - O$, la cual se había observado para el compuesto MHTAC [74]. La alternación plano a plano de la inclinación molecular, se pudo confirmar al estudiar mediante procedimientos ópticos, películas delgadas de la fase $Sm - O$, es decir, películas que consisten de unos cuantos planos esmécticos, flotando sobre la superficie de la fase isotrópica del mismo compuesto [75].

Posteriormente, pudo demostrarse que las fases $Sm - O$ y $Sm - C_A$, son en realidad una sola fase [76] y son conocidas como esmécticos anticlinicos.

3.2.4 Parámetro de orden esméctico

El orden posicional de las fases esmécticas puede ser caracterizado por la densidad de masa medida a lo largo del eje perpendicular a los planos. Evidentemente, esta cantidad es una

función periódica, tal como se muestra en la figura 3.8, y está estrechamente relacionada con la función de distribución radial, como se explicará en detalle en secciones posteriores.

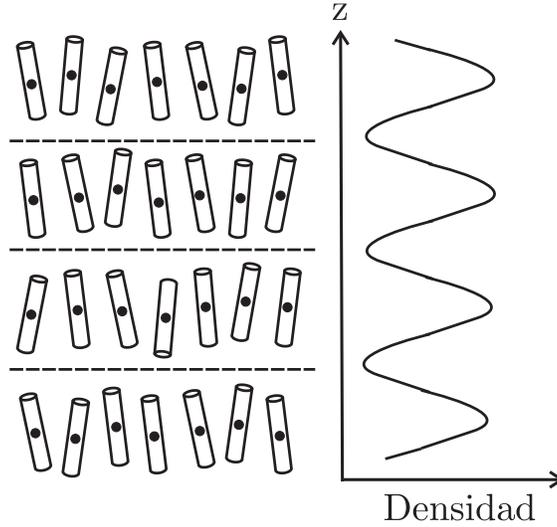


Figura 3.8: En una fase esméctica, el orden posicional de los centros de masa genera que la densidad de masa sea periódica. Los máximos de densidad representan el lugar en donde los centros de masa se encuentran acumulados, es decir, los planos esmécticos.

En esta tesis identificaremos a la fases esmécticas, calculando el parámetro de orden esméctico, Λ_{sm} , tal como fue definido originalmente por Polson y Frenkel [77]. Para ello resulta conveniente definir, primero, el vector director esméctico, \hat{n}_{sm} , como un vector unitario que apunta en la dirección perpendicular a los planos esmécticos ³.

Una vez que se conoce \hat{n}_{sm} , el parámetro de orden esméctico se define como la transformada de Fourier de la densidad numérica de moléculas en la dirección de \hat{n}_{sm} . Además se impone la condición de que Λ_{sm} debe ser una cantidad normalizada. Específicamente, se define

$$\Lambda_{sm} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{ikd_j} \right|, \quad (3.10)$$

donde el número de onda k , satisface $k = 2\pi/\lambda_{sm}$, siendo λ_{sm} la distancia que existe entre dos planos consecutivos de la fase esméctica y d_j es la proyección de la posición de la j -ésima partícula en la dirección de \hat{n}_{sm} . El parámetro de orden esméctico Λ_{sm} puede escribirse también en la forma

$$\Lambda_{sm} = \frac{1}{N} \sqrt{\left[\sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} d_i\right) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^N \sen\left(\frac{2\pi}{\lambda} d_i\right) \right]^2}. \quad (3.11)$$

³Por conveniencia consideraremos que el vector director esméctico apunta en la dirección del eje z .

Puede verificarse que, en efecto, Λ_{sm} cuantifica apropiadamente el ordenamiento molecular estratificado característico de las fases esmécticas. Por ejemplo, en el límite de orden laminar perfecto se tiene $d_i = n\lambda_{sm}$, donde n es un número entero, para todas las partículas, y como consecuencia $\Lambda_{sm} = 1$. Por otra parte, cuando la distribución espacial de las moléculas es uniforme, ambas sumas dentro de la raíz en la ecuación (3.11), contienen contribuciones tanto positivas como negativas y se anulan, en este caso $\Lambda_{sm} = 0$.

3.3 Funciones de distribución radiales en las fases esmécticas

Como se mencionó de manera breve en la sección anterior, el parámetro de orden esméctico y la función de distribución radial están relacionados. Lo anterior se debe a que ambas cantidades describen la distribución espacial de las moléculas.

La función de distribución radial juega un papel central en la teoría del estado líquido. En particular, en la descripción clásica de fluidos monoatómicos mediante funciones de distribución [78], [79]. Para un sistema de N partículas, en un volumen V , a la temperatura T , cuya energía potencial es

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.12)$$

donde \vec{r}_i representa la posición de la i -ésima partícula, la función de distribución radial, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, está definida como [79],

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{V^2 N!}{N^2 (N-2)!} \frac{\int \dots \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta U_N)}{Z(\beta, V, N)}, \quad (3.13)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y

$$Z(\beta, V, N) = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta U_N), \quad (3.14)$$

la contribución configuracional a la función de partición canónica del sistema.

Para un líquido constituido de moléculas esféricamente simétricas o cuando se limita el sistema a considerar únicamente los centros de masa de las moléculas, g depende únicamente de $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. Usualmente, la notación se simplifica definiendo $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ y $r = |\vec{r}|$, de tal forma que $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$.

Considérese un sistema de referencia cuyo origen coincide con la posición de una molécula arbitraria. Si $\rho_0 = N/V$ representa la densidad numérica del sistema, entonces $\rho_0 g(r) d\vec{r}$ es una medida de la probabilidad de observar otra molécula en el elemento de volumen $d\vec{r}$, a una

distancia r de la primera [79]-[80]. También puede pensarse en la función $g(r)$ como el factor que multiplica a la densidad ρ_0 , para dar la densidad local, $\rho(r) = \rho_0 g(r)$, alrededor de una molécula fija. Claramente $g \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow 0$, debido a la repulsión enorme que las moléculas sienten al aproximarse demasiado. Además, $g \rightarrow 1$ cuando $r \rightarrow \infty$, porque la influencia de la molécula de referencia disminuye al aumentar r .

Existen dos razones principales por las cuales la función de distribución radial es muy importante en la teoría de líquidos. La primera es que cuando la energía potencial total U_N , se puede es aditiva por pares, es decir, cuando

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (3.15)$$

donde $u(r_{ij})$ es la energía potencial asociada a la interacción de las partículas i -ésima y j -ésima, con $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, entonces, todas las funciones termodinámicas del sistema pueden escribirse en términos de $g(r)$ [78]-[79]-[80]. La segunda es que la función de distribución radial puede determinarse mediante experimentos de difracción de rayos X. Específicamente, la intensidad de la radiación electromagnética dispersada en un ángulo θ , con respecto a la dirección de incidencia, $I(\theta)$, es proporcional a la transformada de Fourier de la función $h(r) = 1 - g(r)$, es decir,

$$I(\theta) \propto \int d\vec{r} [1 - g(r)] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (3.16)$$

donde \vec{k} es el vector de dispersión, cuya magnitud está dada en términos del ángulo de dispersión como $k = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, siendo λ la longitud de onda de la radiación incidente [81].

Debido a que las funciones termodinámicas del fluido pueden calcularse si se conoce $g(r)$, entonces dichas funciones pueden obtenerse también, al menos numéricamente, a partir de los resultados de los experimentos de difracción de rayos X.

Por lo anterior, uno de los objetivos principales de muchas investigaciones en mecánica estadística consiste en calcular $g(r)$.

Una alternativa interesante consiste en estimar la función de distribución radial mediante los resultados de simulaciones numéricas de Monte Carlo o dinámica molecular [82]. Este será el enfoque seguido en esta tesis. En particular, estamos interesados en calcular la función $g(\vec{r})$ para un sistema compuesto por moléculas sin simetría esférica, que puede exhibir mesofases esmécticas⁴.

Las funciones $g(r)$ y $S(k)$ proporcionan información del orden translacional en el sistema. Usualmente, este orden se clasifica de la siguiente manera. En la figura 3.9 se exhiben tres

⁴El modelo específico que consideraremos será introducido en el capítulo siguiente.

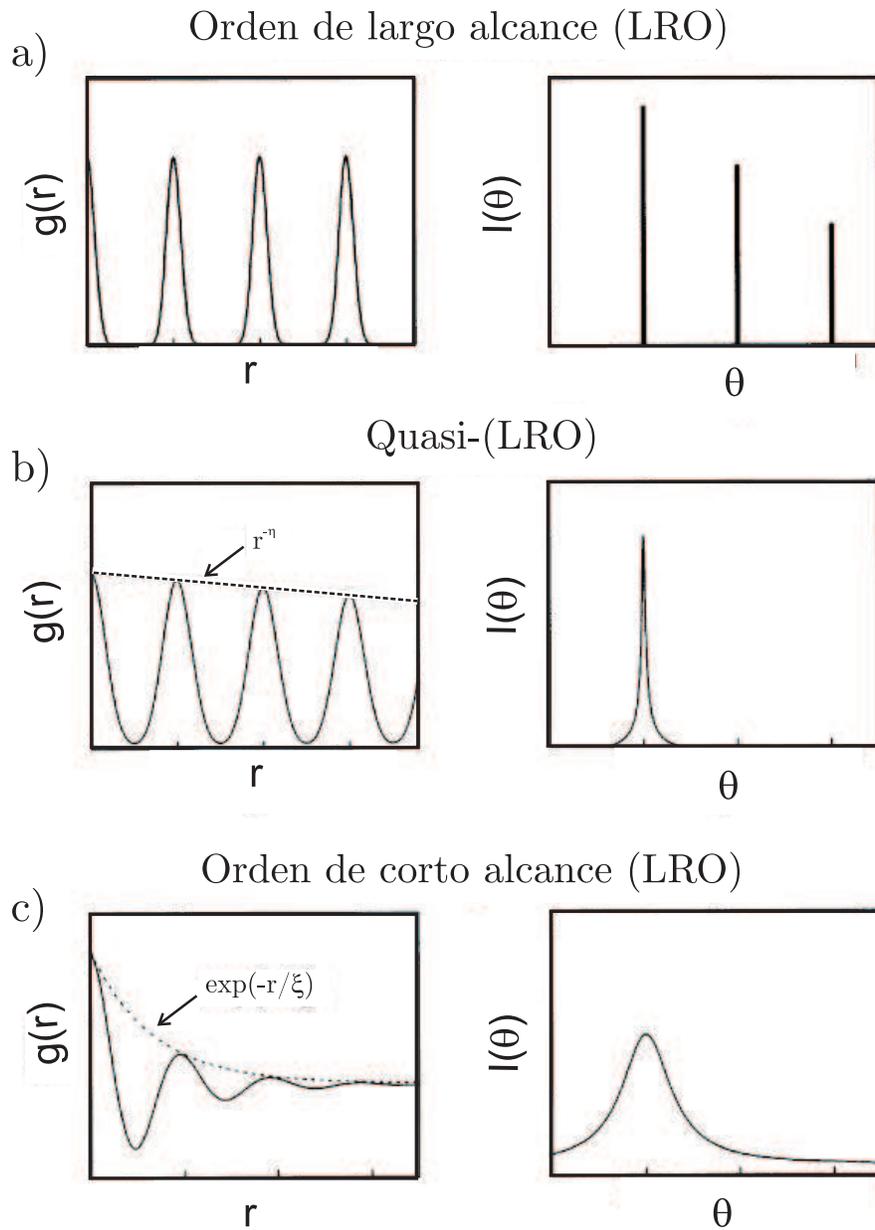


Figura 3.9: En a) se muestra el orden posicional para un cristal tridimensional, el cual es de largo alcance. Al disminuir la dimensionalidad del sistema las correlaciones son de quasi-largo alcance y se ve reflejado con un decaimiento como serie de potencias. Mientras que para un líquido convencional el decaimiento es exponencial y las correlaciones se consideran de corto alcance (SRO), tal como se muestra en c).

tipos de comportamientos para el espectro de difracción S y su contraparte en el espacio real. En a) se muestra el factor de estructura típico de un cristal, el cual posee orden translacional de largo alcance (LRO). En este caso, el patrón de difracción es una secuencia de funciones delta. Cuando las fluctuaciones térmicas destruyen el orden translacional de largo alcance, pero éstas no son lo suficientemente intensas, los máximos de la función $g(r)$ decaen obedeciendo una ley de potencias y parte del orden translacional se preserva. En este caso, el patrón de difracción se reduce a un pico, tal como se muestra en la figura 3.9 b). Mientras que en un líquido convencional el decaimiento de los máximos de la $g(r)$ es exponencial y su patrón de difracción es una Lorenziana, tal como se exhibe en la figura Fig. 3.9 c) [45, 46].

En la siguiente sección discutiremos cómo el cálculo de las funciones de distribución puede ayudar a identificar cuando un sistema se encuentra en la fase esméctica.

3.3.1 Componentes paralela, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, y perpendicular, $g_{\perp}(r_{\perp})$, de la función de distribución radial en la fase esméctica

En esta sección discutiremos brevemente la forma en la que calculamos la función de distribución radial utilizando los resultados de las simulaciones. Con este propósito, consideraremos una muestra de tamaño finito de moléculas en forma de barra confinadas en una caja bidimensional rectangular de superficie V , tal como se muestra en la figura 3.10. Supondremos que la muestra se encuentra en alguna fase esméctica, por ejemplo, en la fase $Sm - A$. Entonces, en la muestra existe una orientación especial, la del director esméctico, \hat{n}_{sm} , que apunta en la dirección perpendicular a los planos moleculares (para la fase $Sm - A$ se tiene $\hat{n}_{sm} = \hat{n}$).

Con el propósito de calcular las componentes de la función de distribución radial en este sistema, utilizaremos la propiedad

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 g(\vec{r}), \quad (3.17)$$

discutida previamente, donde $\rho(\vec{r})$ representa la densidad local de moléculas, mientras que $\rho_0 = N/V$ representa la densidad global.

Ahora bien, en la fase esméctica cabría esperar que $g(\vec{r})$ tenga una dependencia angular complicada y no sea función de r únicamente. Sin embargo, dos tipos de comportamientos están claramente diferenciados. En la dirección en la que apunta \hat{n}_{sm} , g debe exhibir orden de largo alcance, mientras que en la dirección perpendicular a \hat{n}_{sm} , g debe exhibir el decaimiento usual asociado a la función de distribución en un líquido isotrópico. Por esta razón, definiremos los vectores

$$\vec{r}_{\parallel} = (\vec{r} \cdot \hat{n}_{sm}) \hat{n}_{sm}, \quad (3.18)$$

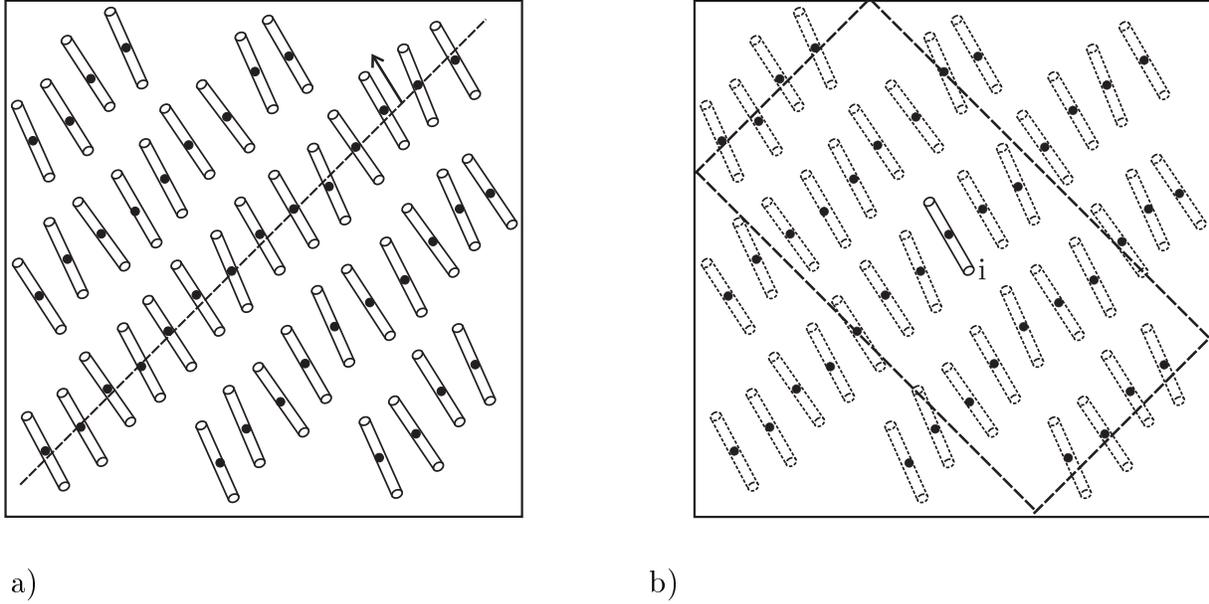


Figura 3.10: En a) vector director esméctico esta representado por la flecha y la línea punteada representa una de las capas del esméctico. Mientras que en b) se inscribe una caja tomando como referencia la dirección del director esméctico, en el centro de la caja se encuentra la molécula i .

y

$$\vec{r}_{\perp} = \vec{r} - \vec{r}_{\parallel}, \quad (3.19)$$

y sus magnitudes, r_{\parallel} y r_{\perp} , respectivamente, como las proyecciones del vector de posición relativa a lo largo de \hat{n}_{sm} y en la dirección perpendicular.

Definimos entonces la función de distribución $g_{\parallel}(\vec{r}_{\parallel})$, como aquella que cuantifica la densidad local de moléculas a lo largo de \vec{r}_{\parallel} , es decir,

$$g_{\parallel}(\vec{r}_{\parallel}) = \frac{\rho_{\parallel}(r_{\parallel})}{\rho_0}. \quad (3.20)$$

Análogamente,

$$g_{\perp}(\vec{r}_{\perp}) = \frac{\rho_{\perp}(r_{\perp})}{\rho_0}, \quad (3.21)$$

cuantificará la densidad local de moléculas a lo largo de \vec{r}_{\perp} .

Operacionalmente, es decir, al utilizar los resultados de nuestras simulaciones, el cálculo de estas funciones de distribución se realiza de la siguiente manera. Primeramente, se determina la dirección del vector director \hat{n}_{sm} . Posteriormente, se inscribe una caja con centro en una molécula, con dos aristas perpendiculares y dos paralelas a \hat{n}_{sm} , tal como se muestra en la figura 3.10 b).

A continuación, se divide la nueva caja en pequeños rectángulos perpendiculares y paralelos a \hat{n}_{sm} , estos rectángulos se representan en las figuras 3.11 a) y 3.11 b), respectivamente, como secciones sombreadas. Al contar el número de moléculas cuyos centros de masa se encuentran en los rectángulos sombreados, n_{rec} , y dividir esta cantidad entre la superficie de los mismos, A_{rec} , se obtiene una buena aproximación para las densidades numéricas $\rho_{\perp}(\perp)$ y $\rho_{\parallel}(\parallel)$, y de esta manera, es posible cuantificar las funciones de distribución radial paralela, $g_{\parallel}(\parallel)$, y perpendicular, $g_{\perp}(\perp)$, de acuerdo con las ecuaciones (3.20) y (3.21), respectivamente.

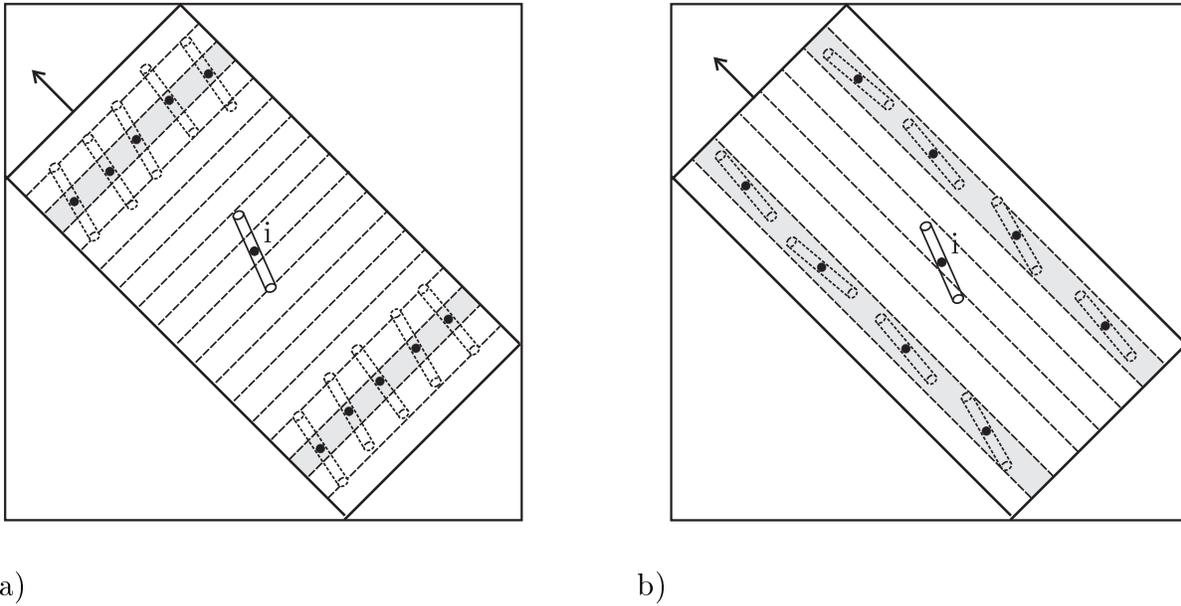


Figura 3.11: En a) se muestra esquemáticamente la forma de cuantificar $g_{\perp}(r)$, mientras que en b) se exhibe la manera de obtener $g_{\parallel}(r)$. En ambos casos los rectángulos a considerar se encuentran a una distancia r de la molécula i .

En el capítulo siguiente, presentaremos el modelo de agujas duras dobladas. En el capítulo 4, exhibiremos que este modelo puede dar lugar a fases líquido cristalinas. En particular, a la fase nemática y a la fase $Sm - C_A$. El procedimiento descrito en esta sección, se aplicará para calcular las funciones de distribución del sistema. Se exhibirá explícitamente que, en efecto, el comportamiento de las funciones g_{\parallel} y g_{\perp} es completamente diferente.

Parte II

SIMULACIÓN DE AGUJAS DURAS DOBLADAS

MODELO

En el primer capítulo, hemos mencionado que uno de los principales objetivos de esta tesis consiste en estudiar un modelo de moléculas quirales restringidas a moverse en un dominio bidimensional. Físicamente, este modelo podría representar la adsorción de moléculas quirales en una superficie o monocapa. Específicamente, el sistema que estudiaremos en esta tesis consiste de moléculas formadas por segmentos lineales rígidos, que se encuentran en un plano. A este modelo de le llama *agujas duras dobladas* (ADD) [22]-[23]. En este modelo, las moléculas poseen características quirales, es decir, es posible distinguir entre moléculas del tipo R y sus imágenes espejo, S . Es importante mencionar que la quiralidad en el modelo de ADD, está restringida al espacio bidimensional, en donde las moléculas del tipo R y las del tipo S no puedan ser superpuestas completamente bajo ninguna operación de simetría. Además, las moléculas en el modelo de ADD pueden ser objetos altamente anisotrópicos, al igual que las moléculas de sistemas que exhiben fases líquido cristalinas. Por lo tanto, es factible pensar que el modelo presentado en esta tesis puede dar lugar a la formación de algunas de estas fases. Uno de los objetivos principales de este trabajo consiste en estudiar las condiciones termodinámicas y las propiedades geométricas que deben satisfacer las ADD, para que las fases líquido cristalinas se presenten. Sin embargo, este tema será estudiado con detenimiento en el capítulo 5.

En este capítulo, definiremos de manera precisa el modelo de ADD. Además, presentaremos un modelo más complejo en el que se incluyen interacciones del tipo Lennard-Jones (LJ) entre las moléculas. En ambos modelos la estructura molecular es la misma, por lo tanto, ambos poseen características quirales. Sin embargo, difieren en el tipo de potencial intermolecular asociado.

Primeramente, describiremos las características físicas generales de estos modelos de ADD. Finalmente, se utilizarán las medidas de quiralidad presentadas en el primer capítulo para

cuantificar la quiralidad de las ADD, como función de los parámetros geométricos que las definen.

4.1 Modelo de Agujas Duras Dobladas

Primero, describiremos las características geométricas que definen al modelo de ADD. Para este modelo, la estructura molecular de una ADD se ilustra en la figura 4.1. Ésta consiste de tres segmentos lineales rígidos: dos brazos idénticos, A , y un cuerpo, B . Las longitudes de A y B se encuentran restringidas por la siguiente condición de normalización

$$2A + B = 1, \quad (4.1)$$

la cual implica que las dimensiones del sistema estarán normalizadas con respecto a la longitud total de una molécula. Es claro entonces que al fijar el valor del brazo molecular A , la longitud de B estará automáticamente determinada. Por lo tanto, para que la geometría molecular se encuentre completamente definida, basta con especificar la longitud de A y el ángulo de enlace entre A y la prolongación de B , θ , el cual se muestra en la figura 4.1.

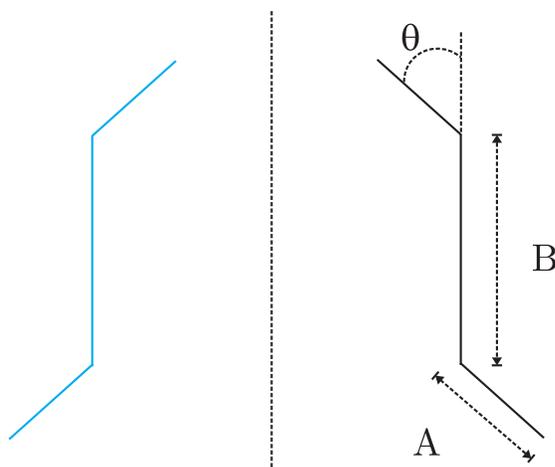


Figura 4.1: Estructura molecular del modelo de ADD. A y B representan los brazos y el cuerpo de la molécula, respectivamente. θ representa ángulo que forma la prolongación de B con A .

La figura 4.1 también muestra la imagen especular de una ADD. La molécula original y su imagen espejo no pueden superponerse bajo ninguna operación de simetría en el espacio bidimensional, lo cual implica que éstas podrían considerarse como las componentes enantioméricas de una molécula hipotética. De manera arbitraria, podemos definir cualquiera de estas componentes como la componente R del par enantiomérico y su contraparte como la componente S .

Más adelante, se estudiarán en detalle las propiedades quirales de las ADD.

El modelo de ADD, tiene como caso límite el modelo de agujas duras de Frenkel [47], el cual puede ser obtenido de tres formas equivalentes:

- Cuando $A = 0.5$, en cuyo caso la longitud del cuerpo molecular es cero.
- Cuando $A = 0$, en cuyo caso la aguja estará determinada únicamente por la longitud $B = 1$.
- Cuando $\theta = 0^\circ$, en cuyo caso no importa el valor asignado a la longitud A .

Evidentemente, en estos tres casos las ADD se reducen a una aguja recta.

En esta tesis, nos interesa describir el comportamiento termodinámico de un sistema compuesto de moléculas como las que se muestran en la figura 4.1, confinadas en una superficie, cuya forma específica se presentará más adelante. Como es bien sabido de la mecánica estadística fundamental este comportamiento está determinado por la forma de la energía de interacción entre las moléculas.

Como hemos mencionado en la literatura hay resultados previos cualitativos de segregación quiral para el modelo ADD con un potencial infinitamente repulsivo [22, 23], en este trabajo pretendemos darle una forma cuantitativa y más extensa a esos resultados. En nuestro caso, consideraremos dos variantes para el potencial intermolecular. Primeramente, supondremos que el potencial de interacción entre dos agujas dobladas es del tipo *carozo duro*. Específicamente, que la energía de interacción entre las moléculas i -ésima y j -ésima está dada por

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si hay contacto entre } i \text{ y } j \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (4.2)$$

De hecho, el adjetivo “duras” que hemos empleado para nombrar al modelo que estudiaremos en esta tesis, está directamente relacionado con esta contribución al potencial intermolecular. El potencial descrito por la ecuación anterior es infinitamente repulsivo, es decir, si dos moléculas hacen contacto, la energía de interacción entre ellas es positiva e infinita, mientras que si no hay contacto, la energía de interacción entre las moléculas es cero. A diferencia de un potencial infinitamente repulsivo aplicado a esferas o discos, debe tenerse en cuenta que en el caso de agujas duras dobladas, el potencial intermolecular no sólo depende de la posición de los centros de masa de las moléculas i -ésima y j -ésima, sino que además dependerá de la orientación relativa entre ellas, debido a la anisotropía estructural de las moléculas.

4.2 Modelo de Agujas Duras Dobladas con Sitios Lennard-Jones

En esta tesis, propondremos un segundo modelo que contempla interacciones intermoleculares más complejas y realistas que la interacción infinitamente repulsiva presentada previamente. Concretamente, se incluirá una interacción del tipo Lennard-Jones (LJ) también conocido como potencial 12 – 6.

El potencial de LJ está construido por una parte atractiva de la forma r^{-6} que proviene de la fuerza de dispersión de London y por una parte repulsiva que involucra el término r^{-12} que proporciona una repulsión considerable a distancias pequeñas de r que semeja los efectos ocasionados por el principio de exclusión de Pauli. Este potencial intermolecular se ha utilizado exitosamente para obtener las propiedades termodinámicas de los gases nobles, por ejemplo en el Argón [83]. Lennard-Jones es una función empírica para calcular la energía por pares y esta definida por

$$U_{ij}^{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (4.3)$$

donde ϵ y σ son parámetros que dependen intrínsecamente de la molécula o átomo bajo estudio, mientras que r_{ij} representan la distancia entre las moléculas i y j . Físicamente, ϵ representa la intensidad de la atracción intermolecular, es decir, es la medida de la profundidad del pozo de potencial, mientras que σ representa el diámetro molecular.

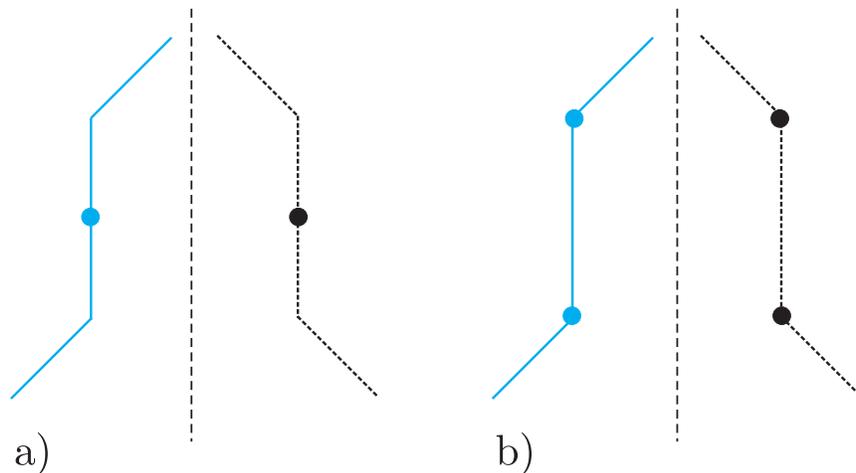


Figura 4.2: a) Modelo de ADD con un sitio LJ ubicado en el centro de masa de la molécula. b) Modelo de ADD con dos sitios LJ ubicados en las uniones de los brazos, A, y el cuerpo, B, de la molécula. Las partes restantes de la aguja, es decir, aquellas en donde no hay sitios LJ, interactúan con las otras moléculas en el sistema mediante el potencial de carozo duro (4.2).

