



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

**“ESTUDIO DE LAS FASES
LÍQUIDO CRISTALINAS Y
SEGREGACIÓN QUIRAL
DEL MODELO p-q”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A

M. en C. JULIO CÉSAR ARMAS PÉREZ

TUTOR

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

MEXICO D.F.

2012



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.

Índice General

Índice General	II
1 Introducción	1
2 Simulaciones	6
2.1 Simulaciones Numéricas	6
2.2 El método Metropolis-Monte Carlo	7
2.3 Dinámica Molecular Discontinua	9
2.4 Conjuntos estadísticos de la Mecánica Estadística	10
2.4.1 Ensemble Canónico	10
2.4.2 Ensemble Isotérmico-Isobárico	11
2.4.3 Ensemble de Gibbs	11
2.4.4 Ensemble de Gibbs-Extendido	13
3 Modelos	16
3.1 Antecedentes	16
3.2 Modelos en 2D	17
3.2.1 Modelo de Discos Duros	17
3.2.2 Modelo de Agujas Duras en 2D	18
3.2.3 Modelo de Barras	19
3.2.4 Modelo de Agujas Duras Dobladas en 2D	21
3.3 Modelo Polar y Apolar	23
4 Segregación Quiral	26
4.1 Quiralidad	26
4.1.1 Quiralidad en la Ciencia de los Materiales	28
4.1.2 Quiralidad en los Sistemas Bidimensionales	29
4.1.3 Ejemplos de separación enantiomérica	29
4.2 Resultados	33
4.3 Conclusiones	40
5 Cristales Líquidos	42
5.1 Fases líquido cristalinas	43
5.1.1 Fase Neumática	43
5.1.2 Fase Esméctica	44
5.1.3 Parámetro de Orden	45
5.2 Resultados	47
5.3 Conclusiones	58

6	Equilibrio Líquido-Vapor	60
6.1	Resultados	63
6.2	Conclusiones	69
7	Diagrama de fases para un modelo de pozo cuadrado en 2D	70
7.1	Resultados	71
7.2	Conclusiones	76
A	Apéndice	77
	Referencias	85

Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial para mi Directora de Tesis la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, por su dedicación, su apoyo y por todo el tiempo destinado para que este proyecto de tesis fuera posible. Gracias también por enseñarme que con trabajo y esfuerzo, siempre es posible lograr las metas deseadas.

Agradezco a los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. Roberto René Salcedo Pintos y el Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, por sus aportaciones y observaciones durante el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a mis sinodales, el Dr. Alipio Calles Martínez, a la Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez y el Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruíz, por todo el tiempo invertido en la revisión de este manuscrito y que gracias a sus correcciones, se obtuvo un mejor resultado del mismo.

Agradezco de manera especial al Dr. Gustavo Chapela Castañares, ya que gracias a su colaboración, el desarrollo de los temas de investigación propuestos en este trabajo de tesis fueron enriquecidos enormemente.

Agradezco al Prof. Godehard Sutmann, por la invitación para poder realizar mi estancia doctoral en el Centro de Supercómputo del Forschungszentrum Jülich, en Jülich, Alemania.

Agradezco a mi compañero del grupo de investigación, el M. en C. José Adrian González Martínez por toda la ayuda brindada durante mi estancia en el Departamento de Fisicoquímica.

Agradezco al Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la UNAM, por todas las facilidades mostradas para el buen desarrollo de esta investigación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT** por la beca de Doctorado otorgada y a través del proyecto P49824-F, que me permitió terminar mi investigación. Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico **DGAPA** ya que mediante los proyectos IN115008 y IN104111 de **PAPIIT-UNAM**, se obtuvo el apoyo financiero para la adquisición del equipo de cómputo, indispensable para la obtención de los resultados de esta tesis. También agradezco al Proyecto Universitario **FENOME** por el apoyo técnico para una óptima condición operativa del equipo de cómputo. Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación **DGTIC** por el tiempo de cómputo. Agradezco al PCeIM por el apoyo mostrado durante el desarrollo de este proyecto de Doctorado.

Y finalmente, agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme mi formación académica y profesional.

Dedicatorias

Primeramente, quiero dedicar y agradecer a Dios por permitirme llegar hasta este punto, por darme todo lo necesario y guiarme siempre con su sabiduría infinita.

Una dedicatoria especial para mis padres, el †Sr. Julian Alfonso Armas Ballesteros y la Sra. Rosalina Pérez Dominguez, por todo su amor, apoyo y cariño y espero que siempre se sientan orgullosos de mi, como yo lo estoy siempre de ellos.

Para mi amada esposa Georgina, ya que gracias a su amor, su comprensión y sobre todo su apoyo ha sido posible lograr esta meta y quiero que sepas que me siento un hombre muy feliz por compartir este logro contigo y soy afortunado por estar a tu lado.

A mis hermanos Sandra, Geno, José, Víctor y Liliana, ya que cada uno de ustedes son un pilar en mi vida y que quiero que este trabajo sea un aliciente para cumplir sus sueños y metas.

A mis sobrinos Luis, Yuliana, Maria Fernanda y al recién angelito que llego Jose Emanuel, que llenan siempre de felicidad mi corazón y recuerden que siempre estaré para ustedes.

A mis amigos Raquel y David, que me han brindado su amistad a lo largo de todos estos años, les deseo una vida llena de triunfos y metas cumplidas.

Para mi gran amigo Jorge Soriano y toda su maravillosa familia, a la que siempre les estaré muy agradecido por todo el apoyo que me han brindado y me siento muy honrado de tener su amistad.

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

1

Introducción

La quiralidad se define como una propiedad que presentan un par de especies químicas, donde sus propiedades físicas y químicas son idénticas (a excepción de cuando interactúan con luz polarizada o con otro medio quiral) y que guardan entre sí una relación de imágenes especulares no superponibles una de otra. Estas especies químicas son nombradas como *enantiómeros*. Una característica de estos compuestos es que al ser sintetizados en el laboratorio por métodos convencionales, el producto frecuentemente resulta ser una mezcla del 50 % de cada especie enantiomérica y se le que se conoce comúnmente como una mezcla racémica. Al proceso de separación de esta mezcla en cada una de sus formas enantioméricas se le denomina como segregación quiral, resolución quiral o separación enantiomérica y tiene una aplicación directa en áreas como la Química, la Biología, la industria Farmacéutica y la Ciencia de los Materiales [1].

Sin embargo, se ha visto que sólo entre el 5 y el 10 % de todos los compuestos quirales presentan una resolución quiral espontánea mediante procesos físicos, como la cristalización [2]. Por ello, una motivación importante para este proyecto de tesis es el entender que variables se encuentran involucradas en el fenómeno, que ha sido de gran interés en los últimos años y que sigue siendo una pregunta abierta hasta el día de hoy.

Debido a que el problema puede plantearse como un equilibrio de fases, una posibilidad para intentar aclarar dicha incógnita es utilizar las herramientas de la Mecánica Estadística, debido a la suposición de que la respuesta reside en las interacciones intermoleculares y en las condiciones termodinámicas del sistema. Por lo cual, el propósito general de este trabajo es identificar, en lo posible, que tipo de interacciones son las responsables de la segregación quiral; en consecuencia, este proyecto de investigación consiste en plantear y diseñar modelos moleculares muy simplificados, pero que contienen la parte esencial del problema a estudiar, es decir, modelos con características quirales.

Por lo que el esquema de trabajo es comenzar de lo menos a lo más complejo. En una primera etapa, las interacciones sólo son repulsivas; después, se propone incluir interacciones atractivas de

corto alcance, esto con el fin de reconocer cual es el efecto de cada tipo de interacción en el fenómeno.

Un elemento importante a tomar en cuenta es la existencia de resultados experimentales, donde se reporta que al confinar ciertas moléculas quirales en un espacio bidimensional, el proceso de la segregación espontánea se facilita [3]-[9].

Un ejemplo es el experimento realizado por Nassoy [3] que afirmó obtener segregación por dominios (del orden molecular de micras) de una mezcla racémica de moléculas anfifílicas, cuando éstas son confinadas a una interfase. Otro ejemplo son los procesos de adsorción y auto-ensamblaje o empaquetamiento de moléculas confinadas sobre un cierto tipo de superficie (p. ej. de oro o grafito) [10] que permiten un proceso de selectividad de ligamiento entre un sustrato y un enantiómero; a este proceso se le conoce como reconocimiento quiral y es de gran interés para la catálisis heterogénea y procesos de reconocimiento molecular, ya que tienen una aplicación tecnológica en la fabricación de sensores químicos [11],[12].

Por otro lado, se ha observado que en la naturaleza existe una relación muy estrecha entre la quiralidad y los cristales líquidos. Los cristales líquidos son sustancias orgánicas que presentan fases intermedias con cierto orden molecular (orientacional y/o posicional) entre la fase sólida y la fase líquida. A estas fases también se les conoce como mesofases.

Este vínculo se encontró desde el trabajo pionero de Reinitzer [13], donde observó dos puntos de fusión para algunos compuestos derivados del colesterol, que es una molécula quiral. Años más tarde, se descubrió que la quiralidad es una característica de enorme impacto en la formación de diferentes variedades de mesofases como son la fase nemática quiral, la esméctica quiral ferroeléctrica [14], antiferroeléctrica [15] y en años recientes, las denominadas fases azules (blue phases) [16]. El estudio de los cristales líquidos ha sido de suma importancia desde el punto de vista de la ciencia básica, como desde el punto de vista tecnológico, debido principalmente a que son la materia prima en la construcción tanto de pantallas, como de diversos sensores térmicos.

Por lo anterior, en este proyecto se propone estudiar dos modelos moleculares originales, que serán denotados en adelante como el modelo polar (MP) y el modelo apolar (MA). Ambos modelos son bidimensionales con características quirales y anisotrópicas y en uno de ellos tenemos polaridad geométrica, ya que no presenta un eje de simetría de orden 2. Dichos modelos se han estudiado mediante los formalismos de la Mecánica Estadística, utilizando como herramienta las simulaciones numéricas. Es muy importante resaltar que a la fecha son pocos los estudios reportados en la literatura donde se aborde el problema de la segregación de esta forma.

El MP se construye a partir de tres secciones: la primera sección es un semicírculo de diámetro B , que se encuentra unido a una segunda sección en forma de rectángulo, de ancho $B = 1$ y longitud $L^* = L/B$; la tercera sección es un disco de diámetro $D^* = D/B$ unido en forma tangente a una esquina del rectángulo y en posición opuesta al semicírculo. Debido a la posición donde se ubica el disco, el modelo adquiere la característica de quiralidad y de polaridad.

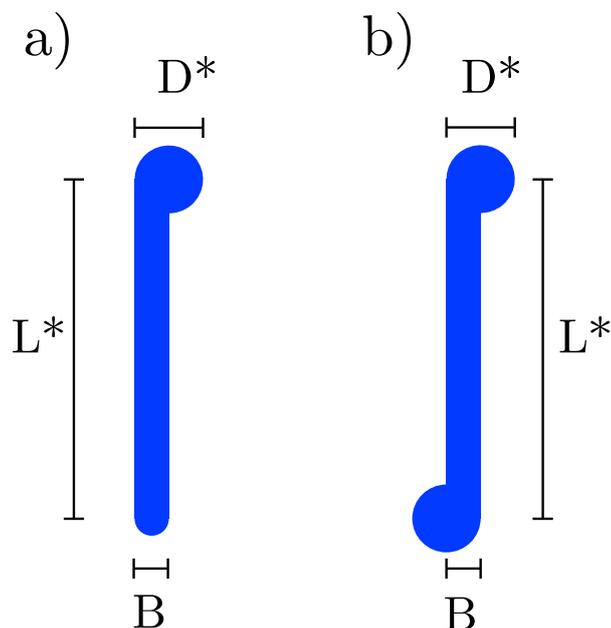


Figura 1.1: Representación del a) modelo polar ó $p-q$ y del b) modelo apolar. B , L^* y D^* son los parámetros moleculares.

Por otro lado, al modificar los parámetros B , L^* y D^* , es posible generar diferentes conformaciones moleculares de acuerdo al estudio en cuestión. La forma del MP es similar a la forma de la letra p y su enantiómero a la letra q , como se aprecia en la Fig. 1.1; por esta razón, el modelo también se definió como el modelo $p-q$. El MP se puede pensar como un versión idealizada del ácido 5-octadeciloxisoftálico (5OIA), que es una molécula reportada por Bernasek *et al.* [17] siendo la forma geométrica la característica común.

El MA fue propuesto para investigar el efecto de eliminar la polaridad tanto en la formación de fases líquido cristalinas, como en el proceso de la resolución enantiomérica. Dicho modelo es construido de igual forma que el MP, con la diferencia de que el semicírculo es reemplazado por un disco de diámetro D^* y ambos discos están unidos de forma tangente rectángulo y opuestos entre si, como se observa en la Fig. 1.1b. Aunque esta modificación elimina la polaridad geométrica, conserva la quiralidad del modelo.

Una característica importante en ambos modelos es la posibilidad de generar conformaciones moleculares anisotrópicas. Esto nos permite estudiar las posibles transiciones de fase líquido cristalinas existentes en los sistemas. En este proyecto de tesis sólo se reportaron resultados acerca de dichas fases para sistemas compuestos de moléculas de una misma quiralidad.

Un punto a resaltar durante el desarrollo del presente trabajo, fue la incorporación de centros

atractivos de corto alcance en los modelos. Para este propósito, se eligió el modelo de pozo cuadrado (MPC) [18] y se puede describir como uno de los modelos más simples que integra tanto fuerzas repulsivas, como fuerzas atractivas. Una característica del MPC es que el alcance de la fuerza atractiva¹ se puede manipular acorde a los objetivos deseados. Esta particularidad es la que nos permitió estudiar el efecto de incluir fuerzas atractivas en el fenómeno de la segregación quiral.

Una peculiaridad de este modelo es que existen pocos trabajos publicados en la literatura de su versión bidimensional. Esto generó una vertiente muy importante para esta tesis, que derivó en dos nuevas líneas de investigación: la primera consistió en describir el equilibrio líquido-vapor para un modelo de pozo cuadrado y para un modelo de cadena MPC-DD, constituido de dos discos duros ubicados en los extremos y un pozo cuadrado ubicado en la parte central. Ambos modelos fueron estudiados para una serie de valores de λ^* , con objetivo de describir el comportamiento de ciertas propiedades como son la temperatura crítica y la densidad crítica en función de λ^* . La segunda investigación fue el completar el diagrama de fases $T = T(\rho)$ para un valor de $\lambda^* = 1.5$, con la intención de describir las las transiciones de fase presentes en el modelo.

¹Regularmente denotada por la letra griega $\lambda^* = \lambda/\sigma$, donde σ es el diametro de la esfera dura.

Con la información anterior, se plantearon diferentes líneas de investigación con objetivos generales y específicos para cada estudio:

Objetivos Generales

- Se proponen dos modelos moleculares que sean lo suficientemente básicos y que representen a una molécula real quiral confinada a un espacio bidimensional.
- Utilizar los formalismos de la Física Estadística para los estudios planteados, haciendo uso las simulaciones como herramienta numérica.
- Desarrollar diversos programas de simulación, basados en el método de Metropolis-Monte Carlo y de Dinámica Molecular, en los ensambles apropiados, como las herramientas para la caracterización de los sistemas propuestos.

Objetivos Específicos

- Para la línea de investigación asociada a resolución enantiomérica, estudiar sistemas racémicos mediante el ensamble de Gibbs, donde la interacciones entre partículas son infinitamente repulsivas.
- Posteriormente, enriquecer el potencial intermolecular añadiendo sitios pozo cuadrado.
- Para la línea de investigación de los cristales líquidos, se propone estudiar sistemas de ambos modelos, con conformaciones moleculares anisotrópicas. Esto con el objetivo de reportar el efecto que tiene la quiralidad y la polaridad geométrica en la formación de de fases líquido cristalinas. En una primera etapa, sólo se consideraron sistemas constituidos de una sola de las especies enantioméricas.
- Para el estudio del MPC y MPC-DD en dos dimensiones, realizar simulaciones en el ensamble NVT y en el ensamble de Gibbs, con el fin de estudiar el equilibrio líquido-vapor.
- Finalmente, efectuar simulaciones en el ensamble NVT con el objetivo de estudiar y caracterizar las transiciones de fase existentes en un sistema de partículas tipo pozo cuadrado con un valor de $\lambda^* = 1.5$; esto con el fin de completar el diagrama de fases $T = T(\rho)$.

2

Simulaciones

2.1 Simulaciones Numéricas

Las simulaciones numéricas han sido empleadas para analizar sistemas de muchos cuerpos, siendo el método de Metropolis-Monte Carlo (MC) [19] y la Dinámica Molecular (DM) [20] las más utilizadas. Esto ha sido debido a que se ha demostrado que son unas herramientas muy poderosas, ya que permiten estudiar sistemas en condiciones muy difíciles de alcanzar de manera experimental o bien, para modelos de la naturaleza en donde el grado de idealización es grande pero que permiten formular conclusiones de tipo fundamental. A la fecha esta clase de herramientas han sido utilizadas muy extensamente en diversas áreas de la Física. Un primer ejemplo de ello son las simulaciones de galaxias en astrofísica, mediante Dinámica Molecular; un segundo caso es el modelo de las esferas duras [21] en fisicoquímica, que permitió determinar la importancia de la parte atractiva en el potencial intermolecular, para las transiciones entre el sólido, líquido y el vapor. Cuando el interés es el estudio de sistemas fisicoquímicos en equilibrio, el método de Metropolis-Monte Carlo (de tipo estocástico) y la Dinámica Molecular (de carácter determinista) proporcionan resultados equivalentes, con excepción de las propiedades que dependen del tiempo.

Debido a que los resultados favorables obtenidos en el estudio de líquidos, las simulaciones numéricas obtuvieron gran credibilidad y extendieron su uso rápidamente a diferentes áreas de la Física como son: la Física de fluidos, la Física de plasmas, Materia Condensada, la Física Nuclear y la Ciencia de los Materiales. Esto se realiza basándose en la suposición de que la Mecánica Clásica describe el movimiento de los átomos y las moléculas.

Esto ha permitido la posibilidad de simular sistemas tan variados, como por ejemplo: cristales líquidos, polímeros, proteínas, etc. Los aspectos estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, cinéticas y mecánicas. Además, el tamaño de los sistemas simulados han ido incrementándose debido al acelerado avance tecnológico en las computadoras, de un número de cientos a

2.2. EL MÉTODO METROPOLIS-MONTE CARLO

miles y últimamente, decenas de millones de átomos [22].

Actualmente, las simulaciones numéricas se han convertido en una herramienta eficaz y esencial tanto para estudios experimentales como para teóricos. Se ha observado que al utilizar un buen modelo computacional, no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, es posible probar los modelos teóricos existentes en intervalos imposibles de alcanzar de manera experimental. Aunado a esto, la visualización de los resultados, mediante gráficas e imágenes, juega un papel importante hoy en día ya que nos dan información muy importante acerca del proceso en estudio. Para esta tesis ha sido fundamental la visualización de los resultados, ya que nos permite describir, de manera cualitativa, el tipo de ensamblaje o arreglo molecular que presentan los modelos, así como la observación de una separación enantiomérica espontánea.

2.2 El método Metropolis-Monte Carlo

Cuando se desea calcular la integral de una función de muchas variables, en general es necesario hacer la evaluación por medio de métodos numéricos. El método Monte Carlo [23] es una herramienta eficiente para resolver este tipo de integrales. Su nombre surge por el uso de los números aleatorios y por los famosos casinos de Mónaco.

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

Una forma especial del método es el algoritmo de Metropolis *et al.* [19] que es el adecuado para el cálculo de promedios de una propiedad física A y está dada por la ecuación:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(X)P(X)dX}{\int P(X)dX} \quad (2.1)$$

en donde X es un punto en el dominio de la función a integrar. En este caso, el muestreo no es equiprobable sino que se hace a través de un proceso de Markov. La cadena de Markov se construye

2.2. EL MÉTODO METROPOLIS-MONTE CARLO

como una secuencia de puntos $X_{i=0}^M$, en donde el primer punto X_0 es arbitrario y los subsecuentes se aceptan o se rechazan, tomando en cuenta elementos estocásticos.

Mas explícitamente, suponiendo que el punto X_i forma parte de la cadena, el punto X_j será el siguiente si:

$$r \equiv \frac{P(X_j)}{P(X_i)} \geq \xi \quad (2.2)$$

donde $\xi \in (0, 1)$ forma parte de una cadena de números al azar y la probabilidad $P(X)$ depende de las condiciones termodinámicas que se quieran simular. Como puede verse en la Ec. [2.2] el carácter Markoviano es evidente pues la aceptación del punto j como el sucesor del punto i , solamente depende de la probabilidad de i y no de las probabilidades de los puntos anteriores. Por otro lado, el elemento estocástico también es claro ya que el criterio de aceptación de un nuevo punto X_j depende de cuestiones probabilísticas.

En el caso de un sistema de la Física Estadística, los puntos X en la Ec. [2.1] son elementos del espacio configuracional, por lo que X es una configuración. La forma del promedio está dada por la discretización resultante del algoritmo de Metropolis, como se muestra en la ecuación:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (2.3)$$

donde M es el número de puntos de la cadena de Markov. El teorema de Metropolis asegura que si la cantidad M de puntos en la cadena de Markov es suficientemente grande, el promedio asignado por la Ec. [2.3] tiende al valor dado por la Ec. [2.1]. A esta forma de proceder se le conoce como *muestreo de importancia* pues en su gran mayoría, los puntos que forman la cadena de Markov y con los cuales se evalúan los promedios de interés, son elegidos con probabilidades significativas. Mientras que las regiones del espacio configuracional cuyas probabilidades son insignificantes son visitadas con muy poca frecuencia.

En términos más generales, la cadena de Markov se construye mediante una probabilidad de transición $\pi(i \rightarrow j)$, que mide la probabilidad de pasar de un estado (i) a un nuevo estado (j). Es necesario que se satisfagan dos condiciones: a) que la cadena sea ergódica, es decir, que cada punto del espacio fase sea accesible en un número finito de pasos y b) que la probabilidad de transición deba cumplir la condición de balance detallado:

$$\mathcal{P}(i)\pi(i \rightarrow j) = \mathcal{P}(j)\pi(j \rightarrow i) \quad (2.4)$$

siendo $\mathcal{P}(j)$ la probabilidad de encontrar el sistema en la configuración (j).

2.3 Dinámica Molecular Discontinua

En el método de Dinámica Molecular, las ecuaciones de movimiento de Newton se integran para un conjunto de partículas que interactúan mediante un potencial intermolecular dado, lo que da como resultado la generación de una trayectoria que permite conocer la posición y la velocidad de las partículas a un tiempo dado. Estas trayectorias se obtienen a partir de la ecuación de movimiento

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i}. \quad (2.5)$$

La primera simulación hecha con esta técnica fue realizada por Alder y Wainwright [21] para un sistema de esferas duras. Para este modelo, las esferas se desplazan a velocidad constante entre colisiones y las colisiones que ocurren entre ellas son perfectamente elásticas. Dichas colisiones ocurren cuando la distancia entre los centros de masa es igual al diámetro de la esfera.

En términos breves, el método de Dinámica Molecular aplicado a potenciales discontinuos (DMD) se basa en resolver las ecuaciones de movimiento que en estos casos resultan ser ecuaciones algebraicas. Dichas ecuaciones se plantean utilizando las leyes de conservación de la Mecánica Clásica. En el caso particular del potencial de pozo cuadrado se tienen dos puntos de discontinuidad, uno en $r^* = \sigma$ y otro en $r^* = \lambda^*$. En el primer caso, la colisión se resuelve usando la conservación del momento lineal y de la energía cinética debido a que la colisión es perfectamente elástica. En la segunda discontinuidad, se emplea la conservación del momento lineal y de la energía mecánica. Tomando en cuenta que las fuerzas que interactúan son impulsivas, en los intervalos de tiempo entre colisiones las velocidades son constantes. Los tiempos de colisión se calculan de manera analítica para todas las parejas de partículas y se toma el valor mínimo para resolver las ecuaciones de movimiento.

2.4 Conjuntos estadísticos de la Mecánica Estadística

Un ensamble se puede definir como el conjunto de estados microscópicos que corresponden a un mismo estado termodinámico. Tanto para Dinámica Molecular como para Monte Carlo, existen ciertos ensambles en los cuales naturalmente se simula, aunque existen modificaciones de los algoritmos que permiten simular en otros ensambles. En general, la manera original de la Dinámica Molecular se realiza en condiciones de un número constante de partículas N , volumen V y energía E , denominado ensamble microcanónico o NVE ; mientras que para una simulación Monte Carlo es tradicional muestrear en el ensamble canónico (número de partículas N , volumen V y temperatura constante T).

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

2.4.1 Ensamble Canónico

El ensamble canónico se define cuando en un conjunto de estados microscópicos, el número de partículas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Para dicho ensamble, la función de probabilidad de una configuración X está dada como¹:

$$\mathcal{P}(X) \propto \exp[-\beta\mathcal{U}(X)]. \quad (2.6)$$

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

1. Seleccionar una partícula al azar de la configuración X_i y calcular la energía asociada a dicha configuración $\mathcal{U}(X_i)$
2. Construir una configuración de prueba X_p , realizando un desplazamiento al azar de la partícula seleccionada. Calcular la energía $\mathcal{U}(X_p)$.
3. Aceptar la configuración X_p como parte de la cadena de Markov con una probabilidad:

¹Para un mejor detalle, revisar Apéndice.

2.4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(X_p) - \mathcal{U}(X_i)]\}) \quad (2.7)$$

que equivale a tomar el valor mínimo de entre los 2 términos.

2.4.2 Ensamble Isotérmico-Isobárico

El ensamble Isotérmico-Isobárico o NPT es un ensamble ampliamente utilizado, debido a que muchos experimentos reales se realizan en condiciones de presión y temperatura constante. Otra característica importante es que se puede calcular la ecuación de estado del sistema, aun cuando la expresión de la presión no se tenga de forma explícita. Para el caso en que las partículas interactúan mediante un potencial infinitamente repulsivo, la temperatura no juega un papel importante como variable termodinámica, por lo que el ensamble suele ser denotado sólo como Isobárico.

Las primeras simulaciones Monte Carlo con este ensamble fueron realizadas por Wood [24], para el estudio de un sistema bidimensional de discos duros. McDonald [25] fue el primero en llevar a cabo simulaciones de sistemas con un potencial intermolecular continuo (una mezcla de partículas Lennard-Jones), siendo este último el más extendido hasta hoy en día.

Para el esquema de Metropolis, el movimiento de cambio de volumen es aceptado con una probabilidad² dada por:

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V') - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V) + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln V'/V]\}) \quad (2.8)$$

2.4.3 Ensamble de Gibbs

En años recientes, se han desarrollado técnicas de simulación que permiten la estimación de las energías libres, con el objetivo primario de predecir el equilibrio de fases que se pueden presentar en un sistema. Desde un punto de vista termodinámico, para que dos o más fases (I, II, III, \dots) coexista, deben mantenerse en equilibrio termodinámico; esto es, que la presión ($P_I = P_{II} = \dots = P$), la temperatura ($T_I = T_{II} = \dots = T$) y el potencial químico ($\mu_I^\alpha = \mu_{II}^\alpha = \dots = \mu^\alpha$) de las fases coexistentes sean iguales. Sin embargo, no es posible construir un ensamble con estas condiciones,

²Para una derivación de la función de probabilidad asociada a este ensamble, revisar el Apéndice.

2.4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

ya que es necesario tener al menos una variable extensiva para determinar el tamaño del sistema [26].

En 1987, Panagiotopoulos desarrolló el ensamble de Gibbs [27] con el cual es posible realizar simulaciones bajo condiciones donde la presión, la temperatura y el potencial químico sean iguales para dos fases en coexistencia.

La metodología del ensamble de Gibbs nos permite estudiar directamente el equilibrio de fases. La idea principal de esta técnica se basa en que se tienen dos regiones que satisfacen las condiciones de equilibrio termodinámico, pero que no coexisten en el mismo espacio, por lo que no se simula la interfase correspondiente.

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

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

La descripción del esquema Monte Carlo en el ensamble de Gibbs se describe a continuación:

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

$$\mathcal{P}_{mov} = \min[1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{U})], \quad (2.9)$$

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

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

$$\mathcal{P}_{volumen} = \min[1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I - \beta\Delta\mathcal{U}_{II} + N_I \ln \frac{V_I + \Delta V}{V_I} + N_{II} \ln \frac{V_{II} + \Delta V}{V_{II}})] \quad (2.10)$$

2.4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

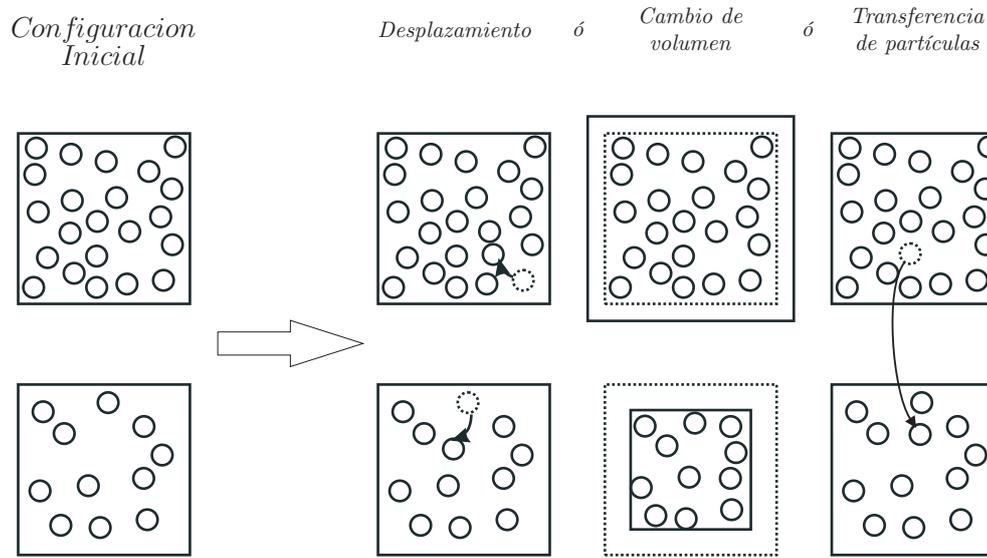


Figura 2.1: Perturbaciones generadas en el ensamble de Gibbs: 1) desplazamientos, 2) cambio de volumen e 3) intercambio de partículas

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

$$\mathcal{P}_{transfer} = \min\left[1, \frac{N_{II}V_I}{(N_I + 1)V_{II}} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I - \beta\Delta\mathcal{U}_{II})\right], \quad (2.11)$$

que está descrita para la transferencia de una partícula de la región II a la región I .

Una de las grandes ventajas que tiene el ensamble de Gibbs sobre otras metodologías convencionales para el estudio de coexistencia de fases, es que el sistema espontáneamente encuentra las densidades y las composiciones donde se presenta. Además, no es necesario realizar cálculos del potencial químico y de la presión de coexistencia.

2.4.4 Ensamble de Gibbs-Extendido

Se ha observado que cuando se desea utilizar el ensamble de Gibbs en el estudio de una mezcla donde la razón entre los diámetros moleculares de los componentes es grande, el método falla a altas densidades. Esto es debido al bajo porcentaje de inserción de partículas de mayor tamaño molecular

2.4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

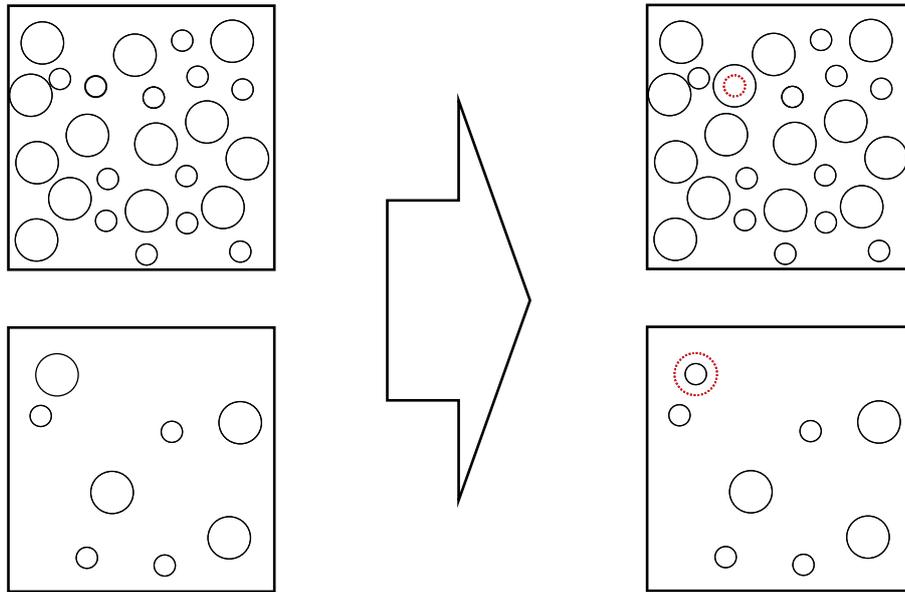


Figura 2.2: Representación gráfica del paso de intercambio de identidades, para el método de Gibbs extendido.

dentro de la región de alta densidad. Un ejemplo es el sistema binario Neón-Xenón, donde razón de los diámetros entre los 2 componentes es de $\sigma_{Xe}^3/\sigma_{Ne}^3 = 2.7$. Para el estudio de estos sistemas, Panagiotopoulos [28] implementó una modificación a su metodología de Gibbs convencional, a la que nombró como el método de Gibbs extendido (MGE) y su objetivo fue incrementar significativamente el intervalo de densidades que pueden ser estudiados.

Una representación esquemática del MGE se muestra en la Figura [2.2] para una mezcla de discos con una razón de diámetros $\gg 1$. Esta modificación solamente afecta al paso de transferencia de partícula.

El método se describe a continuación: en primer lugar, consideremos una mezcla binaria de componentes A y B, designando al componente A con el menor tamaño molecular; con el método convencional, el componente B tiene un bajo porcentaje de transferencias exitosas entre regiones. Para el nuevo método propuesto, el paso de transferencia para B se realiza de la siguiente forma: en la región *II* de la simulación, seleccionamos aleatoriamente una partícula de la especie A, que cambia de identidad a una partícula de la especie B; de igual manera, se selecciona una partícula de la especie B en la region *I* y se cambia su identidad por el de una partícula de la especie A.

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

2.4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

$$\mathcal{P}_{intercambio} = \min\left[1, \frac{N_{II}^A N_I^B}{(N_I^A + 1)(N_{II}^B + 1)} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_I) - \beta\Delta\mathcal{U}_{II}\right]. \quad (2.12)$$

La condición entre los potenciales químicos de los 2 componentes es:

$$\mu_I^A = \mu_{II}^A \quad (2.13)$$

$$\mu_I^B - \mu_I^A = \mu_{II}^B - \mu_{II}^A, \quad (2.14)$$

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

3

Modelos

3.1 Antecedentes

La separación de fases ha generado grandes retos para la Física Estadística en las últimas décadas. En parte por los resultados observados cuando se produce un cambio en la la dimensionalidad de los sistemas. El entendimiento de muchos de los aspectos que presentan estos problemas ha provenido del estudio de modelos adecuados para atacar ciertos fenómenos.

Para este fin, se han propuesto diversos modelos moleculares que permitan estudiar dicho comportamiento microscópico, manteniendo los rasgos y características más importantes del fenómeno en consideración. Entre los ejemplos más sobresalientes en la Física Estadística están el modelo de Ising para estudiar la transición ferromagnética [29] o el modelo XY para la transición Kosterlitz-Thouless [30], ambos modelos se encuentran restringidos a una malla. En el caso de sistemas cuyos grados de libertad traslacionales son continuos, uno de los primeros modelos fueron las esferas duras para estudiar las transición fluido-sólido, en donde se corroboró que si las atracciones son nulas la transición líquido-vapor desaparece [21]. En estos modelos el potencial intermolecular consta solamente de una parte infinitamente repulsiva, y se les denomina de *coraza dura*.