En el modelo de ADD, el potencial de LJ se incluyó al colocar sitios de interacción del tipo LJ de dos formas diferentes: colocando un sitio LJ en el centro de masa de la molécula, tal como se ilustra esquemáticamente en la figura 4.2 a), y colocando dos sitios de LJ idénticos, en las uniones brazo-cuerpo, $A - B$, de las ADD, tal como se muestra en la figura 4.2 b). Así, el potencial intermolecular sólo tendrá una contribución del tipo LJ debido a estos sitios, mientras que el resto de la molécula interactuará con las otras por medio del potencial intermolecular infinitamente repulsivo descrito anteriormente en la ecuación (4.2).

4.3 Quiralidad en el Modelo de Agujas Duras Dobladas

En esta sección estudiaremos en detalle la propiedades quirales del modelo de ADD. Específicamente, cuantificaremos la quiralidad en este modelo, utilizando los formalismos (medidas de quiralidad), introducidos en el primer capítulo. Con este propósito, consideraremos a las componentes del modelo de agujas dobladas como objetos puramente geométricos que presentan características quirales en dos dimensiones.

Para calcular las medidas de quiralidad a las que hemos hecho referencia en el capítulo 2, es necesario calcular la superposición máxima de las componentes R y S , es decir, la longitud común máxima que puede obtenerse al superponer una molécula del tipo R con una del tipo S . De ahora en adelante denotaremos a las longitudes de los brazos y cuerpos moleculares de cada una de las componentes quirales R y S , por $A(R)$, $B(R)$ y $A(S)$, $B(S)$, respectivamente. Para calcular la superposición máxima de las componentes R y S en el modelo de agujas dobladas, es necesario estudiar los casos $B(R) \geq A(R)$ y $B(R) < A(R)$, los cuales se muestran en la figura 4.3. Como se puede observar en la figura 4.4 la superposición dependerá de la longitud de A .

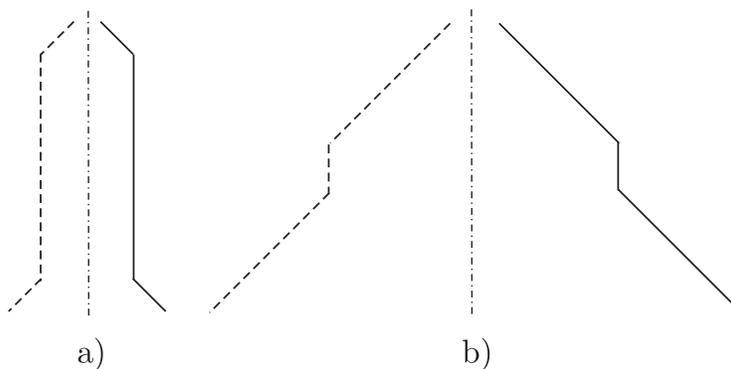


Figura 4.3: Modelo de agujas dobladas en la situación a) la longitud de $B(R) \geq A(R)$ y b) $B(R) \leq A(R)$. Debido a la simetría de las componentes quirales resulta análogo hablar de las longitudes asociadas a la componente S .

- Cuando $A \leq 1/3$, la superposición máxima se obtiene al superponer las moléculas a lo largo de los cuerpos moleculares $B(R)$ y $B(S)$, tal como se muestra en la figura 4.4 a).
- Cuando $A > 1/3$ la superposición máxima se presenta al superponer las moléculas a lo largo de un brazo $A(R)$ y $A(S)$, tal como se muestra en la figura 4.4 b).

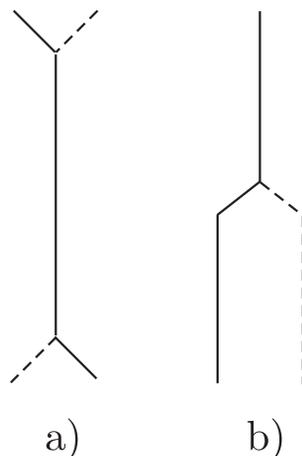


Figura 4.4: a) Superposición máxima cuando $A \leq 1/3$, en este caso se superponen los cuerpos moleculares. b) Superposición máxima cuando $A > 1/3$, en este caso se superponen las moléculas a lo largo de un brazo molecular.

Mientras que para la geometría molecular $A = 1/3$ tenemos una configuración doblemente degenerada, debido a que al translapar a las moléculas R y S por dos maneras distintas se obtiene el mismo valor de superposición máxima. Esto es un reflejo de la igualdad en los valores $A(R)$ y $B(R)$, por lo tanto es completamente análogo superponer $A(R)$ con $A(S)$ que $B(R)$ con $B(S)$, tal como se muestra en la figura 5.4. Como hemos mencionado el determinar la superposición máxima es fundamental para el cálculo de las medidas de quiralidad mencionadas anteriormente. Para la primera medida de quiralidad y para la medida de Gilat la distinción de la degeneración de $A = 1/3$ resulta irrelevante para el cálculo de $\chi(R)$, pero no en el caso de la cuantificación de la medida de Hausdorff donde las distancias entre los puntos representativos del objeto son la cantidad relevante para el cálculo de quiralidad y esta distancia depende del ángulo de enlace θ .

Una vez establecida la forma en la que las moléculas deben superponerse con el propósito de obtener la longitud de superposición máxima, es posible calcular las tres medidas de quiralidad exhibidas previamente en el capítulo 2. Primeramente, presentaremos el cálculo de la primera medida de quiralidad y posteriormente la medida de Gilat. Finalmente, se exhibirá el cálculo de la medida de quiralidad de Hausdorff.

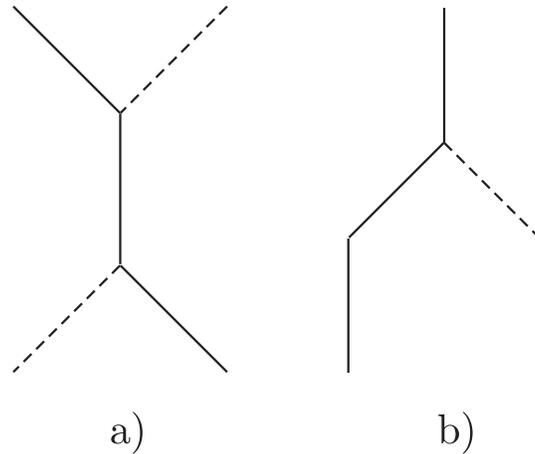


Figura 4.5: Superposición máxima de las ADD para el caso $A = 1/3$. Considerando las dos clases de translape para que este sea máximo se presenta en a) la superposición de los cuerpos moleculares $B(R)$ y $B(S)$, mientras que en b) se superponen los brazos moleculares $A(R)$ y $A(S)$.

4.3.1 Primera medida de quiralidad y medida de Gilat

A continuación mostramos los resultados obtenidos al cuantificar la quiralidad del modelo de agujas dobladas para diferentes geometrías moleculares, es decir, para distintos valores del brazo molecular A . En esta sección se exhibe el cálculo de la primera medida de quiralidad y de la medida de Gilat. También se exhibirá explícitamente que ambas funciones son idénticas en el modelo de ADD.

La primera medida de quiralidad, $\chi_1(R)$, está definida como

$$\chi_1(R) = 1 - f(R), \quad (4.4)$$

donde

$$f(R) = \frac{[K^*]}{[R]}, \quad (4.5)$$

siendo $[K^*] = R \cap S$ la longitud de superposición máxima entre las componentes quirales y $[R]$ representa la longitud total de la componente R . En nuestro caso $[R] = 1$.

De acuerdo con nuestra discusión previa, resulta claro que la cantidad $[K^*]$, en términos de la longitud del brazo A , está dada por

$$[K^*] = \begin{cases} B = 1 - 2A & \text{si } 0 \leq A \leq 1/3 \\ A & \text{si } 1/3 < A < 1/2 \\ 1 & \text{si } A = 1/2 \end{cases} . \quad (4.6)$$

Entonces

$$\chi_1(R) = \begin{cases} 2A & \text{si } 0 \leq A \leq 1/3 \\ 1 - A & \text{si } 1/3 < A < 1/2 \\ 0 & \text{si } A = 1/2 \end{cases} . \quad (4.7)$$

La figura 4.6 muestra la forma de esta función en el intervalo de todos los valores posibles A . La primera medida de quiralidad $\chi_1(R)$, tiene una discontinuidad en $A = 1/2$. Como cabría esperar, cuando $A = 0$, o $A = 1/2$, i. e. en el límite de agujas rectas, se tiene $\chi_1(R) = 0$. Por otra parte, la expresión (4.7) implica que la quiralidad es máxima cuando $A = 1/3$, es decir, cuando $A = B$.

En el formalismo de Gilat, la medida de quiralidad, $\chi_G(R)$, está definida por

$$\chi_G(R) = \frac{R \cup S - R \cap S}{2L(R)}, \quad (4.8)$$

donde $L(R)$ representa la longitud total de la aguja, es decir, $L(R) = 1$. Evidentemente, las cantidades $[R]$ y $L(R)$ que aparecen en las ecuaciones (4.5) y (4.8), respectivamente, son completamente equivalentes. Sin embargo, con el propósito de mantener en mente que se están estudiando dos medidas de quiralidad diferentes, hemos decidido mantener una notación distinta para cada caso.

De acuerdo con la discusión presentada en el capítulo 2, también es posible identificar $R \cap S$ con $[K^*]$, mientras que $R \cup S = 2 - R \cap S$.

Entonces, $\chi_G(R)$ puede escribirse también en la forma

$$\chi_G(R) = \frac{1 - [K^*]}{L[R]} = 1 - [K^*] = \chi_1(R), \quad (4.9)$$

donde hemos utilizado $L[R] = 1$.

La expresión anterior muestra que en el caso del modelo de ADD, la primera medida de quiralidad y la medida de Gilat son idénticas.

Es claro, que la medida de quiralidad equivalente al remplazar las longitudes de la componente R con las de S . Es decir, cuantificar el grado de quiralidad con la componente R debe arrojar el mismo resultado al cuantificarlo con la componente S , es decir, $\chi(R) = \chi(S)$.

Para finalizar nuestra discusión podemos mencionar que las cantidades $\chi_1(R)$ y $\chi_G(R)$ no dependen del valor del ángulo de enlace, θ , entre A y B .

En la gráfica 4.6 podemos observar un cambio en el signo de la pendiente de la cantidad $\chi(R)$ como función de A alrededor del valor $A = 1/3$. Como hemos mencionado este valor es muy particular debido a que es posible obtener traslape máximo al superponer las longitudes $A(R)$ y $A(S)$ o $B(R)$ y $B(S)$. En esta discontinuidad se presenta el valor máximo obtenido

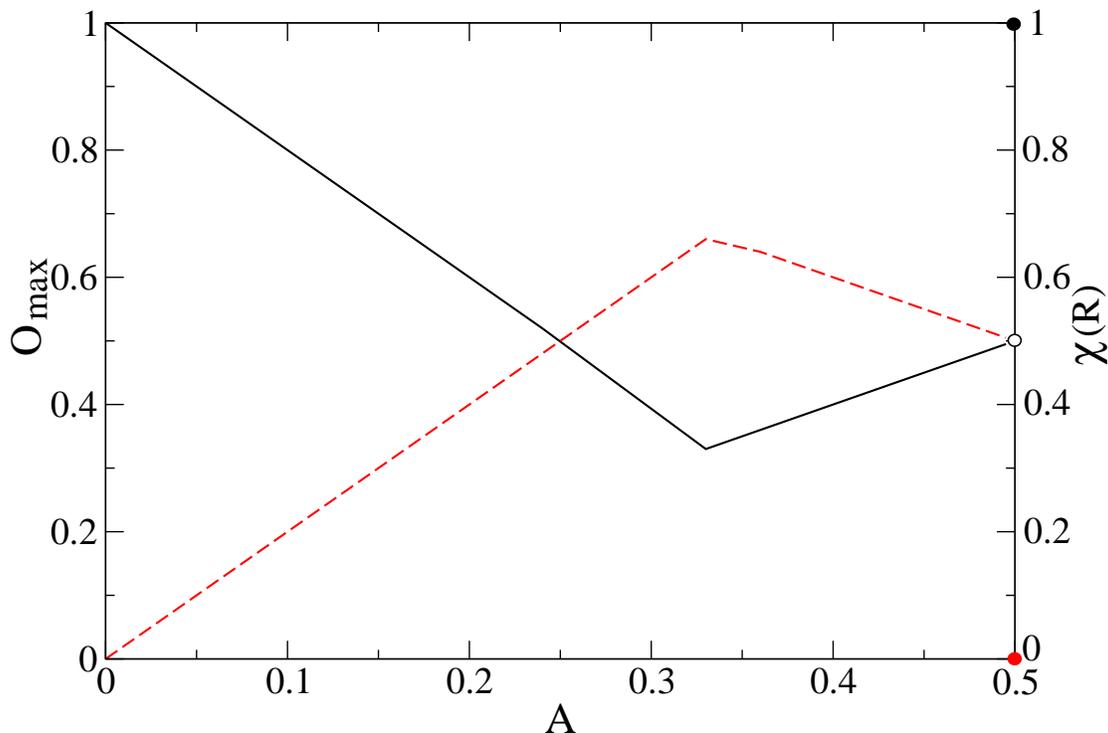


Figura 4.6: La línea punteada representa el grado de quiralidad obtenido con la primera medida y con la medida de Gilat, para diferentes geometrías moleculares, $\chi_1(R) = \chi_G(R) = \chi(R)$. Para los casos límite $A = 0$ y $A = 0.5$ la medida de quiralidad es cero, esto nos indica que en estas situaciones el objeto es aquiral. Mientras que la línea sólida exhibe los valores de superposición máxima, O_{max}

para la cantidad $\chi(R)$ y nos indica que en ese punto la quiralidad adquiere su valor máximo. También podemos observar que en los casos límite $A = 0$ y $A = 0.5$ la medida de quiralidad es nula, esto nos indica que en estos puntos el objeto es aquiral, tal como se esperaba.

4.3.2 Medida de Hausdorff

Para calcular la medida de quiralidad de Hausdorff, es necesario definir puntos representativos para las componentes quirales del modelo de ADD. Para este modelo, es posible identificar cuatro puntos representativos, los cuales se ilustran esquemáticamente en la figura 4.7, en donde r_i y s_i con $i = 1, 2, 3, 4$, denotan los puntos correspondientes a las componentes R y S , respectivamente.

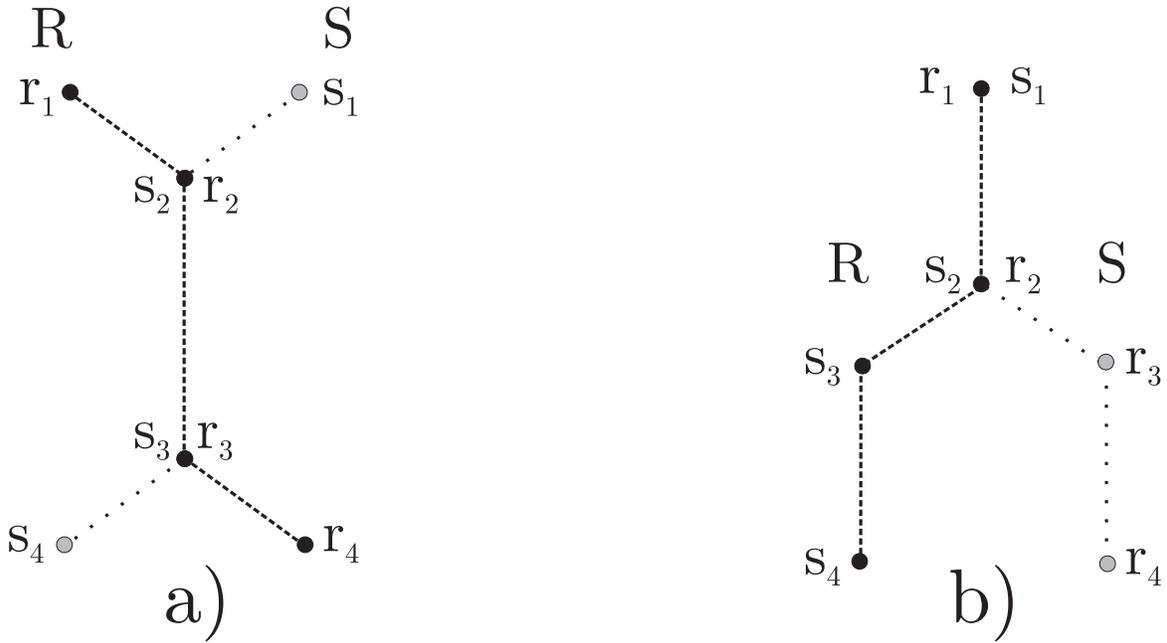


Figura 4.7: Puntos representativos de las componentes quirales del modelo de agujas dobladas. En esta figura se exhiben los dos casos de superposición máxima a) $A \leq 1/3$ y b) $A \geq 1/3$.

Al igual que en el caso de las medidas de quiralidad $\chi_1(R)$ y $\chi_G(R)$, el cálculo de la medida de quiralidad de Hausdorff requiere conocer la superposición máxima entre las componentes R y S . Como hemos mencionado la superposición máxima para el modelo de ADD se obtiene de acuerdo con dos casos, a) $A \leq 1/3$ y b) $A \geq 1/3$, tal como se muestra en la figura 4.7. Además, esta medida de quiralidad depende de la distancia de Hausdorff, $h(R, S)$, la cual está definida a su vez como

$$h(R, S) = \max\{\rho(R, S); \rho(S, R)\}, \quad (4.10)$$

donde $\rho(R, S) = \sup_{s \in S} \delta(R, s)$ y $\rho(S, R) = \sup_{r \in R} \delta(S, r)$, siendo $\delta(R, s)$ la distancia más corta entre un punto fijo $s \in S$ y el conjunto de puntos que describen a la componente R . La distancia $\delta(S, r)$ está definida análogamente.

La medida de quiralidad de Hausdorff, $f(R)$, está dada por

$$f(R) = \frac{h_{\min}(R, S)}{d(R)}, \quad (4.11)$$

donde $h_{\min}(R, S)$ es la distancia de Hausdorff definida por la ecuación (4.10), calculada en el caso de superposición máxima entre R y S , mientras que $d(R)$ representa la distancia máxima que existe entre dos puntos del conjunto R . Evidentemente, la cantidad $f(R)$ es completamente equivalente a $f(S)$, debido a la simetría de las componentes quirales R y S .

A diferencia de lo que ocurre al calcular la primera medida de quiralidad y la medida de quiralidad de Gilat, en el formalismo de Hausdorff, el ángulo de enlace entre A y B , θ , juega un papel muy importante. Esto se debe a que las distancias $\delta(R, s)$, o $\delta(S, r)$, dependen del valor de θ . Esto muestra que, a pesar de que este cálculo se efectúa considerando sólo un número discreto de puntos representativos, $f(R)$ involucra completamente la conformación estructural del objeto quiral.

La medida de quiralidad de Hausdorff para el modelo de ADD puede calcularse numéricamente de manera directa, a partir de las definiciones presentadas en esta sección. Esta cantidad, como función de la longitud del brazo molecular A , y del ángulo de enlace θ , se muestra en la figura 4.8.

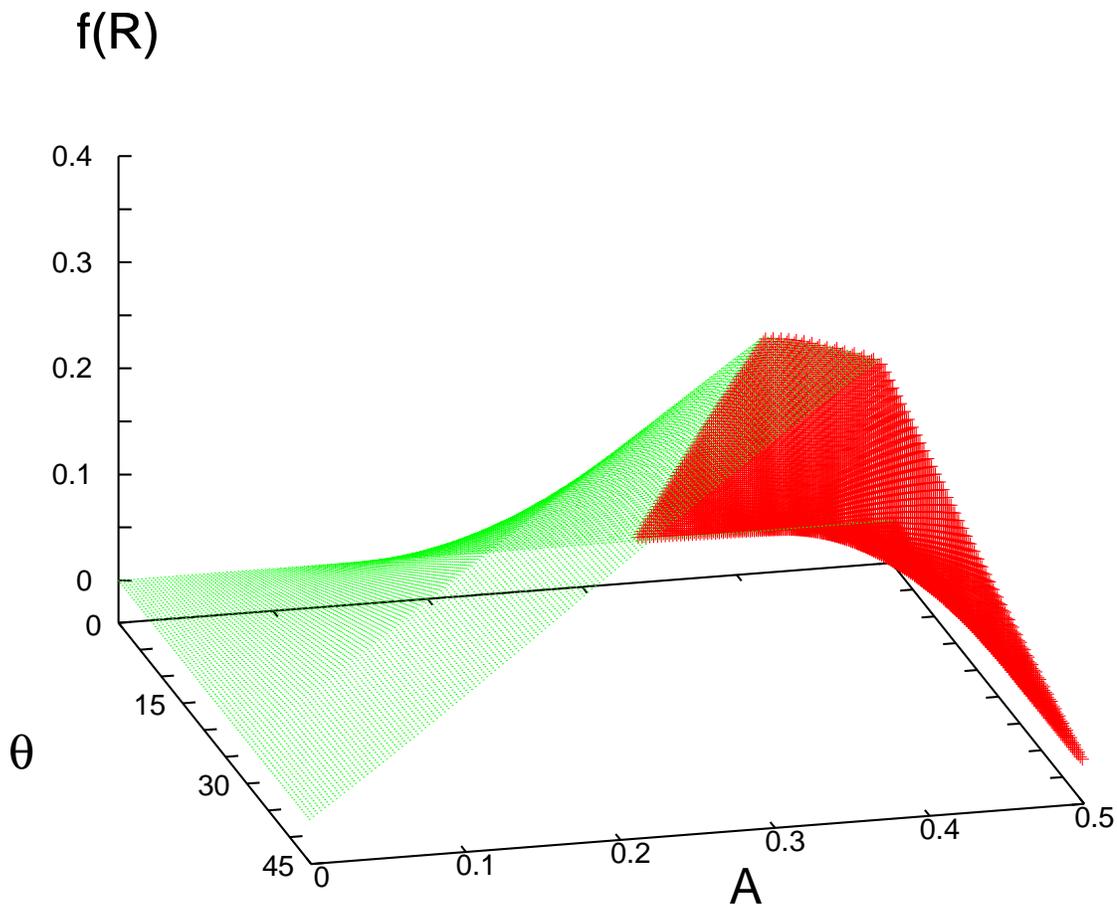


Figura 4.8: Medida de quiralidad $f(R)$ obtenida con la distancia de Hausdorff para diferentes geometrías moleculares, A . Esta medida de quiralidad fue cuantificada para diferentes ángulos de enlace θ , los valores considerados se encuentran en el intervalo $[0^\circ, 45^\circ]$.

4.4 Acoplamiento de Agujas

Como se vera en los proximos dos capitulos se pondra mas atención en la geometria molecular $A = 1/3$, por razones que seran descritas posteriormente. Para esta geometría particular se analizará el acomplamiento de las moléculas para los ángulos de enlace $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$.

Como hemos mencionado debido a la anisotropía y a los antecedentes realizados en este modelo para el caso de un sistema puro [48] podemos esperar la formación de fases líquido cristalinas, del tipo nemático y esméctico. Una de las maneras de caracterizar la fase esméctica es obteniendo el factor de estructura paralelo al director esméctico, $h_{\parallel}(r_{\parallel})$. En el caso de una fase esméctica el comportamiento de $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ son picos bien definidos que nos indican las posiciones mas probables de los centros de masa del sistema. Es decir si nos colocamos en el máximo del primer pico, la distancia al segundo pico nos indicara la distancia a la cual se encuentran dos centros de masa adyacentes, a esta distancia la denotaremos por ξ .

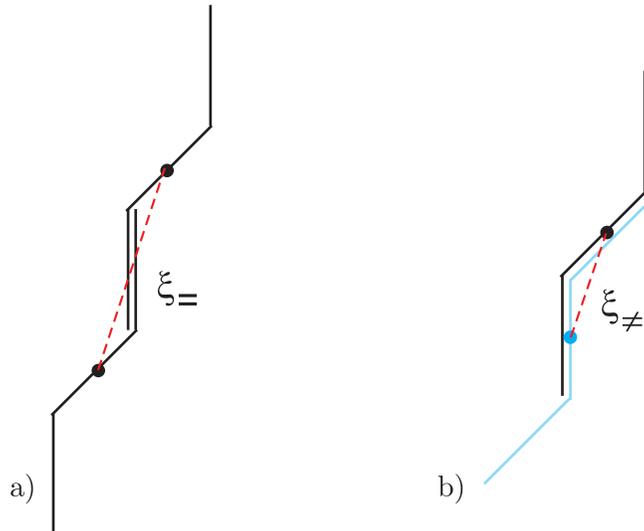


Figura 4.9: Estructura molecular del modelo de ADD. A y B representan los brazos y el cuerpo de la molécula, respectivamente. θ representa ángulo que forma la prolongación de B con A .

La figura 4.9 a) muestra el acoplamiento esméctico que se presenta entre dos capas adyacentes de moléculas de la misma especie, a la distancia entre sus centros de masa la denotaremos de ahora en adelante por $\xi_{=}$ la cual se determina de acuerdo a la ecuación 4.12.

$$\xi_{=} = \sqrt{(1 - 2A + \cos \theta)^2 + (A \sin \theta)^2} \quad (4.12)$$

Mientras que la figura 4.9 b) exhibe el acoplamiento que se presenta entre capas adyacentes de moléculas con distinta identidad y ξ_{\neq} define a la distancia entre los centros de masa entre una molécula R y una S la cual esta determinada por la ecuación 4.13.

$$\xi_{\neq} = \sqrt{(1 - 2A)^2 + \left(\frac{A}{2} \operatorname{sen} \theta\right)^2} \quad (4.13)$$

Con las ecuaciones 4.12 y 4.13 se exploró la geometría molecular $A = 1/3$ para diferentes ángulos de enlace $\theta \in (0^\circ, 90^\circ)$ y el comportamiento obtenido se muestra en la figura 4.10. De tal manera, que cuando la densidad es lo suficientemente alta como para provocar que el empaquetamiento del sistema sea el mostrado en la figura 4.9, es posible determinar calculando la distancia entre los picos del factor de estructura, $h_{\parallel}(r_{\parallel})$, el empaquetamiento del sistema. El comportamiento de ξ cuando θ aumenta, se muestra en la figura 4.9. El acoplamiento ilustrado en la figura 4.9 a) esta representado por la curva sólida, mientras que la curva punteada representa el caso mostrado en la figura 4.9 b).

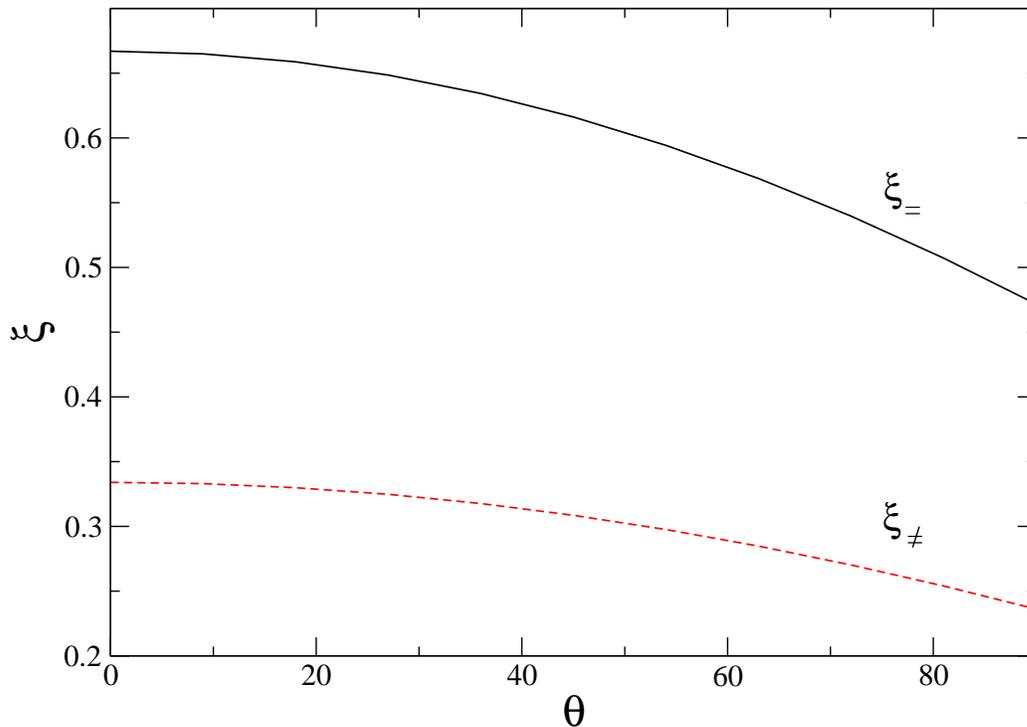


Figura 4.10: ξ representa la distancia entre los centros de masa de capas adyacentes en una fase esméctica para la geometría $A = 1/3$ a distintos valores de θ . La curva sólida representa la distancia $\xi_{=}$ que considera únicamente moléculas de la misma especie enantiomérica. Mientras que la curva punteada esta asociada a la distancia ξ_{\neq} donde se consideran moléculas de distinta identidad.

4.5 Técnicas de simulación aplicadas

De ahora en adelante, en esta tesis estaremos interesados en describir algunos comportamientos de un sistema constituido por ADD. Primeramente, estudiaremos el comportamiento de mezclas racémicas de ADD, es decir, de mezclas de agujas de los tipos R y S , en la misma proporción. Específicamente, en este caso nos interesa determinar, bajo qué condiciones termodinámicas un sistema preparado inicialmente como una mezcla racémica de ADD, alcanza el equilibrio termodinámico con la coexistencia de dos sistemas, uno constituido mayoritariamente por agujas del tipo R , y el otro por agujas de su contraparte enantiomérica. Posteriormente, estaremos interesados en estudiar el tipo de fases que puede exhibir un sistema constituido por ADD. Con estos propósitos, utilizaremos simulaciones numéricas de Monte Carlo, mediante las cuales es posible determinar propiedades de equilibrio de modelos y sistemas físicos muy diversos, por ejemplo, fluidos constituidos por esferas o discos duros; modelos magnéticos como el modelo de Ising en dos y tres dimensiones; fluidos compuestos por átomos o moléculas que interactúan mediante potenciales de Lennard-Jones, de Gay-Berne o de largo alcance; etc. [84]- [89].

En comparación con las técnicas experimentales utilizadas para estudiar la segregación quiral, las simulaciones numéricas tienen la ventaja de ser más baratas y más flexibles, en el sentido de que, con éstas últimas es posible, en principio, modelar diferentes tipos de interacción molecular y, con ello, explorar las características esenciales de la interacción que producen la segregación de las componentes enantioméricas, además de que en las simulaciones numéricas es mayor el intervalo de las condiciones termodinámicas a las que el sistema puede ser sometido.

En este trabajo se realizarán simulaciones numéricas de MC con el algoritmo de Metropolis [90]. El método de MC es muy flexible y puede adaptarse para calcular propiedades termodinámicas de equilibrio en cualquiera de los ensambles de la mecánica estadística, es decir, en los ensambles isobárico-isotérmico, (NPT); canónico, (NVT) y gran canónico, (μVT). Existe en la literatura un algoritmo que permite estudiar fases en coexistencia de fluidos moderadamente densos. Este algoritmo es conocido como *ensamble de Gibbs* [91]-[93]. En esta tesis, se implementará una versión del ensamble de Gibbs, apropiada para estudiar la coexistencia de las componentes enantioméricas de las ADD.

En el apéndice A se describirán las técnicas y algoritmos específicos que serán utilizados para simular el comportamiento de un sistema compuesto por ADD. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de estas técnicas, serán presentados en los dos capítulos siguientes.