Posterior al estudio de potenciales isotrópicos de *coraza dura*, han surgido una serie de modelos anisotrópicos con el objetivo de estudiar las mesofases de los cristales líquidos. Algunos de los ejemplos en tres dimensiones son los elipsoides de revolución [31], los esferocilindros [32], así como sus versiones en dos dimensiones [33, 34].

3.2 Modelos en 2D

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

A continuación, se presentarán ejemplos de modelos en dos dimensiones que ya han sido reportados en literatura y que son una base importante para este trabajo.

3.2.1 Modelo de Discos Duros

El modelo de esferas duras se puede considerar como uno de los modelos más simples que se han utilizado para entender la Física de los fluidos, además de ser uno de los primeros en ser estudiado mediante las técnicas de simulación numérica. Las partículas se pueden pensar como esferas impenetrables, que equivale a decir que las fuerzas de interacción entre ellas son infinitamente repulsivas. El potencial de interacción se describe mediante la función expresada en la Ec. 3.1, donde r_{ij} es la distancia intermolecular y σ es el diámetro de la esfera. Por otro lado, al confinar dicho modelo sobre un plano se obtiene su versión bidimensional, comúnmente llamado el modelo de discos duros (MDD). El primer resultado publicado para dicho modelo, que estuvo basado en simulaciones numéricas, fue divulgado en 1953 con el trabajo pionero de Metropolis *et al.* [19] donde reportan la ecuación de estado para un sistema de 56 y de 224 partículas. Para 1962, Alder y Wainwright [35] utilizando Dinámica Molecular, muestran evidencias de una transición de primer orden entre una fase fluida y una fase sólida, para un sistema de 870 discos duros.

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{Si } r_{ij} < \sigma \\ 0 & \text{Si } r_{ij} \geq \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

Sin embargo, investigaciones recientes hechas por Jaster [36] y Binder *et al.* [37] demuestran que la transición sólido-fluido ocurre en 2 etapas: la primera etapa se lleva a cabo mediante una transición continua desde una fase sólida a una fase intermedia, denominada fase hexática. La segunda transición también es continua y se realiza desde una fase hexática a una fase fluida. Una manera de caracterizar cada una de las fases involucradas en las transiciones ya mencionadas, es hacer uso de la función de correlación de enlace orientacional $g_6(r)$ que se define como:

$$\mathbf{g}_6(r) = \langle \psi_6(\mathbf{r}) \psi_6^*(\mathbf{0}) \rangle, \quad (3.2)$$

donde $\psi_6(\mathbf{r})$ es el parámetro de orden de enlace orientacional local y está dado por la función:

$$\psi_6(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{N_b} \sum_{n=1}^{N_b} e^{6i\theta_{mn}}, \quad (3.3)$$

siendo θ el ángulo de enlace entre la partícula m y su n -ésima vecina más cercana, con respecto a un ángulo de referencia. N_b es el número máximo de vecinos más cercanos, tomando como criterio la triangulación de Delaunay [38].

En la fase sólida, para $r \rightarrow \infty$, $\mathbf{g}_6(r)$ decae de forma asintótica a un valor constante, por lo que se afirma que esta fase presenta orden de largo alcance; para la fase hexática, el decaimiento es de tipo algebraico y se dice que la fase es de cuasi-largo alcance. Para la fase fluida, la función de correlación decae de forma exponencial [39].

La importancia del MDD se basa en el hecho de que los modelos propuestos para esta tesis presentan este caso límite y con los programas numéricos generados en este proyecto es posible reproducir datos previamente reportados, con el fin de verificar consistencias en el algoritmo.

3.2.2 Modelo de Agujas Duras en 2D

Frenkel y Eppenga [40] estudiaron, a través de simulaciones numéricas MC, un sistema bidimensional compuesto de barras infinitamente delgadas de longitud unitaria L , denotadas como el modelo de agujas duras (MAD). Este modelo presenta varias razones interesantes para su investigación y análisis, ya que al ser sumamente delgadas no exhiben volumen molecular, siendo además su potencial intermolecular puramente repulsivo.

De los resultados reportados, ellos afirman que el modelo presenta una transición de una fase isotrópica de baja densidad a una fase ordenada de alta densidad, denominada *fase nemática 2D*; también reportaron que el parámetro de orden nemático S depende del tamaño del sistema, como se observa en la Figura 3.1.

Una aportación importante fue la metodología utilizada para la obtención de la densidad de transición, mediante la suposición de que el mecanismo que rige la transición $I-N$ se debe a un desacoplamiento de disclinaciones, similar al observado en la transición Kosterlitz-Thouless en el

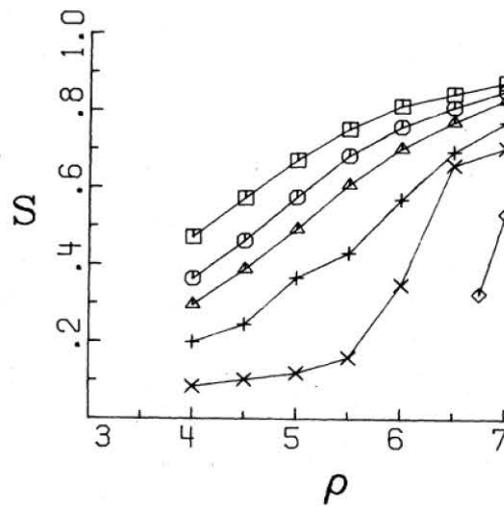


Figura 3.1: Parámetro de orden nemático $S = \langle \cos(2\theta) \rangle$ como función de la densidad, para diferentes tamaños del sistema. \square : $N = 30$; \circ : $N = 50$; \triangle : $N = 75$; $+$: $N = 200$; \times : $N = 800$; \diamond : $N = 3200$ [40]

modelo XY [30].

Este modelo es importante para este proyecto porque se utilizó la misma metodología para caracterizar la densidad de transición $I-N$, haciendo uso de la misma suposición.

3.2.3 Modelo de Barras

Bates y Frenkel [34] reportaron el estudio de simulaciones numéricas MC, de un modelo bidimensional que denominaron como el modelo de barras (MB) o discorectángulos. Dicho modelo se puede pensar como la versión 2D del modelo de esferocilindros y al igual que su versión 3D, también se encuentra caracterizado por una razón de aspecto L/D y su potencial intermolecular es infinitamente repulsivo. El modelo se construyó a partir un rectángulo de longitud L y de ancho D , unido a cada uno de sus extremos por un semicírculo de diámetro D . Además, éste presenta dos casos límites muy interesantes de igual manera que los modelos presentados en esta tesis: cuando la razón de aspecto $L/D = 0$, el sistema es equivalente al MDD; por otro lado, cuando $L/D = \infty$, éste corresponde al MAD mencionado en la sección anterior.

De los resultados obtenidos, Bates encontró que existen distintos comportamientos de las fases líquido cristalinas, de acuerdo al valor que tenga el L/D . La transición $I-N$ sólo se observa para barras con un $L/D \geq 7$. Además, no encontraron algún tipo de discontinuidad o histéresis en la ecuación

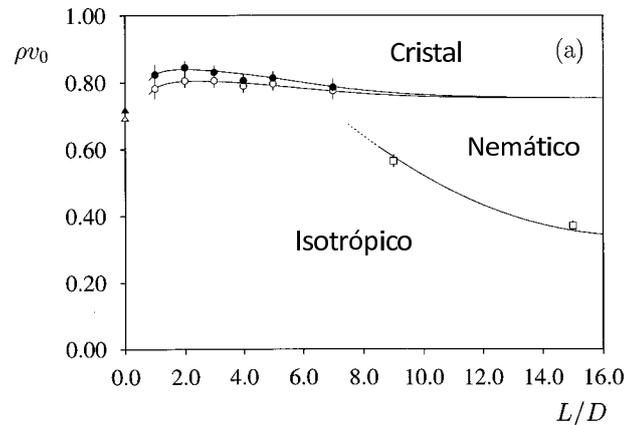


Figura 3.2: Fases presentes en el modelo de barras 2D. Fracción de empaquetamiento ρv_0 como función de la razón L/D . (○, ●) transición sólido-isotrópico, (□) transición isotrópico-nemático 2D, (△, ▲) transición de fusión en discos 2D [34]

de estado, lo que indica que la transición entre la fase orientacionalmente ordenada y la desordenada no es de primer orden. Otro resultado importante fue la evidencia de que el comportamiento del parámetro de orden nemático en 2D $S = \langle \cos(2\theta) \rangle$ es dependiente tanto de la densidad, como del tamaño del sistema.

Debido a que el MB tiene un comportamiento similar en la transición $I-N$ al observado en el MAD, ellos calcularon la densidad de transición con una metodología similar.

En el otro caso, cuando éstas tienen un $L/D < 7$, se presenta un comportamiento distinto. Al analizar la ecuación de estado, encontraron que se observa un fenómeno de histéresis en la región de transición, por lo que deducen que es de primer orden. Otra característica importante que encontraron fue que el valor de S desciende drásticamente de un valor de 1 a 0 en la transición, concluyendo que para un sistema de barras cortas no se presenta la fase nemática, es decir, ocurre una transición directa de la fase sólida a una fase isotrópica. Los resultados se resumen en el diagrama de fases mostrado en la Fig. 3.2.

Los modelos propuestos en esta tesis presentan al MB como caso límite, lo que permitió reproducir información como la ecuación de estado para un $L/D = 15$, con el fin de validar el algoritmo de simulación.

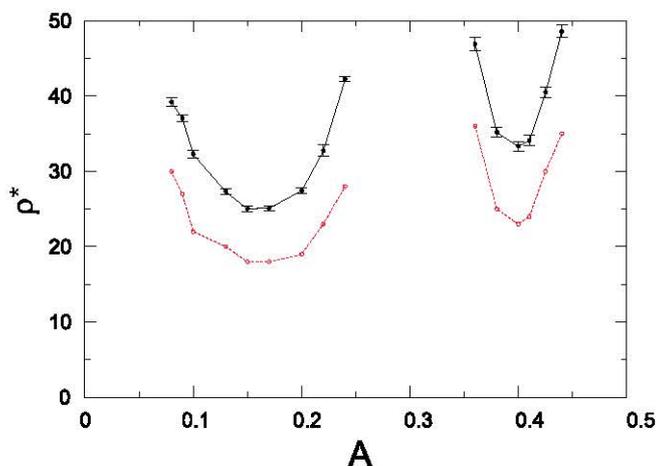


Figura 3.3: Mapa de fases para el MADD, donde se muestra a la densidad en función del tamaño del brazo A , para un valor de $\theta = \pi/4$. A densidades por debajo de las líneas segmentadas con puntos, el sistema no presenta segregación quiral. Por otro lado, a densidades por encima de las líneas sólidas, el sistema se encuentra compuesto por un 90% de una especie enantiomérica. Para densidades entre ambas líneas, solamente se observa separación enantiomérica parcial. Como se aprecia, existen ciertos valores de A donde no se observó dicho fenómeno, p. ej. $A = 1/3$ [43].

3.2.4 Modelo de Agujas Duras Dobladas en 2D

Otro modelo importante y fundamental para este proyecto es el modelo de Agujas Duras Dobladas (MADD) en 2D y que fue reportado por Perusquia *et al.* [41]. Este modelo se puede pensar como una modificación del MAD estudiado por Frenkel [40] ya que presenta una estructura más compleja. Los parámetros moleculares son: el tamaño del brazo A , del cuerpo B (con la condición de que $2A+B=1$) y el ángulo θ formado entre brazo y el cuerpo.

Uno de los aspectos más importantes de este modelo es que al generar su imagen especular, éstas no son superponibles, por lo que presentan quiralidad bidimensional. Esta característica les permitió plantear la exploración de una posible separación de fases [42] utilizando como herramienta el ensamble de Gibbs. Perusquia reportó un proceso de resolución enantiomérica espontánea a densidades suficientemente altas. Esta transición de fase fue cuantificada tomando como parámetro de orden la fracción mol de ambas especies enantioméricas en una de las cajas de simulación.

Esta evidencia de segregación para un modelo bidimensional quiral y con un potencial puramente repulsivo, ha sido una pieza clave para el estudio de los modelos propuestos en este trabajo. Otro dato importante es que el sistema exhibe segregación quiral en función de la densidad, para una amplia gama de conformaciones moleculares, como se muestra en la Fig. 3.3, pero también se presentan algunas otras donde no se observa, aun a muy altas densidades, como en el caso donde $A = B$.

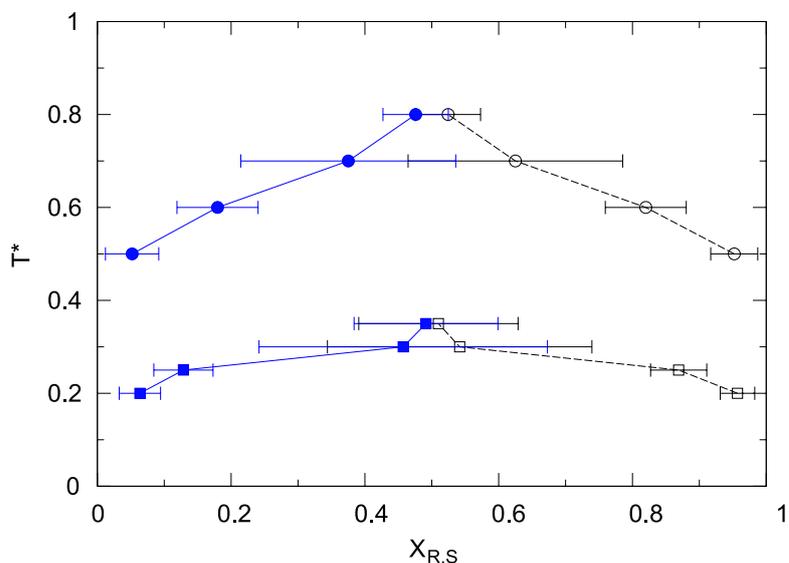


Figura 3.4: Mapa de fases para el MADD con un SLJ (□) y con dos SLJ (○), mostrando a la temperatura en función de las fracciones mol de las especies enantioméricas, en una de las cajas de simulación. La densidad del sistema es $\rho^* = 14.0$ y los parámetros moleculares del modelo son $A = B$, $\theta = \pi/4$, $\epsilon = 1$ y $\sigma^* = 0.1$. [43].

Este resultado pone de manifiesto que existen situaciones donde la geometría no es suficiente para observar el fenómeno de la separación enantiomérica y que es necesario enriquecer el potencial intermolecular.

Posteriormente, González-Lee *et al.* [43] verificó la conclusión anterior al estudiar el MADD con uno y dos sitios atractivos, en específico, sitios Lennard-Jones (SLJ). González-Lee reportó evidencia de una resolución enantiomérica espontánea en función de la temperatura, cuando los parámetros moleculares son $A = B$ y $\theta = \pi/4$, a densidad constante. El mapa de fases correspondiente para $\rho^* = 14.0$ se muestra en la Fig. 3.4.

Otro trabajo importante acerca de este modelo fue el realizado por Peón *et al.* [44] donde se caracterizaron las transiciones líquido cristalinas presentes en un sistema compuesto de una sola fase enantiomérica. Ellos reportaron un mapa de fases donde muestran la presencia de fase nemática y fase esméctica, además de una región denominada como fase esméctica plegada. Posteriormente, Varga *et al.* [45] investigaron, a través de teoría de Onsager, las densidades de transición $I-N$ y $N-Sm$ para el modelo antes mencionado, encontrando los resultados teóricos obtenidos en concordancia con los datos obtenidos de simulaciones MC (Fig. 3.5).

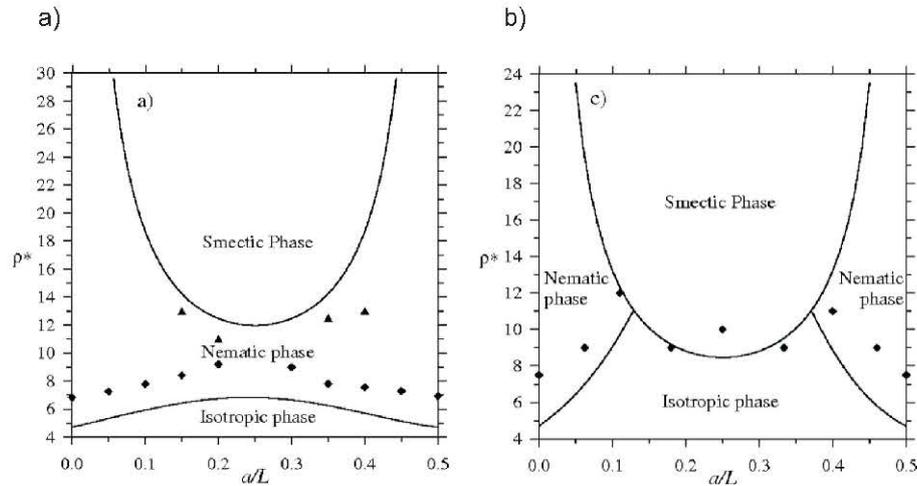


Figura 3.5: Diagrama de fases globales para un sistema del MADD, en el plano ρ^* - A para a) $\theta = \pi/4$ y b) $\theta = \pi/2$. Las curvas son los resultados obtenidos de la teoría de Onsager, mientras los símbolos son los datos obtenidos de las simulaciones MC [45].

3.3 Modelo Polar y Apolar

El objetivo central de este proyecto de tesis es el de abordar dos temas de gran interés en la actualidad, como son el proceso de la segregación quiral y la formación de fases líquido cristalinas. Para ello, se han creado dos modelos originales que presenten detalles moleculares acordes a los objetivos planteados. La primera cualidad es que ambos modelos sean bidimensionales, es decir, que sus movimientos de traslación y rotación sólo se desarrollen sobre un plano; la segunda propiedad que los caracteriza es que ambos modelos son quirales en 2D. Además, debido a la libertad que se tiene de modificar ciertos parámetros moleculares, es posible generar estructuras moleculares con propiedades anisotrópicas, lo que permite investigar la formación de mesofases.