RESULTADOS DE SEGREGACIÓN QUIRAL

En este capítulo se muestran los resultados de diversas simulaciones numéricas de Monte Carlo en donde se estudia la segregación quiral en los modelos introducidos en el capítulo anterior, es decir, en el modelo de Agujas Duras Dobradas que interactúan mediante un potencial infinitamente repulsivo y en el modelo de agujas duras dobladas con uno y dos sitios de interacción del tipo Lennard-Jones. Como hemos mencionado anteriormente existen resultados previos cualitativos que sugieren la presencia de segregación quiral para ciertas conformaciones moleculares [22, 23] y uno de nuestros objetivos consiste en cuantificar de manera precisa los regímenes a los que la segregación quiral se presenta.

Específicamente, el estudio de la segregación quiral en estos modelos, se realizó mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs, así como con la modificación de este ensamble propuesta por Amar *et al.*, la cual es útil para estudiar mezclas binarias simétricas y en la cual, los cambios de volumen en las cajas de simulación no son tomados en cuenta. Los resultados de ambas simulaciones han sido comparados por completés.

En el primer capítulo de esta tesis, hemos enfatizado la importancia que tiene la segregación de mezclas binarias en diversas aplicaciones, en particular, en muchas aplicaciones de las industrias farmacéutica y de la de alimentos. El objetivo principal de esta tesis no está directamente relacionado con las aplicaciones de la segregación quiral. Más bien, en este trabajo se pretende, mediante el estudio de un modelo simplificado como lo es el modelo de ADD, identificar las características esenciales que debe poseer un sistema para exhibir segregación quiral. La aproximación a problemas mediante el uso de simulaciones numéricas, tiene la ventaja de ser más barata y más flexible que la aproximación experimental, en la cual, muchas veces los materiales son caros y las condiciones termodinámicas a las que estos pueden ser sometidos son limitadas.

Por otra parte, la restricción que representa tratar con un sistema bidimensional, se justifica

después de los resultados experimentales de Nassoy *et al.*, en donde se ha observado segregación quiral de una mezcla racémica en monocapas de Langmuir [19]. En efecto, en la referencia [19] se muestra evidencia experimental de discriminación quiral, es decir, de que existe una diferencia en la energía de interacción entre los pares enantioméricos RR y RS del compuesto myristoyl-alanine. Esta discriminación provoca la segregación quiral por dominios de las componentes quirales, al aumentar la presión de la balanza de Langmuir [19].

Sin embargo, es importante mencionar que no todos los sistemas enantioméricos bidimensionales, son capaces de exhibir segregación por dominios. Tal es el caso del ácido 5-octadeciloxisoftálico (5OIA), disuelto en feniloctano sobre una superficie de grafito [52], el cual ha sido estudiado por Bernasek. Para este sistema, el estado más estable ocurre cuando se forman agregados racémicos. Entonces, la presencia de quiralidad en dos dimensiones no implica que el sistema pueda presentar segregación y, por lo tanto, resulta de interés, aún en el caso bidimensional, determinar las características estructurales o de interacción que deben poseer las moléculas para exhibir segregación.

Recientemente, estudios de segregación quiral han sido abordados por medio de simulaciones numéricas de Monte Carlo utilizando el ensamble de Gibbs (GMC). Tal es el caso de un modelo de moléculas bidimensionales rígidas que consisten de una parte circular unida a un segmento lineal, [94], las cuales son similares, estructuralmente, a las moléculas de 5OIA estudiadas por Bernasek. Los resultados obtenidos para este sistema mediante las simulaciones GMC, cuando las moléculas interactúan únicamente a través de un potencial tipo carozo duro, no muestran segregación quiral para una conformación similar al sistema estudiado por Bernasek. Mientras que para otras geometrías moleculares se observa la presencia de discriminación quiral, aunque el sistema globalmente permanece en su estado racémico.

5.1 Agujas duras dobladas

En esta sección se estudia el comportamiento de una mezcla racémica de agujas duras dobladas, sometida a diferentes condiciones termodinámicas. Primeramente, se considerará el caso en el que el potencial intermolecular es infinitamente repulsivo, ecuación (4.2). Para este potencial intermolecular atermal, la variable termodinámica que determina el estado del sistema es la densidad numérica, ρ . Algunos resultados preliminares para el modelo de agujas duras con un potencial de carozo duro con una geometría tal que $A = 0.15$, fueron reportados por primera vez por Perusquía *et al.* [22]. En este trabajo, el diagrama de fases de la segregación quiral será cuantificado y completado para diferentes geometrías moleculares.

La forma detallada en la que se llevan a cabo las simulaciones en el ensamble de Gibbs, se han discutido en el capítulo anterior. Los resultados presentados a continuación, corresponden a

este tipo de simulaciones. Para obtener un punto en el diagrama de fase de la mezcla racémica, hemos efectuado por cada 20,000 intentos de desplazamientos o cambios en la orientación de las moléculas, un cambio de área en la caja de simulación y entre 220,000 – 700,000 intentos de inserciones al transferir partículas de una caja a otra. Consideramos que el sistema se encuentra en el estado de equilibrio cuando los promedios de cantidades como la fracción mol (X_R y X_S), la energía, la densidad, etc., no cambian como función de los pasos Monte Carlo. Para incrementar la veracidad de nuestros resultados tratando de garantizar que el sistema no evolucione a un estado que corresponda a un mínimo local en la energía libre, se parte de dos configuraciones iniciales completamente diferentes y se deja evolucionar al sistema hacia el estado de equilibrio. Si ambas configuraciones iniciales nos llevan a las mismas cantidades de equilibrio entonces suponemos que el sistema tiene menos probabilidad de encontrarse en un mínimo local de la energía libre.

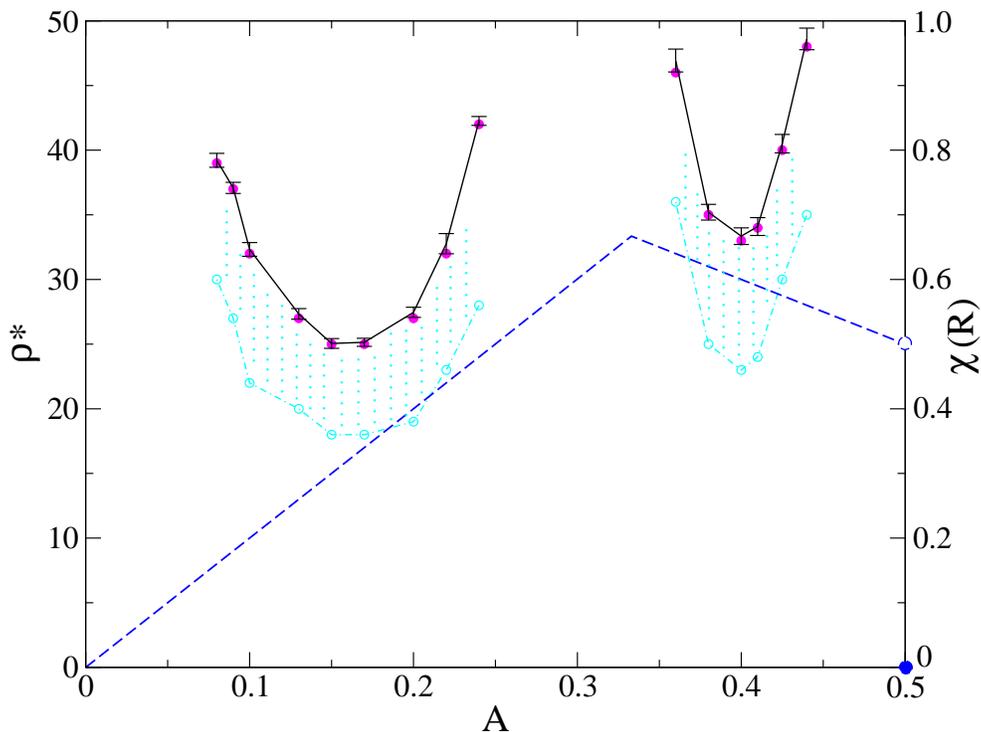


Figura 5.1: Diagrama de fase de segregación quiral para el modelo de agujas duras, donde ρ^* es gráfada como función del brazo molecular, A . Dos pares de curvas pueden ser identificadas a la izquierda y a la derecha de $A = 1/3$. La curva inferior representada por \circ y unida por una línea punteada indica que por debajo de esta sólo es posible obtener un sistema racémico, mientras que por arriba de ella y visualmente representada por la region sombreada se observa segregación parcial. A densidades por encima de la línea sólida segregación total es reportada. Por otro lado, la línea discontinua representa la medida de quiralidad, $\chi(R)$, calculada por la Primera medida de quiralidad y por la medida de Gilat para diferentes geometrías moleculares.

La forma final del diagrama de fase se muestra en la figura 5.1. En ésta, el eje vertical corresponde a la densidad, ρ^* , mientras que el eje horizontal corresponde al valor del brazo molecular, A . En nuestro caso, hemos explorado valores de A dentro del intervalo $[0, 1/2]$, el cual contiene todos los valores posibles para esta cantidad, de acuerdo con la ecuación (4.1).

Para cada valor de A , se estudió la coexistencia de agujas de los tipos R y S para diferentes densidades. El diagrama de fases 5.1, muestra las densidades de equilibrio de agujas R y S , en una caja de simulación.

Tabla 5.1: Densidades a las cuales se presenta segregación quiral para diferentes valores del brazo molecular, A , para el modelo de agujas duras dobladas. En esta tabla se muestran las densidades de segregación parcial, ρ_p^* , y total, ρ^* obtenidas por el algoritmo de GMC modificado. También se muestran los valores de densidad total, ρ_{vol}^* , y su desviación estándar, σ_ρ^{vol} , obtenidos mediante GMC.

A	ρ_p^*	ρ^*	ρ_{vol}^*	σ_ρ^{vol}
0.08	30	39	39.21	0.54
0.09	27	37	37.08	0.43
0.10	22	32	32.32	0.53
0.13	20	27	27.34	0.41
0.15	18	25	25.05	0.38
0.17	18	25	25.46	0.31
0.20	19	27	27.46	0.39
0.22	23	32	32.77	0.78
0.24	28	42	42.26	0.34
0.36	36	44	46.93	0.88
0.38	25	35	35.20	0.61
0.40	23	33	33.35	0.64
0.41	24	34	34.09	0.69
0.425	30	40	40.51	0.71
0.44	35	48	48.60	0.83

En la tabla 5.1 se reportan tanto la densidad de segregación parcial ρ_p^* , como la total ρ^* obtenidos mediante el algoritmo GMC modificado, para diferentes valores de A . Los resultados para la segregación total fueron comparados con el algoritmo de GMC. Al tomar encuentra las barras de error, se observa que ambos algoritmos arrojaron los mismos resultados. Esto se observa explícitamente en la tabla 5.1.

En la figura 5.1, los puntos representados por el símbolo \circ , y unidos por una línea punteada, indican que a densidades por debajo de esta línea para una geometría dada el sistema alcanza sus estado de equilibrio como una mezcla racémica, es decir, que bajo estas condiciones la mezcla no exhibe segregación quiral. Como cabría esperar, al aumentar ρ^* , la mezcla racémica se segrega parcialmente. En la figura 5.1, la región sombreada delimitada por las líneas punteada

y sólida representa ese comportamiento. Los datos que se representan por círculos sólidos, \bullet , fueron obtenidos con el algoritmo de GMC modificado. Mientras que la línea sólida tiene asociadas sus correspondientes barras de error debido a que los valores de ρ^* a los cuales se obtiene segregación total fueron obtenidos en este caso con el algoritmo de GMC. Las barras de error en el ensamble GMC son asociadas a las fluctuaciones del área de una de las cajas de simulación. Cabe mencionar que en este ensamble el área total del sistema $V_I + V_{II}$ se mantiene constante a lo largo de la simulación a pesar de que individualmente el área de cada caja de simulación fluctúe. Estos resultados parecen indicar que, arriba de esta frontera, i. e. a altas de

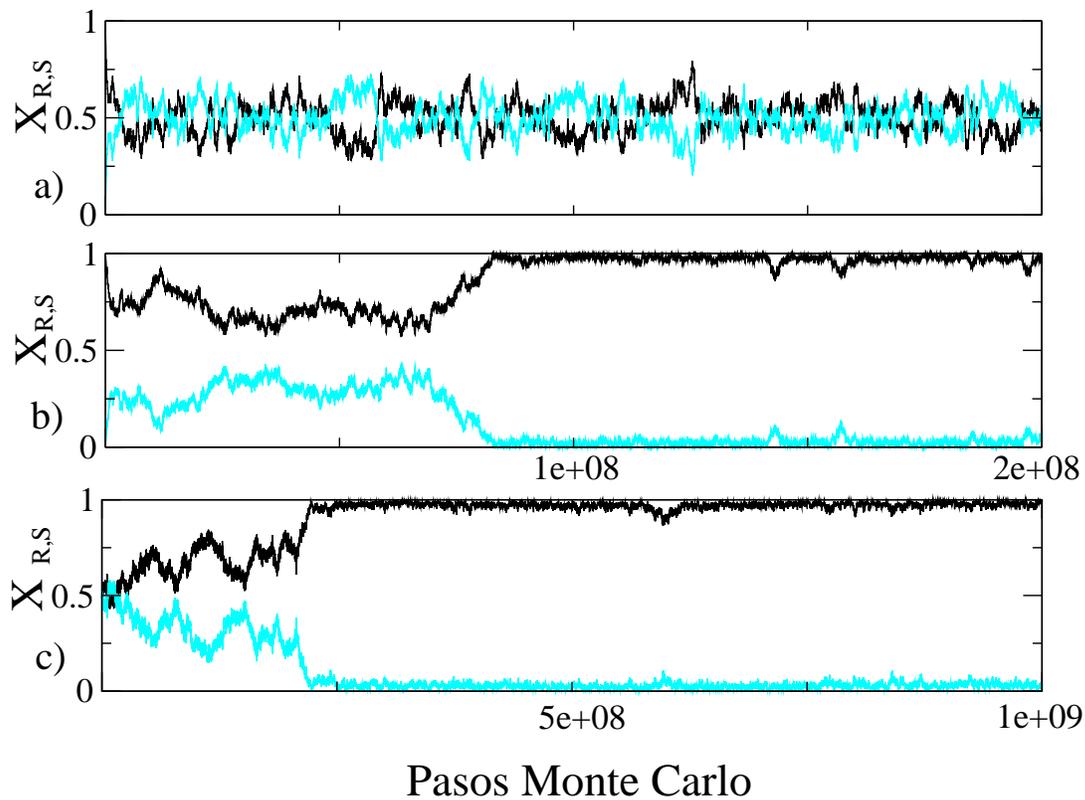


Figura 5.2: Fracción mol de las especies, X_R y X_S , en una caja de simulación como función de los pasos MC para la geometría molecular $A = 0.13$ y $\theta = 45^\circ$. Esta gráfica fue obtenida con el algoritmo de Gibbs MC modificado. En a) $X_{R,S}$ fluctúan alrededor de $1/2$, esto sugiere la presencia de un estado racémico para $\rho^* = 20$. En b) y c), cuando la densidad aumenta, $\rho^* = 27$, las fracciones mol fluctúan por encima de 0 y por debajo de 1, lo cual indica que el sistema se encuentra totalmente segregado.

Con el propósito de ilustrar cual es el comportamiento de nuestro sistema mientras se aproxima a su estado de equilibrio, a lo largo de la simulación, en la figura 5.2 se muestran los

resultados obtenidos con el algoritmo GMC modificado para la geometría molecular $A = 0.13$ y $\theta = 45^\circ$ para dos densidades diferentes.

Por otra parte, en las figuras 5.2 b) y c), se muestran los resultados obtenidos para la densidad $\rho^* = 27$, y dos configuraciones iniciales diferentes, a saber: un sistema completamente segregado y una mezcla racémica perfecta, es decir, una configuración inicial con $X_R = 1/2$ y $X_S = 1/2$ en cada caja de simulación. En ambos casos, el estado de equilibrio, obtenido después un número grande de pasos Monte Carlo dentro de la simulación, corresponde con un sistema completamente segregado. Esto último se observa en el hecho de que las fracciones mol $X_{R,S}$ exhiben fluctuaciones alrededor de los valores 0 y 1.

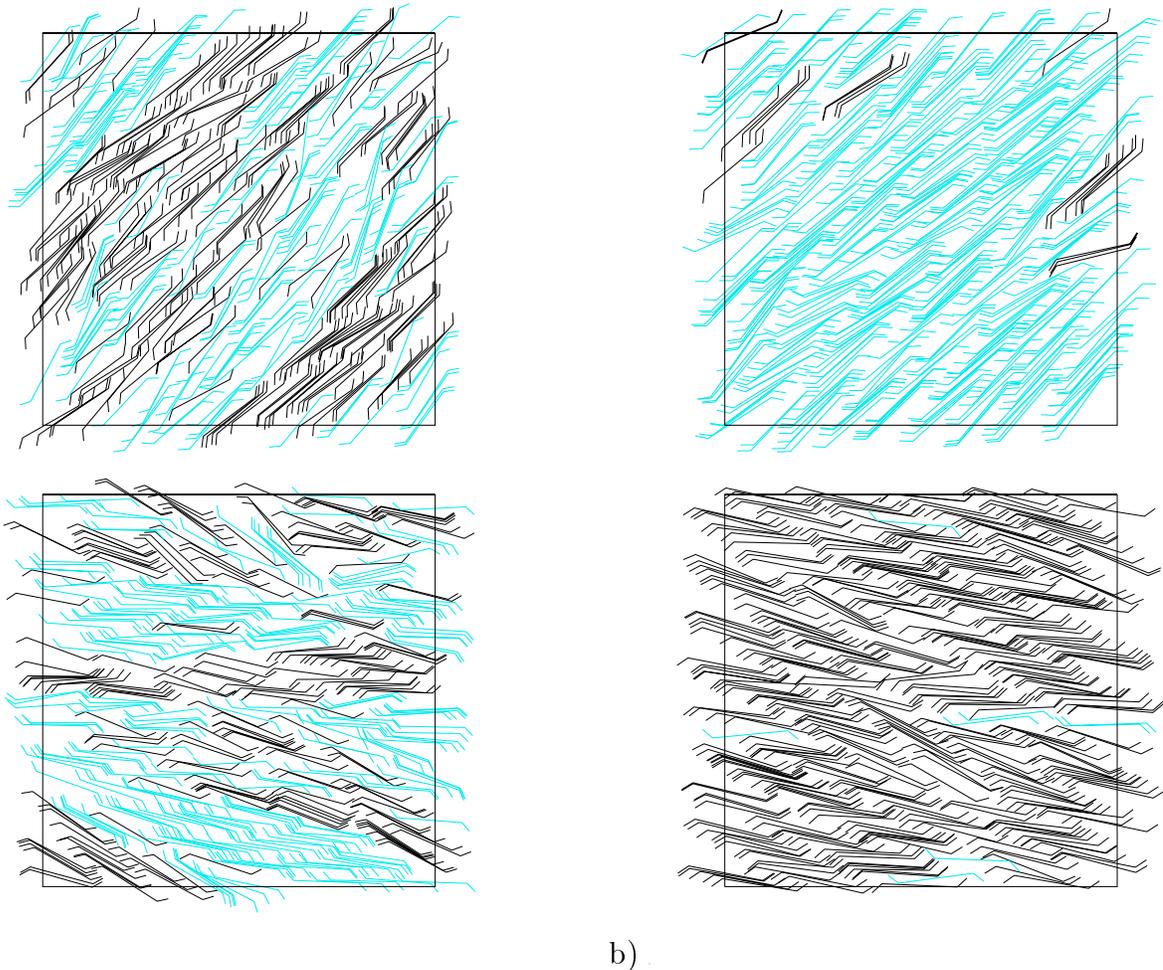


Figura 5.3: Configuraciones finales obtenidas con GMC modificado para la geometría molecular $A = 0.13$ y $\theta = 45^\circ$ para a) $\rho^* = 20$ y b) $\rho^* = 27$.

En la figura 5.2, el caso a) corresponde a una densidad $\rho^* = 20$. Inicialmente el sistema está completamente segregado, es decir, $X_R = 1$ y $X_S = 0$ en una de las cajas de simulación, mientras que $X_R = 0$ y $X_S = 1$ en la otra. Conforme el sistema evoluciona hacia su estado de equilibrio termodinámico al avanzar la simulación, éste se convierte en una mezcla racémica.

En las figuras 5.3 a) y b), se muestran algunas de las configuraciones finales de equilibrio típicas para la geometría molecular $A = 0.13$ y $\theta = 45^\circ$, correspondientes a las densidades $\rho^* = 20$ y $\rho^* = 27$, respectivamente. Para $\rho^* = 20$, el sistema es racémico y ambas cajas de simulación contienen aproximadamente el mismo número de moléculas del tipo R y S , mientras que al aumentar la densidad, $\rho^* = 27$, la mezcla se segrega. Esto se debe a que, cuando el sistema es lo suficientemente denso, el empaquetamiento molecular da como resultado la segregación.

El diagrama de la figura 5.1, muestra que existen dos regiones en el diagrama de fases, correspondientes a los valores del brazo molecular $A < 1/3$ y $A > 1/3$, en donde las curvas de segregación tienen un comportamiento similar. En estas regiones se observa que, con el propósito de obtener segregación total o parcial, la densidad debe de crecer de manera considerable. Este comportamiento resulta trivial para los casos $A = 0$ y $A = 1/2$, debido a que en ellos la geometría de las moléculas no es quiral. El caso $A = 1/3$, por ser un caso no trivial como los anteriores, se tratará de manera detallada en la siguiente subsección.

5.1.1 Caso $A = \frac{1}{3}$

El caso de la geometría molecular con $A = 1/3$ es interesante, debido a que, de acuerdo con las medidas de quiralidad calculadas en el capítulo anterior, para esta geometría molecular la quiralidad adquiere su valor máximo, tal como se muestra en la figura 5.1. Además, como se ha mencionado anteriormente, el caso particular $A = 1/3$ tiene un comportamiento diferente por lo que respecta a la segregación quiral.

En nuestras simulaciones, el caso particular $A = 0.333 \approx 1/3$ ha sido explorado para un amplio intervalo de densidades. Estas densidades incluyen densidades más altas que las reportadas para cualquier otra geometría molecular, es decir, para cualquier valor de A explorado dentro de los intervalos $[0.08, 0.24]$ y $[0.36, 0.44]$. Para esta geometría, no fue posible obtener ni segregación total ni parcial, en ninguna simulación. Este comportamiento de no segregación se observó para esta geometría molecular incluso al cambiar el ángulo de enlace, θ , entre A y B .

El hecho de que no exista segregación quiral en el caso $A = 1/3$, es consecuencia del acoplamiento entre las moléculas quirales de distinto tipo que se observa en las configuraciones finales de equilibrio, el cual se muestra en la figura 5.4. Físicamente, lo anterior significa que el estado racémico es entrópicamente favorecido, incluso para altas densidades. A su vez, lo anterior es consecuencia de que no existen contribuciones energéticas relevantes en potencial de interacción molecular que pudieran contrarrestar el efecto entrópico, porque el potencial es del tipo infinitamente repulsivo.

En la figura 5.5 se muestran dos de las configuraciones finales de equilibrio típicas obtenidas mediante las simulaciones de MC, para los casos $\theta \neq 45^\circ$ a una densidad $\rho^* = 50$, y $\theta = 45^\circ$ con

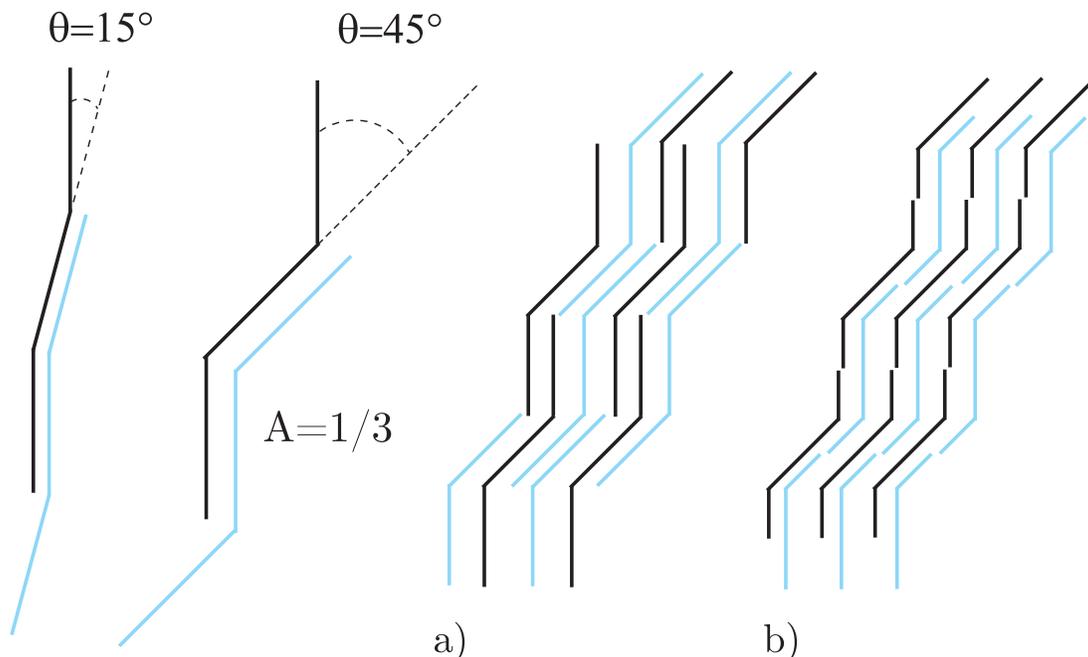


Figura 5.4: Acoplamiento molecular para el caso $A = 1/3$ con dos ángulos de enlace diferentes, $\theta = 15^\circ$ y $\theta = 45^\circ$. En a) se muestra la estructura formada por moléculas de geometría molecular $A = 1/3$, mientras que en b) se muestra el acoplamiento para $A = 1/4$.

$\rho^* = 30$. Estas figuras muestran que cuando $A = 1/3$, los estados de equilibrio corresponden en ambos casos con mezclas racémicas. Cabe mencionar que para el caso particular de $A = 1/3$ se realizaron simulaciones con densidades, ρ^* , tales que $\rho^* \in [30, 150]$, obteniendo en todos los casos que las configuraciones finales de equilibrio son una mezcla racémica. En la figura 5.5 se muestran dos de estas configuraciones finales de equilibrio. En los casos presentados en esta figura, las densidades son relativamente moderadas. Esto permite ilustrar claramente el acoplamiento entre moléculas de los tipos R y S que se presenta en el caso $A = 1/3$.

Presumiblemente, un comportamiento similar al observado en el caso $A = 1/3$, debería observarse también en el caso $A = 1/4$ debido a que en éste último la geometría podría favorecer de igual forma el acoplamiento entre las moléculas del par enantiomérico. Sin embargo, este caso no será estudiado en esta tesis. La razón por la cual hemos decidido estudiar primero el caso $A = 1/3$ es, como ya se ha mencionado, que para este caso la quiralidad del modelo de agujas duras dobladas es máxima y esto brinda la posibilidad de estudiar directamente la relación que existe entre la quiralidad, cuantificada de manera sistemática, y la factibilidad de que nuestro modelo pueda exhibir segregación quiral. En este sentido, podemos concluir que en nuestro modelo una quiralidad alta no implica necesariamente segregación quiral, mientras que para los valores de brazo molecular lo suficientemente lejos de $A = 1/3$, las configuraciones favorecidas

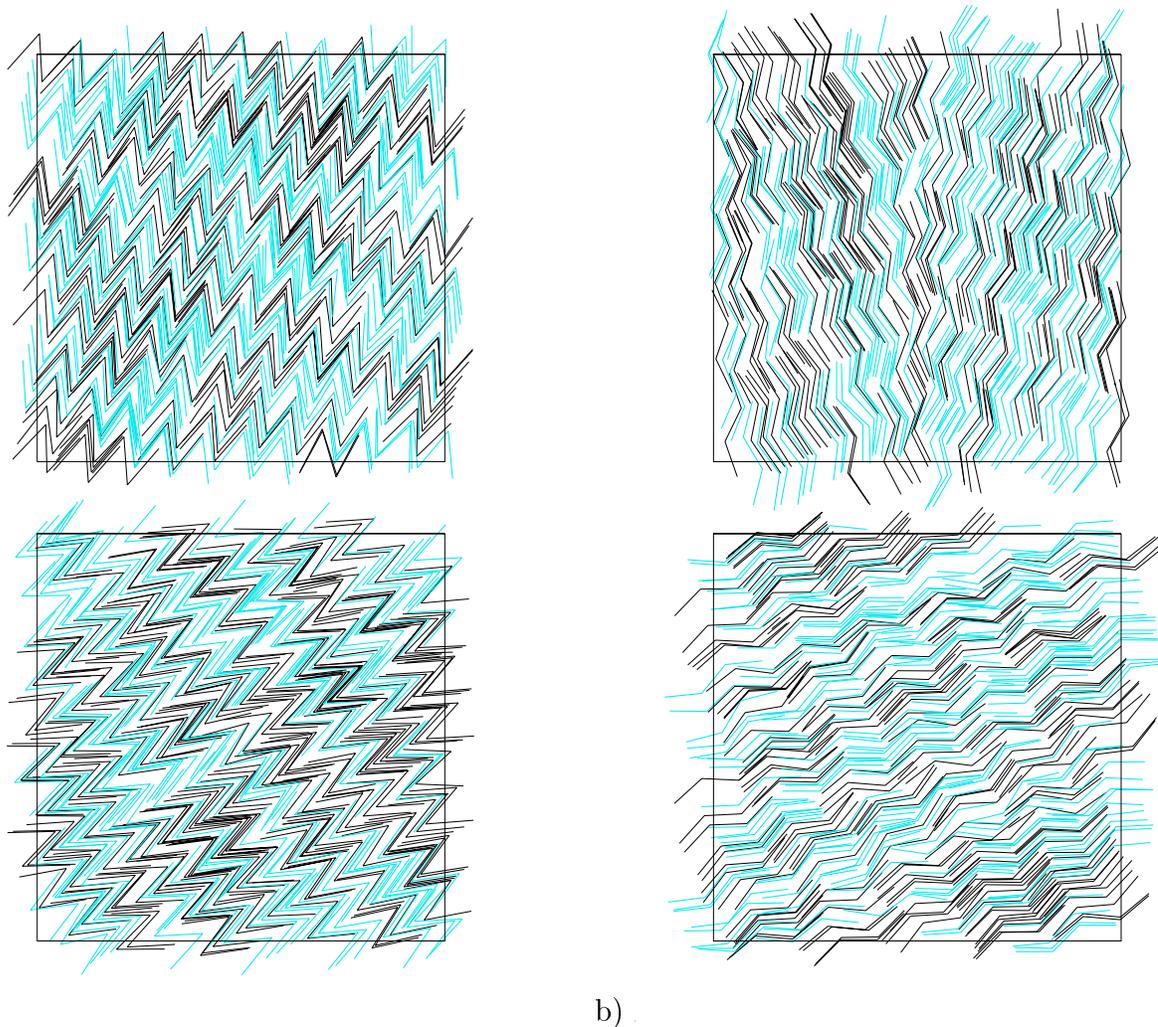


Figura 5.5: Configuraciones finales obtenidas con GMC modificado para la geometría molecular $A = 1/3$ para a) $\theta \neq 45^\circ$ a $\rho^* = 50$ y b) $\theta = 45^\circ$ a $\rho^* = 30$.

están constituidas de fases puras, es decir, el sistema segrega a densidades lo suficientemente altas.

Esto sugiere que los efectos de volumen excluido pueden favorecer la segregación quiral en un amplio intervalo de geometrías moleculares, pero existen algunas geometrías particulares donde este mecanismo no es suficiente para inducir enantioselectividad. Por estas razones, en esta tesis se extenderá el modelo de agujas duras dobladas al completar las interacciones del tipo van der Waals por medio de sitios Lennard-Jones, los cuales implican contribuciones atractivas en el potencial intermolecular.

5.2 Agujas duras dobladas con sitios Lennard-Jones

De los resultados mostrados en las secciones anteriores podemos concluir que existen algunas geometrías moleculares para las cuales no es posible obtener segregación quiral por efectos de volumen excluido. Por lo tanto, en esta tesis se propone también, comparar los efectos que diferentes tipos de interacciones tienen sobre la segregación quiral. Específicamente, en este trabajo se extenderá el estudio de la segregación quiral al tomar en cuenta todas las contribuciones de las interacciones de van der Waals, introduciendo atracciones del tipo Lennard-Jones entre las agujas dobladas.

En la sección anterior, hemos mencionado que los efectos entrópicos no son suficientes para producir segregación quiral para todas las geometrías moleculares. En particular, hemos discutido en detalle el caso de la geometría $A = 1/3$, en donde no fue posible obtener segregación quiral incluso a altas densidades. En ésta y en las siguientes subsecciones discutiremos únicamente las modificaciones que se inducen en el comportamiento de la mezcla racémica con esta geometría ($A \approx 1/3 = 0.333$) a una densidad $\rho^* = 14$, al introducir los centros Lennard-Jones. El valor de ρ^* se seleccionó por debajo de cualquier valor reportado en la tabla 5.1, de tal manera que a esa densidad el modelo ADD con cualquier geometría molecular, valor de A , con un potencial infinitamente repulsivo siempre exhibiera un estado racémico. Mientras que la selección de los parámetros del potencial LJ se seleccionaron considerando $\epsilon = 1.0$ tomando el caso más simple para adimensionalizar las unidades reducidas ver apéndice A.4.2, mientras que $\sigma = 0.1$ se considero lo suficientemente pequeño como para que no eliminara la estructura quiral del sistema.

5.2.1 Agujas duras dobladas con un sitio LJ

Primeramente, se muestran los resultados obtenidos al colocar un sitio LJ en el centro de masa de la molécula, tal como se discutió en el capítulo anterior. Como referencia puede observarse la figura 4.2 a). En esta parte de nuestro trabajo, hemos utilizado el algoritmo de Gibbs MC para estudiar los estados de equilibrio de una mezcla racémica de agujas duras dobladas con una geometría molecular $A = 0.333$, $\theta = 45^\circ$, y con un centro de interacción de Lennard-Jones caracterizado por los parámetros $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$. Los estados de equilibrio termodinámico fueron estudiados en un intervalo de temperaturas $[0.2, 0.8]$. La tabla 5.2, resume nuestros resultados principales. En ella se muestra el promedio de las fracciones mol correspondientes a las componentes R y S en una de las cajas de simulación, así como las desviaciones estándar asociadas con estos resultados.

Como podemos apreciar en la tabla 5.2, el sistema exhibe una enantioselectividad óptima como la requerida a nivel experimental para las temperaturas $T^* = 0.2$ y 0.25 , debido a que

en estos casos $X_R > 85\%$ [8]. La evolución de $X_{R,S}$ hacia las configuraciones de equilibrio, como función de los pasos MC, para el caso $T^* = 0.2$, se muestra en la figura 5.6 a). A estas temperaturas el efecto dominante proviene de los sitios atractivos LJ, mientras que un incremento en la temperatura ocasiona que las fluctuaciones térmicas tengan más influencia en el sistema. A su vez, esto se ve reflejado en la ruptura de las estructuras observadas a bajas temperaturas.

Tabla 5.2: Fracción mol promedio X_R , X_S y sus respectivas desviaciones estándar, σ_R y σ_S , para la geometría molecular $A = 0.333$, $\theta = 45^\circ$ para una $\rho^* = 14$, con un centro de interacción de Lennard-Jones con $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$, como función de la temperatura. Para este caso, el sitio LJ se colocó en centro de masa de la molécula.

T^*	X_R	σ_R	X_S	σ_S
0.20	0.96	0.03	0.06	0.02
0.25	0.87	0.04	0.12	0.04
0.30	0.54	0.20	0.46	0.22
0.35	0.51	0.12	0.49	0.11
0.40	0.50	0.05	0.50	0.05
0.45	0.50	0.04	0.50	0.04
0.50	0.50	0.03	0.50	0.03
0.80	0.50	0.02	0.50	0.02

En el intervalo de temperaturas $T^* = (0.30, 0.35)$ las fluctuaciones en la cantidad que se esta utilizando para identificar la transición de fase, $X_{R,S}$, incrementan considerablemente sugiriendo una transición de fase en el sistema. Entendiendo esta transición de fase como un cambio en el comportamiento del sistema al pasar de un estado parcial o totalmente segregado a un estado racémico. Para estas temperaturas la identidad mayoritaria de las componentes quirales de una caja de simulación cambia frecuentemente, es decir, la fracción mol fluctúa entre $X_R > 0.5$ y $X_R < 0.5$ atravesando por el estado racémico, figura 5.6 b).

Para temperaturas $T^* \geq 0.4$ el sistema evoluciona rápidamente a una configuración racémica, lo cual significa que las fracciones mol oscilan alrededor de $X_{R,S} \sim 0.5$. Conforme la temperatura aumenta las oscilaciones son cada vez más cortas en amplitud y más frecuentes, tal como se muestra en la figura 5.6 c).

En la figura 5.7 se muestran las configuraciones típicas de equilibrio para las temperaturas $T^* = 0.2$ y 0.5 a $\rho^* = 14$, obtenidas después de $\sim 3 \times 10^9$ y 1×10^9 de millones de pasos Monte Carlo respectivamente. Como hemos mencionado para $T^* = 0.2$ el sistema evoluciona hasta obtener un sistema totalmente segregado. Mientras que $T^* = 0.5$ muestra un sistema racémico.

El diagrama de fases correspondiente al sistema constituido de agujas duras dobladas con un sitio atractivo LJ se muestra en la figura 5.8. Estos datos corresponden a los reportados en

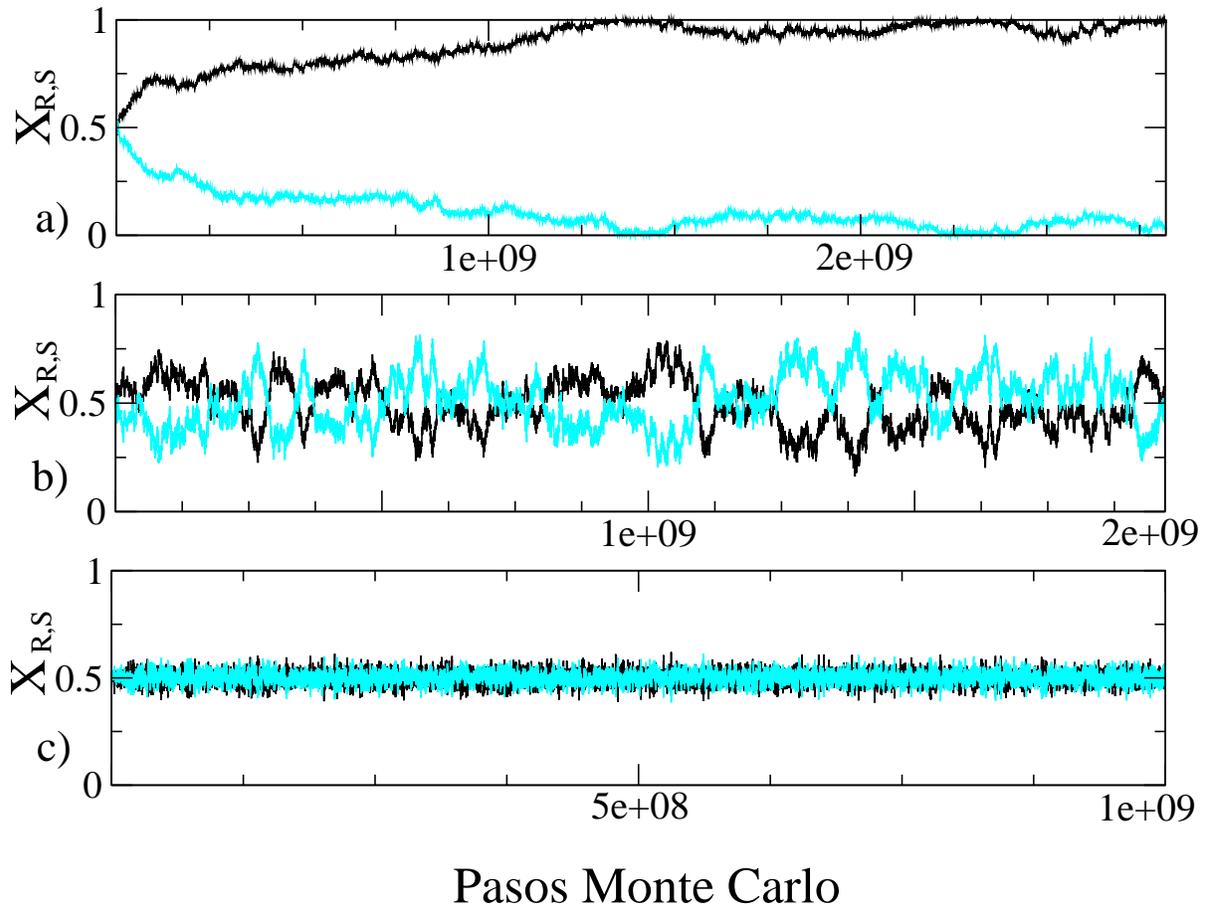


Figura 5.6: Fracciones mol $X_{R,S}$ para el modelo de agujas duras dobladas con un sitio LJ, correspondientes a ambas especies en una caja de simulación, para la geometría molecular $A = 0.333$, $\rho^* = 14$, $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$ a un $\theta = 45^\circ$ y una densidad $\rho^* = 14$, como función del número de pasos de Monte Carlo. En a), $T^* = 0.2$, la configuración inicial del sistema es racémica. El sistema exhibe segregación total después de alrededor de 1.5×10^9 pasos MC. En b), la temperatura del sistema es $T^* = 0.35$. En este caso, el sistema oscila entre un estado racémico y parcialmente segregado, exhibiendo grandes fluctuaciones. Mientras que en c), $T^* = 0.5$ y tanto X_R como X_S , fluctúan alrededor de $1/2$, lo que indica que el estado de equilibrio correspondiente a esta temperatura y densidad es una mezcla racémica.

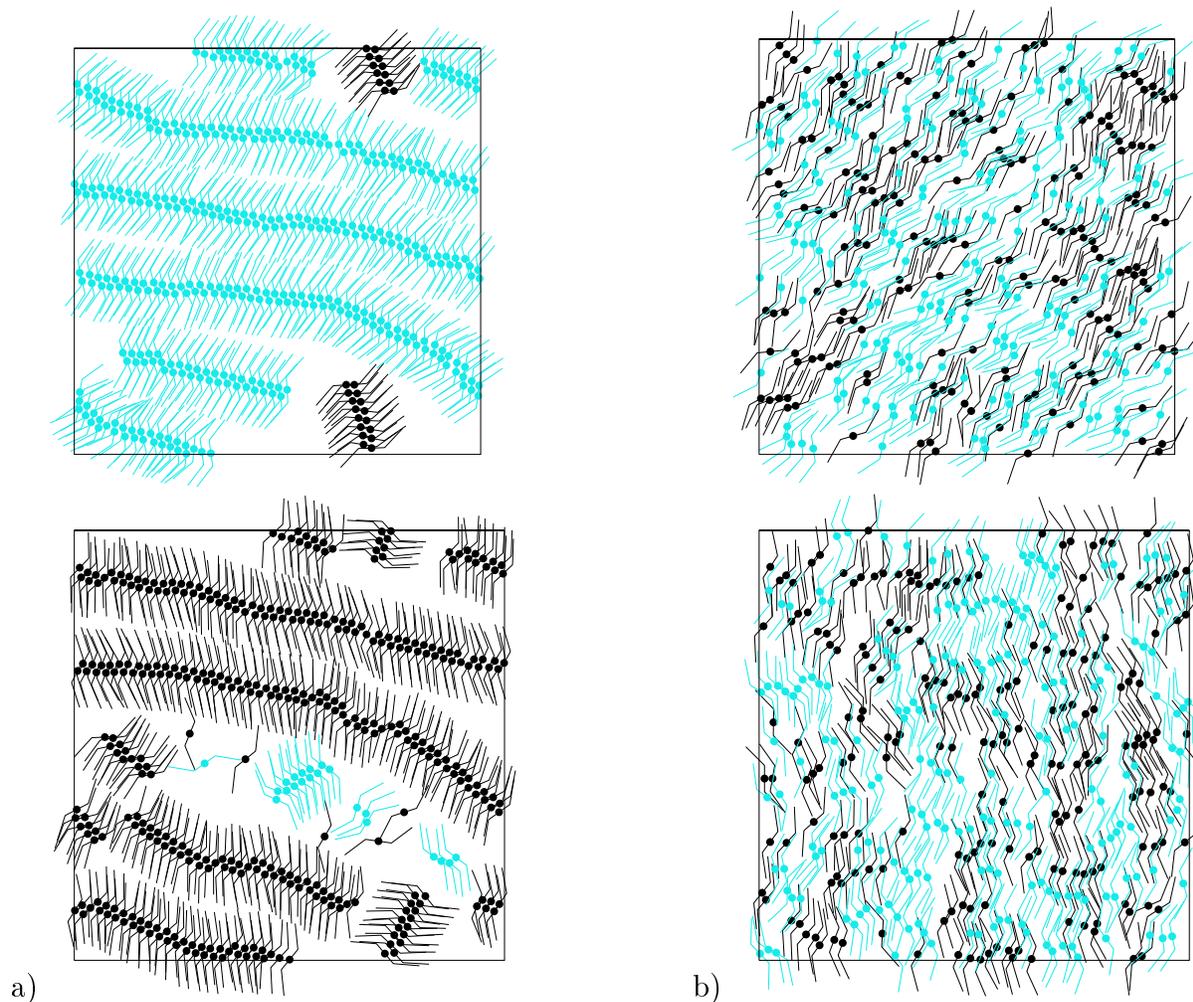


Figura 5.7: Una de las configuraciones finales de equilibrio para el modelo de agujas dobladas con un sitio LJ, el cual es representado por un círculo en el centro de masa de las moléculas. En a) se muestra una de las configuraciones finales de equilibrio para una $T^* = 0.5$, donde el sistema exhibe una enantioselectividad del orden de 98%. Mientras que en b), $T^* = 0.8$ y $X_{R,S} \sim 0.5$, lo cual significa que el sistema se encuentra en un estado racémico.

la tabla 5.2 para las temperaturas $T^* \in [0.2, 0.35]$

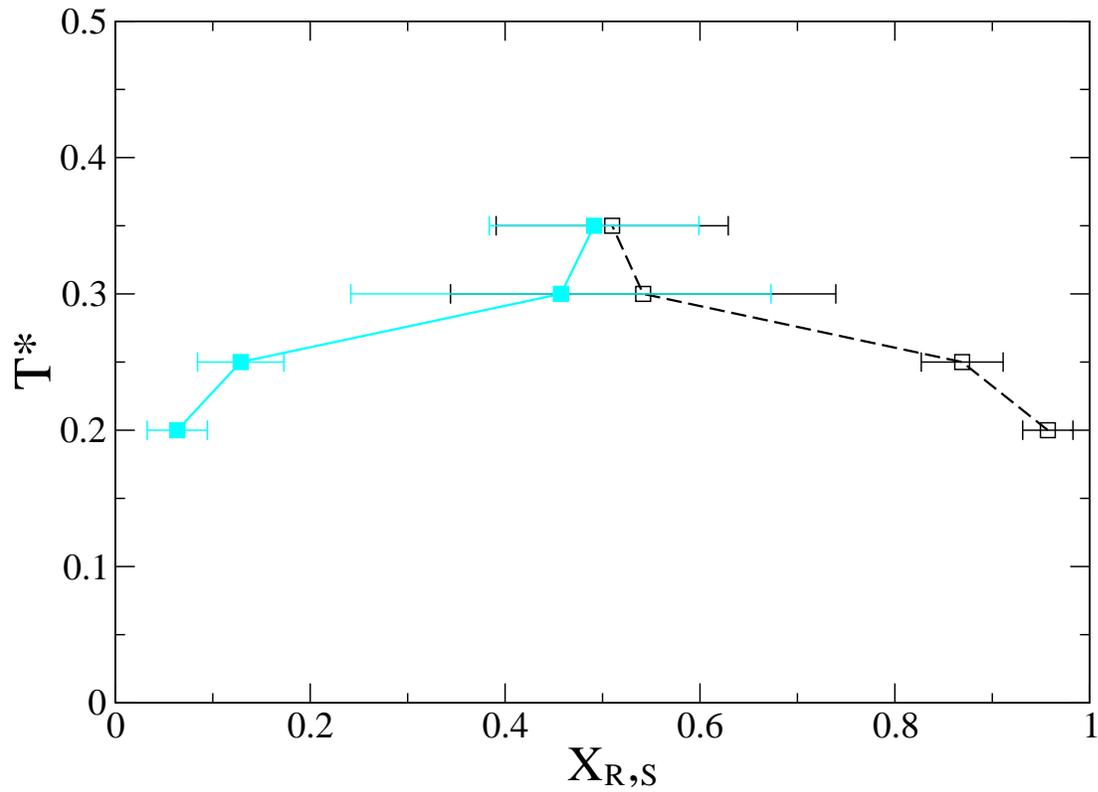


Figura 5.8: Diagrama de fase para el modelo de agujas duras dobladas con un sitio LJ, en el cual se presenta la fracción mol promedio, $X_{R,S}$, para diferentes temperaturas. Estos datos son reportados para la geometría molecular $A = 0.333$, $\theta = 45^\circ$, $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$ a una densidad $\rho^* = 14$.

5.2.2 Agujas duras dobladas con dos sitio LJ

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para el modelo de agujas duras dobladas con dos sitios LJ. Los sitios fueron colocados en las uniones brazo-cuerpo, tal como se mostró en la figura 4.2 b). La geometría molecular utilizada en esta parte de nuestro trabajo de investigación, sigue teniendo $A = 0.333$ y $\theta = 45^\circ$. Al igual que en el caso de las moléculas con un único sitio Lennard-Jones, los parámetros de esta interacción tomarán los valores $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$. Finalmente, la densidad tomará el valor $\rho^* = 14$, mientras que las temperaturas estarán en el intervalo $T^* \in [0.5, 0.8]$. Los resultados para el estudio de segregación quiral se reportan en la tabla 5.3, en la cual podemos apreciar que la enantioselectividad es óptima cuando la temperatura adquiere los valores $T^* = 0.5$ y 0.6 . En estos casos, el porcentaje de pureza es $X_R > 85\%$. Al comparar estos resultados con los presentados en la sección anterior, puede observarse que la energía térmica requerida para vencer los enlaces de las fuerzas atractivas, se incrementa considerablemente al incluir otro sitio LJ.

Tabla 5.3: Fracciones molares de equilibrio X_R y X_S , y desviaciones estándar σ_R y σ_S , de las distribuciones de equilibrio, para el modelo de agujas duras dobladas con dos sitios Lennard-Jones como función de la temperatura. Los sitios fueron colocados en las uniones brazo-cuerpo para la geometría molecular $A = 0.333$, $\theta = 45^\circ$, $\epsilon = 1.0$, $\sigma = 0.1$ y $\rho^* = 14$.

T^*	X_R	σ_R	X_S	σ_S
0.50	0.97	0.02	0.03	0.02
0.60	0.86	0.03	0.16	0.04
0.70	0.75	0.34	0.28	0.23
0.80	0.50	0.11	0.50	0.11

Al incrementar la temperatura del sistema hasta el valor ($T^* > 0.6$), el efecto de la contribución atractiva del potencial de Lennard-Jones comienza a ser equiparable con la energía térmica de las agujas duras dobladas. A esta temperatura, la competencia entre estas contribuciones energéticas, provoca que el sistema se encuentre en un estado intermedio entre uno parcialmente segregado y otro racémico, en donde las fluctuaciones térmicas son muy grandes. Al aumentar la temperatura, el sistema pasa de estados segregados a estados racémicos.

La mayor temperatura estudiada en este caso fue $T^* = 0.8$. A esta temperatura el sistema se encuentra en equilibrio en un estado racémico, es decir, X_R y X_S fluctúan alrededor de $1/2$.

Las grandes fluctuaciones térmicas son asociadas a la competencia de las contribuciones entrópicas las cuales favorecen el estado racémico y las atractivas que dirigen al sistema a un estado parcialmente puro, este último estado oscila frecuentemente en una caja de simulación al atravesar de un estado parcialmente segregado compuesto de moléculas R al formado de moléculas S . De tal manera que la fracción mol oscila entre estados con $X_R > 0.5$ y $X_R < 0.5$

en una caja de simulación, tal como se muestra en la figura 5.9 b) y c). Conforme la temperatura incrementa $T^* > 0.7$ las contribuciones atractivas son cada vez menos considerables y las entrópicas se vuelven el efecto dominante, disminuyendo la amplitud de las fluctuaciones considerablemente y el cambio de identidad es cada vez más frecuente.

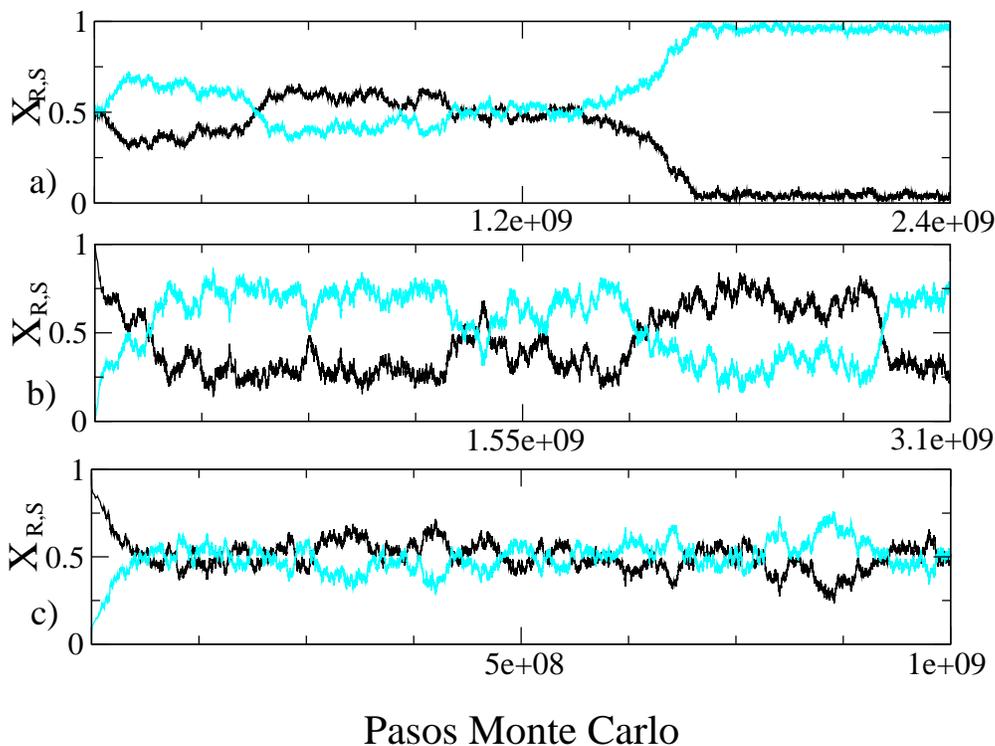


Figura 5.9: Fracción mol $X_{R,S}$, para el modelo de agujas duras dobladas con dos sitios LJ, correspondientes a ambas especies en una caja de simulación. Estas cantidades se grafican como función de los pasos MC para una geometría molecular definida por $A = 0.333$ y $\theta = 45^\circ$. Los parámetros de la interacción LJ tienen los valores $\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 0.1$, mientras que la densidad del sistema es $\rho^* = 14$. En a) la temperatura es $T^* = 0.5$, mientras que la configuración inicial del sistema es racémica y después de 1.8×10^9 pasos MC, el estado de equilibrio es un estado segregado. Este resultado fue comprobado partiendo de una configuración inicial segregada. En b), $T^* = 0.7$. Puede observarse que el sistema oscila entre el estado segregado y el parcialmente segregado, exhibiendo grandes fluctuaciones. Esto se observa por las frecuentes intersecciones de las fracciones mol X_R y X_S conforme la simulación evoluciona. Mientras que en c), a $T^* = 0.8$ y ambas curvas, X_R y X_S , fluctúan alrededor de $1/2$ sugiriendo un estado racémico.

Las configuraciones finales que aparecen en la figura 5.10 correspondiente al modelo de agujas duras dobladas con dos sitios LJ. Los círculos que aparecen en dicha figura, representan los sitios atractivos. En la figura 5.10 a) se muestra la configuración final para la temperatura

$T^* = 0.5$, donde se observa una estructura de agregados bien definidos que representan un estado segregado. A dicha temperatura el sistema presenta una pureza del $\sim 98\%$.

Por otra parte, en la figura 5.10 b), se observan las configuraciones para $T^* = 0.8$. En este caso, el estado final es racémico, debido a que las fracciones mol $X_{R,S}$ oscilan alrededor de $1/2$. En estas condiciones, el sistema presenta microagregados de componentes de la misma especie, pero globalmente el sistema se encuentra en un estado racémico. A temperaturas $T^* > 0.8$, estos microagregados se hacen cada vez más pequeños hasta que el sistema adquiere un estado global racémico.

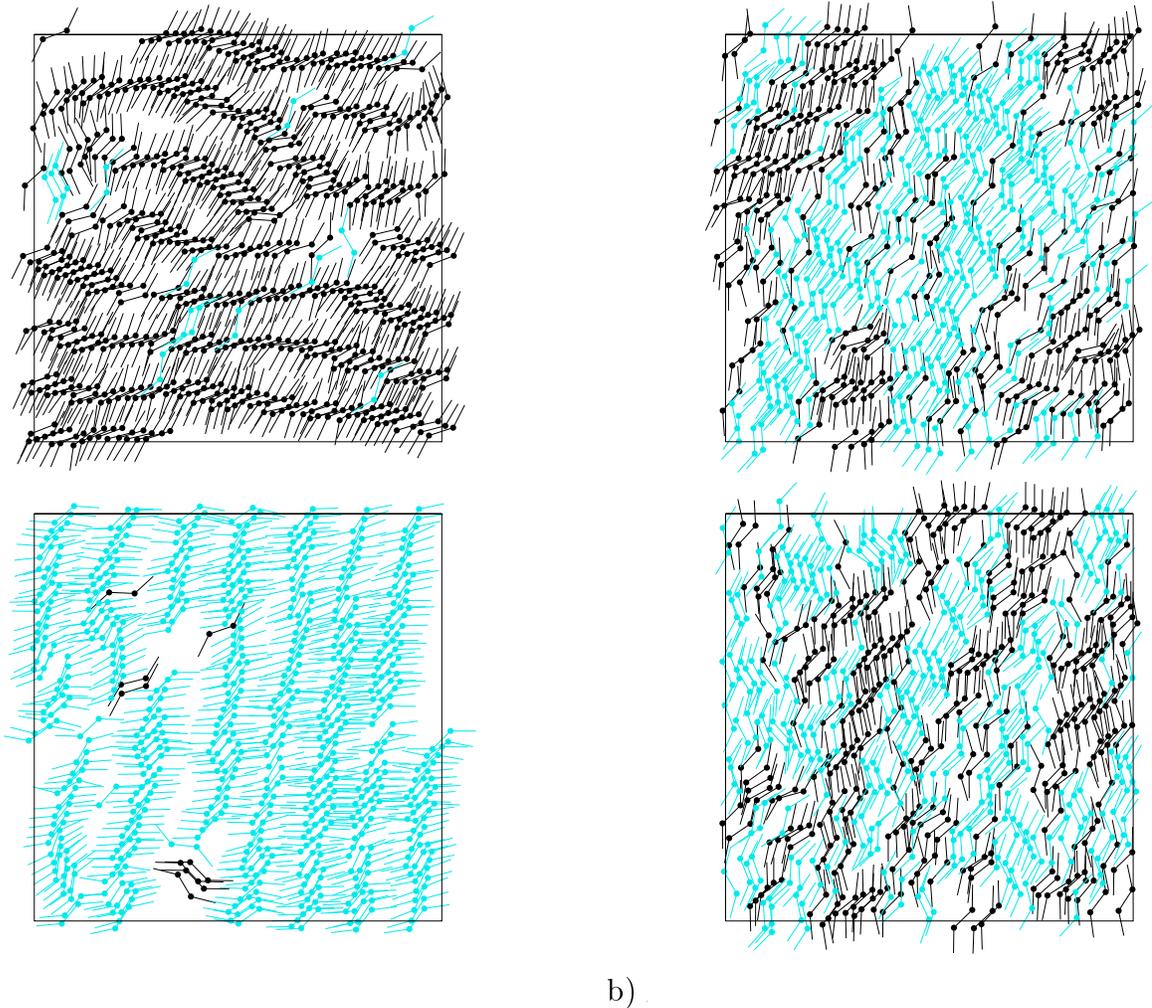


Figura 5.10: En a) se muestran las configuraciones finales para una $T^* = 0.5$, donde el sistema exhibe enantioselectividad del $\sim 98\%$. Mientras que en b) se muestra un sistema racémico a $T^* = 0.8$.

A $T^* = 0.7$ los dominios de ambas especies aumentan considerablemente y es posible observar un sistema parcialmente segregado en algunos intervalos a lo largo de la simulación, mientras que cuando la caja de simulación cambia de identidad el sistema es globalmente racémico.

El diagrama de fases obtenido para este sistema se muestra en la figura 5.11 que corresponde a los datos reportados anteriormente en la tabla 5.3. En esta figura podemos apreciar que al colocar dos sitios LJ en el modelo propuesto, el intervalo de temperaturas de la transición de un estado segregado a un estado racémico, ocurre a temperaturas más altas, en comparación con el caso de un sitio. Además, el intervalo de temperaturas de la transición segregado a racémico es más amplio.