Una descripción detallada de los modelos se da a continuación: el primero de ellos es el modelo polar (MP), que se construye a partir de tres secciones: la primera sección es un semicírculo de diámetro B , que se encuentra unido a una segunda sección rectangular de ancho $B = 1$ y longitud $L^* = L/B$. Finalmente, un disco de diámetro $D^* = D/B$ se encuentra unido de forma tangente al rectángulo, en una posición opuesta al primer semicírculo. Debido a la forma de construcción del modelo, la presencia del círculo le infiere al MP la particularidad de quiralidad y polaridad, desde un punto de vista geométrico. Debido a la similitud que existe entre el MP y a la letra p , así como su enantiómero se asemeja a la letra q , este modelo también puede ser denominado como el modelo p - q , como se puede ver en la Fig. 1.1a.

El segundo de ellos es el modelo apolar (MA), que se generó para inspeccionar el efecto de

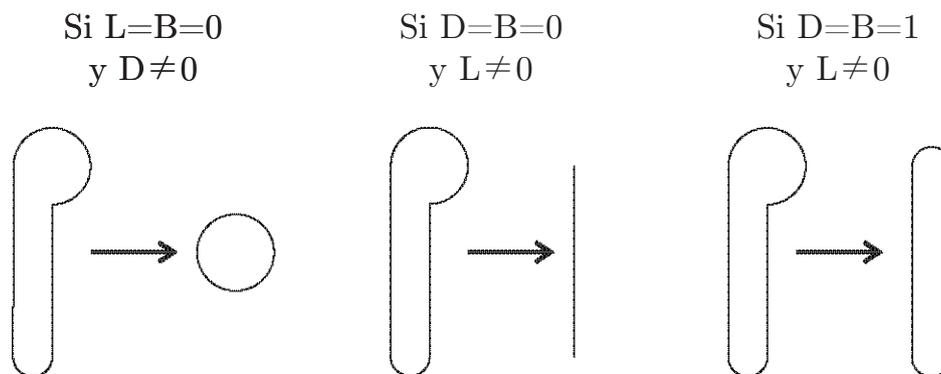


Figura 3.6: El MP y el MA presentan 3 casos límite para ciertos parámetros moleculares: a) el MDD, b) el MAD y c) el MB.

eliminar la polaridad geométrica, tanto en la formación de mesofases como en la segregación quiral. Este modelo es construido de igual manera que el MP, pero sustituyendo el semicírculo por un disco de diámetro D^* . Esta modificación elimina la polaridad geométrica, pero conserva la quiralidad. Los dos discos están unidos de manera opuesta al rectángulo como se observa en la Fig. 1.1b.

Una propiedad en ambos modelos es la capacidad de presentar varios casos límite; esto es: a) cuando el valor de $L^* = 0$ y $D^* \neq 0$, tenemos el caso equivalente al MDD; b) si la razón $L^*/B = \infty$ y $D^* = 0$, el sistema es equivalente al MAD y por último c) si $B = D^* = 1$ y $L^* \neq 0$, el sistema es equivalente al MB. Una descripción gráfica se observa en la Fig. 3.6).

Un punto importante a destacar es el trabajo experimental publicado por Bernasek *et al.* [17], quienes estudiaron un sistema real compuesto de moléculas con una forma geométrica muy similar al MP, como se puede visualizar en la Fig. 3.7. Dicho estudio consistió en observar la formación de monocapas auto-ensambladas sobre grafito pirolítico altamente ordenado (HPOG), mediante espectroscopía a partir del ácido 5-octadeciloxisoftálico (5OIA) disuelto en feniloctano. Una virtud de esta molécula es que al ser confinada, presenta quiralidad en 2D.

Es necesario poner énfasis que los modelos propuestos fueron diseñados antes que el trabajo publicado por Bernasek y que la intención de esta tesis ha sido entender, desde un punto de vista fundamental, el fenómeno de la resolución quiral. Sin embargo, es justo decir que ciertos resultados que hemos obtenidos en nuestras simulaciones y con parámetros moleculares que se asemejan a la molécula 5OIA, son similares al menos de manera cualitativa.

Por lo anterior, el plan de trabajo propuesto se desglosa de la siguiente manera: *i)* indagar el impacto cuando las partículas únicamente interactúan mediante un potencial infinitamente repulsivo en los fenómenos a examinar; *ii)* añadir atracciones de corto alcance, explorando con diferentes conformaciones en la molécula; *iii)* incrementar el alcance de las atracciones de corto alcance introduciendo

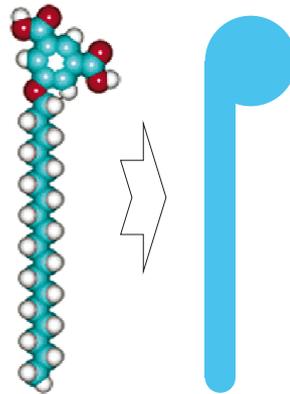


Figura 3.7: La molécula 5OIA presenta una geometría muy similar al MP ó $p-q$.

pozos cuadrados, pero sin llegar al límite de las atracciones electrostáticas. La razón de elegir pozos cuadrados es por la facilidad que provee dicho modelo de incrementar el alcance atractivo.

4

Segregación Quiral

4.1 Quiralidad

La estereoquímica es la rama de la Química que se encarga del estudio de la estructura de las moléculas en tres dimensiones. Dentro de la estereoquímica se encuentra la estereoisomería, que estudia los compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero la distribución espacial y los enlaces químicos entre átomos es diferente; a estos compuestos se les denomina isómeros y presentan propiedades químicas y físicas diferentes [46].

Sin embargo, existe una clase particular de isómeros denominados *estereoisómeros* donde solamente la distribución espacial de sus átomos son diferentes. Desde un punto de vista geométrico, Lord Kelvin dio la siguiente definición de quiralidad en una presentación en Baltimore en 1884: *denomino quiral y digo que tiene quiralidad, a toda figura geométrica o todo grupo de puntos, si su imagen en un espejo plano, idealmente realizada, no puede hacerse coincidir consigo misma*. Desde un punto de vista químico, la quiralidad se puede describir como la propiedad que se presenta cuando una molécula (o un agregado de moléculas) no es superponible con su imagen especular, como se muestra en la Figura 4.1. Los ejemplos más clásicos se presentan en diversos materiales naturales, como son las moléculas orgánicas y las estructuras biológicas. A los compuestos que presentan esta característica se les conoce como moléculas quirales y en años recientes ha crecido el interés en el estudio de dichas moléculas, entre otras razones importantes, porque la vida está basada en componentes quirales.

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

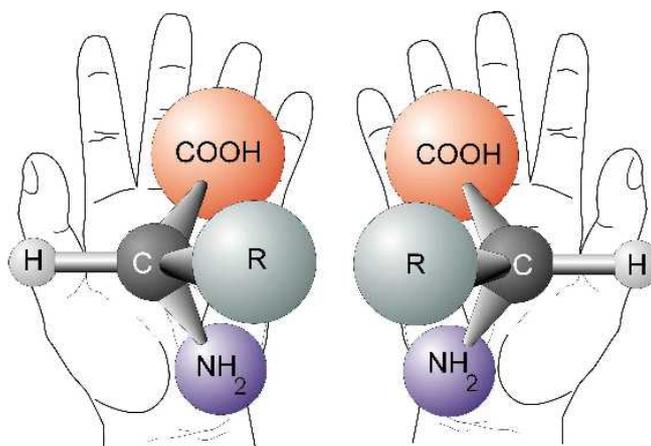


Figura 4.1: Representación de una molécula quiral

a su actividad óptica o Sinister (S) y Rectus (R) que es determinada con base a las reglas de Cahn, Ingold y Prelog [47]. En una mezcla equimolar de dos enantiómeros se le da el nombre de *racemato* y el adjetivo correspondiente se denota como *racémico*, como por ejemplo, una mezcla *racémica*. A la operación de separar a una mezcla *racémica* en sus componentes puros se le denomina *resolución quiral*, *separación enantiomérica* o *segregación quiral* [1].

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

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

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

Es tal la importancia de los efectos que presentan cada uno de los enantiómeros de un medicamento, que la *U.S. Food & Drug Administration* (FDA) ha declarado que si un fármaco es quiral, los efectos biológicos de los 2 enantiómeros deben ser determinados totalmente [48]. Esto se debe a lo ocurrido en los años cincuenta a causa de la talidomida. La talidomida es un fármaco que se administraba en su forma racémica como sedante y calmante de las náuseas producidas por los meses iniciales del embarazo y tuvo un impacto muy importante, ya que casi no presentaba efectos secundarios ni era letal en dosis altas. Años más tarde, se descubrió que la forma S-talidomida era teratogénica, lo que provocó malformaciones genéticas a cientos de recién nacidos por todo el mundo, por lo que a este suceso se le conoce como la catástrofe de la talidomida.

Otros ejemplos acerca de la respuesta biológica que tiene un organismo con respecto a un compuesto quiral se observa con la molécula del limonene, que en su forma S-lemonene, al degustarlo tiene un sabor a limón, mientras que en su forma R-lemonene, tiene un sabor a naranja.

Pero la quiralidad no solamente se ve manifestada a nivel microscópico, sino también se ha encontrado a nivel macroscópico y ejemplo de ello se observa en ciertas especies de caracoles, cangrejos, cetáceos (narwhal), peces y algunas clases de plantas con características quirales, ya que no pueden ser superpuestos sobre su imagen especular.

4.1.1 Quiralidad en la Ciencia de los Materiales

En los últimos años, el concepto de quiralidad dentro de la Ciencia de los Materiales ha tenido una importancia fundamental en la nanociencia y nanotecnología, ya que juega un papel clave en el comportamiento de diversos materiales como son los cristales líquidos [49], así como en el diseño y la fabricación de dispositivos de reconocimiento molecular y de sensores químicos.

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

4.1.2 Quiralidad en los Sistemas Bidimensionales

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

Cuando se dice que un sistema molecular es *bidimensional* o 2D, se refiere al hecho de que el movimiento de las moléculas del sistema sólo se efectuará a lo largo de 2 perpendiculares, denotados regularmente como x y y . Esto es, las moléculas confinadas pueden rotar alrededor del eje z o efectuar traslaciones sobre el plano, pero no pueden someterse a ningún movimiento (de rotación o desplazamiento) que desplace algún átomo en la dirección z [5].

En dos dimensiones, la quiralidad adquiere una gran importancia, ya que la construcción de superficies quirales es un paso crucial para la catálisis heterogénea enantioselectiva, útil tanto en la industria química como en la industria farmacéutica [50]. Aunado a esto, se ha observado que cuando algunas moléculas aquirales en 3D son confinadas a dos dimensiones, es posible que el sistema exhiba *quiralidad bidimensional*, dicho de otra manera, la molécula y su imagen especular no pueden ser superpuestas por una traslación o rotación en la superficie del plano [51]. Esta característica es de enorme relevancia para este trabajo de tesis, debido a que los modelos propuestos son aquirales en 3D, pero al reducirles su dimensionalidad, se observa quiralidad en las moléculas.

Por otro lado, la investigación de la quiralidad molecular en sistemas en tres dimensiones es compleja, debido a que las moléculas quirales presentan estructuras cristalinas muy complicadas, por lo que al confinarlas a 2D, dichas estructuras son más sencillas.

Con la ayuda de la microscopía de escaneo por efecto túnel (STM), varios fenómenos quirales como son la resolución quiral [10, 52, 53, 54], la amplificación de la quiralidad [55], transición de fases quirales y la pérdida de quiralidad han sido directamente observada con una resolución atómica sobre sustratos y en sistemas moleculares 2D.

4.1.3 Ejemplos de separación enantiomérica

La separación de fases, desde un punto de vista macroscópico, tiene una importancia fundamental en áreas como la Química, la Farmacología, así como en diversos campos de la Ingeniería, incluyendo la Ingeniería de los Materiales, ya que tiene como objetivo principal el de obtener total o parcialmente

cada uno de los componentes en cuestión. En particular, es de gran importancia el entender, desde un punto de vista fundamental, cuales son las características que debe tener el potencial intermolecular, así como las condiciones termodinámicas del sistema para que se favorezca una separación de fases de una mezcla racémica, en un espacio bidimensional.

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

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

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

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

Para el caso particular de una mezcla racémica, la separación o resolución quiral en cada uno de sus componentes toma gran importancia como se mencionó anteriormente, tanto en la industria farmacéutica y la industria de los alimentos, debido a la diferenciación que tienen los seres vivos para algunos de isómeros ópticos.

Para tres dimensiones, la cristalización y mezclas de enantiómeros han sido ampliamente reportadas en literatura. En 1899, Roozeboom [1] caracterizó tres tipos fundamentales de mezclas racémicas, de acuerdo a su diagrama de fase de punto de fusión y son: a) conglomerados, b) compuesto racémico y c) soluciones sólidas .



a) Conglomerado



b) Compuesto racémico



c) Solución sólida

Figura 4.2: Tipos de mezclas de enantiómeros: (a) conglomerados, (b) compuesto Racémico y (c) solución sólida.

Conglomerados

Un conglomerado es una mezcla equimolar de dos enantiómeros cristalizados, que pueden separarse mecánicamente. Un ejemplo pictórico se muestra en la Figura 4.2a. Existen muy pocos compuestos enantioméricos que cristalizan como conglomerados. De hecho, solamente se han encontrado un aproximado de 250 sustancias de este tipo.

Compuesto racémico

En el compuesto racémico, las fases enantioméricas se encuentran ordenadas con base a una red cristalina en igual proporción, como se observa en la Figura 4.2b. La mayoría de las sustancias quirales cristalizan de esta manera.

Soluciones Sólidas

En las soluciones sólidas, los enantiómeros se encuentran distribuidos al azar dentro de una malla cristalina, como se muestra en la Figura 4.2c. Estas soluciones tienen idénticas características que los enantiómeros puros.

Con base en esto, se han utilizado diversas técnicas y métodos que permitan la resolución de un racemato, para obtener cada uno de sus componentes. Algunos ejemplos se detallan a continuación:

- **Separación manual de cristales enantioméricos.**

Ciertas mezclas racémicas forman cristales macroscópicos de las formas R y S que son visualmente distintos. Bajo estas condiciones, es posible efectuar una separación mecánica mediante una espátula o pinzas, llevando a cabo la resolución quiral.

El primer antecedente de una resolución quiral que se registra, fue realizada por Louis Pasteur en 1845 [56]. Pasteur preparó las sales de amonio-sodio del ácido tartárico racémico e indujo su cristalización por evaporación parcial de una solución acuosa. Después, él observa que los cristales obtenidos eran de dos tipos diferentes, por lo que los separó conforme a sus caras asimétricas. Este método de separación manual no se puede aplicar a compuestos racémicos ni a soluciones sólidas. Una variante útil consiste en la inoculación o siembra de una solución saturada de la mezcla racémica con un cristal de uno de los enantiómeros, de tal forma que el cristal aumente su tamaño en una cantidad apreciable para que pueda distinguirse y separarse.

- **Resolución mediante la formación de diastereómeros**

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

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

- **Resolución enzimática**

Otro método para la resolución de compuestos quirales es mediante la participación de microorganismos vivos o mediante enzimas, que son los sistemas catalíticos aislados de dichos microorganismos. Estos métodos bioquímicos fueron descubiertos por Pasteur [57], al observar que cuando un racemato del ácido tartárico es fermentado por microorganismos *Penicillium glaucum*, sólo la forma dextrógira es metabolizada, recuperando así la forma levógira del ácido tartárico ópticamente puro.

- **Resolución Cromatográfica**

La cromatografía es otra técnica utilizada para la resolución enantiomérica. Se basa en incorporar en la fase estacionaria un selector quiral apropiado. En estos casos, la columna cromatográfica se le conoce como columna enantioselectiva. La separación se basa en las débiles interacciones que forman los enantiómeros con la fase estacionaria quiral. Estas interacciones tienen diferentes propiedades físicas y por tanto diferentes energías de enlace; así, el enantiómero que forma complejos más estables con la fase estacionaria quiral se mueve más lentamente que los enantiómeros que forman complejos menos estables; debido a esto, eluyen a diferentes velocidades por lo que logran separarse a lo largo de la columna.

4.2 Resultados

Spontaneous enantiomeric resolution
of a two dimensional molecular model: A Monte Carlo study
Julio C. Armas-Pérez, Gustavo A. Chapela, J. Quintana-H. (*en preparación*)

En la naturaleza, la segregación quiral espontánea ocurre con muy poca frecuencia, siendo Pasteur el primero en reportarlo para el caso del ácido tartárico [56]. Recientemente, este fenómeno se ha observado en sistemas como los cristales líquidos y en sistemas bidimensionales tales como las monocapas adsorbidas sobre un sustrato [3],[58].

De los experimentos reportados, se concluye que el fenómeno de la resolución quiral es favorecido cuando los grados de libertad han sido restringidos o cuando el sustrato interacciona con las moléculas de manera que distinga entre especies enantioméricas. A la fecha no se han establecido las condiciones que garanticen dicho proceso, debido a que el fenómeno es sumamente complejo. Aún en los casos donde éste se produce, los dominios homoquirales pueden tener dimensiones pequeñas, del orden de nanómetros [10],[59]. Otro punto a destacar es que se ha observado de manera frecuente que el proceso de resolución quiral se asocia a la presencia de cierto orden molecular. Ejemplo de ello son los estudios experimentales con monocapas adsorbidas a un sustrato que muestran dominios quiralmente segregados con presencia de orden orientacional. Recientemente, se reportó el primer estudio experimental en donde se observa separación quiral sin que el sistema mostrara orden orientacional [10].

Otros estudios realizados en la década de 1970, reconocen que las fuerzas electrostáticas juegan un papel importante en fenómenos en donde interviene la quiralidad. Un ejemplo de lo anterior se confirma en el proceso de la discriminación quiral, en donde interviene un tercer compuesto para llevar a cabo la separación enantiomérica [60].