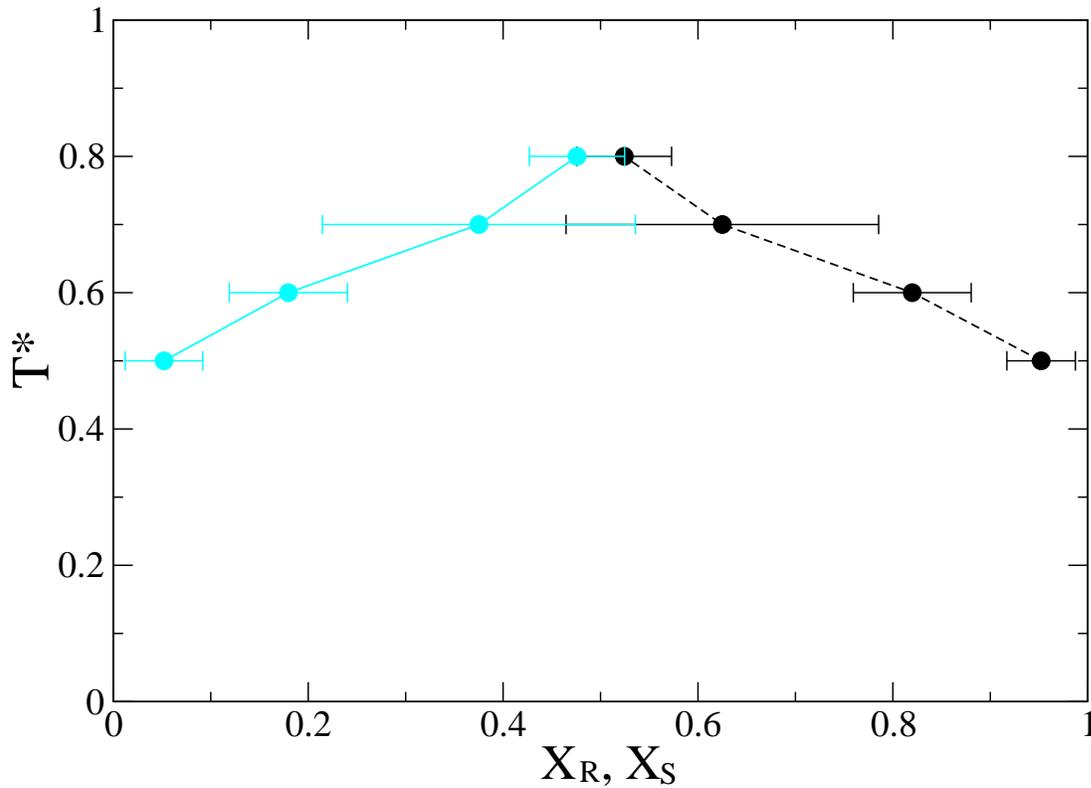


Figura 5.11: Diagrama de fase para el modelo de agujas duras dobladas con dos sitios LJ, para la geometría molecular $A = 0.333$, $\theta = 45^\circ$, $\epsilon = 1.0$, $\sigma = 0.1$ y $\rho^* = 14$. Para $T^* \leq 0.6$ el sistema presenta segregación óptima, mientras que para $T^* > 0.6$ el sistema se encuentra en un estado racémico.

RESULTADOS DE FASES LÍQUIDO CRISTALINAS

En este capítulo se estudiará el modelo de ADD desde un punto de vista diferente al de la segregación quiral, el cual fue presentado en el capítulo anterior. Específicamente, se estudiarán diferentes tipos de fases termodinámicas a los que el modelo de ADD puede dar lugar. En particular, se describirán en detalle las fases del tipo líquido cristalino que este modelo exhibe, tanto en sistemas puros (una única componente quiral), como en mezclas racémicas.

El estudio de las fases líquido cristalinas en el modelo de ADD es de interés por diversas razones. Primeramente, porque intuitivamente cabría esperar que este modelo exhiba fases líquido cristalinas debido a la anisotropía de las componentes moleculares y es de interés general verificar que esto ocurre y determinar las condiciones necesarias para ello. De hecho, un antecedente directo de nuestro estudio, es el realizado por Frenkel *et al.* [47] en el modelo de agujas duras. En este estudio se utilizaron también simulaciones numéricas de MC y como conclusión principal se muestra que una transición de fase $I - N$ puede existir en un sistema compuesto por constituyentes que carecen de volumen y que interactúan por un potencial infinitamente repulsivo. El modelo de Frenkel es geoméricamente más simple que el estudiado en esta tesis. Una diferencia fundamental entre el modelo de Frenkel y el modelo de ADD es que en este último, además de la anisotropía molecular, está presente la simetría quiral. Uno de nuestros objetivos principales en esta etapa de nuestra investigación consiste en estudiar las diferencias que se presentan con respecto al caso de Frenkel cuando se introduce la quiralidad en las componentes moleculares. Esto nos permitirá, en principio, determinar el papel que puede jugar la quiralidad en la formación de mesofases y las diferencias estructurales que pueden existir entre las fases en mezclas racémicas y en sistemas puros.

Por otra parte, al estudiar la formación de mesofases en el modelo de ADD es posible explorar el comportamiento de éstas en un sistema de baja dimensionalidad. Esto es, con el modelo de ADD es posible también, en principio, determinar algunas de las consecuencias que puede tener la reducción de la dimensionalidad sobre la morfología de las fases líquido cristalinas.

La contraparte experimental de este estudio, la constituyen los experimentos en los que se observan estructuras líquido cristalinas sobre películas delgadas o membranas [45, 46]. Sin embargo, debe mencionarse nuevamente que nuestro modelo no intenta reproducir las observaciones realizadas en un caso particular, sino obtener conclusiones un poco más generales que pudieran ser válidas para sistemas con características estructurales y de interacción intermolecular similares.

Los resultados que presentaremos en este capítulo, fueron obtenidos mediante simulaciones de MC en el ensamble NVT . Como una prueba de autoconsistencia, el parámetro de orden nemático, Λ , se calculó en los ensambles NVT y NPT , para ciertos valores apropiados de las variables termodinámicas, y se verificó que en ambos ensambles el valor de Λ es el mismo, dentro del intervalo de la incertidumbre asociada con las mediciones. Sin embargo, hemos decidido utilizar simulaciones en el ensamble NVT porque esto resulta computacionalmente menos costoso, debido a que en él no se requieren cambios en el volumen de la caja de simulación.

6.1 Sistemas Puros

En este capítulo se analizarán las fases líquido cristalinas que exhibe el modelo de ADD al cambiar la geometría molecular, es decir, al modificar el valor del brazo molecular A , manteniendo una densidad fija de $\rho^* = 18$. Primeramente, este estudio se realizó para un sistema puro, $X_R = 100\%$ y $X_S = 0\%$, con el propósito de identificar las diferentes fases líquido cristalinas, se calcularon diferentes parámetros de orden presentados en el capítulo 2, posteriormente se describirá el comportamiento de una mezcla racémica.

En el modelo de ADD, los constituyentes pueden ser altamente anisotrópicos, de tal manera que es factible pensar que, bajo las condiciones termodinámicas adecuadas, este modelo puede exhibir fases líquido cristalinas [36]. Para corroborar lo anterior, en esta tesis utilizamos simulaciones de MC en los ensambles NVT y NPT , para diferentes geometrías moleculares.

6.1.1 Fase Nemática

Nuestro primer propósito consiste en mostrar que el modelo de ADD da lugar a la fase nemática para un sistema puro. Para ello se considera una muestra de ADD con una configuración determinada por $A = 0.10$ y un ángulo de enlace de $\theta = 45^\circ$. En la figura 6.1 se muestra la consistencia en las simulaciones MC en los ensambles NVT y NPT , en la cuales se calcula el

parámetro de orden nemático Λ , una vez termalizado el proceso, de acuerdo la ecuación 3.8. La evolución de Λ como función del número de pasos de MC, para diferentes valores de la presión en el ensamble NPT se ilustra en la figura 6.1.

En esta figura puede apreciarse que el sistema evoluciona hacia estados de equilibrio en donde el promedio de Λ adquiere valores claramente distribuidos en el intervalo $(0, 1)$. Por ejemplo, para $P = 10$, $\langle \Lambda \rangle = 0.097 \pm 0.050$, para $P = 25$, $\langle \Lambda \rangle = 0.711 \pm 0.067$, y para $P = 80$, $\langle \Lambda \rangle = 0.949 \pm 0.009$. Esto significa que a presiones bajas, la muestra se encuentra en la fase isotrópica, $\Lambda \sim 0$, mientras que a presiones altas es posible observar la fase nemática, $\Lambda \sim 1$. Además de las simulaciones en el ensamble NPT se realizaron también simulaciones en el ensamble NVT , correspondientes a la misma geometría molecular. En estas últimas también se calculó el valor promedio del parámetro de orden pero ahora como función de la densidad del sistema. Al comparar los resultados obtenidos con las simulaciones en ambos ensambles, se observa un buen acuerdo entre los resultados, tal como se observa en la figura 6.1.

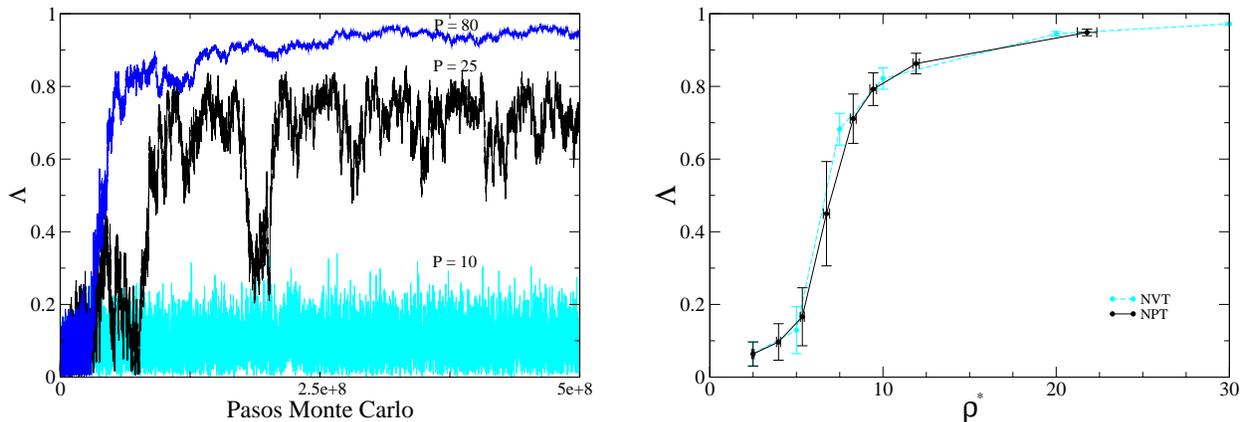


Figura 6.1: Parámetro de orden nemático, Λ , como función de los pasos de MC en una simulación en el ensamble NPT , de una muestra de ADD con geometría molecular $A = 0.10$ y $\theta = 45^\circ$. También se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en los ensambles NVT y NPT para esta cantidad como función de la densidad ρ^* .

Resultados similares se encuentran para una muestra constituida por moléculas con $A = 0.40$ y $\theta = 45^\circ$, tal como se ilustra en la figura 6.2. Esto nos permite pensar que la fase nemática en un sistema puro de ADD puede presentarse para un intervalo amplio de configuraciones moleculares. En las siguientes secciones exhibiremos diferentes mesofases que exhibe el modelo de ADD. Para ello, resultará conveniente dividir el estudio en dos casos generales. Primero se considerarán las mesofases que exhibe un sistema puro de ADD. Posteriormente se estudiará el caso de una mezcla binaria.

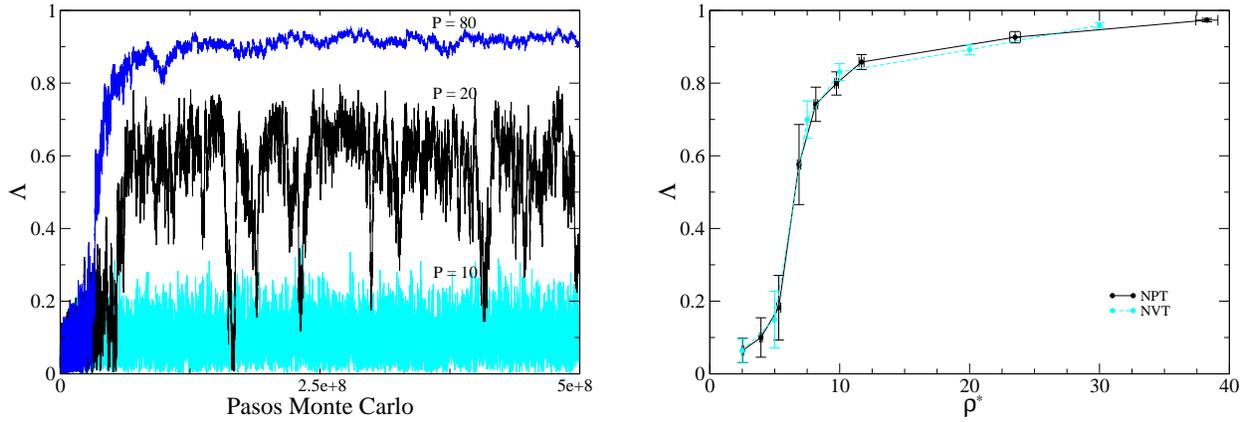


Figura 6.2: Parámetro de orden nemático, Λ , como función de los pasos de MC en una simulación en el ensamble NPT , de una muestra de ADD con geometría molecular $A = 0.40$ y $\theta = 45^\circ$. También se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en los ensambles NVT y NPT para esta cantidad como función de la densidad ρ^* .

6.2 Mesofases de un sistema puro

En esta sección se analizarán las fases líquido cristalinas que exhibe un sistema puro de $N = 400$ ADD. Estas fases se estudiarán para sistemas con diversas geometrías moleculares, las cuales difieren en la extensión de los brazos moleculares, aunque el ángulo de enlace se mantendrá fijo en el valor $\theta = 45^\circ$. En esta parte de la investigación se ha decidido mantener fija la densidad del sistema en el valor $\rho^* = 18$. La razón por la cual se considera este valor es que existen antecedentes que indican que a esta densidad el sistema atraviesa únicamente por las fases nemática y esméctica [48].

En efecto, el diagrama de fases de un sistema puro de ADD, reportado en [48], se ilustra en la figura 6.3. En ella, se aprecia que las fases de un sistema puro para diferentes geometrías moleculares, son la isotrópica (*isotropic*), la nemática (*nematic*), la esméctica (*smectic*) y la esméctica plegada (*def. smectic*). A la densidad $\rho^* = 18$ (línea horizontal punteada), sin embargo, sólo se reporta la presencia de las fases nemática y esméctica, descartando la presencia de las fases isotrópica y esméctica plegada.

Debe señalarse que si bien las fases que exhibe un sistema puro de ADD han sido estudiadas previamente en [48], en esta tesis hemos decidido reproducir algunos de estos resultados, porque se desea hacer una comparación detallada entre las estructuras de las fases que exhiben los sistemas puros y las mezclas binarias. Cabe mencionar que el comportamiento líquido cristalino en mezclas binarias no ha sido reportado en la literatura [51].

La tabla 6.1 resume los resultados obtenidos. En ella se muestran los valores del parámetro

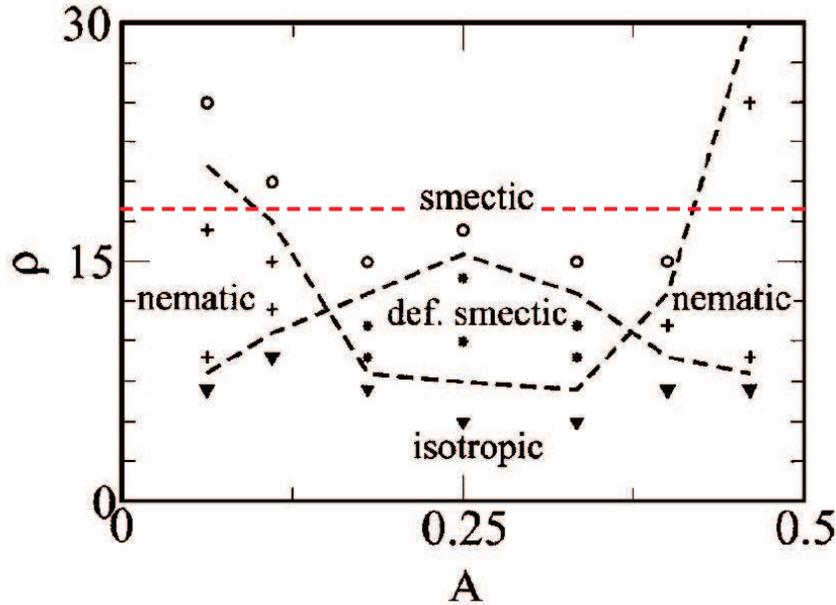


Figura 6.3: Diagrama de fases de un sistema puro de ADD para diferentes valores de A y diferentes densidades [48]. En este diagrama se reporta la presencia de fase isotrópica (*isotropic*), nemática (*nematic*), esméctica (*smectic*) y esméctica plegada (*def. smectic*) a diferentes densidades. La densidad seleccionada para trabajar en esta tesis, $\rho = 18$, está representada por la línea horizontal punteada [48].

de orden nemático y esméctico, Λ y Λ_{sm} , así como sus respectivas desviaciones estándar, σ_Λ y $\sigma_{\Lambda_{sm}}$.

Tabla 6.1: Parámetros de orden nemático y esméctico, Λ y Λ_{sm} , y de su desviación estándar, σ_Λ y $\sigma_{\Lambda_{sm}}$, para un sistema puro de $N = 400$ ADD, a la densidad $\rho^* = 18$, y diferentes valores del brazo molecular A . Los valores del parámetro de orden $\Lambda \sim 1$, indican un alto grado de orden orientacional en el sistema.

A	Λ	σ_Λ	Λ_{sm}	$\sigma_{\Lambda_{sm}}$
0.100	0.955	0.015	0.276	0.030
0.240	0.961	0.006	0.568	0.061
0.360	0.956	0.013	0.496	0.051
0.440	0.964	0.015	0.257	0.027

En la parte superior de la figura 6.4, se muestran algunas de las configuraciones típicas de equilibrio que el sistema de $N = 400$ ADD alcanza en las simulaciones de MC, para las geometrías moleculares con $A = 0.10, 0.24, 0.36$ y 0.44 . En la parte inferior de la figura 6.4, se muestran únicamente las posiciones de los centros de masa de las ADD que aparecen en las figuras anteriores, unidos a un segmento pequeño del cuerpo molecular. Estos últimos

diagramas sirven para ilustrar mejor el comportamiento global del sistema y para apreciar, al menos cualitativamente, el orden posicional presente en el sistema.

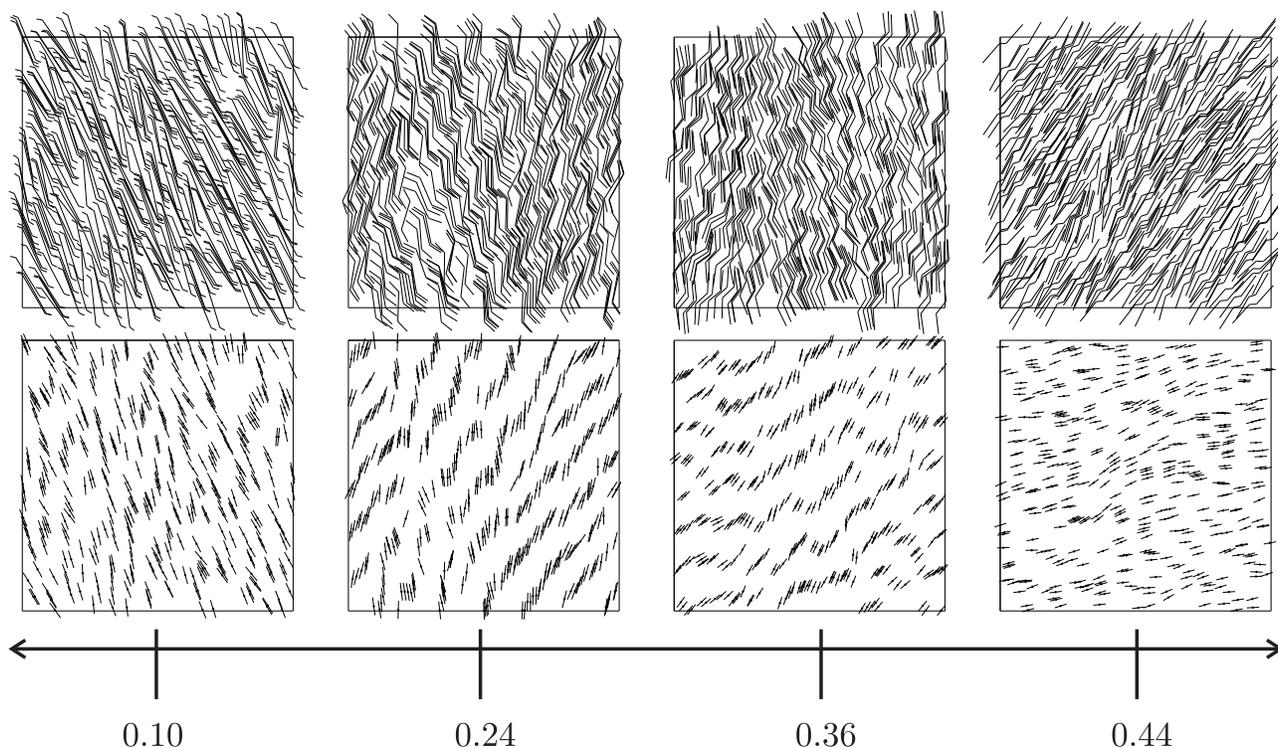


Figura 6.4: En la parte superior se muestran algunas de las configuraciones típicas de equilibrio de sistemas puros de 400 ADD, con diferentes geometrías moleculares a una densidad $\rho^* = 18$. En la parte inferior sólo se exhiben los centros de masa de las ADD representados por un círculo y un segmento pequeño del cuerpo de la ADD.

Como puede apreciarse en la figura 6.4, las configuraciones finales de equilibrio presentan orden orientacional. Cuantitativamente, esto se refleja en los valores del parámetro de orden $\Lambda \sim 1$, que aparecen en la tabla 6.1.

En la figura 6.4 puede apreciarse también que al menos para valores de A , tales que $A \in (0.24, 0.36)$, el sistema además de presentar orden orientacional parece exhibir también orden posicional, en donde los centros de masa de las moléculas se localizan a lo largo de curvas estratificadas. Esto sugiere, a su vez, que el sistema se encuentra en equilibrio en la fase esméctica dentro de este intervalo. Lo cual era de esperarse de acuerdo con lo reportado en la referencia [48].

Cabe señalar que los resultados obtenidos anteriormente únicamente tienen la finalidad de ser comparados con el caso de una mezcla racémica debido a que gran parte de ellos ya han sido reportados en la literatura [48]. Los resultados obtenidos para la mezcla racémica, se muestran en la siguiente sección.

6.3 Mezcla racémica

A continuación se realizó el estudio para una mezcla racémica con $X_R = 50\%$ y $X_S = 50\%$. Con el propósito de identificar el tipo de fases líquido cristalinas que se forman para esta composición, se calcularon diferentes parámetros de orden y funciones de distribución, de acuerdo con la teoría presentada en el capítulo 2. Además se mostrará el comportamiento cualitativo de algunas de las configuraciones de equilibrio para la mezcla racémica y para diferentes geometrías moleculares.

Posteriormente, mostraremos las funciones de distribución paralela y perpendicular al director esméctico, \hat{n}_{sm} para la geometría particular $A = 1/3$ con $\theta = 45^\circ$.

6.3.1 Mesofases de una mezcla racémica

En esta sección se estudiarán las mesofases que exhibe una mezcla racémica de ADD, bajo condiciones similares a las estudiadas para el sistema puro en la sección anterior, es decir, se considerará una mezcla racémica de 200 ADD de la componente R y 200 ADD de su contraparte enantiomérica S , a una densidad de $\rho^* = 18$ en el ensamble NVT .

Antes de comenzar con la descripción precisa de las mesofases que la mezcla racémica puede exhibir, será conveniente especificar la forma en la que los parámetros de orden deben de ser calculados.

Debido a la rigidez de las moléculas, en el sistema puro, es posible calcular el parámetro de orden nemático, Λ , tomando en cuenta la orientación del cuerpo molecular, o bien, la orientación de uno de los brazos, sin afectar el resultado final. En el sistema racémico, esto no es válido y la selección del segmento de la molécula que se considera para calcular Λ , modifica el valor de esta cantidad.

Con el propósito de ilustrar lo anterior, consideraremos un ejemplo específico, que se obtiene de nuestras simulaciones. En la figura 6.5 a) se muestra la configuración de equilibrio de las ADD en la mezcla racémica cuando el brazo molecular mide $A = 0.44$. En ésta puede apreciarse que el sistema posee orden orientacional. En b) se muestran únicamente los centros de masa de las moléculas con un segmento lineal paralelo al cuerpo molecular, mientras que en c) se exhiben los centros de masa con un segmento lineal paralelo a los brazos moleculares. Para este caso, el brazo molecular A representa el segmento largo de la molécula. Cuando se toma en cuenta la orientación de los brazos moleculares, figura 6.5 c), se aprecia con mejor claridad el ordenamiento global del sistema. Por otro lado, al considerar la orientación de los cuerpos moleculares el sistema sólo presenta orden por especies, es decir, las moléculas del tipo R se encuentran orientadas aproximadamente en la misma dirección y las moléculas del tipo S también se alinean en promedio a lo largo de una dirección común. Sin embargo, la orientación de las componentes R y S no coincide.

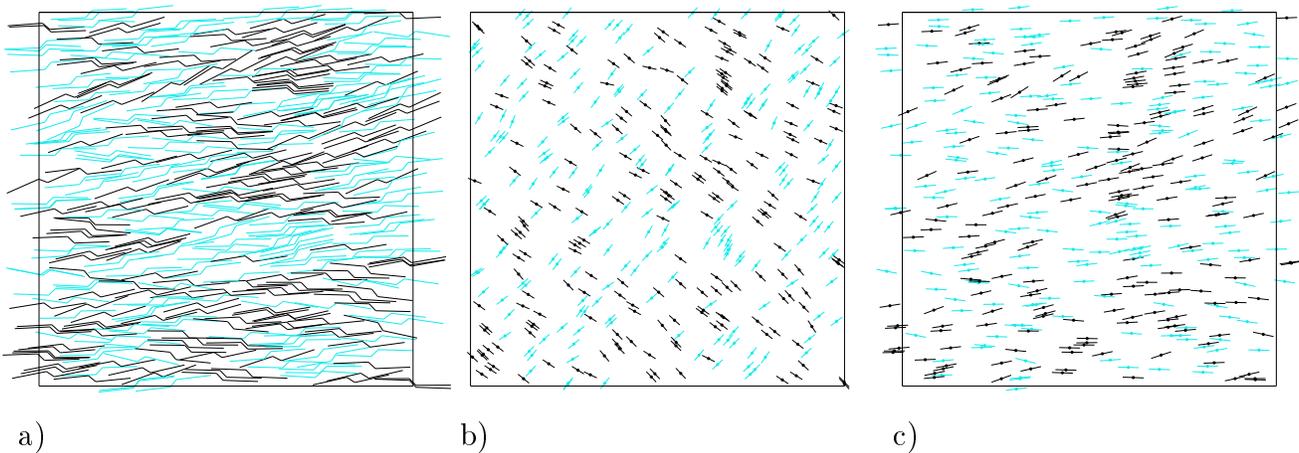


Figura 6.5: Configuración típica de equilibrio de una mezcla binaria de 400 ADD, con un brazo molecular de longitud $A = 0.44$, a una densidad de $\rho^* = 18$. a) Muestra las agujas completas en la caja de simulación. b) Muestra los centros de masa de las moléculas con segmentos paralelos a los cuerpos moleculares. c) Muestra los centros de masa con segmentos paralelos a los brazos moleculares (eje molecular largo).

Es conveniente notar que debido a este criterio, el cálculo del parámetro de orden nemático se debe realizar tomado como referencia el cuerpo o el brazo molecular. Es decir, en el intervalo $A \in (0, 1/3)$ se considera el brazo molecular mientras que si $A \in (1/3, 1/2)$ el cuerpo.

Una de las configuraciones finales de equilibrio de la mezcla racémica de ADD a la densidad $\rho^* = 18$, para las conformaciones moleculares $A = 0.10, 0.24, 0.36$ y 0.44 se ilustran en la figura 6.6. En la parte superior de ésta, se muestra la conformación completa del modelo ADD. Mientras que en la parte inferior se exhiben segmentos de los ejes moleculares largos, es decir, del cuerpo molecular para $A < 1/3$ y de los segmentos paralelos a los brazos moleculares para $A > 1/3$. En la figura 6.6 se puede apreciar que en el intervalo $A \in (0.24, 0.36)$ además de la presencia de orden orientacional se tiene orden posicional, lo cual indica cualitativamente la presencia de la fase esméctica.

Como es de suponerse, la presencia de fases líquido cristalinas se espera cuando el sistema es lo suficientemente denso. Similarmente y de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 5, la segregación quiral del modelo ADD, también se presenta cuando la densidad del sistema es lo suficientemente alta. Esto tiene como consecuencia que los dos fenómenos aparezcan de manera simultánea y, por lo tanto, que interfieran entre sí. Esto se ve claramente en la figura 6.5 donde se muestra una de las configuraciones de equilibrio correspondientes a la geometría molecular $A = 0.44$ a una densidad $\rho^* = 18$, en donde a pesar de que existe una tendencia del sistema a manifestar orden tanto orientacional como posicional, esto lo hace solo localmente. Dicho de otra manera, se puede observar la presencia de cúmulos moleculares “derechos” e “izquierdos” intercalados dando como resultado que el estado observado sea no

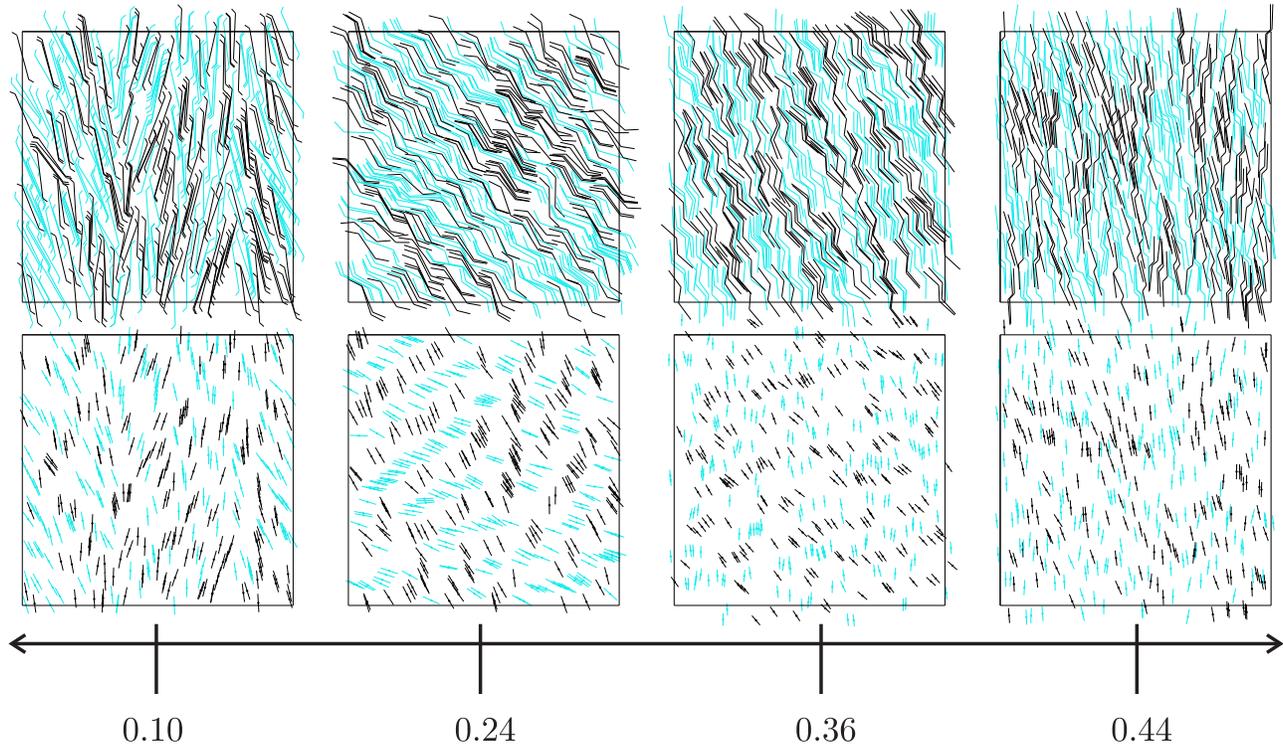


Figura 6.6: Evolución de las configuraciones finales de un sistema racémico para diferentes geometrías moleculares a una densidad $\rho^* = 18$. En la parte superior se muestra la aguja total, mientras que en la parte inferior para las geometrías $A = 0.10$ y 0.24 se exhibe un segmento del del cuerpo molecular de la aguja, mientras que para el caso $A = 0.36$ y 0.44 se ilustra un segmento del brazo molecular.

homogéneo. Esto tiene implicaciones importantes y para aclarar esto, considerese por ejemplo el orden orientacional en dicha figura.