Desde el punto de vista teórico, son pocos los estudios que se han realizado usando las herramientas de la Mecánica Estadística para entender este problema. Algunos de ellos han sido modelos de malla [61],[62] en donde la separación se asocia a las interacciones entre sitios o también en donde se consideran las interacciones sustrato-fluido [63]. Aunado a lo anterior, existen muy pocos estudios teóricos reportados que analicen la separación quiral considerando modelos fuera de malla [41],[43]. Por esta razón, es importante plantear nuevas propuestas con el objetivo de entender que parámetros son los que intervienen en el proceso tomando en cuenta los siguientes puntos:

1. Descartar la contribución del sustrato.
2. No tomar en cuenta las fuerzas electrostáticas.

3. No privilegiar las interacciones homoquirales de manera artificial.

Como consecuencia, solamente se consideran interacciones laterales (molécula-molécula) con fuerzas de corto alcance de tipo Van der Waals.

Por lo anterior, la hipótesis planteada es considerar a un sistema en mezcla racémica como un equilibrio entre fases y por lo tanto, podemos utilizar a la Mecánica Estadística para su estudio. Esto quiere decir que el proceso de separación de las dos fases enantioméricas son a causa de efectos entrópicos y energéticos, lo que conlleva a estudiar de que manera la entropía y la energía del sistema afectan dicho fenómeno.

Por lo que la estrategia es investigar la aportación de la entropía en la resolución quiral del modelo propuesto. Para ello, se cálculo el área excluida entre dos partículas homoquirales (\mathcal{A}_{DD}^*) y dos partículas heteroquirales (\mathcal{A}_{DL}^*)¹.

De los resultados obtenidos, efectuar simulaciones en el ensamble de Gibbs que corroboren la información recabada. Para el estudio de la segregación quiral, se utilizó únicamente el MA.

Posteriormente, investigar cual es el efecto de incluir fuerzas atractivas al modelo de tal manera que se pueda incrementar el alcance del potencial, sin llegar al caso de las fuerzas electrostáticas. Para este fin, se propuso utilizar el modelo de pozo cuadrado (MPC) cuya comportamiento está dado por la Ec. 4.1:

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{Si } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{Si } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{Si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (4.1)$$

La idea de utilizar este potencial se debe a la facilidad de manipular el alcance atractivo mediante el parámetro $\lambda^* = \lambda/\sigma$. Por otro lado, se propuso que la parte repulsiva del MPC se ubique dentro de la parte repulsiva del MA, con el objetivo de no alterar la forma original como se puede observar en la Figura 4.4a.

Para llevar a cabo esta parte del estudio, se propone investigar que parámetros moleculares L^* y D^* , así como el intervalo de λ^* pueden favorecer las interacciones homoquirales. Ya con los parámetros moleculares adecuados, realizar simulaciones en el ensamble de Gibbs para verificar que efectivamente es posible obtener resolución quiral en el MA e identificar las condiciones termodinámicas a las que se lleva a cabo.

¹Se utilizará la nomenclatura DD y DL , solamente para denotar a un par de moléculas homoquirales y heteroquirales respectivamente, sin considerar estrictamente su actividad óptica.

D^*	\mathcal{A}_{Mol}	Homoquiral		Heteroquiral		$\mathcal{A}_{DD}^* / \mathcal{A}_{DL}^*$
		θ	\mathcal{A}_{DD}^*	θ	\mathcal{A}_{DL}^*	
1.00	20.7854	0.00	4.0000	0.0000	4.0000	1.000
1.25	21.4019	0.00	4.4576	0.0185	4.6385	0.961
1.50	22.1828	0.00	4.8914	0.0380	5.2292	0.935
2.00	24.7124	0.00	5.5595	0.0810	6.1250	0.907
2.50	27.9839	0.00	6.0561	0.1250	6.7400	0.898
3.00	32.0746	0.00	6.3768	0.1740	7.1230	0.895
3.50	36.9740	0.00	6.5757	0.2240	7.3113	0.899
4.00	42.6760	0.00	6.6667	0.2736	7.3706	0.904
4.50	49.1770	0.00	6.6979	0.3250	7.3400	0.912
5.00	56.4743	0.00	6.6768	0.3750	7.2600	0.919

Tabla 4.1: Tabla de resultados del cálculo del área excluida para $L^* = 20$. Columna 1 es el diámetro D^* estudiado. Columna 2 es el área molecular asociada. Columna 3 y 5 son los ángulos donde se minimiza la área excluida para el sistema homoquiral y el heteroquiral respectivamente. Columna 4 y 6 es el área excluida para un sistema DD y DL , normalizada con respecto a \mathcal{A}_{Mol} correspondiente. Columna 7 es la razón entre \mathcal{A}_{DD}^* y \mathcal{A}_{DL}^* .

El primer análisis que se propone, aunque no es riguroso, proporciona una justificación de la razón por la cual los mecanismos entrópicos no son suficientes para producir el fenómeno buscado. El análisis consiste en calcular el área excluida entre dos partículas en función del ángulo relativo θ formado entre ellas. Para moléculas con quiralidad idéntica, el área excluida se denota como \mathcal{A}_{DD}^* = $\mathcal{A}_{DD} / \mathcal{A}_{Mol}^{D^*}$ y de quiralidad opuesta como \mathcal{A}_{DL}^* , donde $\mathcal{A}_{Mol}^{D^*}$ es el área molecular para un valor dado de D^* .

El área excluida se puede definir, dada la posición y el ángulo de una partícula, como el área donde no es posible situar el centro de masa de otra partícula, debido a que presentarían traslape entre ellas. Esta área depende de la forma molecular y en algunos casos se puede obtener de manera analítica, como en el caso del MADD [45]. Debido a que el modelo presenta cierta complejidad en su forma molecular, el área excluida se obtuvo de manera numérica.

Ya que existe una relación estrecha entre el fenómeno de la segregación y el orden molecular, se propone estudiar un sistema donde las moléculas presenten suficientemente anisotropía. Por lo anterior, los parámetros moleculares propuestos fueron: para $L^* = 20.0$ y para D^* se propuso un intervalo de valores $1.0 \leq D^* \leq 5.0$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. La idea es encontrar evidencias de que el empaquetamiento molecular se optimiza para un sistema homoquiral, como función de los parámetros moleculares y del ángulo relativo θ .

De los resultados mostrados, se observa que para un sistema de 2 partículas homoquirales, el \mathcal{A}_{DD}^* se minimiza cuando se encuentran en forma paralela ($\theta = 0$); en cambio, para un sistema

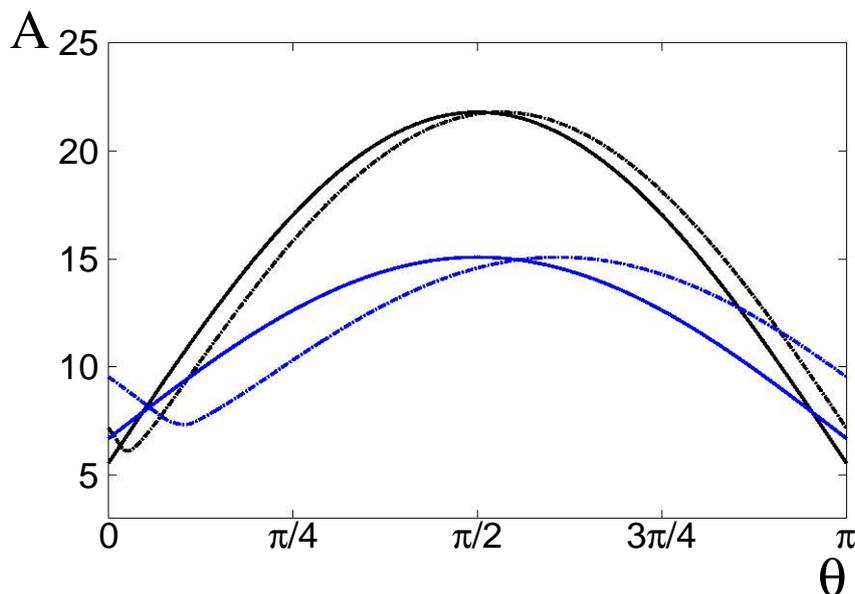


Figura 4.3: Área excluida entre 2 moléculas en función del ángulo θ para $D^* = 2.00$ (sistema homoquiral — y heteroquiral —•) y $D^* = 4.50$ (sistema homoquiral — y heteroquiral —•). El valor de $L^* = 20.0$.

heteroquiral, el $\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{L}}^*$ presenta un mínimo si $\theta \neq 0$, cuando $D^* > 1.0$. Otro punto importante es que conforme aumenta el valor de D^* , la razón $\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{D}}^* / \mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{L}}^*$ disminuye.

Sin embargo, cuando $D^* \geq 4.0$, la razón $\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{D}}^* / \mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{L}}^* \rightarrow 1$. Este comportamiento se puede explicar con base a la gráfica mostrada en la Figura 4.3, donde se observa que la diferencia entre valor máximo del área excluida ($\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{D}}^{D^*}$) y el valor mínimo ($\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{L}}^{D^*}$) tiende a 0, si $D^* \gg 1$. Esto se debe a que las formas moleculares tanto de una molécula apolar tipo \mathcal{D} y tipo \mathcal{L} son semejantes, ya que ambos presentarían el caso límite de una mancuerna de discos duros, si el valor de D^* es suficientemente grande; esto es, que sus áreas excluidas son iguales.

Con respecto a la razón $\mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{D}}^* / \mathcal{A}_{\mathcal{D}\mathcal{L}}^*$, se aprecia que la diferencia entre ambas áreas es de aproximadamente un $10\% \pm 1\%$ para $2.0 \leq D^* \leq 4.5$, lo que significa que solamente en sistemas de muy alta densidad, el ensamblaje de las moléculas homoquirales se favorecería y por consecuencia, el sistema podría presentar segregación enantiomérica.

Con la información anterior, se realizaron simulaciones en el ensamble de Gibbs con los mismos parámetros moleculares propuestos para el cómputo del área excluida, esto con el objetivo de verificar que el MA con un potencial infinitamente repulsivo presenta o no segregación quiral.

Sin embargo, el ensamble de Gibbs convencional presenta el inconveniente de no ser práctico al estudiar sistemas a alta densidad, debido a que la probabilidad de intercambio de partículas entre

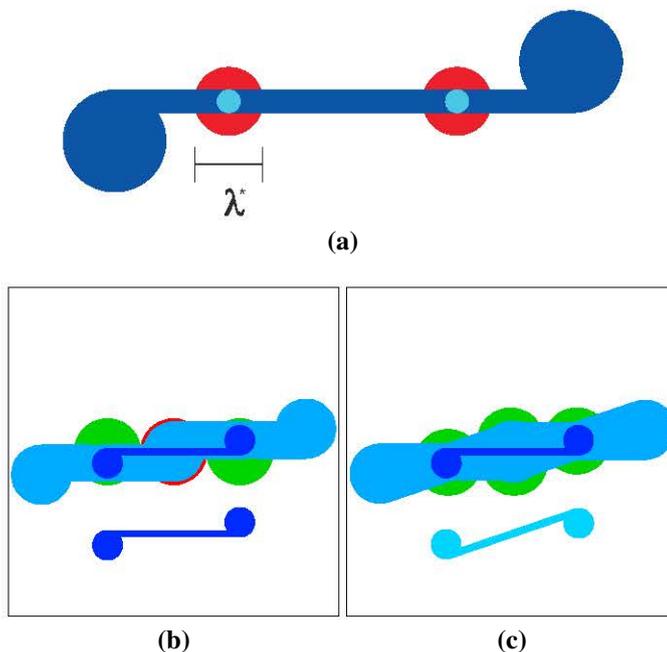


Figura 4.4: a) Representación gráfica del MA con dos sitios pozo cuadrado de alcance atractivo λ^* . Representación gráfica del área excluida \mathcal{A} (azul), así como del $\mathcal{A}^{E=-1}$ (verde) y $\mathcal{A}^{E=-2}$ (rojo) b) para un sistema homociral y c) un sistema heterociral, con parámetro $\lambda^* = 3.0$

cajas es muy baja. Por ello, se implementó un movimiento adicional, que es el paso de intercambio de identidades entre partículas. En este paso, se selecciona una partícula de cierta quiralidad de la primera caja de simulación, al mismo tiempo, escogemos otra partícula de quiralidad opuesta de la segunda caja y se intenta cambiar las quiralidades de manera simultánea². Sin embargo, incluso con la modificación anterior, el valor de factor de empaquetamiento pf más alto estudiado fue $pf = A_{mol} * \rho^* = 0.60$. Este valor de pf es menor al factor empaquetamiento máximo (cpf) del modelo estudiado, que se encuentra entre 0.80 y 0.85, dependiendo de los parámetros moleculares.

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

Se utilizó como parámetro de orden la fracción molar de cada especie enantiomérica $\mathbb{X}_{D,\mathcal{L}}$ en una de las cajas de simulación. Como criterio para determinar la presencia de la separación de fases, se tomó el valor propuesto por Perusquia [41] y Gonzalez-Lee [43] que consideran que si $\mathbb{X}_D \geq 0.85$ existe segregación enantiomérica en el sistema.

²Los detalles técnicos del ensamble de Gibbs se encuentran en el Apéndice.

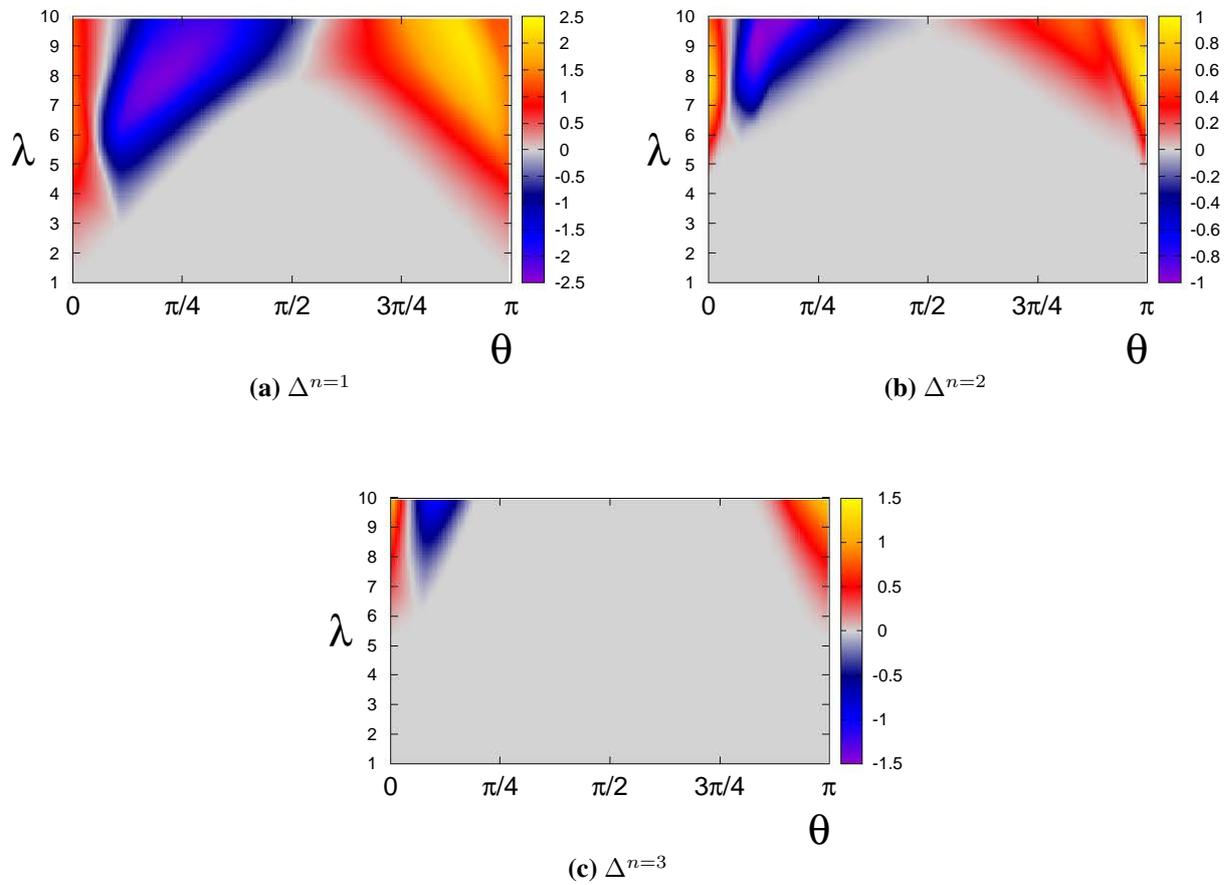


Figura 4.5: Curvas de nivel para el valor de Δ^n si a) $n=1$, b) $n=2$ y c) $n=3$ en el plano (θ, λ^*) .

Los resultados de las fracciones mol para sistemas con interacciones infinitamente repulsivas fueron de $\mathbb{X}_{\mathcal{D}} = \mathbb{X}_{\mathcal{L}} = 0.5 + \delta$, lo que indica que no se presenta segregación quirál espontánea para las condiciones termodinámicas propuestas. Sin embargo, al observar las fotografías de las configuraciones finales, se ve la formación de pequeños cúmulos homoquirales. Del resultado anterior concluimos que es necesario enriquecer el potencial, de tal manera que se incremente el tamaño de los cúmulos.

A pesar de que el análisis proveniente de un sólo un par de partículas no explica en rigor el comportamiento colectivo del sistema, si proporciona una base para entenderlo. Por consiguiente, se procede a efectuar un estudio de la contribución energética entre pares de partículas. Debido a que cada partícula tiene dos centros atractivos, la atracción "efectiva" puede ser $-E = 1, 2, 3, 4$, esto dependiendo de cuantos pozos cuadrados se traslapen.

De manera similar al cálculo del área excluida, ahora se define la posición y el ángulo de una partícula con 2 sitios pozo cuadrado y se calcula una nueva área $\mathcal{A}^{E=-n}$ asociada a dos restricciones: la primera es que debido a la posición del centro de masa de otra partícula, no se presente traslape entre ellas y la segunda es que exista al menos un traslape entre las partes atractivas de los pozos cuadrados, de tal forma que la $E = -n$, donde $n = 1, 2, 3, 4$. Esta área $\mathcal{A}^{E=-n}$ depende del alcance λ^* del pozo cuadrado, del ángulo entre el par de partículas θ , así como de su quiralidad (\mathcal{DD}) o (\mathcal{DL}). Un ejemplo visual de la área $\mathcal{A}^{E=-n}$ se presenta en la Fig. 4.4b para un sistema homoquiral y en la Fig.4.4c para un sistema heteroquiral.

Para tener un mejor entendimiento del fenómeno, se propone calcular la función Δ^n dada por la ecuación:

$$\Delta^n = A_{\mathcal{DD}}^{E=-n} - A_{\mathcal{DL}}^{E=-n}, \quad (4.2)$$

donde $A_{\mathcal{DD}}^{E=-n}$ y $A_{\mathcal{DL}}^{E=-n}$ son las áreas asociadas a un par de moléculas homoquirales y heteroquirales, respectivamente; $n=1,2,3,4$ son los posibles valores energéticos que se pueden obtener debido a la combinación de traslapes entre 2 sitios PC. Por cuestiones de simplicidad, los resultados obtenidos de Δ^n , para los intervalos de $1.0 \leq \lambda^* \leq 10.0$ y de $0 \leq \theta \leq \pi$, se representan como una proyección sobre el plano (θ, λ^*) , como se observa en la Figura 4.5.

Como se puede ver en la Fig. 4.5a, si $n=1$ y $\lambda^* < 3.0$, se presenta un intervalo de valores de θ , donde el valor de $\Delta^n > 0$, lo que indica que se favorece el sistema homoquiral, desde un punto de vista energético. Por otro lado, si $\lambda^* > 3.0$, existen regiones donde el valor de Δ^n se encuentra en el intervalo $-2.5 < \Delta^n < 2.5$, que significa que no existe preferencia entre un sistema homo y heteroquiral

Para el caso de $n=2$, la Fig. 4.5b muestra aproximadamente que en el intervalo $4.5 < \lambda^* < 6$, el

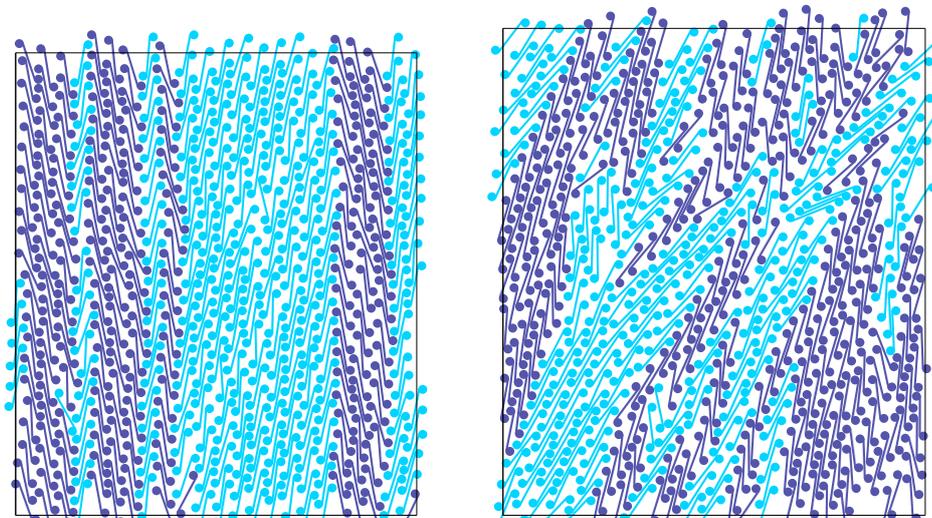


Figura 4.6: Fotografía de la configuración final de una simulación en el ensamble de Gibbs, para el MA con 2 sitios PC, de alcance $\lambda^* = 3.0$. El tamaño del sistema es $N = 1000$, a $T^* = 0.25$ y $pf = 0.5$. La fracción mol $\mathbb{X}_{\mathcal{D}} \approx 0.7$.

valor de Δ^n siempre es mayor a 0, para ciertos valores de θ . Si se incrementa el valor de λ^* , aparecen ciertos ángulos donde $\Delta^n < 0$. En la Fig. 4.5c se presenta un comportamiento similar, donde el valor de Δ^n es positivo se encuentra en el intervalo $5.5 < \lambda^* < 6.5$.

Con la información recabada del estudio anterior, se propuso estudiar un sistema de $N = 400$ y $N = 1000$ partículas del MA con 2 sitios PC en el ensamble de Gibbs. Los valores del alcance atractivo propuestos fueron $\lambda^* = 3.0$ y 5.0 , que son valores donde $\Delta^n > 0$. Los parámetros moleculares fueron $L^* = 20$ y $D^* = 4.50$. Los factores de empaquetamiento estudiados fueron $pf = 0.45, 0.50, 0.55$ y 0.60 , en el intervalo de temperatura $0.60 \geq T^* \geq 0.20$.

En la Figura 4.6 se presenta la fotografía final para un sistema de $N = 1000$, a las condiciones termodinámicas $T = 0.25$ y $pf = 0.5$ y con un alcance de $\lambda^* = 3.0$. La fracción mol obtenida fue $\mathbb{X}_{\mathcal{D}} \approx 0.72$. Un resultado semejante se obtuvo para $\lambda^* = 5.0$, como se muestran en la Fig. 4.7.

4.3 Conclusiones

Las conclusiones que se pueden decir con respecto al estudio de la separación enantiomérica se presentan a continuación:

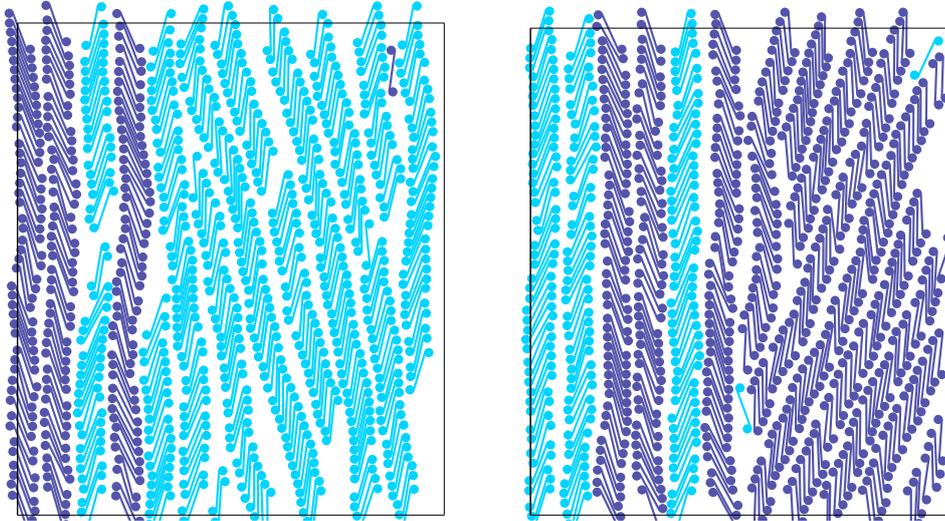


Figura 4.7: Fotografía de la configuración final de una simulación en el ensamble de Gibbs para el MA con 2 sitios PC. El alcance de $\lambda^* = 5.0$ y el tamaño del sistema es $N = 1000$, para $T^* = 0.3$ y $pf = 0.5$. La fracción mol es de $\mathbb{X}_{\mathcal{D}} \approx 0.72$.

1.- La primera conclusión importante es que los modelos en donde sólo se consideran repulsiones y por lo tanto, la parte entrópica es la única que domina el fenómeno no son suficientes si el modelo tiene volumen molecular.

2.- Más aun, la inclusión de las fuerzas de corto alcance logra favorecer el fenómeno pero de ninguna manera lo hace con una eficiencia notable como en el caso del MADD [43].

3.- Por lo que se puede decir que en el fenómeno de interés intervienen varios factores y aún en estos modelos tan simples, la segregación quiral no se observa.

4.- A diferencia de la producción de las mesofases líquido cristalinas en donde la entropía juega un papel dominante [64] en la segregación quiral tiende a ser una condición necesaria, pero no suficiente.

Para completar el estudio, se están calculando los últimos resultados, con el objetivo de construir el diagrama de fases $\mathbb{X} = \mathbb{X}(T^*)$, a densidad constante, que nos aportará información acerca de la dependencia del fenómeno en función de la temperatura y la densidad. El artículo correspondiente a esta parte del proyecto se encuentra en preparación.

5

Cristales Líquidos

Comunmente, las fases en que se puede presentar la materia son la fase sólida, líquida y gaseosa. En este orden de ideas, se dice que los fluidos tienen características isotrópicas ya que las propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, etc. son iguales desde cualquier dirección. Sin embargo, en los últimos 100 años se ha dado gran importancia a ciertas sustancias que presentan fases intermedias entre la fase líquida y la fase cristalina. A estas sustancias se les conoce como cristales líquidos.

En 1887, Otto Lehmann [65] al realizar investigaciones sobre las transiciones de fase de distintas sustancias, encontró que una sustancia al disminuir su temperatura, cambiaba de un estado líquido claro a uno opaco, antes de llegar al estado cristalino. Posteriormente, Friedrich Reinitzer [13] fue el primero en describir el mismo fenómeno cuando preparaba benzoato de colesterol. Para 1890, fueron estudiadas diversas sustancias que presentaban las mismas características. Gatterman y Ritschke [66] produjeron el primer cristal líquido sintético, el p-azoxianisol (PAA). Subsecuentemente, se han sintetizado más de 100 000 cristales líquidos, muchos de ellos desarrollados con ciertas propiedades específicas.

Los cristales líquidos son sustancias orgánicas que presentan fases intermedias con cierto orden molecular (orientacional y/o posicional) entre la fase cristalina y la fase líquida isotrópica; a estas fases también se les conoce como mesofases. Se clasifican en 2 grupos: los cristales líquidos *termotrópicos* y los *liotrópicos*. Los cristales líquidos *termotrópicos* están compuestos de moléculas orgánicas de tamaño moderado (2-5 nm) que presentan cierta anisotropía y donde las formas moleculares más comunes son: en forma de barra (calamíticos), de disco (discóticos) y en forma curva (tipo banana) [67].

Un ejemplo de moléculas reales que presentan estas fases se muestran en la Figura 5.1. La característica principal de esta clase de cristales líquidos, es que la transición entre las mesofases depende únicamente de la temperatura y se pueden presentar una o varias mesofases; debido a que son fluidos

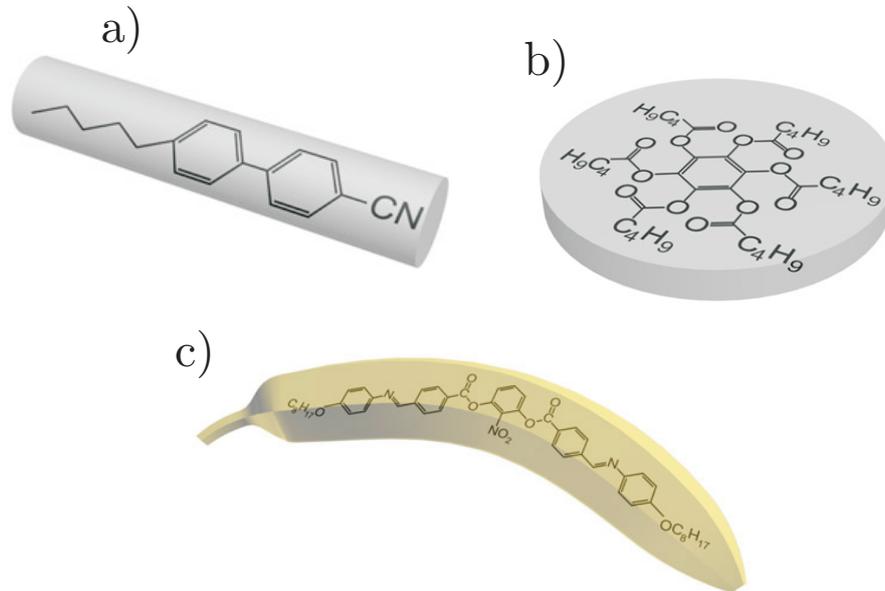


Figura 5.1: Ejemplo de moléculas que forman mesofases de cristal líquido. A) Tipo calamítico, B) Tipo discótico, C) Tipo banana.

anisotrópicos, sus propiedades físicas dependen de la orientación que presenten las moléculas. Algunas de las mesofases más comunes son: la fase nématca, la fase esméctica y la fase nemático quiral o colestérica.

Los cristales líquidos liotrópicos son moléculas anfifílicas que forman una mezcla binaria con un solvente adecuado, generalmente agua. La particularidad de estos compuestos es que la transición de las mesofases dependen de la temperatura y de la concentración.

5.1 Fases líquido cristalinas

5.1.1 Fase Nemática

A altas temperaturas, la fase isotrópica (I) se caracteriza como una fase donde las moléculas no presentan orden posicional ni orden orientacional. Sin embargo, existen sustancias que al enfriarlas las moléculas presentan un orden orientacional en cierta dirección preferencial promedio, pero sin mostrar orden posicional como en la fase líquida isotrópica. Esta dirección está especificada mediante un vector unitario n llamado comúnmente vector *director*. A esta mesofase se le denomina como fase

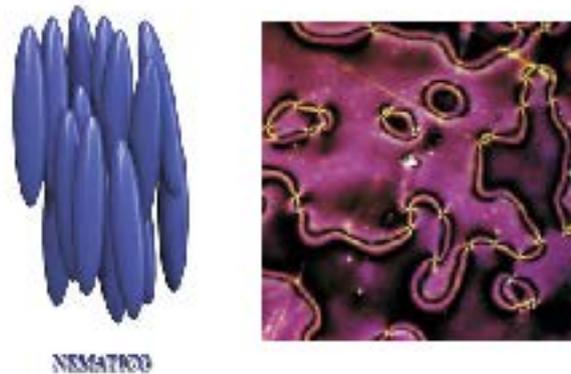


Figura 5.2: Representación esquemática del ordenamiento molecular en la fase nemática, así como una microfotografía de un sistema real en dicha fase.

nemática (N) y en 1949 Onsager [68] demostró que la transición isotrópica-nemática $I-N$ es debida de manera predominante por la forma molecular de las partículas y su volumen excluido asociado. La palabra nemática viene del vocablo griego $\nu\eta\mu\alpha$ (nema) que significa hilo.

La Figura 5.2 muestra de forma esquemática la configuración microscópica de la moléculas en la fase nemática en 3D.

Los cristales líquidos nemáticos son, desde el punto de vista tecnológico, de gran importancia ya que debido a sus propiedades ópticas son utilizados en una gran variedad de aplicaciones tales como: pantallas, mapeo térmico, guías de ondas ópticas, etc.

5.1.2 Fase Esméctica

Otra mesofase de suma importancia es la denominada fase esméctica (Sm). En esta fase, las moléculas presentan un arreglo molecular particular formando capas, con una periodicidad bien definida. El nombre esméctico deriva del griego $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ que significa jabón y fue utilizada por primera vez por Friedel [69] debido a los estudios hechos sobre dos jabones: el oleato de amonio y el oleato de potasio.

Para esta mesofase, se define un vector unitario denominado vector *director esméctico* \mathbf{n}_{Sm} y que apunta en dirección paralela a las capas. En esta fase, las moléculas tienden a moverse libremente a lo largo de la capa, de manera similar que en un líquido isotrópico y no se presentan correlaciones posicionales de las moléculas entre capa y capa. La representación gráfica de esta mesofase se muestra

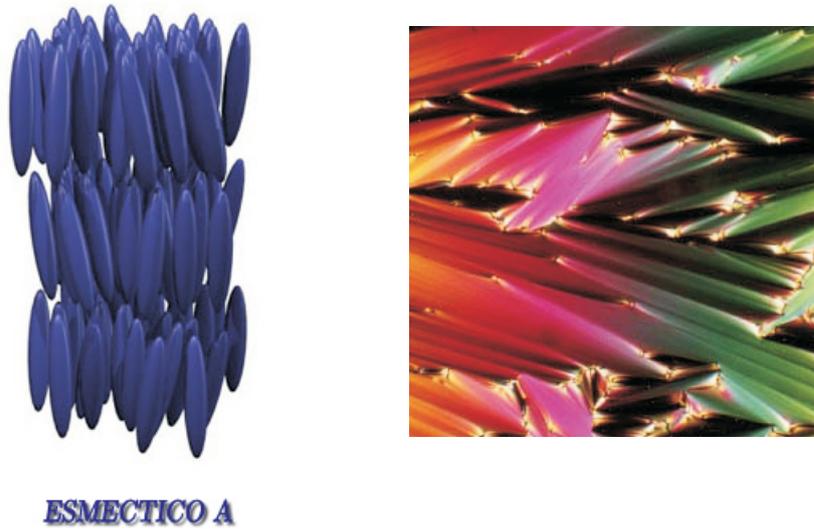


Figura 5.3: Representación esquemática de la fase esméctica A, donde se observa el ordenamiento molecular en capas. Microfotografía de un sistema real de la mesofase esméctica.

en la Fig. 5.3.

Cuando las moléculas se encuentran alineadas de forma perpendicular a las capas, se dice que la fase es esméctica A (*SmA*); por otro lado, si la orientación promedio de las moléculas forman un ángulo diferente a $\pi/2$ con respecto a la dirección del vector \mathbf{n}_{Sm} , la fase es esméctica C (*SmC*).

Ahora, cuando se coloca entre dos portaobjetos un cristal líquido esméctico, las moléculas no presentan el arreglo mostrado en la Figura 5.3, por el contrario, las capas se deforman con el objetivo de preservar su espesor, lo que conlleva a que éstas necesiten deslizarse unas sobre otras con el fin de ajustarse a las condiciones de la superficie. Las propiedades ópticas (textura cónico focal) de la fase esméctica surgen de estas distorsiones en las capas [70].