A pesar de que exista orden orientacional en cada uno de los cúmulos, en forma global el orden orientacional del sistema se ve disminuido porque la orientación de los cúmulos no es la misma. Cabe mencionar que en este régimen de densidad, $\rho^* = 18$, el sistema se acerca a región que se llamó de segregación parcial, capítulo 5, pag. 66, donde se nota evidencia de segregación por dominios.

Sin embargo, es necesario considerar por separado los casos particulares $A = 1/3$ y $A = 1/4$, que han presentado una anomalía debido a que no manifiestan indicios de segregación. Para estas dos geometrías particulares los estados de equilibrio corresponden a estados racémicos, donde el sistema se acopla indistintamente de la quiralidad de sus componentes. Esto tiene como resultado que, por un lado, los fenómenos entrópicos no propicien segregación quiral y, por otro, que se produzca una fase globalmente homogénea. Esto a su vez, da como resultado que el orden tanto posicional como orientacional se haga uniforme y finalmente se genere la fase esméctica anticlínica o $Sm-O$. Finalmente es necesario mencionar que aunque el efecto descrito

se presenta en los casos $A = 1/3$ y $1/4$, se puede observar que no es estrictamente puntual sino que se aprecia también en una vecindad alrededor de estos valores. Esto tiene como resultado que exista una región de valores en donde se observan rasgos del comportamiento de la fase esméctica anticlínica. Por otro lado, se piensa que para $A = 1/3$ o $A = 1/4$ no existe segregación quiral incluso para muy altas densidades.

A continuación nos enfocaremos a la geometría particular $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$ determinando las posibles transiciones que el sistema alcanza bajo diferentes condiciones termodinámicas.

6.4 Fases líquido cristalinas para el caso $A = 1/3$

En el capítulo anterior mostramos una especial atención para la geometría molecular $A = 1/3$ debido a que en este caso particular el sistema presenta quiralidad máxima. Mientras que en la sección anterior mostramos que a esta misma geometría el sistema adquiere un valor mínimo para el parámetro de orden nemático, Λ , además de que esta geometría se encuentra en el intervalo $A \in (0.24, 0.36)$ donde se observa cualitativamente la presencia de la fase esméctica. Por ello, de ahora en adelante nos enfocaremos a estudiar el comportamiento para $A = 1/3$ con $\theta = 45^\circ$, para un sistema de $N = 750$ y $N = 1000$ partículas en el ensamble NPT.

Tabla 6.2: Valores del parámetro de orden nemático, Λ , y esméctico, Λ_{sm} , así como sus correspondientes desviaciones estándar, σ_Λ y $\sigma_{\Lambda_{sm}}$, para un sistema un sistema racémico. Para la geometría molecular $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$ con $N = 1000$ a diferentes presiones, p .

p	ρ	σ_ρ	Λ	σ_Λ	Λ_{sm}	$\sigma_{\Lambda_{sm}}$
10.0	3.891	0.059	0.038	0.020	0.131	0.010
20.0	6.474	0.097	0.089	0.048	0.144	0.011
30.0	9.374	0.205	0.424	0.033	0.142	0.011
40.0	12.258	0.210	0.515	0.025	0.150	0.013
50.0	16.288	0.170	0.610	0.016	0.199	0.028
75.0	26.030	0.131	0.672	0.005	0.483	0.069
100.0	29.968	0.142	0.680	0.005	0.555	0.062

La tabla 6.2 muestra los valores de los parámetros de orden nemático y esméctico obtenidos con el ensamble NPT para diferentes presiones, $p = 10, 20, 30, 40, 50, 75$ y 100 , lo que equivale a densidades en el intervalo $\rho \in (3.891, 29.968)$ para un sistema de $N = 1000$. Como podemos apreciar en la tabla 6.2 a presiones bajas se obtiene la presencia de la fase isotrópica, debido a que los valores promedio de los parámetros de orden obtenidos cuando el sistema ha termalizado son cercanos a cero.

En la figura 6.7, se muestra el comportamiento obtenido para los parámetros de orden que describen las transiciones $I - N$ e $I - Sm$ como función de la densidad, para esta geometría

particular. El parámetro de orden nemático, Λ , se encuentra representado en la figura por la línea continua. Mientras que el parámetro de orden esméctico, Λ_{sm} , para distintas densidades, *i. e.* presiones, está representado por la línea punteada.

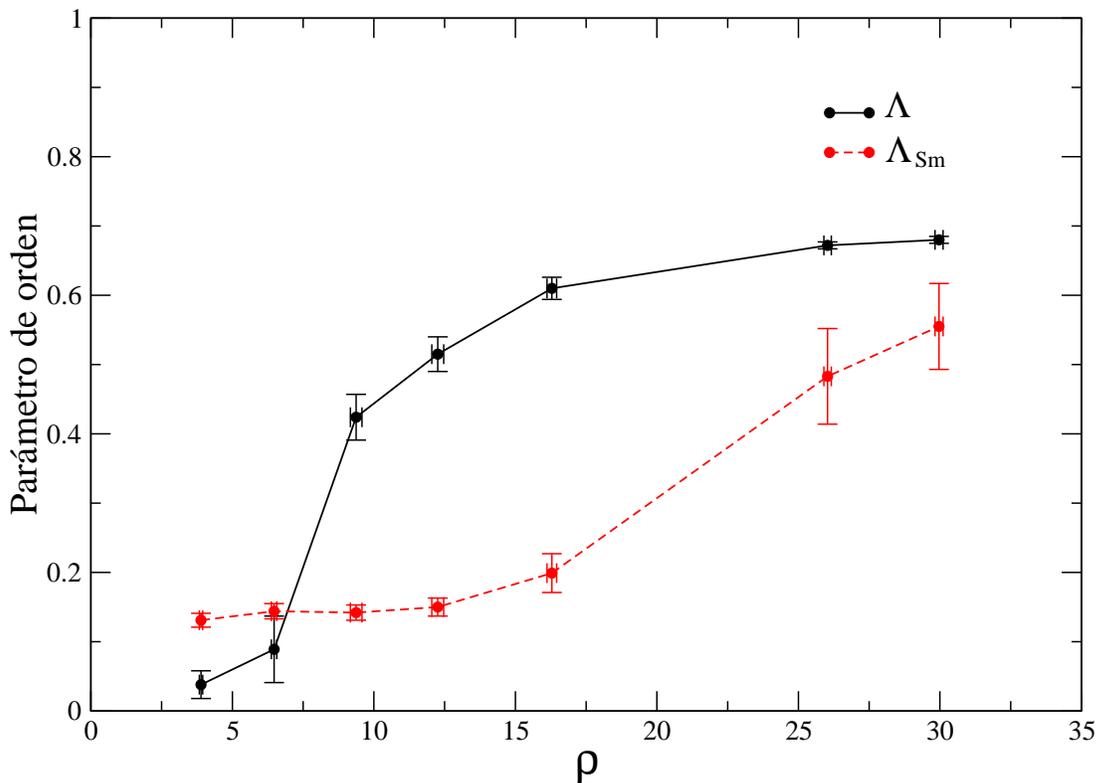


Figura 6.7: Parámetros de orden nemático y esméctico para la geometría $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$, calculado en el ensamble NPT para $N = 1000$.

Como podemos observar en la figura 6.7, a densidades $\rho > 10$ el sistema adquiere orden orientacional, obteniendo un estado de equilibrio en la fase nemática. Posteriormente a densidad mayores $\rho > 25$ el sistema no solo se encuentra orientacionalmente ordenado, más aún exhibe un ordenamiento posicional como en la fase esméctica.

Por otro lado, es posible determinar la estructura y el tipo de alcance que existe en un sistema por medio de las funciones de distribución, tal como se mencionó en el capítulo 2, las cuales serán determinadas en la siguiente sección para la geometría particular $A = 1/3$.

6.5 Funciones de distribución para el caso $A = 1/3$

En esta sección analizaremos el comportamiento de las funciones de distribución en el modelo de ADD y exhibiremos explícitamente las diferencias que existen entre estas funciones cuando el sistema se encuentra en la fase nemática y en las fases esmécticas. En la última parte de esta tesis propondremos un ajuste para las funciones de distribución en la fase esméctica a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular a los planos esmécticos que permite concluir que, en efecto, en las fases esmécticas el orden posicional en los planos moleculares es de corto alcance, mientras que en la dirección paralela se observa un orden de cuasi largo alcance.

Presentaremos los resultados que se obtienen al simular un sistema de ADD en su forma racémica. En este caso, la geometría molecular se mantendrá fija con los valores $A = 1/3$ para el brazo molecular y $\theta = 45^\circ$ para el ángulo de enlace.

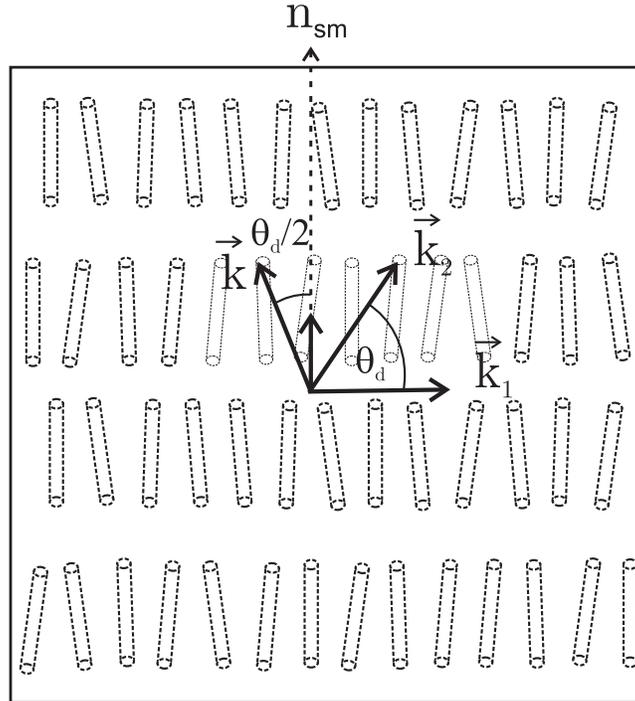


Figura 6.8: Geometría de dispersión propuesta para observar la función de distribución a lo largo de \hat{n}_{sm} . \vec{k}_1 es el vector de onda incidente, que apunta en la dirección perpendicular a \hat{n}_{sm} ; \vec{k}_2 es el vector de onda dispersado; $\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ es el vector de dispersión; θ_d es el ángulo de dispersión. Para el caso que $\theta_d \ll 1$ podemos considerar que la dispersión ocurre en la dirección paralela a \hat{n}_{sm} .

Cuando un sistema presenta fases esmécticas, resulta de interés estudiar las funciones de distribución a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular al director esméctico, \hat{n}_{sm} , g_{\parallel} y g_{\perp} , respectivamente, las cuales cuantifican la densidad local de moléculas a lo largo de dichas

direcciones, tal como se discutió en detalle en el tercer capítulo de esta tesis. En este capítulo se presentó también la forma en la que estas funciones pueden ser evaluadas a partir de los resultados que arrojan las simulaciones de MC de moléculas anisotrópicas. Las funciones de distribución que presentaremos en esta sección, se calcularon siguiendo este procedimiento.

En esta sección nos concentraremos en estudiar la función $h(r) \equiv 1 - g(r)$ cuya transformada de Fourier determina el espectro de dispersión de rayos X de la muestra, tal como se presentó anteriormente, ecuación (3.16). En particular, estudiaremos el comportamiento de las funciones $h_{\parallel}(r_{\parallel}) \equiv 1 - g_{\parallel}(r_{\parallel})$ y $h_{\perp}(r_{\perp}) \equiv 1 - g_{\perp}(r_{\perp})$, donde r_{\parallel} y r_{\perp} representan las distancias relativas a una molécula de referencia a lo largo del director esméctico y en la dirección perpendicular, es decir, a lo largo de los planos esmécticos, ecuaciones (3.18) y (3.19), respectivamente.

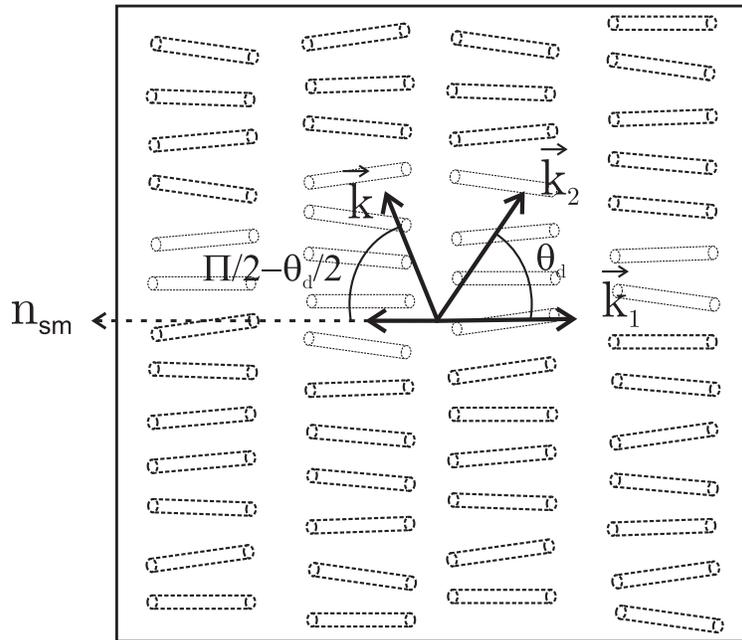


Figura 6.9: Geometría de dispersión propuesta para observar el factor de estructura a lo largo de los planos esmécticos cuando $\theta_d \ll 1$.

Hoy en día, el estudio de fases esmécticas en dimensiones reducidas, por ejemplo, de membranas esmécticas sobre monocapas o sustratos apropiados, constituye un tópico de mucho interés. La razón principal de este interés radica en el hecho de que en la actualidad, es posible controlar experimentalmente el tamaño de muestras esmécticas desde la estructura tridimensional usual hasta membranas que consisten de sólo dos planos moleculares [45, 46]. En consecuencia, las fases esmécticas brindan la posibilidad de explorar la dependencia del orden molecular con respecto a la dimensión del sistema y constituyen un sistema ideal para estudiar las fluctuaciones térmicas en dimensiones reducidas.

La estructura de las membranas esmécticas puede explorarse mediante experimentos de

dispersión de rayos X en donde se observa que las funciones $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ y $h_{\perp}(r_{\perp})$, exhiben una decaimiento espacial marcadamente diferente. Mientras que la amplitud de $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ decae como una ley potencias $r_{\parallel}^{-\eta}$ con η positivo, $h_{\perp}(r_{\perp})$ decae exponencialmente.

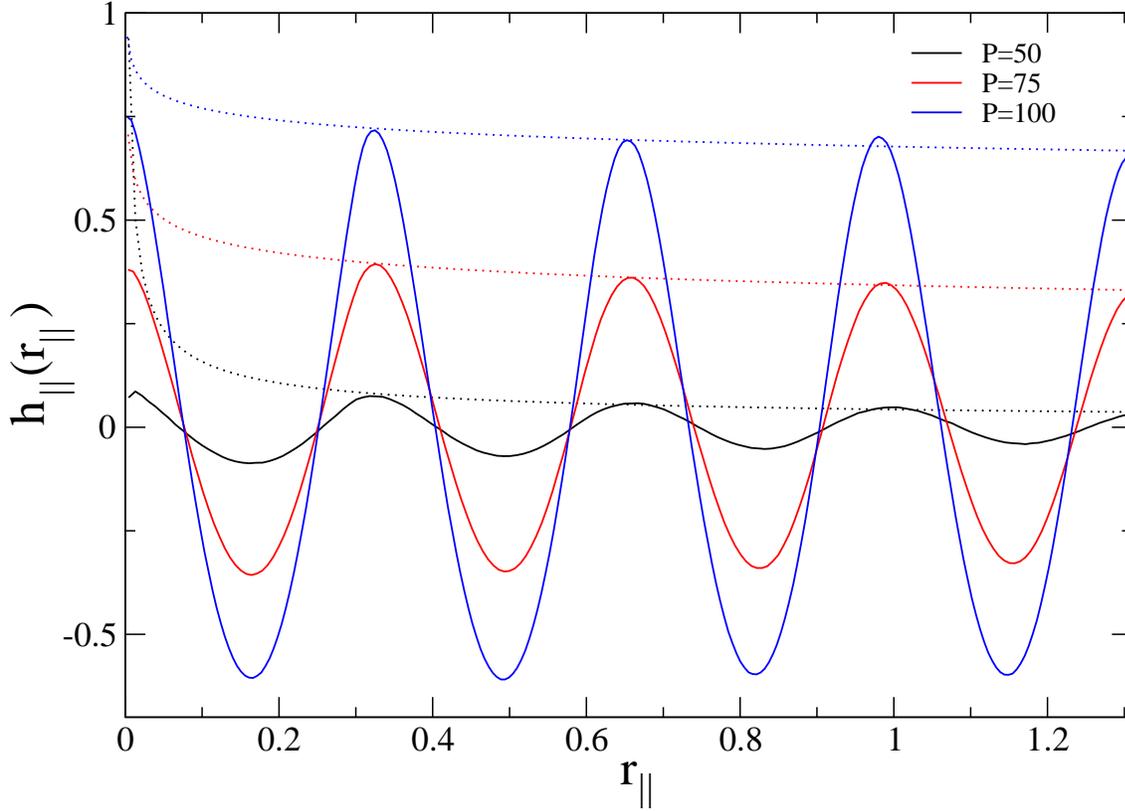


Figura 6.10: Factor de estructura $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ paralela al director esméctico, es decir en la dirección de las capas, para la geometría molecular $A=1/3$, $\theta = 45$. Las curvas corresponden a las presiones $p = 50, 75$ y 100 para $N = 750$ y podemos observar que el decaimiento sigue una ley de potencias.

Es importante señalar que en nuestro modelo, las funciones $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ y $h_{\perp}(r_{\perp})$, o bien sus contrapartes en el espacio de Fourier, $I_{\parallel}(\theta_d)$ e $I_{\perp}(\theta_d)$, respectivamente, donde θ_d es el ángulo de dispersión, podrían observarse, en principio, siempre y cuando la geometría del experimento de dispersión favorezca la detección de una sola de las componentes del vector de posición, \vec{r}_{\parallel} o \vec{r}_{\perp} . Así por ejemplo, si el ángulo de dispersión es pequeño, $\theta_d \ll 1$, la geometría que se muestra en la figura 6.8, es tal que el vector de dispersión es prácticamente paralelo a \hat{n}_{sm} y

entonces $\vec{k} \cdot \vec{r} \simeq kr_{\parallel}$, por lo tanto, en este experimento se mediría la función de distribución en la dirección normal a los planos esmécticos, $h_{\parallel}(r_{\parallel})$.

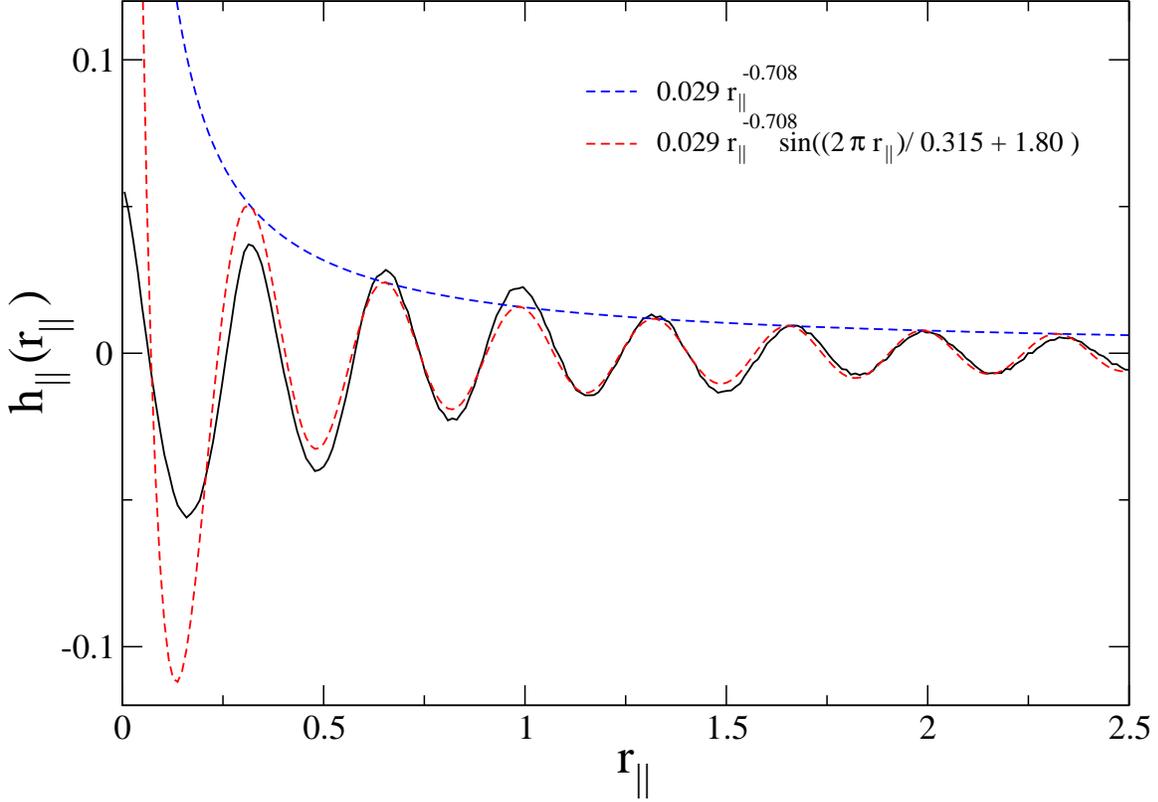


Figura 6.11: Factor de estructura $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ y un ajuste de la forma $\mathcal{A} \sin(2\pi \frac{r_{\parallel}}{\lambda} + \phi) r_{\parallel}^{-\eta}$ que decaen como ley de potencias. Este ajuste es para una presión de $p = 50$ para $N = 1000$ partículas a la geometría molecular $A = 1/3$ y $\theta = 45$.

Análogamente, cuando el ángulo de dispersión es pequeño, la geometría de dispersión mostrada en la figura 6.9, en donde el vector de dispersión se encuentra prácticamente a lo largo de los planos moleculares, es tal que $\vec{k} \cdot \vec{r} \simeq kr_{\perp}$, y en este experimento se detectaría esencialmente la función $I_{\perp}(\theta_d)$.

Sin embargo, como hemos señalado previamente, nuestro modelo no tiene una contraparte experimental directa y el análisis que presentaremos a continuación tiene el objetivo de mostrar únicamente que el modelo de ADD exhibe un comportamiento cualitativamente parecido al

reportado en la literatura de los estudios experimentales de monocapas esmécticas.

La figura 6.10 muestra la forma de la función $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ obtenida mediante las simulaciones de MC para ADD con las características geométricas señaladas previamente, en equilibrio termodinámico a las presiones $p = 50$, $p = 75$ y $p = 100$. La figura muestra también un ajuste de la forma $r_{\parallel}^{-\eta}$, para la amplitud de función $h_{\parallel}(r_{\parallel})$, en cada caso. Como puede apreciarse, el ajuste funciona apropiadamente, al menos para distancias tales que $r_{\parallel} > 0.25$. En la tabla 6.3 se muestran los valores de los ajustes que aparecen en la figura 6.10 considerando que el decaimiento sigue una ley de potencias de la forma $\mathcal{A}r_{\parallel}^{\eta}$. En esta tabla se muestran los ajustes correspondientes a diferentes presiones, $p = 50, 75$ y 100 , donde los valores reportados en la parte superior de la tabla son para $N = 750$, mientras que los de inferiores se obtuvieron para $N = 1000$.

Tabla 6.3: Parámetros obtenidos cuando el decaimiento del factor de estructura $h_{\parallel}(r)$ es de cuasi largo alcance y de la forma $\mathcal{A}r_{\parallel}^{-\eta}$. El ajuste a $h_{\parallel}(r)$ se realizó con la función $\mathcal{A}r_{\parallel}^{-\eta}\text{sen}(2\pi r_{\parallel}/\lambda + \phi)$. Estos parámetros son para la geometría molecular $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$, en el ensamble NPT , los valores superiores de la tabla corresponden a $N = 750$, mientras que los inferiores a $N = 1000$.

p	\mathcal{A}	η	ϕ	λ_{\parallel}
50.0	0.043	0.568	1.800	0.305
75.0	0.343	0.128	1.800	0.292
100.0	0.677	0.056	1.800	0.322
50.0	0.029	0.708	1.800	0.315
75.0	0.403	0.095	1.800	0.329
100.0	0.543	0.068	1.800	0.307

El factor de estructura dinámico $I_{\parallel}(\theta_d)$, asociado con las funciones h_{\parallel} , puede estimarse, al menos numéricamente, a partir de los valores obtenidos en la tabla 6.3. Concretamente consideraremos el caso $p = 50$ con $N = 1000$, para el cual $\eta = 0.708$, la figura 6.11 muestra que $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ puede aproximarse, mediante una función senoidal modulada por la envolvente $r_{\parallel}^{-\eta}$. Es decir,

$$h_{\parallel}(r_{\parallel}) \simeq \mathcal{A} \text{sen} \left(2\pi \frac{r_{\parallel}}{\lambda} + \phi \right) r_{\parallel}^{-\eta}, \quad (6.1)$$

donde \mathcal{A} y ϕ son constantes que pueden determinarse numéricamente y λ representa la separación promedio entre los planos esmécticos. Para el caso que estamos considerando se obtiene $A = 0.029$, $\phi = 1.8$ y $\lambda = 0.315$.

Entonces, aparte de una constante multiplicativa, se tiene

$$I_{\parallel}(k) = \mathcal{A}_{\parallel} \int_0^{\infty} dr_{\parallel} \text{sen} \left(2\pi \frac{r_{\parallel}}{\lambda} + \phi \right) r_{\parallel}^{-\eta} \exp(-ikr_{\parallel}). \quad (6.2)$$

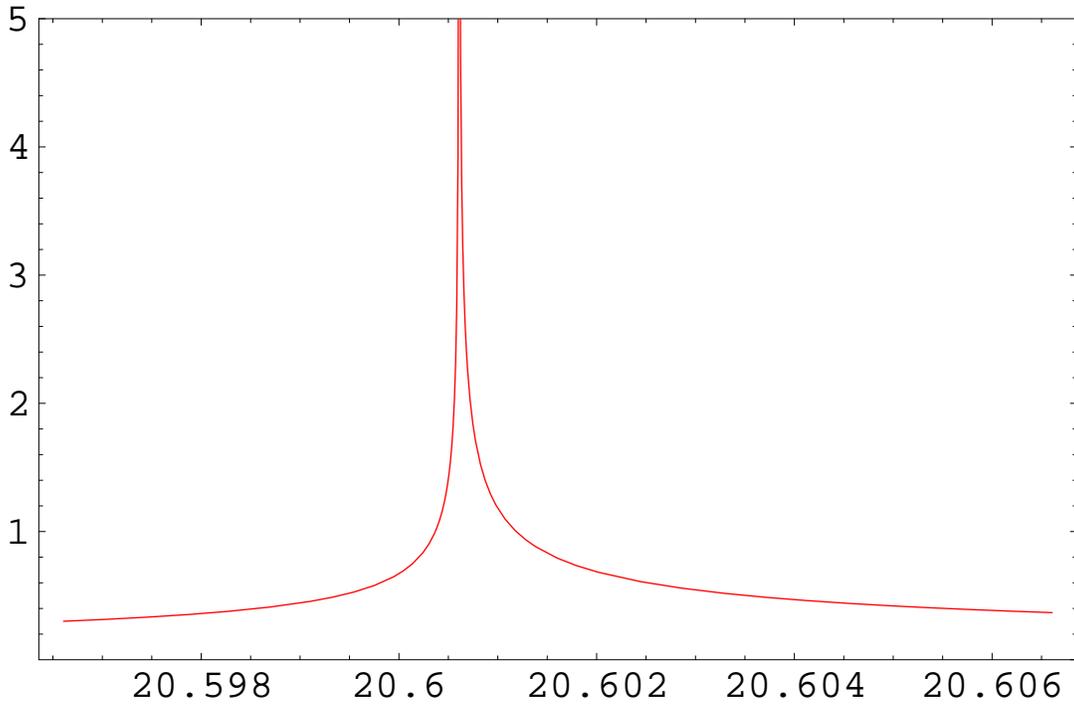


Figura 6.12: Factor de estructura dinámica $I_{\parallel}(k)$ de la función h_{\parallel} evaluada numéricamente, para $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$, $p = 50$ y $N = 1000$. Este pico se encuentra centrado en $2\pi/\lambda = 20.60$

Esta integral puede determinarse. Sin embargo, la expresión resultante es muy engorrosa y no la escribiremos explícitamente aquí. En vez de ello, presentamos en la figura 6.12 la curva que resulta al evaluar la parte real del lado derecho de la expresión (6.2) con los valores de los parámetros \mathcal{A} , ϕ , λ_{\parallel} y η , presentados previamente.

La figura 6.12 muestra que el espectro de dispersión $I_{\parallel}(k)$ consiste de un pico asimétrico muy pronunciado centrado en el valor $2\pi/\lambda \sim 20.60$.

Este comportamiento es similar al observado en los experimentos de dispersión de rayos X en membranas esmécticas, tal como puede apreciarse al comparar las Figuras 6.12 y 3.9 b).

Un análisis similar al anterior puede hacerse para el caso de las funciones de distribución en las capas esmécticas, h_{\perp} .

La figura 6.13 muestra el comportamiento de las funciones $h_{\perp}(r_{\perp})$. Estas funciones fueron calculadas también para el sistema de ADD de $N = 1000$ para la geometría $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$ a las presiones $p = 50$, $p = 75$ y $p = 100$.

El comportamiento obtenido muestra claramente que el orden posicional de las moléculas a lo largo de la dirección \hat{n}_{sm} y en la dirección perpendicular es radicalmente diferente. En comparación con la correlación que existe entre las posiciones de las moléculas en la dirección del director esméctico, la correlación en las capas esmécticas se extingue mucho más rápida-

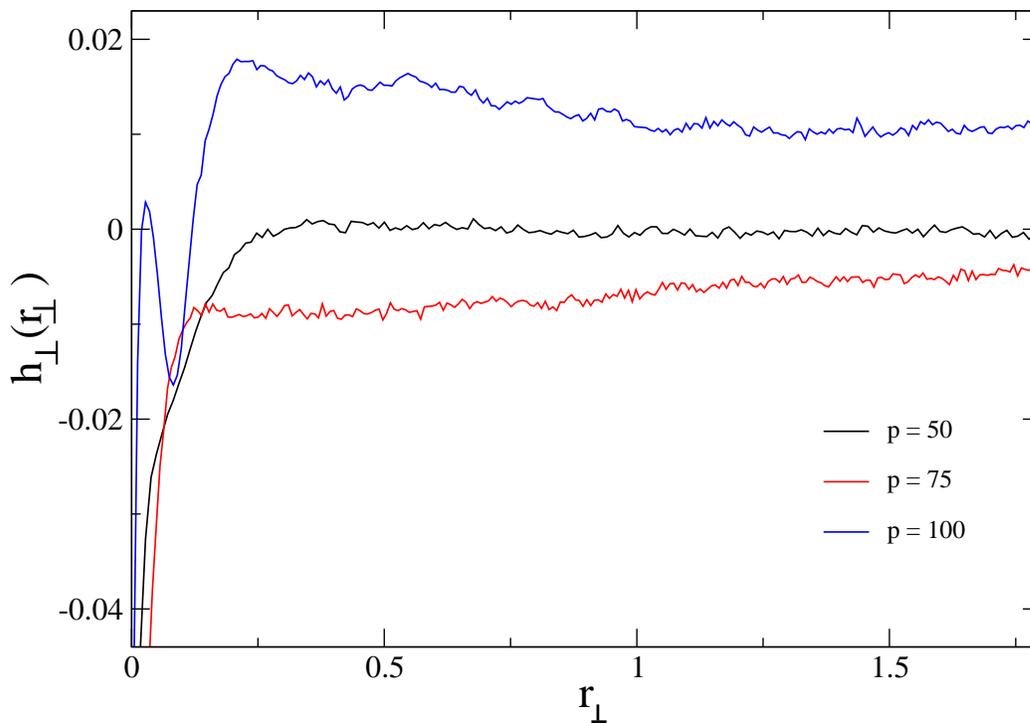


Figura 6.13: Factor de estructura $h_{\perp}(r_{\perp})$ para las presiones de $p = 50, 75$ y 100 para $N = 1000$ partículas a la geometría molecular $A = 1/3$ y $\theta = 45$.

mente. Utilizando los mismos términos que se usan en el estudio de las membranas esmécticas, podríamos decir que el modelo de ADD exhibe una fase esméctica, caracterizada por la presencia de cuasi orden de largo alcance en la dirección perpendicular a los planos esmécticos y orden de corto alcance a lo largo de éstos.

6.6 Evidencia de la fase anticlínica o $Sm - O$

En las secciones anteriores nos hemos enfocado en mostrar la presencia de la fase esméctica para la geometría particular $A = 1/3$, con $\theta = 45^\circ$, por medio de las funciones de distribución paralela y perpendicular al director esméctico.

Evidencia cualitativa que se muestra en la figura 6.14, ilustra una estructura estratificada muy particular, donde el ordenamiento en una capa ocurre únicamente entre moléculas del mismo tipo enantiomérico. Más aún, las capas formadas por una sola especie enantiomérica

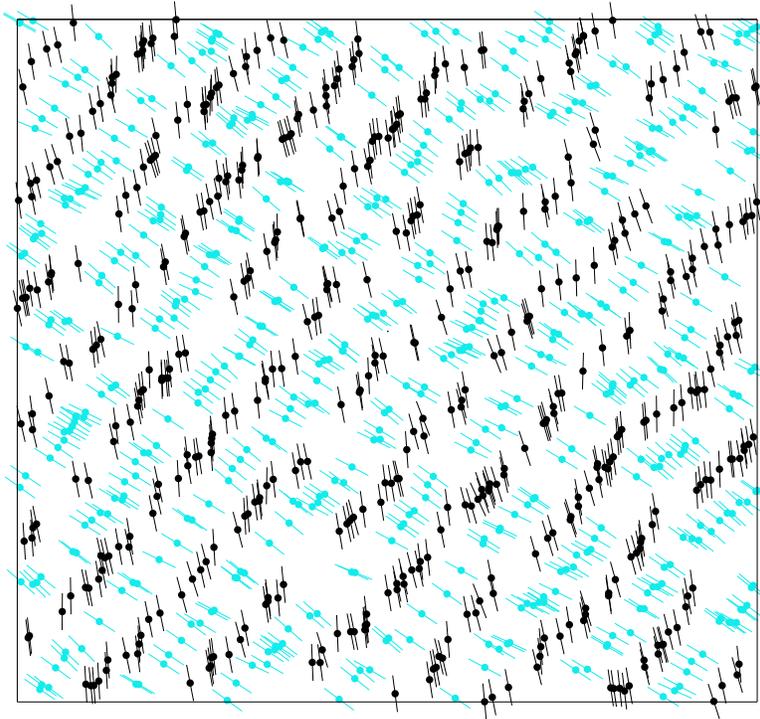


Figura 6.14: Posiciones de los centros de masa unidos a un segmento del cuerpo molecular de un sistema racémico con geometría $A = 1/3$, $\theta = 45^\circ$ a una presión $p = 100$. En esta configuración final de equilibrio podemos observar la formación de capas como en la fase esméctica, pero cada capa esta formada por moléculas de la misma especie y las capas entre especies se encuentran alternadas.

se acoplan alternadamente y la inclinación de la orientación de los cuerpos moleculares unidos a los centros de masa sugiere la presencia de la fase esméctica anticlínica. Debido a que las inclinaciones moleculares se alternan plano a plano, como en una fase anticlínica o $Sm - O$, las cuales fueron descritas en el capítulo 2. La orientación molecular de la capa depende de si está formada de moléculas del tipo R o de su enantiómero, por lo tanto, las inclinaciones de la capa también se encontrarán distribuidas alternadamente.

La manera de verificar que efectivamente la estructura encontrada en la figura 6.14 es una fase alternada entre capas constituidas por la misma especie enantiomérica, es calculando el factor de estructura paralelo al director esméctico. En la figura 6.16 la línea punteada muestra la función $h_{\parallel}(r_{\parallel})$, tomando en cuenta a todas la moléculas sin importar su identidad. Mientras que la línea sólida representa a $h_{\parallel}(r_{\parallel})$ considerando únicamente moléculas de la misma especie enantiomérica.

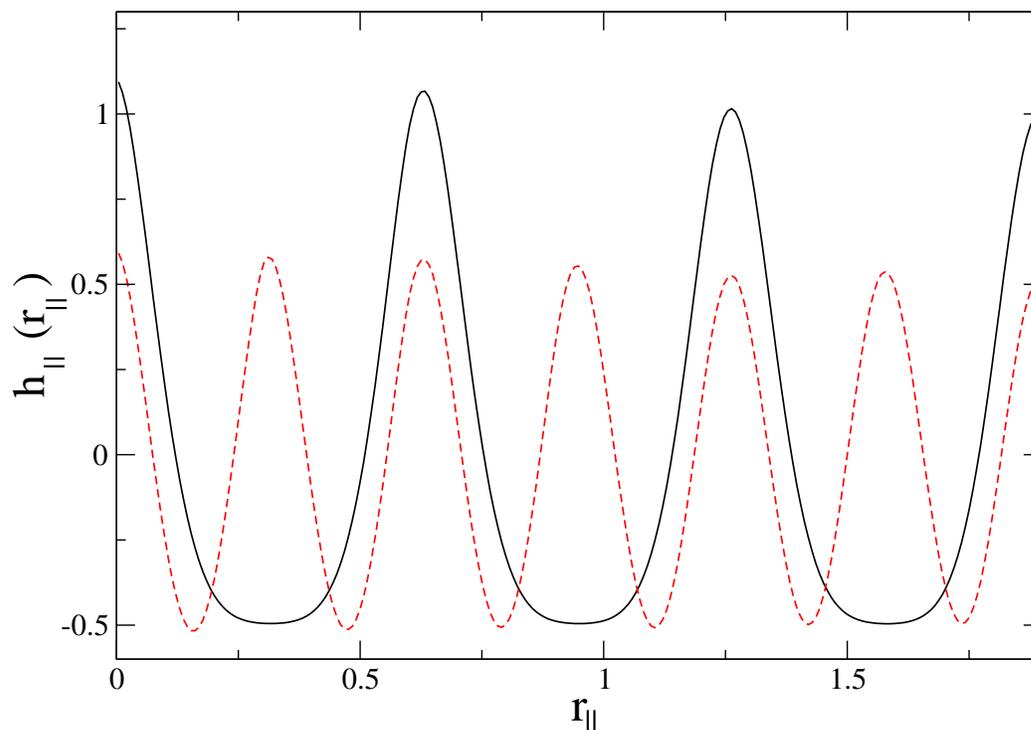


Figura 6.15: La línea punteada muestra el factor de estructura paralelo a \hat{n}_{sm} cuando se consideran todas las moléculas sin importar su identidad. Mientras que la línea sólida es el factor de estructura paralelo a \hat{n}_{sm} cuando se considera únicamente la correlación entre moléculas de la misma especie.

Por lo tanto, la figura 6.16 exhibe que para el sistema racémico con geometría molecular $A = 1/3$ y $\theta = 45^\circ$, se presenta una estructura de equilibrio de la forma esméctica anticlínica. Cabe señalar que la fase esméctica anticlínica no se observa para ninguna geometría molecular en un sistema puro.

Por otro lado, una vez obtenidos los factores de estructura, $h_{\parallel}(r_{\parallel})$, para las presiones $p = 50$, 75 y 100 se determinó la distancia entre los primeros máximos obtenidos, ξ . La forma explícita de calcular ξ se explicó en el capítulo 4, por las ecuaciones 4.12 y 4.13. Estas cantidades determinan la distancia promedio a la que se encuentran dos centros de masa de moléculas de la misma especie, $\xi_{=}$, y entre moléculas con diferente identidad, ξ_{\neq} .

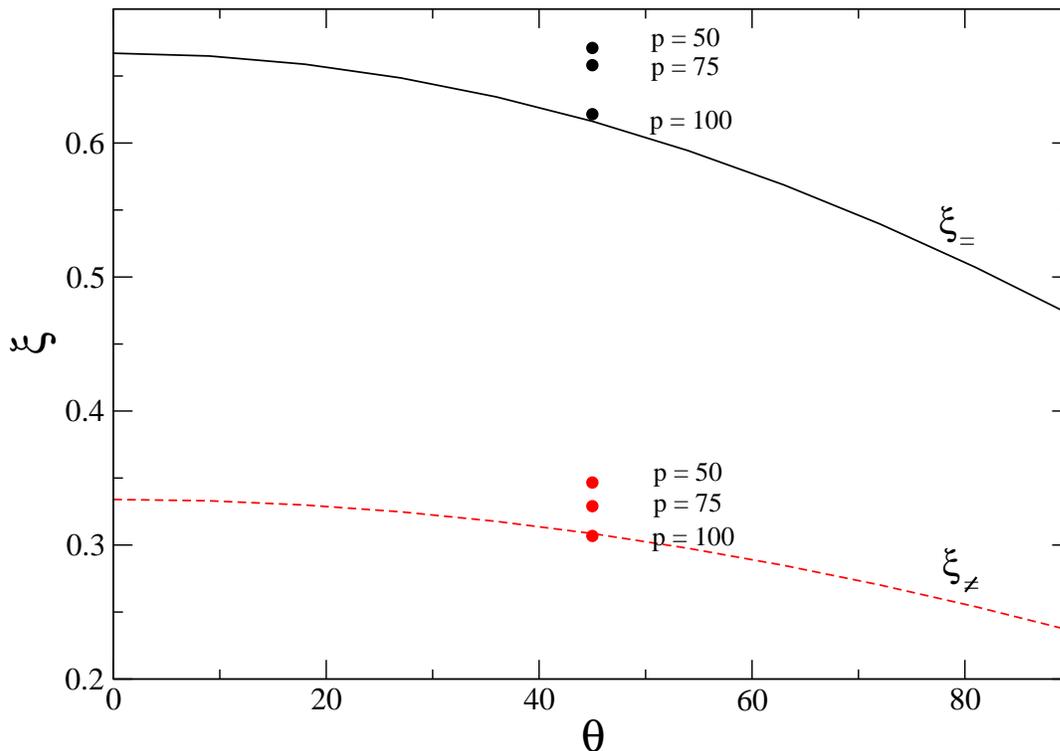


Figura 6.16: Medidas de acoplamiento $\xi_{=}$ y ξ_{\neq} . Los puntos representan los valores de estas cantidades obtenidos mediante las simulaciones a diferentes presiones. Cuando la presión aumenta este valor tiende al valor predicho anteriormente, ecuaciones 4.12 y 4.13.

De la figura 6.16 podemos concluir que al aumentar la presión, *i.e.*, al incrementar la densidad, obtenemos la distancia predicha teóricamente por las ecuaciones 4.12 y 4.13 y la cual

se exhibe en la figura 4.9. Por lo tanto, como era de esperarse, al incrementar la densidad del sistema el acoplamiento entre las capas de la fase esméctica anticlínica se hace cada vez más compacto. Puede apreciarse en la figura 6.16 que la cantidad ξ depende del valor del ángulo θ .

Parte III

Conclusiones

En esta tesis se ha estudiado el comportamiento termodinámico de un sistema compuesto por agujas rígidas dobladas, que se encuentran completamente restringidas a moverse en una caja bidimensional. Para ello, se han utilizado simulaciones de Monte Carlo en los ensambles *NVT*, *NPT* y *Gibbs*. El modelo de agujas duras dobladas, tal como fue introducido en la sección 4.1, presenta al mismo tiempo tanto características quirales, es decir, las moléculas pueden presentarse como ambas componentes de un par enantiomérico, como propiedades anisotrópicas, esto es, es posible definir un eje molecular largo. Entonces mediante el estudio del modelo de agujas duras dobladas, es posible investigar el comportamiento de un sistema que puede exhibir igualmente segregación quiral como fases líquido cristalinas y con ello, estudiar también la influencia de la quiralidad en la formación de mesofases.

En la primera parte de esta tesis, se ha estudiado la segregación quiral en el modelo de ADD. En particular, se ha estudiado en detalle cómo puede afectar la geometría molecular a la segregación de una mezcla racémica de agujas rígidas dobladas, cuando el sistema ADD interactúa mediante diferentes potenciales intermoleculares. Con este propósito, se han estudiado tres modelos específicos, a saber: un sistema de ADD que interactúan mediante un potencial infinitamente repulsivo, ecuación 4.2; y sistemas de ADD con una geometría particular, $A = 1/3$, que poseen uno y dos sitios de interacción del tipo Lennard-Jones, tal como se muestra en la figuras 4.2 a) y b), además de la interacción infinitamente repulsiva.

El diagrama de fase que se muestra en la figura 5.1, exhibe para distintas geometrías moleculares, alguno de los tres regímenes de comportamiento de la fase de equilibrio, dependiendo de la densidad: racémico, parcialmente segregado y totalmente segregado. Para la geometría molecular $A = 1/3$ el estado estable es cuando del sistema se encuentra en forma de mezcla racémica, es decir, mediante la simulación de este sistema no fue posible alcanzar los regímenes de segregación parcial o total en este caso.

Para estos casos, fue posible mostrar que la contribución atractiva del potencial intermolecular contenida en la interacción de LJ, favorece la segregación quiral. Concretamente, se ha demostrado que para la geometría en la que el brazo molecular tiene longitud $A = 1/3$, no es posible observar segregación cuando el potencial es únicamente infinitamente repulsivo. Esto se debe a que la geometría molecular en este caso específico, sólo favorece el acoplamiento entre capas adyacentes de las moléculas del tipo *R* con las del tipo *S*, pero de ninguna manera se observa la presencia de capas adyacentes entre moléculas *RR* o *SS*, tal como se ilustra en la figura 5.4. Para esta geometría, se intentó observar segregación en sistemas cuyas densidades variaron entre $\rho^* = (30, 150)$, en simulaciones de MC en el ensamble *NPT*. Estas densidades incluyen densidades más altas que las que se han reportado anteriormente para el estudio de cualquier otra conformación molecular. Sin embargo, no fue posible observar la segregación. Para esta geometría, cuando el potencial contiene únicamente la interacción del tipo infini-

tamente repulsiva, el estado racémico es favorecido, incluso para altas densidades porque no existen contribuciones energéticas relevantes en potencial de interacción molecular que pudieran contrarrestar el efecto entrópico del acoplamiento molecular.

Por otra parte, el sistema con la misma geometría, pero en el que las interacciones de LJ están presentes, puede exhibir una segregación quiral relativamente alta. Por ejemplo, estos estudios se realizaron en el ensamble de Gibbs y analizando una sola caja de simulación se obtiene alrededor del 98% de las componentes R contra el 2% de las componentes S , cuando la densidad es $\rho^* = 14$. Este constituye uno de los resultados más importantes de esta tesis.

En el caso de las ADD con un centro de interacción de LJ, el sistema exhibe una enantioselectividad satisfactoria al nivel, por ejemplo, de la que se requiere en los ensayos experimentales [8], para las temperaturas adimensionalizadas $T^* = 0.2$ y 0.25 . El diagrama de fases obtenido para este sistema se muestra en la figura 5.11 que corresponde a los datos reportados anteriormente en la tabla 5.3. En la Sección 5.2.2 se ha discutido en detalle también el caso del sistema de ADD con dos sitios de interacción LJ. Con respecto al caso de un sólo sitio, se ha observado que la transición de un estado segregado a uno de mezclado, se presenta a temperaturas más altas. Además, el rango de temperaturas en el cual ocurre esta transición en comparación con el caso de un sitio LJ es más amplio.

Hasta donde sabemos, el modelo de ADD constituye uno de los pocos sistemas en los que la segregación quiral puede observarse y analizarse como función de las propiedades estructurales de la moléculas, de sus propiedades de interacción y de las condiciones termodinámicas a las que el sistema es sometido.

Estas características hacen al modelo de ADD lo suficientemente general, como para pensar que algunos sistemas físicos reales pudieran seguir el comportamiento presentado en esta tesis. Sin embargo, debe recordarse que el modelo de ADD no tiene, hasta donde sabemos, una contraparte experimental. No obstante, debe tenerse en cuenta que, con la ayuda de experimentos como los realizados por Nassoy [19], Bernasek [52], etc., la segregación quiral en dos dimensiones es cada día más aceptada, debido a que se creía que solamente se podía producir en sistemas tridimensionales.

La generalización del nuestro modelo para considerar estos casos, como se mencionó previamente, está más allá de los objetivos planteados en esta tesis.

Otro de los resultados importantes en cuanto a segregación quiral se obtuvo en la sección 4.3 al calcular el grado de quiralidad, $\chi(R)$, por la primera medida de quiralidad, la medida de Gilat y la medida de Hausdorff para distintas geometrías moleculares. De dichos resultados podemos rescatar el hecho de que la cantidad $\chi(R)$ es máxima para la geometría $A = 1/3$. Cabe remarcar que en este caso el valor de $\chi(R)$ denota que existe una mayor diferencia estructural entre las moléculas R y S ; pero a pesar de este hecho el acoplamiento entre ellas no se ve

desfavorecido, sino al contrario, las configuraciones de equilibrio obtenidas para este caso son el de mezclas racémicas. Por lo tanto, una de las preguntas que queda abierta es si el cálculo de $\chi(R)$ puede brindar información acerca de la segregación que puede presentar un sistema o este resultado es un caso particular del modelo ADD.

La última parte de esta tesis estuvo dedicada al estudio de diversas fases termodinámicas que exhibe el modelo de ADD. En particular, se estudiaron las fases líquido cristalinas que, bajo diferentes condiciones, atraviesa este modelo. Como cabría esperar intuitivamente, el modelo da lugar a fases líquido cristalinas debido a la estructura explícitamente anisotrópica de los constituyentes moleculares.

Primeramente, hemos estudiado en detalle las mesofases que exhiben tanto un sistema puro bajo condiciones similares a las que han sido reportadas en otras simulaciones de MC en la literatura como una mezcla racémica de ADD, con el propósito de exhibir a detalle el tipo de fases líquido cristalinas que presentan estos sistemas.

Como se sabe la presencia de las fases líquido cristalinas ocurre a densidades lo suficientemente altas y para el sistema racémico de ADD a la densidad $\rho^* = 18$ para algunas conformaciones moleculares se tiene la región denotada como segregación parcial. Por lo tanto, para $\rho^* = 18$ para un sistema racémico estudiado en el ensamble NVT se obtiene la formación de cúmulos de tal manera que la fase global no es homogénea. A pesar de que existe orden orientacional en los cúmulos de manera global el orden orientacional se ve disminuido considerablemente debido a que la orientación de los cúmulos no es la misma. Sin embargo, para las geometrías particulares $A = 1/4$ y $A = 1/3$ se presenta un caso anómalo debido a que incluso a altas densidades no es posible encontrar segregación parcial o total con interacciones puramente entrópicas. De tal manera, que el estado de equilibrio es el racémico.

Así, uno de los resultados importantes de esta tesis, consistió en la observación de que una mezcla racémica de ADD puede exhibir una fase esméctica, $Sm - O$, que no fue encontrada en un sistema puro. Primeramente, tal como se aprecia en las configuraciones de equilibrio mostradas en la figura 6.6, bajo las condiciones termodinámicas apropiadas, $A \in (0.24, 0.36)$ a una $\rho^* = 18$, las moléculas en una mezcla racémica de ADD se ordenan en capas separadas regularmente, lo cual nos permite sugerir que el sistema se encuentra en la fase esméctica. Pero a diferencia del caso de un sistema puro en la cual se presentan las fases esméctica A o C, en un sistema racémico cualitativamente no se observa la presencia de ninguna de estas fases aunque como ya se menciono si se presenta un ordenamiento por capas del tipo anticlinico. Esta observación se ha validado al calcular las funciones de distribución radial en las direcciones perpendicular y paralela a las capas, i. e., en las direcciones paralela y perpendicular al director esméctico, \hat{n}_{sm} , respectivamente. En este sentido, se ha demostrado que para distancias del orden o mayores que una longitud molecular, la amplitud del factor de estructura en la dirección

paralela al director esméctico, decrece en la forma de una ley de potencias, $r_{\parallel}^{-\eta}$, mientras que a lo largo de las capas moleculares el factor de estructura decae muy rápidamente. Esto demuestra cuantitativamente que el orden posicional de las ADD en esta fase es mucho más robusto y tiene un alcance mucho mayor en la dirección de \hat{n}_{sm} , que en la dirección perpendicular. Este comportamiento es muy similar al observado en los experimentos de dispersión de rayos X en membranas esmécticas [46], [45].

En este contexto, puede decirse que las funciones de distribución exhiben QLRO en la dirección del director esméctico y SRO en la dirección perpendicular, y se han propuesto dos geometrías para un experimento hipotético de dispersión de rayos X en la mezcla racémica de ADD, que podrían implementarse para observar la diferencia en el rango del alcance del orden posicional mencionada previamente. Se ha demostrado que los espectros de dispersión, o bien, las contrapartes espacio de Fourier de las funciones de distribución, también exhiben un comportamiento radicalmente opuesto como función del número de onda cuando el vector de onda es paralelo se dirige en la dirección paralela a \hat{n}_{sm} o en la dirección perpendicular. Nuevamente, este comportamiento es cualitativamente muy parecido al observado experimentalmente.

Si bien, el comportamiento observado en el modelo de ADD es similar al reportado para muchos sistemas y experimentos reales, debe mencionarse nuevamente que nuestro modelo no tiene una contraparte experimental directa. Por ello, no se pretende en esta tesis reproducir de manera precisa las mediciones realizadas en un sistema particular, sino obtener conclusiones más generales y cualitativas que pudieran ser válidas para sistemas con características parecidas a las de las ADD.

Finalmente, por medio del análisis del factor de estructura paralelo al director esméctico se ha mostrado que una mezcla racémica de ADD se ordenan por capas alternadas, *i. e.*, primero se tiene una capa formada únicamente por moléculas del tipo R y posteriormente una capa de moléculas del tipo S y así sucesivamente. Cualitativamente podemos observar en la figura 6.6 que las capas formadas por moléculas del tipo R forman un ángulo θ_R entre la capa esméctica y el director nemático, \hat{n} . Mientras que las del tipo S forman un ángulo θ_S entre la capa esméctica y \hat{n} . Por lo tanto, también existe una alternancia entre los ángulos que forman las capas y \hat{n} , lo cual sugiere la formación de la fase esméctica anticlínica o $Sm - O$. Como mencionamos anteriormente no se esperaba la presencia de la fase $Sm - O$ debido a que, experimentalmente, esta fase está asociada a los momentos dipolares de las moléculas [49], [50]. Sin embargo, se encontró evidencia de la presencia de la fase anticlínica, la cual es el resultado de efectos puramente entrópicos. Por lo tanto, como conclusión importante podemos decir que no es necesario la presencia de interacciones de largo alcance para obtener esta mesofase.

Una posible corroboración de estos estudios la constituyen los experimentos en los que se observan estructuras líquido cristalinas sobre películas delgadas o membranas [46], [45]. Sin

embargo, debe mencionarse nuevamente que nuestro modelo no intenta reproducir las observaciones realizadas en un caso particular, sino obtener conclusiones más generales que pudieran ser válidas para sistemas con características estructurales y de interacción intermolecular similares.

MECÁNICA ESTADÍSTICA

A.1 Promedios estadísticos

Uno de los resultados más importantes de la Mecánica Estadística es que la función de partición contiene toda la información necesaria para calcular las propiedades termodinámicas del sistema [79, 95]. La función de partición canónica, es decir, la función de partición para un sistema con un número de partículas fijo N , un volumen dado V , y que se encuentra en contacto con un baño térmico a la temperatura T , está dada por:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp [-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)], \quad (\text{A.1})$$

donde \vec{r}^N representa el conjunto de las coordenadas de las N partículas, \vec{p}^N los momentos conjugados correspondientes, $\beta = 1/k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzman, $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$ es la longitud de onda térmica y el factor $N!$ en el denominador está asociado con la indistinguibilidad de las partículas. $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ es el Hamiltoniano del sistema, el cual involucra todas las interacciones presentes y representa la energía total del sistema como función de las coordenadas y los momentos. Para sistemas conservativos, $H = K + U$ donde K representa la energía cinética del sistema y U es la energía potencial.

Usualmente, la energía cinética puede escribirse como una expresión cuadrática de los momentos generalizados, por lo que su contribución a la función de partición puede ser obtenida analíticamente. La dificultad principal que se presenta al evaluar la función de partición de sistemas no triviales. Donde la dificultad radica en calcular la contribución que proviene de la energía potencial de las moléculas. Esta contribución se conoce usualmente como la integral

configuracional y puede escribirse de manera general como

$$Z(N, V, T) = \int d\vec{r}^N \exp[-\beta U(\vec{r}^N)]. \quad (\text{A.2})$$

El promedio de una cantidad que depende de las posiciones y los momentos de las moléculas, $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, puede escribirse como la razón de las integrales,

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{p}^N d\vec{r}^N A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \exp[-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}{\int d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp[-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}. \quad (\text{A.3})$$

La evaluación de $\langle A \rangle$ presenta, naturalmente, dificultades muy parecidas a las que se encuentran al evaluar la función de partición. Cuando no es posible evaluar el lado derecho de las expresiones (A.1)-(A.3), una buena alternativa consiste en implementar el método desarrollado por Metropolis para evaluar los promedios estadísticos de $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ [90, 96, 97, 98]. En la siguiente Subsección discutiremos brevemente en qué consiste el método de Metropolis.

A.2 Algoritmo de Metropolis

Con el propósito de ilustrar el método de Metropolis, consideraremos el promedio de una cantidad, $A(\vec{r}^N)$, que depende únicamente de las posiciones moleculares, en el esamble canónico. El promedio de esta cantidad está dado por

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{r}^N A(\vec{r}^N) \exp[-\beta U(\vec{r}^N)]}{Z(N, V, T)}, \quad (\text{A.4})$$

donde $Z(N, V, T)$ es la integral configuracional dada por la ecuación (A.2).

Este algoritmo fue desarrollado en 1953 por Metropolis *et al.* [90], y se basa en el hecho de que la probabilidad de que el estado i ocurra en un sistema clásico, está dada por

$$P_i = \frac{e^{-\beta U_i}}{Z(N, V, T)}, \quad (\text{A.5})$$

donde U_i es la energía potencial del sistema en ese estado. Esta probabilidad generalmente no puede expresarse analíticamente debido a la dificultad que representa evaluar denominador.

La observación fundamental de Metropolis es que, sin embargo, es posible generar una cadena de Markov de estados en el espacio fase, en la cual se genera un nuevo estado a partir del estado anterior, de tal forma que los estados generados están distribuidos de acuerdo con (A.5), cuando la cadena es lo suficientemente larga.

Específicamente, considérense dos estados, i y f , de los cuales el segundo se genera a partir

del primero. En el método de Metropolis se busca que la razón de las probabilidades de estos estados generados se aproxime a

$$\frac{P_i}{P_f} = e^{-\beta(U_i - U_f)}, \quad (\text{A.6})$$

que es el valor que cabría esperar de acuerdo con (A.5).

Desde el punto de vista físico, una de las condiciones que se deben imponer sobre la probabilidad de transición del estado i al estado f , $W_{i \rightarrow f}$, son que ésta debe estar normalizada [82]. Desde el punto de vista físico, las condiciones que se deben

La opción más utilizada en simulaciones de Monte Carlo es el algoritmo de Metropolis, en el cual, el estado f se genera del estado previo, i , produciendo un cambio configuracional en el sistema. La probabilidad de que este cambio sea aceptado está dada por

$$W_{i \rightarrow f} = \begin{cases} e^{-\beta(U_f - U_i)} & \text{si } U_f > U_i \\ 1 & \text{si } U_f \leq U_i \end{cases}. \quad (\text{A.7})$$

Un argumento físicamente intuitivo permite observar que esta elección para la probabilidad de transición genera asintóticamente estados que obedecen la distribución de Boltzmann (A.5). Considérense m_i sistemas en el estado i y m_f sistemas en el estado f , tal que $U_f < U_i$. Utilizando la expresión (A.7) se obtiene que el número de transiciones del estado i al f satisface

$$M_{i \rightarrow f} \propto m_i, \quad (\text{A.8})$$

mientras que número de transiciones de estado f al i es tal que

$$M_{f \rightarrow i} \propto m_f e^{-\beta(U_i - U_f)}, \quad (\text{A.9})$$

y el número neto de transiciones es

$$M_{i \rightarrow f} - M_{f \rightarrow i} \propto m_i - m_f e^{-\beta(U_i - U_f)}. \quad (\text{A.10})$$

Por lo tanto, el sistema converge a un estado estacionario en donde la condición de balance detallado se satisface, i. e. $M_{i \rightarrow f} - M_{f \rightarrow i} = 0$, cuando

$$\frac{m_i}{m_f} = e^{-\beta(U_i - U_f)}, \quad (\text{A.11})$$

que es la razón deseada.

En la práctica el método de Metropolis se implementa mediante el siguiente algoritmo [82, 96, 97].

1) Se modifica aleatoriamente la configuración de referencia i , con el propósito de generar una configuración de prueba, f .

2) Se calcula la diferencia de energías entre los estados i y f , $\Delta U = U_f - U_i$.

3) Se compara el factor de Boltzmann de la diferencia de energías contra un número aleatorio ξ en el intervalo $[0, 1]$.

4) Si $\xi < e^{-\beta\Delta U}$, se acepta la configuración f , creando así un punto en la cadena de Markov. El estado f se convierte en el estado de referencia i , y se repiten los pasos anteriores. 5) Si $\xi > e^{-\beta\Delta U}$, la configuración de prueba no es aceptada, el estado de referencia en la cadena de Markov sigue siendo el estado i y se repiten los pasos anteriores del 1) al 3).

Las configuraciones obtenidas mediante el algoritmo de Metropolis pueden utilizarse para estimar los promedios de las propiedades termodinámicas del sistema. Por ejemplo, el promedio de la función $A(\vec{r}^N)$, cuya expresión exacta está dada por (A.4), puede calcularse midiendo el valor de A en cada configuración aceptada durante la ejecución del algoritmo, A_i , y promediando, es decir

$$\langle A \rangle \simeq A_n = \frac{1}{n} \sum_i A_i, \quad (\text{A.12})$$

donde n es el número total de configuraciones generadas por el algoritmo.

Debe mencionarse que durante las primeras iteraciones del algoritmo de Metropolis, el sistema no se encuentra, por lo general, en equilibrio. Es decir, las primeras configuraciones no están distribuidas de acuerdo con la densidad de probabilidad de equilibrio (A.5), y, dependiendo de la configuración de la que se parta, de la naturaleza misma del sistema y de las condiciones termodinámicas, se requiere de un número variable de pasos para que el sistema se aproxime al equilibrio. Este proceso se llama comúnmente *termalización*.