5.1.3 Parámetro de Orden

Un parámetro de orden lo podemos definir como una cantidad que nos permite distinguir entre una fase y otra. Por lo regular, el parámetro de orden tiene valor de cero en una fase y de uno en otra fase, lo que permite caracterizar cuando ocurre una transición de fase. Ejemplos de parámetros de orden son la magnetización en la transición ferromagnética o la diferencia de densidades en la transición líquido-vapor.

5.1. FASES LÍQUIDO CRISTALINAS

Para el caso bidimensional, el parámetro de orden nemático S se determina de la siguiente forma: a partir de la función de distribución orientacional $f(\theta)$, ésta se puede expresar como una serie de Fourier de la forma:

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \mathcal{S}_n \cos(m\theta), \quad (5.1)$$

donde \mathcal{S}_n se define como:

$$\mathcal{S}_n = \int_0^{2\pi} f(\theta) \cos(m\theta) d\theta \equiv \langle \cos(m\theta) \rangle \quad (5.2)$$

Si definimos \bar{n} como la dirección de las moléculas, para el caso de un sistema nemático existe una equivalencia entre \bar{n} y $-\bar{n}$, por lo que el término de m más significativo para dicha fase es $m = 2$, por lo que el parámetro de orden nemático para un sistema 2D se define como:

$$S_2 = \langle \cos(2\theta) \rangle \quad (5.3)$$

5.2 Resultados

Numerical evidence for nematic and smectic behavior of two-dimensional hard models.

Julio C. Armas-Pérez, Jacqueline Quintana-H, *Phys. Rev. E*, 83:051709 (2011)

Para el estudio de las fases líquido cristalinas, se efectuaron simulaciones Monte Carlo a presión y volumen constante. Se calculó el parámetro de orden nemático, polar, así como la ecuación de estado y el calor específico C_p . Para la fase esméctica, fue necesario calcular las funciones de distribución paralela g_{\parallel} y perpendicular g_{\perp} con respecto al director esméctico de la fase. Para obtener la constante de Frank K , se implementó el cálculo de las funciones de correlación orientacionales g_2 y g_4 . Estas últimas propiedades se obtuvieron de simulaciones a volumen constante. Debido a que el potencial es infinitamente repulsivo, se considera que la temperatura no es una variable termodinámica relevante en los modelos.

El tamaño del sistema simulado fue diferente en cada caso como se podrá ver después. Para situaciones especiales, se utilizaron cajas de simulación de diferente geometría, esto es, la vasta mayoría de las veces la caja fue rectangular y en algunos casos, la simulación se efectuó con caja cuadrada; esto con la idea de verificar que la estructura del sistema fuera independiente de la forma de la caja. En particular, para el cálculo de la constante de Frank se utilizó la celda de forma cuadrada.

Para el ensamble isocórico, únicamente se realizaron movimientos de traslación y rotación, si la molécula es anisotrópica. Para esto, elige una molécula i al azar y se genera una configuración de prueba (x_i^p, y_i^p) decidiendo de manera aleatoria si se efectúa un movimiento de rotación o de traslación. Para el caso de un desplazamiento, las coordenadas del centro de masa de la molécula cambian de acuerdo al criterio siguiente: para la coordenada x tenemos que $x_i^p = x_i + \xi$ donde ξ es un número aleatorio con una distribución uniforme en el intervalo $-\Delta \leq \xi \leq \Delta$; del mismo modo, se realiza para la coordenada y de acuerdo a $y_i^p = y_i + \xi$. Para los movimientos rotacionales el criterio es muy semejante, sólo que ahora el parámetro a modificar es el ángulo $\theta_i^p = \theta_i + \xi_{\theta}$ mediante un número al azar ξ_{θ} distribuido en el intervalo $-\Delta_{\theta} \leq \xi_{\theta} \leq \Delta_{\theta}$.

Para el ensamble isobárico, además de los movimientos de las partículas, se lleva a cabo un intento de cambio de área (compresión o expansión de la caja de simulación) de un área A a un área $A^p = A + \xi_A$, donde ξ_A es un número aleatorio distribuido sobre el intervalo $-\Delta A \leq \xi_A \leq \Delta A$. Un número de intentos de desplazamientos, rotaciones y cambios de área se denotan como *ciclo MC* y los valores de Δ , Δ_{θ} y ΔA son los cambios máximos permitidos que se ajustan a lo largo de la simulación, de tal manera que aproximadamente 30 % de todas las configuraciones de prueba sean aceptadas.

Debido a la polaridad geométrica en uno de los modelos (no tiene eje de simetría de orden 2), los movimientos orientacionales estándar no son eficientes para muestrear el espacio configuracional.

Para solucionar este detalle, es necesario implementar un movimiento especial MC, denominado movimiento orientacional sesgado *orientational bias move*. En este movimiento, el peso probabilístico está dado por un muestreo Rosenbluth [75, 26]; aunque este movimiento fue pensado en un principio para cadenas de moléculas, ha sido aplicado con éxito a otros sistemas. Este paso MC consiste en desplazar una partícula a la vez que se proponen diferentes orientaciones aleatorias. El criterio de aceptación de este paso está dado por el factor de Rosenbluth $W(\mathbf{r})$ definido por la ecuación:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^k \exp[-\beta u^{or}(\mathbf{b}_i)], \quad (5.4)$$

donde $u^{or}(\mathbf{b}_i)$ es la energía de la partícula desplazada cuya posición es \mathbf{r} y la orientación de prueba es \mathbf{b}_i . Para este estudio, el valor de $k = 36$.

Se aplicaron condiciones periódicas a la frontera haciendo uso de la convención de mínima imagen. Además, se utilizaron unidades reducidas para las variables empleadas en este trabajo¹.

Como un criterio de equilibración de los resultados numéricos, muchas de nuestras simulaciones se ejecutaron partiendo de condiciones iniciales diferentes. Para la obtención de la ecuación de estado se procedió por dos rutas diferentes: la primera ruta consistió en un proceso de compresión en varias etapas, partiendo desde una configuración de baja densidad; para cada etapa, la simulación se desarrolló hasta que los promedios de las propiedades no mostraran una tendencia de incremento o decremento. El propósito de llevar a cabo este proceso fue el de eliminar fuertes perturbaciones que podrían provocar un muestreo deficiente en el espacio configuracional. La ruta opuesta fue iniciar un proceso de expansión desde una configuración de alta densidad (cristal).

Posteriormente, se tomaron los valores promedio de las propiedades calculadas para un mismo valor de presión de las 2 rutas y se consideró que el sistema se encontraba en equilibrio cuando ambos valores coincidieran. Como una prueba estadística complementaria se utilizó el criterio propuesto por Flyvbjerg [76]

La longitud de las simulaciones fue de aproximadamente 10^7 ciclos MC, donde cada ciclo MC consistió de $5N^2$ intentos de movimientos o rotaciones y un intento de compresión o expansión de la caja de simulación. Para el caso de configuraciones de alta densidad, fue necesario llevar a cabo 10^8 ciclos.

El parámetro de orden nemático S y de orden polar \mathcal{P} fueron definidos como:

¹Para más detalle, ver Apéndice.

²Siendo N el número de partículas.

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos(2\theta) \right\rangle \quad (5.5)$$

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos(\theta) \right\rangle, \quad (5.6)$$

donde θ es el ángulo relativo entre la partícula i y el vector director nemático \mathbf{n} . Las funciones de correlación orientacionales $g_2(\mathbf{r}^*)$ y $g_4(\mathbf{r}^*)$ son expresadas como:

$$g_2(\mathbf{r}^*) = \langle \cos[2(\theta(0) - \theta(\mathbf{r}^*))] \rangle \quad (5.7)$$

$$g_4(\mathbf{r}^*) = \langle \cos[4(\theta(0) - \theta(\mathbf{r}^*))] \rangle \quad (5.8)$$

Para la fase esméctica se implementó el cálculo de las funciones de distribución paralela y perpendicular al director esméctico (g_{\parallel} y g_{\perp}). Dichas funciones se pueden describir como las proyecciones del centro de masa de las moléculas, de forma paralela y perpendicular sobre el director esméctico presente en el sistema.

Como un complemento en este trabajo, también se implementó el cálculo de una función de referencia auxiliar denominada como Φ , con el objetivo de cuantificar correlaciones posicionales de corto alcance considerando las dimensiones moleculares. Esta función nos provee cierta información acerca de la presencia de cúmulos que presentan correlación posicional y orientacional. La función Φ se define como:

$$\Phi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i < j=1}^N \delta_{ij} \right\rangle, \quad (5.9)$$

donde

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq R \\ 0 & \text{Para los demás casos} \end{cases} \quad (5.10)$$

Los parámetros moleculares utilizados en ambos modelos fueron los siguientes: $L^* = 15$ y $B = 1$ para la longitud y ancho del rectángulo en todos los casos, mientras los valores de D^* estudiados fueron $D^* = 1.0, 1.25, 1.50, 2.0, 2.50$ y 3.0 . Se simularon diferentes tamaños del sistema, dependiendo de cada caso. Con el objetivo de verificar el código, se estudió el caso límite de discorectángulos, con datos reportados de Bates [34].

Para el caso correspondiente de las mesofases líquido cristalinas, se plantean dos cuestiones: la presencia de histéresis o saltos en la ecuación de estado $\rho^* = \rho^*(p^*)$ y la existencia de divergencias en el calor específico C_p , cuando se incrementa la talla del sistema. En la Figura 5.4 se muestran la ecuaciones de estado para ambos modelos, obtenidas a través de un proceso de compresión y de expansión. Como se puede notar, en la función no se aprecia evidencia de histéresis o brinco con el intervalo de presiones propuesto. La información obtenida de este resultado nos hace suponer que la transición $I-N$ no es de primer orden. De forma posterior, se efectuó el cálculo el calor específico de manera isobárica C_p por dos rutas distintas: *i*) Utilizando las fluctuaciones del área a lo largo de las simulaciones y *ii*) realizando la diferenciación numérica de la ecuación de estado de la forma:

$$C_p = 1 + \frac{p^2}{\rho^2} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_T \quad (5.11)$$

Ambos resultados mostraron que en la transición no hay evidencia de divergencia en el C_p cuando se incrementa el tamaño del sistema, como puede corroborarse en la Figura 5.5.

Debido a la redondez mostrada en la función del C_p , una posibilidad es que la transición de fase es continua, pero de orden no finito, similar a la transición tipo Kosterlitz-Thouless [30]. Con esta idea, se propone obtener información complementaria que hiciera válida la hipótesis planteada.

Para ello, fue necesario corroborar que la fase tuviera orden orientacional de largo alcance (LRO) o cuasi largo alcance (QLRO). Se planteó estudiar la dependencia del $\mathcal{S} = \mathcal{S}(N)$, así como el tipo de decaimiento de las funciones de distribución orientacionales $g_2(\mathbf{r}^*)$ y $g_4(\mathbf{r}^*)$ con respecto al tamaño del sistema. En las Figuras 5.6a y 5.6b puede observarse que $\mathcal{S} = \mathcal{S}(N)$ decrece cuando N incrementa para ambos modelos. Por otro lado, de las Figuras 5.6c y 5.6d se aprecia que el decaimiento de la función $g_2(r^*)$ muestra un cambio de tipo exponencial a tipo ley de potencias en el régimen de baja y alta densidad respectivamente.

Con dichas evidencias encontradas, podemos plantear que la fase nemática presenta QLRO. La principal conclusión de las dos observaciones descritas es que la transición isotrópica-nemática no corresponde a una transición tipo orden-desorden, sino que el fenómeno se desarrolla a través de un mecanismo de desapareamiento de disclinaciones, similar al observado en el modelo XY.

Con el fin de obtener la densidad a la que ocurre el cambio de fase, se investigó el intervalo de

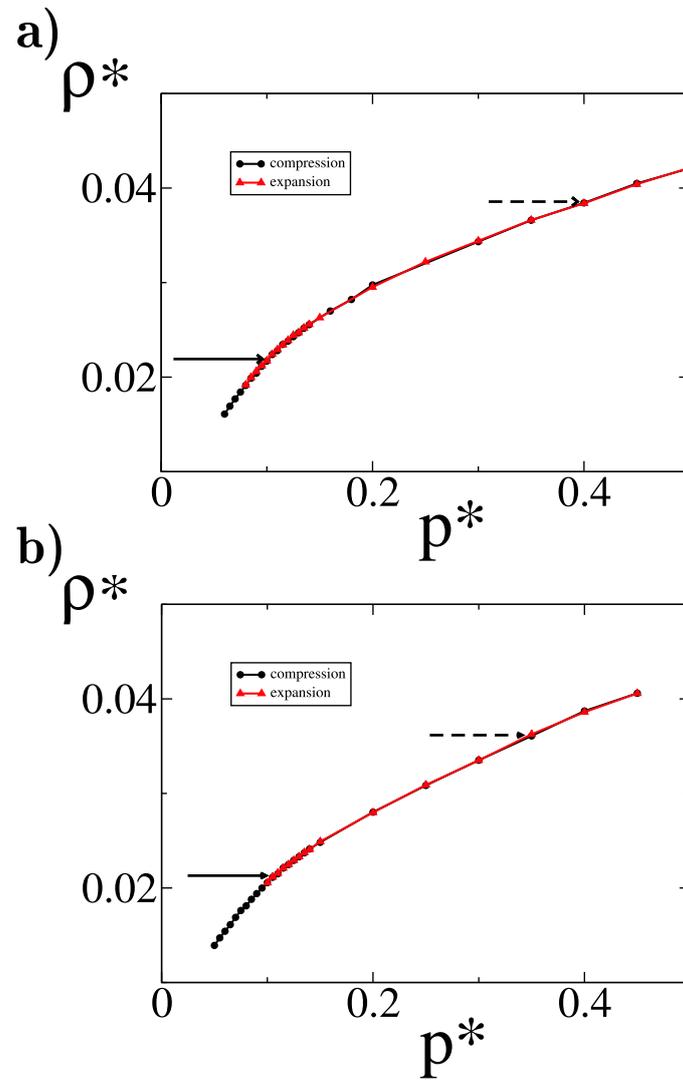


Figura 5.4: Ecuaciones de estado $\rho^* = \rho^*(p^*)$ para a) el modelo polar y b) el modelo apolar, de un sistema de $N = 1008$ y valor de $D^* = 1.5$. Las flechas indican las presiones de transición $I-N$ (\rightarrow) y $N-Sm$ ($--\rightarrow$).

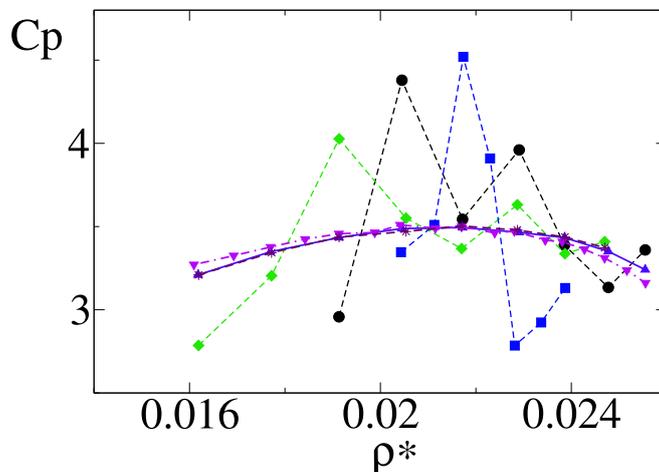


Figura 5.5: Calor específico a presión constante para el MP utilizando $N=500$ (\circ), $N=2000$ (\diamond) y $N=4096$ (\square), a partir de las fluctuaciones del área. Diferenciación numérica de las ecuaciones de estado para $N=500$, 1008 y 2000, que corresponden a (\triangle), (∇) y (\star).

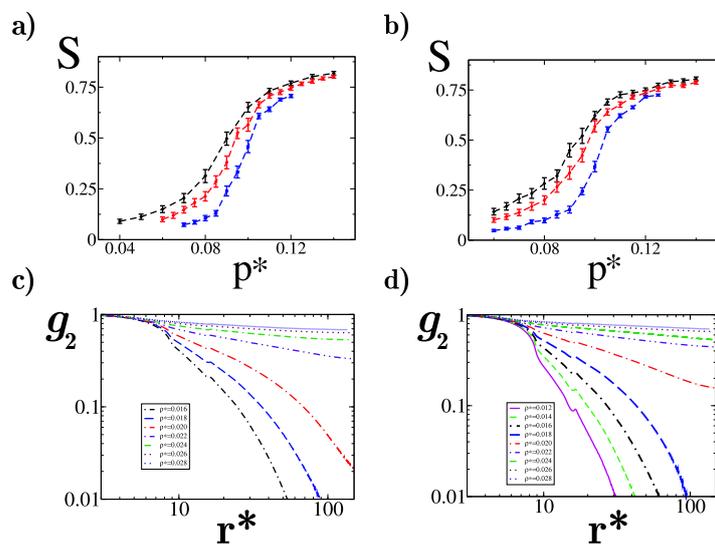


Figura 5.6: Parámetro de orden nemático $\mathcal{S} = \mathcal{S}(p^*)$ para diferentes tamaños del sistema $N = 500$ (\diamond), $N = 1008$ (\circ) y $N = 4096$ (\square) para a) el MP y b) el MA. Función de correlación orientacional $g_2(r^*)$ para diferentes densidades, donde ocurre la transición $I-N$ tanto para c) el modelo polar y d) el modelo apolar. El diámetro fue $D^* = 1.50$ y $N = 2048$

densidades donde la fase nemática fuera inestable. Para este propósito, se asumió que ambos sistemas pueden ser modelados vía la energía libre elástica de Frank en 2D. Esta presunción es adecuada considerando los resultados previamente mencionados acerca de $\mathcal{S} = \mathcal{S}(N)$ y de $g_2(r^*)$.