Por lo tanto, las configuraciones que se encuentran fuera de equilibrio no deben considerarse al momento de evaluar los promedios de las propiedades de interés. El criterio que se utiliza para determinar el número de pasos requeridos para la termalización no es único, pues este proceso varía considerablemente de sistema a sistema y depende fuertemente también de la región del espacio fase que se desee estudiar. En el caso de las simulaciones de ADD, el criterio que se utilizará para identificar el proceso de termalización será descrito en forma detallada en los capítulos siguientes.

Con las modificaciones apropiadas, el método de Metropolis puede utilizarse para calcular propiedades termodinámicas de equilibrio no sólo en el ensamble canónico, sino en diversos ensambles como lo son el ensamble isobárico-isotérmico (NPT), y el gran canónico (μVT). Además, existe una variante del algoritmo de Metropolis que permite estudiar fases en coexistencia en fluidos moderadamente densos. Esta variante es conocida como ensamble de Gibbs [91]-[93]. En la siguiente sección describiremos brevemente la aplicación del algoritmo

de Metrópolis únicamente en los ensambles NPT y de Gibbs.

A.3 Ensembles estadísticos

La selección de los ensambles con el método Monte Carlo son: isóbarico-isotérmico (NPT), Canónico (NVT), Gran canónico (μVT), y más recientemente se ha incluido un ensemble que nos permite estudiar fases en coexistencia en fluidos moderadamente densos y es conocido como ensemble de Gibbs. El método de MC es muy flexible y puede adaptarse para calcular los promedios adecuados en cualquier ensemble. A continuación mencionaremos brevemente sólo los ensambles NPT y de Gibbs.

A.3.1 Ensemble isobárico-isotérmico, NPT

El ensemble isobárico-isotérmico o NPT , es muy utilizado en simulaciones numéricas por dos razones principalmente, la primera esta relacionada con su contraparte experimental debido a que en condiciones reales resulta experimentalmente más fácil controlar parámetros como la presión y la temperatura. La segunda razón esta relacionada con las transiciones de fase de primer orden, debido a que en la vecindad de la transición la presión del sistema es libre de transformarse libremente a un estado de mínima energía libre (Gibbs) ajustando el volumen de la fase.

El pionero en relizar simulaciones MC para un sistema bidimensional de discos duros a presión constante fue Wood [99], a pesar de que su método es muy elegante no es utilizado en potenciales como Lennard-Jones. Posteriormente, en 1972 McDonald [84] utilizó este ensemble en sistemas con fuerzas intermoleculares continuas, como Lennard-Jones y es el método que describiremos brevemente a continuación.

Considerando la integral configuracional $Z(N, V, T)$ en el ensemble NVT en una caja tridimensional de volumen $V = L^3$.

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] \quad (\text{A.13})$$

Las variables naturales de este ensemble isobárico-isotérmico son N , P y T , el hecho de que la presión sea constante implica que el volumen fluctúa. De tal manera, que si queremos utilizar la ecuación A.13, es necesario hacer un cambio de variable para reescalar las coordenadas.

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

ahora, la integral configuracional se puede describir como

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N \exp[-\beta U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L)]$$

la energía libre asociada a este sistema es la de Helmholtz, la cual esta dada por

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Z(N, V, T) \\ &= F_{id}(N, V, T) + \Delta F(N, V, T) \end{aligned}$$

donde F_{id} corresponde a la energía libre de Helmholtz del gas ideal y el término $\Delta F(N, V, T)$ es la parte no trivial que esta asociada a las interacciones del sistema, y explícitamente esta energía esta definida como

$$\Delta F(N, V, T) = -k_B T \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N \exp[-\beta U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L)]$$

Ahora, consideremos la situación en la cual el sistema bajo observación de volumen V es un subsistema de un sistema de gas ideal de volumen $V_0 - V$, donde $V_0 \gg V$ y estan separados por un piston, tal como se muestra en la figura A.1.

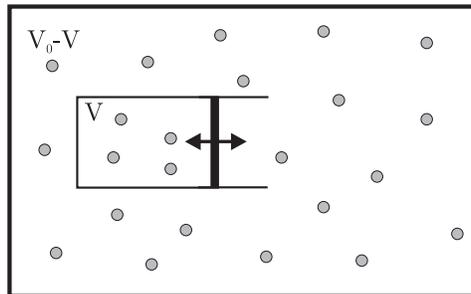


Figura A.1: Representación del ensamble N, P, T , dentro de un reservorio, donde las fluctuaciones del volumen del subsistema V son permitidas por medio del pistón que los separa.

Supongamos que el número total de partículas es M , de tal manera que el volumen accesible del sistema que no considera al subsistema V con N partículas esta determinado por un volumen $V_0 - V$ donde habitan $M - N$ partículas. Por consiguiente, la función de partición del sistema total será el producto de las funciones de partición del sistema y el subsistema.

$$\begin{aligned}
Z(N, M - N, V, V_0 - V, T) &= \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{N! (M - N)! \Lambda^{3N}} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}'_1 \dots d\vec{s}'_{M-N} \\
&\times \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N \exp[-\beta U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L)] \quad (\text{A.14})
\end{aligned}$$

La probabilidad de que N partículas en el subsistema tengan un volumen V esta dada por

$$P(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N \exp[-\beta U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}'_1 \dots d\vec{s}'_N \exp[-\beta U(\vec{s}'_1, \dots, \vec{s}'_N, L)]} \quad (\text{A.15})$$

Considerar el límite cuando el reservorio tiende a infinito implica que $V_0 \rightarrow \infty$, $M \rightarrow \infty$, mientras que la densidad, $\rho = (M - N)/V_0$ se mantiene finita. En este límite un pequeño cambio en el subsistema, es decir, una pequeña variación en N , no altera la presión del sistema grande, en este caso podemos simplificar las ecuaciones A.14 y A.15, utilizando el límite $V/V_0 \rightarrow 0$ y de la ley de gas ideal $\rho = p/k_B T$ como

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

así, es posible obtener la función de partición del ensamble NPT .

$$Y(N, P, T) \equiv \frac{p/k_B T}{\Lambda^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta pV) \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N \exp[-\beta U(\vec{s}^N, L)] \quad (\text{A.16})$$

La energía libre de Gibbs esta asociada al ensamble N, P, T , y puede ser determinada en terminos de la función de partición A.16 como $G(N, P, T) = -k_B T \ln Y(N, P, T)$. La densidad de probabilidad de encontrar al subsistema de N partículas en un volumen V es

$$\begin{aligned}
P(\vec{s}_1 \dots \vec{s}_N, V) &\propto V^N \exp(-\beta pV) \exp[-\beta U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L)] \\
&= \exp \left\{ -\beta [U(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, L) + pV - \frac{N}{\beta} \ln V] \right\}
\end{aligned}$$

Por lo tanto, en el esquema de Metropolis la probabilidad de aceptación de que un cambio de volumen sea permitido está dado por

$$W(V \rightarrow V') = \min \left\{ 1, \exp \left(-\beta \left[U(\vec{s}^N, L') - U(\vec{s}^N, L) + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right] \right) \right\}$$

A.3.2 Ensamble de Gibbs, μPT

La idea básica del ensamble de Gibbs es considerar a un sistema macroscópico donde dos fases, que denotaremos de ahora en adelante como I y II , se encuentren coexistiendo en equilibrio termodinámico. Este ensamble fué desarrollado por Panagiotopoulos en 1987 [91]-[93], y nos permite estudiar dos regiones microscópicas del bulto de las fases lejos de su interfase.

La presencia de fases en coexistencia implica la existencia de equilibrio termodinámico entre ellas, lo cual físicamente se ve traducido a la presencia de equilibrio térmico, químico y mecánico. La presencia de equilibrio térmico indica que la temperatura de las fases en coexistencia es la misma $T_I = T_{II}$, el equilibrio químico del sistema implica la igualdad de los potenciales químicos $\mu_I = \mu_{II}$ en ambas regiones, mientras que el equilibrio mecánico se obtiene cuando ambas fases se encuentran a la misma presión $P_I = P_{II}$. De tal manera, que las variables naturales asociadas a este ensamble son μ, P, T , lo cual nos indica inmediatamente que las variables que fluctúan son el número de partículas, N , el volumen, V , y la energía, E . Estrictamente hablando en el lenguaje de la mecánica estadística la palabra “ensamble” no está bien empleada para describir esta formulación, debido a que todas las variables naturales involucradas son sólo intensivas, a diferencia de los ensambles mencionados anteriormente que involucran al menos una variable extensiva, por ejemplo, el volumen. Por esta razón en el sentido riguroso es preferible denotarlo como método de Gibbs más que como ensamble, sin embargo a lo largo de este trabajo nos referiremos a este método como ensamble de Gibbs.

Ahora nos enfocaremos en la formulación del método de Gibbs en el cual el número total de partículas, $N = N_I + N_{II}$, está fijo y el volumen total V de las dos cajas de simulación se mantiene constante, $V = V_I + V_{II}$, lo cual implica que el sistema total se encuentra en condiciones del ensamble N, V, T .

Considerando que las partículas de ambas cajas de simulación están sujetas a la misma interacción molecular y que los volúmenes de cada región pueden fluctuar bajo la condición

$V = V_I + V_{II}$, la función de partición esta dada por

$$\Xi(N, V, T) \equiv \sum_{N_I=0}^N \frac{1}{V \Lambda^{3N} N_I! (N - N_I)!} \int_0^V dV_I V_I^{N_I} (V - V_I)^{N - N_I} \\ \times \int d\vec{s}_1^{N_I} \exp[-\beta U(\vec{s}_1^{N_I})] \int d\vec{s}_2^{N - N_I} \exp[-\beta U(\vec{s}_2^{N - N_I})]$$

La probabilidad de encontrar una configuración con N_I partículas en la caja 1 con un volumen V_I y posiciones $\vec{s}_1^{N_I}$ y $\vec{s}_2^{N - N_I}$ esta dada por

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

y esta probabilidad es la que nos sirve para determinar las reglas de aceptación de los movimientos realizados en el ensamble de Gibbs. Así, con la finalidad de continuar con el esquema dado por *MC* en el ensamble de Gibbs son permitidos tres tipos de movimientos, los cuales se muestran en la figura A.2.

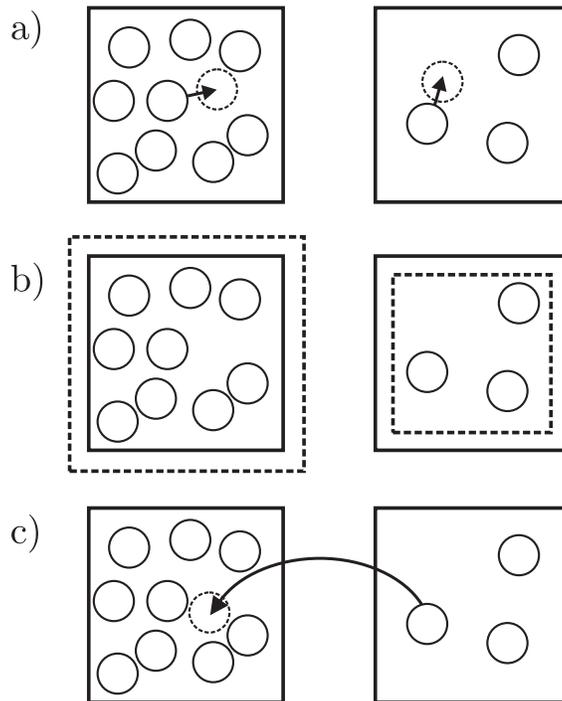


Figura A.2: Movimientos realizados en el ensamble de gibbs, en a) Desplazamientos o rotaciones en cada caja de simulación, b) Cambios de volumen de las cajas bajo la condición $V = V_I + V_{II}$, c) transferencia de partículas entre cajas.

i) Desplazamientos o rotaciones de una partícula seleccionada al azar. La probabilidad de

aceptación de este movimiento es la típica del ensamble N,V,T en la cual sólo la diferencia de energías entre el estado de prueba y el inicial es importante.

$$W_{i \rightarrow f} = \min\{1, \exp(-\beta\Delta U)\}$$

ii) Cambios de volumen entre las cajas de simulación, de tal manera que el volumen total se mantenga constante. Lo anterior implica que si una caja disminuye su volumen la otra lo aumentara en la misma proporción. El criterio de aceptación para que un cambio de volumen en una caja ocurra esta dado por

$$W_{i \rightarrow f} = \min \left\{ 1, \frac{(V_I^f)^{N_I} (V - V_I^f)^{N - N_I}}{(V_I^i)^{N_I} (V - V_I^i)^{N - N_I}} \exp(-\beta\Delta U) \right\}$$

donde V_I^i y V_I^f representa el volumen inicial y final de la caja I .

iii) Transferencia de partícula seleccionada al azar de una caja a la otra. El criterio de aceptación de este movimiento esta descrito por

$$W_{i \rightarrow f} = \min \left\{ 1, \frac{N_I (V - V_I^f)}{(N - N_I + 1) V_I} \exp(-\beta\Delta U) \right\}$$

La gran ventaja que proporciona este ensamble consiste en que el sistema al evolucionar encuentra la densidad adecuada en cada caja de simulación para que las fases coexistan y que puede ser utilizado para estudiar la coexistencia de fases en equilibrio de sistemas de mezclas de multicomponentes.

Como hemos mencionado anteriormente uno de los objetivos principales de este trabajo es el estudio del fenómeno de segregación quiral, lo cual se realizará por el ensamble de Gibbs (GMC), dicho ensamble ha sido descrito anteriormente. Pero, además los resultados obtenidos con GMC serán verificados con la modificación propuesta por Amar, *et al.* para estudiar mezclas binarias simétricas [100]. La modificación de Amar consiste en omitir los movimientos en los volúmenes de las cajas y nos referiremos a este método de ahora en adelante como GMC modificado.

A.4 Detalles de la simulación

Para finalizar este capítulo, en esta sección se discutirán brevemente algunos de los detalles involucrados en las simulaciones de MC de diversos sistemas físicos. Si bien estos detalles son de gran importancia para obtener un programa de simulación eficiente, deben ser tomados en cuenta también al interpretar físicamente los resultados obtenidos.

A.4.1 Condiciones de frontera periódicas

Se ha mencionado previamente que las simulaciones de MC proporcionan información acerca de algunas propiedades macroscópicas de los sistemas bajo estudio. Sin embargo, es claro que los sistemas simulados computacionalmente son de tamaño finito, debido al tiempo de cómputo que requiere simular los grados de libertad con que contribuye cada átomo o molécula del sistema. Hoy en día únicamente es posible simular cientos o miles de partículas, lo cual se encuentra muy lejos del límite termodinámico. Debido a que el número de partículas empleadas en simulaciones es reducido, podrían existir diferencias entre el comportamiento de un sistema simulado y el observado en un sistema real. En particular, en un sistema de tamaño finito, podría esperarse una influencia significativa de la superficie, es decir, de las interacciones de las paredes del contenedor con los átomos o moléculas, mientras que en un sistema usual de la mecánica estos efectos son despreciables. Computacionalmente, la manera de minimizar los efectos de la superficie debidos al tamaño finito del sistema, es aplicando condiciones de frontera apropiadas. En este sentido, las llamadas *condiciones de frontera periódicas* (*pb*), son la alternativa más utilizada. El uso de *pb* consiste en considerar al volumen V que contiene N partículas como celda primitiva de una latice periódica infinita, es decir, replicas en el espacio de la celda primitiva dan como resultado el bulto del sistema, a estas replicas se les conoce como *celdas imagen*. Las celdas imagen son copias idénticas de la celda primitiva y se encuentran distribuidas periódicamente a lo largo de todas las direcciones espaciales, tal como se muestra en la figura A.3. De tal manera, que la región constituida por el volumen V , constituye un elemento representativo de un sistema macroscópico y, en este caso, puede emplearse para determinar las propiedades termodinámicas de éste último.

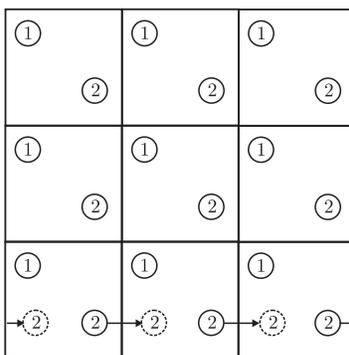


Figura A.3: Representación de las condiciones de frontera periódicas, donde la celda imagen se expande a lo largo de todas las direcciones espaciales. En las replicas inferiores se muestra como se mantiene fijo el número de partículas de una celda al realizar un movimiento, la salida de una partícula de la celda implica la entrada de otra de la misma especie en la cara opuesta de la celda.

Las celdas imagen mantienen la misma configuración de los átomos de la celda primitiva, por lo tanto a un cambio en la posición de alguno de los átomos de la celda imagen, le corresponde un movimiento idéntico en la celda primitiva o viceversa. Esto significa que el movimiento de una partícula en la celda primitiva implica un movimiento en cada una de las celdas imagen correspondiente a la imagen asociada a esa partícula. Por lo tanto, cuando una partícula abandona la celda primitiva, esta pérdida será compensada por la entrada de otra partícula, que es justamente la imagen de la partícula original en la caja opuesta. Lo anterior se ilustra en las replicas inferiores de la figura A.3.

Al utilizar condiciones de frontera periódicas, la fuerza que siente la partícula i -ésima, está determinada por la fuerza que ejerce sobre ella cualquier otra partícula j , de la celda unitaria y de las imagenes periódicas de las partículas j , es decir, si la partícula i interactúa con j , entonces también lo hará con todas las replicas imagen de j . Por lo tanto, tendremos en principio, una cantidad infinita de contribuciones a la fuerza, para el caso de interacciones de largo alcance metodos especiales deben de ser incluidos para contabilizar estas contribuciones. Sin embargo, en el caso de interacciones de corto alcance como lo es el nuestro, basta con contabilizar las contribuciones de la imagen más cercana, lo cual implica que la molécula i sólo interactúa con la imagen más cercana de j , tal como se muestra en la figura A.4.

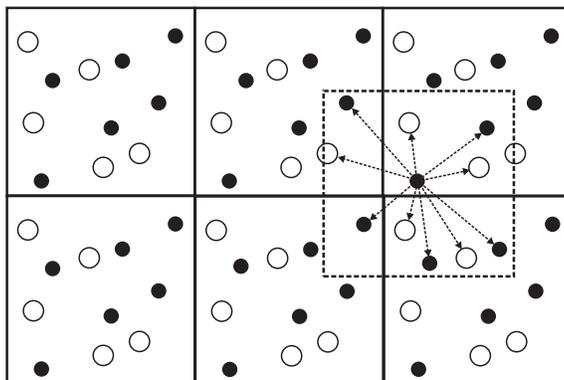


Figura A.4: Interacción de la partícula i con las imagenes más cercanas de las partículas j .

Esta aproximación implica que sólo serán contabilizadas las interacciones de la partícula i con las partículas j que se encuentren en una caja de volumen V centrada en i .

A.4.2 Unidades reducidas

En las simulaciones numéricas del modelo de ADD resultará conveniente trabajar en un sistema de unidades adimensionales. En esta sección definiremos este sistema de unidades, que incluye variables como la temperatura, la presión y la densidad en unidades reducidas, las cuales se

denotan con el superíndice *.

Con el propósito de definir las variables reducidas, se hará una selección conveniente de cantidades características en el sistema con dimensiones de energía, masa y longitud.

Las variables características en el modelo de ADD son la longitud total de las agujas, L , y la energía del pozo de la interacción de Lennard-Jones, ϵ . Con esto en mente, definimos la densidad reducida ρ^* , como

$$\rho^* = \rho A / N, \quad (\text{A.17})$$

donde $A = L^2$; la energía molar reducida como

$$u^* = \frac{u}{\epsilon}, \quad (\text{A.18})$$

donde u es la energía real; la presión reducida como

$$P^* = PL^2\epsilon^{-1}; \quad (\text{A.19})$$

y la temperatura reducida como

$$T^* = k_B T \epsilon^{-1}. \quad (\text{A.20})$$

La razón más importante para introducir unidades reducidas, radica en el hecho de que en muchas ocasiones, el comportamiento del sistema en diferentes escalas, puede ser calculado con una sola simulación en unidades reducidas, es decir, en estas unidades una gran cantidad de combinaciones de ρ , T , σ , y ϵ corresponden al mismo estado. Cuando un sistema se comporta de esta manera se dice que obedece la *ley de estados correspondientes* [82, 97, 101]. Una ventaja adicional que se presenta al trabajar con unidades reducidas es que se disminuye la posibilidad de propagación de errores en el computo, debido a que las cantidades no reducidas pueden resultar ser grandes o muy pequeñas [97].

Referencias

- [1] T. Nakanishi, N. Yamakawa, T. Asahi, N. Shibata, B. Ohtani y T. Osaka, *Chirality*, **16**, S36-S39, (2004).
- [2] G. W. Parshall y W. A. Nugent, *CHEMTEC*, 184-190, (1988).
- [3] J. Jacques, A. Collet, and S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, (Willey, New York , 1981).
- [4] A. B. Harris, D. Randall y T. C. Lubensky *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1745-1757, (1999).
- [5] R. L. Selinger, J. V. Selinger, A. P. Malanoski y J. M. Schnur, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 158103(1)-158103(4), (2004).
- [6] F. Livolant y A. Leforestier, *Biophy. J.*, **78**, 2716-2729, (2000).
- [7] W. J. Lough, and I. W. Wainer, *Chirality in Natural and Applied Science* (Blackwell, Great Britain, 2002).
- [8] E. Juaristi, *Introducción a la estereoquímica conformacional*, (Colegio Nacional, México, 2007).
- [9] R. S. Cahn, C. K. Ingold y Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 385-415, (1966).
- [10] C. E. Wintner, *J. Chem. Educ.*, **60**, 550-553, (1983).
- [11] K. R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 2732-2742, (1966).
- [12] M. Klussmann, H. Iwamura, S. P. Mathew, D. H. Wells Jr. U. Pandya. A. Armstrong y D. G. Blackmond, *Nature*, **441**, 621-623, 2006.
- [13] D. Seebach y V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 654-660, (1982).

- [14] D. G. Blackmond y M. Klusmann, *AIChE J.*, **53**, 2-8, (2007).
- [15] E. Juaristi, *Educación Química*, 6-7, (2002).
- [16] B. B. Lohray, *Current Science*, **81**, 1519-1525, (2001).
- [17] A. Flores, *Avance y perspectiva*, **21**, 37-40, (2002).
- [18] L. Pasteur, C.R. Acad. Sci. **26**, 535 (1848).
- [19] P. Nassoy, M. Goldman, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **73** (3), 457-460, (1995).
- [20] Eliel E.L., Wilen S. H., *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience Publication (1994). Stewart M. V. Arnett E. M. *Topics in Stereochemistry*, Allinger, N. L. Eliel E. L., Wilen S.H. eds., John Wiley and Sons Inc, 1982.
- [21] F. Tao y S. L. Bernasek, *Surface Science*, **601**, 2284-2290, (2007).
- [22] R. A. Perusquía, J. Peón and J. Quintana, *Physica A*, **345**, 130-142 (2005).
- [23] Raul A. Perusquía, "Modelo Bidimensional de Enantiómetros: Una simulación de Monte Carlo", Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas UNAM, 2003.
- [24] L. González-Lee, J. C. Armas, J. Peón y J. Quintana-H, *Physica A*, **387**, 145-158, (2008).
- [25] R. Fasel, M. Parschau and K.-H. Ernst, *Nature.*, **439**, 449-452 (2006).
- [26] P. Davies, *The New Physics*, (Cambridge, New York, 1989).
- [27] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117, (1944).
- [28] C. Domb, *Phase transition and critical phenomena*, (Academic Press, London, 1992).
- [29] A. B. Buda, T. P. E. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 989-1007, (1992).
- [30] Y. Hel-Or, S. Peleg, and D. Avnir, *Langmuir*. **6**, 1691-1695, (1990).
- [31] A. B. Buda y K. Mislow, *Am. Chem. Soc.*, **114**, 6006-6012, (1992).
- [32] A. Potts, D. M. Bagnall. y N. I. Zheludev, *Opt. A: Pure Appl. Opt*, **6**, 193-203, (2004).
- [33] P. Le Guennec, *J. Math. Phys.*, **41**, 5986-6006, (2000).
- [34] G. Gilat y L. S. Shulman, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 13-16, (1985).

- [35] G. Gilat, *J. Phys. A. Math. Gen.*, **22**, L545-L549, (1989).
- [36] P. G. de Gennes y J. Prost, “*The Physics of Liquid Crystals*”, (Oxford, New York, 1995).
- [37] Peter S. Collings, “*Liquid Crystals*”, (Princeton, New Jersey, 1990).
- [38] Chandrasekar, “*Liquid Crystals*”, (Cambridge, Gran Bretaña, 1992).
- [39] S. Pikin y L. M. Blinov, “*Cristales Líquidos*”, (MIR, Moscú, 1985).
- [40] Lizette González Lee, “*Respuesta óptica no-lineal de cristales líquidos dopados*”, Tesis para obtener el grado de Licenciada en Física, UNAM, 2002.
- [41] L. M. Blinov y V. G. Chigrinov, “*Electrooptic Effects in Liquid Crystals Materials*”, (Springer, New York, 1993).
- [42] I. C. Khoo, “*Liquid Crystals Physical Propierties an Nolinear Optical Phenomena*”. (Wiley, New York, 1995).
- [43] I. Janossy, “*Optical effects in Liquid Crystals*”, (Jaca Book, Milano, 1991).
- [44] Simoni, “*Nolinear Optical Propierties of Liquid Crystals and Polimer dispersed Liquid Crystals*”, (World Scientific, Singapore, 1997).
- [45] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii y A. N. Shalaginov, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 181- 235, (2003).
- [46] W. H. de Jeu, A. Fera y B. I. Ostrosvkii, *Eur. Phys. J. E.*, **15**, 61-64 (2004).
- [47] D. Frenkel y R. Eppenga, *Phys. Rev. A*, **31**, 1776-1787, (1985).
- [48] J. Peon, J. Saucedo-Zugazagoitia, F. Pucheta-Méndez, A. Perusquía, G. Sutmann y J. Quintana, *J. Chem. Phys.*, **125**, 104908-106100, (2006).
- [49] E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe y A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 131-137 (1990).
- [50] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe y A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L1265-L1268 (1989).
- [51] L. González-Lee, J. C. Armas, y J. Quintana-H, “*Liquid cristalline behavior or racemic binary mixtures of the bent hard needles model*”, En preparación.
- [52] F. Tao y S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12750-12751, (2005).

- [53] E. Flapan, *When Topology Meets Chemistry: A Topological Look At Molecular Chirality*, The Mathematical Association of America, Cambridge University Press, 2000.
- [54] D. Walba, *Tetrahedron*, **41**, 3161-3212, (1985).
- [55] D. Walba, *A topological hierarchy of molecular chirality and other tidbits in topological stereochemistry*, New Developments in Molecular Chirality, P. G. Mezey, ed., Kluwer, Dordrecht, 119-129, (1991).
- [56] J. P. Savage and C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knot*, WILEY-VCH, (1999).
- [57] C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne and J. P. Savage, *Chem. Commun.*, 2053-2054, (1997).
- [58] L. E. Perret-Aebi, A. von Zelewsky, C. Dietrich-Buchecker and J. P. Savage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4482-4485, (2004).
- [59] M. Dehn, Die beiden Kleeblattschlingen, *Math. Ann.*, **69**, 402-413, (1914).
- [60] F. A. Carey, *Química Orgánica*, (Mc Graw Hill, España, 1999).
- [61] V. Prelog, *Chirality in Chemistry, Nobel Lecture.*, 203-216, (1975).
- [62] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav y L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 933-942, (1997).
- [63] P. B. Kohl and D. L. Patrick, *J. Chem. Phys. B.*, **105**, 8203 (2001).
- [64] F. Vidal, E. Delvigne, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth and K. Kern., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10101-10106, (2005).
- [65] I. Paci, J. Dunford y N. M. Cann, *J. Chem. Phys.*, **118** (16), 7519-7533 (2003).
- [66] L. Mao, H. H. Harris y K. J. Stine, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **42**, 1179-1184, (2002).
- [67] Sandra L. Hernández, “*Simulación de Sistemas Quirales Bidimensionales con interacciones por el Método de Monte Carlo*”, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico UNAM, 2004.
- [68] Fabián Pucheta Méndez, “*Fases Líquido Cristalinas*”, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico UNAM, 2005.
- [69] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, *Reviews of Modern Physics*, **71**, 779-819, (1999).

- [70] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 645-648, (1992).
- [71] R. B. Meyer, L. Leibert, L. Strzelecki y P. Keller, *J. Phys. (Paris)* **36**, L69-L71, (1975).
- [72] L. S. Hirst, S.J. Watson, H. F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, R. Pindak, J. Pitney, A. Cady, P. M. Johnson, C. C. Huang, A-M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, W. Caliebe, A. Seed, M. R. Herbert, J. W. Goodby y M. Hird *Phys. Rev. E* **65**, 041705(1)-041705(10), (2002).
- [73] Ch. Bahr y D. Fliegner, *Phys. Rev. Lett.* **70** (12), 1842-1845, (1993).
- [74] A. -M. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liebert y J. Billard, *J. Phys. (Paris)* **44** (5), 623-629, (1983).
- [75] Y. Galerne y L. Liebert, *Phys. Rev. Lett.* **60** (8), 906-910, (1990).
- [76] C. da Cruz, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, N. Isaert y H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.* **28** (8), 1185-1192, (2001).
- [77] J. M. Polson y D. Frenkel, *Phys. Rev. E*, **56**, R6260-R6263, (1997).
- [78] T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, (Dover, Nueva York, 1986).
- [79] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (University Science Books, California, 2000).
- [80] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, (Dover, Nueva York, 1986).
- [81] B. J. Berne y R. Pecora *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, (Krieger, Malabar, 1990).
- [82] M. P. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics Simulation*, en *Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture Notes*, N. Attig, K. Binder, H. Grubmuller y K. Kremer, editores, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2004.
- [83] T. M. Reed, y K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics: Thermodynamic and Transport properties of fluids*, (McGraw-Hill, USA, 1973).
- [84] R. McDonald, *Mol. Phys.*, **23**, 41-58, (1972).
- [85] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker y D. Frenkel, *Phys. Rev. A*, **36**, 2929-2945, (1987).
- [86] J. A. C. Veerman y D. Frenkel, *Phys. Rev. A*, **43**, 4334-4343, (1991).
- [87] B. Smit y D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5663-5668, (1991).

- [88] H. Híjar, J. Quintana-H y G. Sutmann, *J. Stat. Mech.* P04010 (2007).
- [89] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **71**, 1223-1231, (1990).
- [90] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenblth y A. H. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087, (1953).
- [91] A. Panagiotopoulos. *Mol. Phys.*, **61**, 813-826, (1987).
- [92] A. Panagiotopoulos. *International Journal of Thermophysics*, **10**, 447-457, (1989).
- [93] A. Panagiotopoulos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, R25-R52, (2000).
- [94] J. C. Armas, “*Estudio del empaquetamiento bidimensional del modelo p-q por el método Monte Carlo*”, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales UNAM, 2007.
- [95] W. Greiner, L. Neise y H. Stöcker *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, (Springer, New York, 1995).
- [96] H. Gould y J. Tobochnik, “*An introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*”, (USA, Addison-Wesley, 1996).
- [97] D. Frenkel y B. Smit, “*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*”, (USA; Elsevier, 1990).
- [98] D. P. Landau y K. Binder, “*A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*”, (Cambridge, Cambridge University Press, 2000).
- [99] W. W. Wood, *J. Chem. Phys.*, **48**, 415-434, (1968).
- [100] J. G. Amar, *Mol. Phys.*, **67** (4), 739-745, (1989).
- [101] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985).