Considerando que ambos modelos son quirales, la energía libre elástica de Frank para 2D se define como:

$$F = K \int [\nabla\theta(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}, \quad (5.12)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición de cada partícula y $\theta(\mathbf{r})$ es el ángulo con respecto al director nemático \mathbf{n} . La Ec. 5.12 se obtiene utilizando la aproximación de una constante³ [34, 40, 77].

Algunas de las conclusiones que se pueden obtener a partir de la Ec. 5.12 son que las propiedades orientacionales y \mathcal{S} muestran un decaimiento algebraico de la forma:

$$g_{2l}(\mathbf{r}^*) = c_l(\mathbf{r}^*)^{-\eta_{2l}}; l = 1, 2 \quad (5.13)$$

$$\mathcal{S} = aN^{-b}. \quad (5.14)$$

Frenkel [34, 40, 78] relaciona el valor de η_{2l} y de b con la constante de Frank K con la ecuación:

$$g_l(\mathbf{r}^*) \approx (\mathbf{r}^*)^{-(2l^2 k_B T / \pi K)} \quad (5.15)$$

$$\mathcal{S} \approx (N)^{-(k_B T / 2\pi K)}, \quad (5.16)$$

donde la Ec. 5.16 demuestra que $\mathcal{S} \rightarrow 0$, cuando $N \rightarrow \infty$.

Existe un valor crítico de la constante de Frank K_c expresada como $k_B T < \pi K_c / 8$ en donde la fase nematica es inestable. Para calcular dicha K_c , se utilizaron una familia de tamaños del sistema $N = 512, 1024, 2048, 4096$ en donde se calcularon la funciones g_2 y g_4 . Utilizando una escala

³La constante K_3 asociada a los defectos tipo "bend" es mucho más grande que la constante K_1 para los defectos tipo "splay" por un factor de 2 ó 3. Sin embargo, la aproximación de una constante $K_1 = K_3$ es una aproximación comúnmente usada en estudios teóricos.

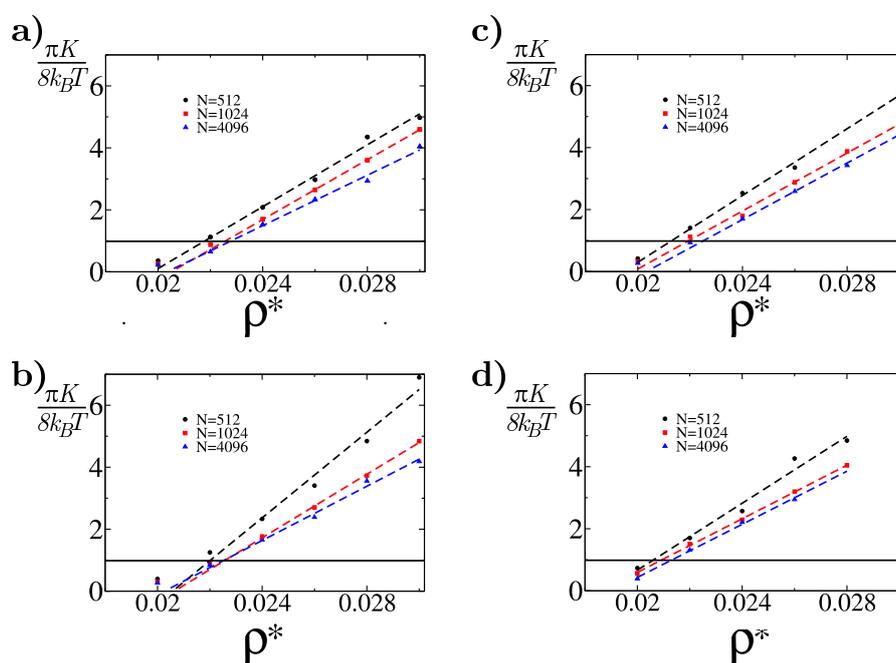


Figura 5.7: La constante de Frank K determinada con base al cálculo de las funciones de correlación orientacional g_2 y g_4 , a partir de simulaciones NVT para sistemas de $N=512$ (círculos), $N=1024$ (cuadrados), $N=4096$ (triángulos). Para el MP a) $D^* = 1.25$ y b) $D^* = 1.5$ y para el MA c) $D^* = 1.25$ y d) $D^* = 1.5$

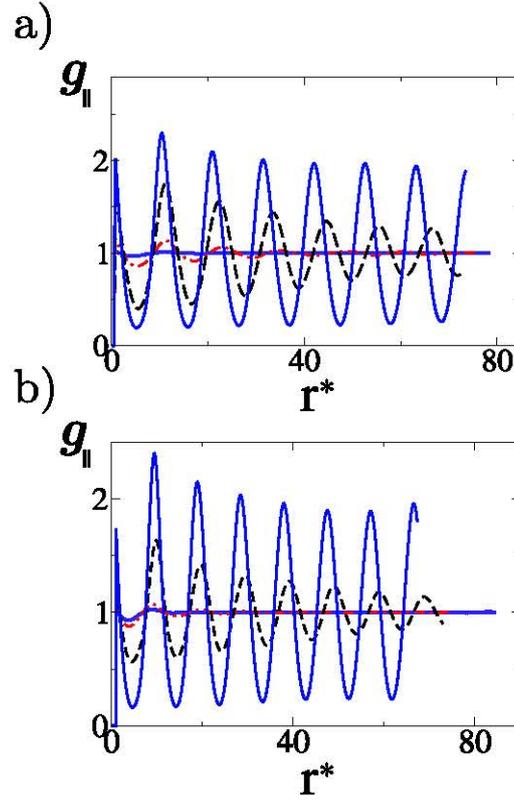


Figura 5.8: Dependencia de la función de distribución paralela con la densidad, tanto para a) el modelo polar y b) el apolar, con $N = 2000$ y $D^* = 1.5$. Para las densidades mostradas, la g_{\perp} no mostró estructura

logarítmica, se ajustaron las ecuaciones para encontrar el exponente η_2 y η_4 . Para obtener dicho exponente se tomó el intervalo $1.5L^* < g_2 < (L_x^*/2)$. Este criterio fue tomado para los diferentes tamaños del sistema. La K_c se computó a partir de $\eta = 8k_B T / \pi K$ donde $\eta = (4\eta_2 + 2\eta_4)/2$.

Para cada valor de N , obtuvimos una línea recta $K = K(\rho^*)$ y la intersección de estas líneas rectas se ubica aproximadamente en $K_c = 8k_B T / \pi$ (Fig. 5.7). Este valor define la densidad de inestabilidad de la fase nemática ρ_u . Aunque la transición $I-N$ no es de primer orden, no se encontró una región de estados metaestables, por lo que la densidad de transición está dada como $\rho_u \rightarrow \rho_{Nem}$.

Para determinar la densidad de transición nemática-esméctica ($N-Sm$), se calcularon las funciones de distribución paralela g_{\parallel} y perpendicular g_{\perp} al director esméctico. El criterio utilizado para determinar la densidad de transición fue tomado a partir de que la g_{\parallel} mostrara periodicidad, mientras que la g_{\perp} no presentara estructura (Fig. 5.8). La menor densidad donde se mostrara este comportamiento fue asignada como ρ_{Sm} . Al igual que la transición $I-N$, se observó que la ecuación de estado alrededor de la densidad de transición es continua y se concluye que el cambio de fase no es de primer orden.

D^*	Modelo Polar					Modelo Apolar				
	ρ_{Nem}^*	p_{Nem}^*	p_{Sm}^*	Φ_{Nem}	Φ_{Sm}	ρ_{Nem}^*	p_{Nem}^*	p_{Sm}^*	Φ_{Nem}	Φ_{Sm}
1.25	0.0223	0.0975	0.40	0.64	0.90	0.0218	0.097	0.30	0.63	0.82
1.50	0.0222	0.1037	0.40	0.66	0.91	0.0211	0.1047	0.25	0.64	0.77
2.00	0.0215	0.1125	0.35	0.70	0.90	0.0192	0.1095	\emptyset	0.64	\emptyset

Tabla 5.1: Tabla de resultados de las densidades y presiones para las transiciones de fase observadas, tanto para el MP y MA.

Finalmente, para definir el tipo de orden de la fase esméctica, se observaron los puntos máximos de la función g_{\parallel} para diferentes tamaños del sistema y fueron ajustados a una función para obtener la clase de decaimiento. En todos los casos se presentó un decaimiento algebraico, lo que implica la existencia de QLRO (Fig. 5.9).

Las densidades de transición ρ_{Nem} y ρ_{Sm} , así como sus presiones asociadas p_{Nem}^* y p_{Sm}^* , se reportan en la tabla 5.1.

De lo anterior, se encontró que la fase nemática puede ser observada en el intervalo de diámetros $D^* \in [1.25, 2.5]$ y la fase esméctica en el intervalo $D^* \in [1.25, 2.0]$ para el caso del MP. En el MA, se encontró que la fase nemática se presenta si $D^* \in [1.25, 2.0]$, mientras que la esméctica existe si $D^* \in [1.25, 1.5]$. La razón de este comportamiento se debe ya que al incrementar el tamaño de D^* la forma molecular pierde anisotropía, lo que dificulta que el sistema presente orden orientacional (Fig. 5.10). Debido a esto, existe un valor límite D^* en donde las moléculas tienden a poseer orden orientacional, pero al mismo tiempo comienza a existir un orden posicional, lo que equivale a observar una transición de la fase isotrópica a la fase cristalina.

Caso similar es visto en la fase esméctica, ya que para valores de D^* mayores al límite reportado, la g_{\parallel} y la g_{\perp} en función de la densidad muestran que el sistema presenta estructura en ambas direcciones, evidencia de que se encuentra en una posible fase cristalina.

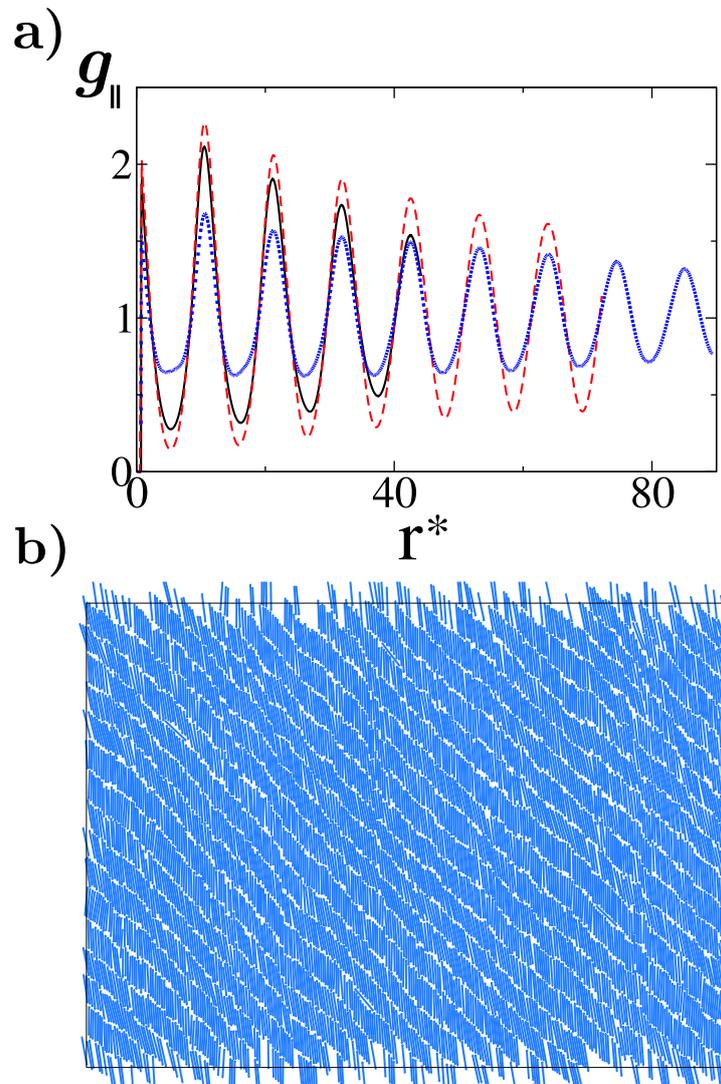


Figura 5.9: Estudio del efecto del tamaño de sistema en la fase esméctica. a) Comportamiento periódico de g_{\parallel} cuando el tamaño del sistema es duplicada: $N=1008$, 2000 y 4096 para el MP con $D^* = 1.50$ y $p^* = 0.6$. b) Fotografía de una configuración para $D^* = 1.50$, $p^* = 0.6$ y $N = 4096$.

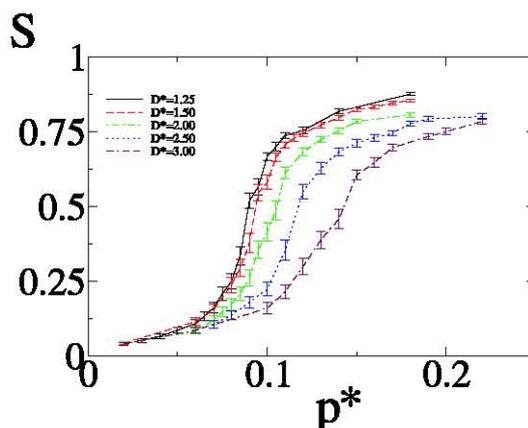


Figura 5.10: Parámetro de orden nemático para el MP como función para una serie de valores de D^* con $N = 960$

5.3 Conclusiones

Las conclusiones que se pueden decir con respecto al estudio de las transiciones de fase líquido cristalinas, es que los dos modelos presentan un comportamiento nemático y esméctico para ciertos parámetros moleculares propuestos, a las condiciones termodinámicas adecuadas.

La transición isotrópica-nemática fue estudiada a través de la ecuación de estado y del cálculo del calor específico a presión constante C_p . A partir de estos resultados, se concluyó que no hay evidencia que la transición sea de primer orden ni de segundo orden. Al hacer el análisis de la función de correlación orientacional $g_2(r^*)$ para un cierto intervalo de densidades, se constató que dicha función presenta un decaimiento de tipo exponencial para un sistema de baja densidad. Por otro lado, cuando el sistema incrementa su densidad, la $g_2(r^*)$ cambia a un decaimiento algebraico (QLRO). Con toda esta información, se concluye que el mecanismo que permite la transición $I-N$ es vía un desapareamiento de disclinaciones. Finalmente, la densidad de transición ρ_{Nem} fue obtenida mediante el cálculo de la constante de Frank.

Con respecto a la densidad de transición $N-Sm$, ésta fue determinada analizando la presencia de periodicidad en la función de distribución paralela $g_{||}$. Otro punto relevante fue efectuar un análisis del tamaño del sistema y se encontró que la envolvente presenta un decaimiento en ley de potencias. Este resultado se puede interpretar que al igual que la fase nemática, la fase esméctica presenta también orden de cuasi-largo alcance (QLRO).

Algunos puntos específicos acerca de la relación entre las mesofases y la geometría molecular son las siguientes:

1.- El valor del diámetro D^* de los discos se encuentra limitado a un intervalo determinado para permitir la formación de mesofases. Sin embargo, la fase nemática es menos restrictiva en comparación con la fase esméctica. Este efecto es más notable para el sistema apolar.

2.- Para el modelo polar, el valor del parámetro de orden polar obtenido es despreciable, lo que indica que la fase no es polar.

3.- Un punto a destacar es que conforme se incrementa el valor de D^* en ambos modelos, se reduce la anisotropía de los mismos, por lo que es necesario aumentar el valor de la densidad para que se observe la presencia de la mesofase nemática. Si el tamaño de D^* es lo suficientemente grande, el orden posicional aparece simultáneamente con el orden orientacional, lo que conlleva a que se presente la transición isotrópica-cristal en el sistema.

4.- Para la mesofase esméctica, el intervalo de valores del tamaño de la sección circular con respecto a la nemática, es más restrictiva. Por otro lado, la presencia del disco provoca que se presente un patrón desordenado a lo largo de la capa, ya que el disco puede considerarse una perturbación que crea irregularidades en la posición de las moléculas a lo largo de las capas. La importancia de la presencia de dicha fase es que no se había reportado para un modelo bidimensional con un potencial infinitamente repulsivo con volumen.

Finalmente, de acuerdo con la información obtenida de los modelos estudiados en este trabajo de tesis y de otros modelos ya reportados, como el MADD, no hemos visto una fuerte restricción debido a la presencia de polaridad geométrica o por la falta de volumen molecular. Sin embargo, una característica común en los tres modelos es la quiralidad geométrica en la formación de la mesofase esméctica. Por lo que sería muy importante probar esta conclusión establecida en este trabajo con otros modelos con diferentes características moleculares.

6

Equilibrio Líquido-Vapor

El modelo de pozo cuadrado (MPC) ha sido uno de los potenciales de interacción más simplificado que combina tanto fuerzas repulsivas como atractivas y que ha sido ampliamente estudiado para sistemas en tres dimensiones, tanto desde un punto de vista teórico, como de las simulaciones moleculares [79]-[85].

Sin embargo, existen muy pocos estudios de la versión bidimensional de este modelo. Zurek [86] estudió el fenómeno de la nucleación asociada a la transición líquido-vapor y los valores del punto crítico fueron calculados por Gil-Villegas [87]. Más tarde, Bolhuis *et al.* [88] investigaron la transición isoestructural sólido-sólido para un potencial pozo cuadrado, así como para el potencial Yukawa en 2D. Ellos reportaron la existencia de puntos críticos entre fases cristalinas triangulares cuando el valor de $\lambda^* \leq 1.07$. Años más tarde, Vörtler reportó los valores del punto crítico del equilibrio líquido-vapor, obtenidos a partir de simulaciones MC en el ensamble de Gibbs y gran canónico, para un valor de $\lambda^* = 1.50$ [89],[90].

Por otro lado, en años recientes ha crecido el enorme interés por entender diversos fenómenos, cuando a éstos se les reduce la dimensionalidad. Otras razones han sido los estudios experimentales de soluciones coloidales sobre monocapas, los cuales forman arreglos hexagonales bidimensionales de manera espontánea [91].

El propósito de estudiar el equilibrio líquido-vapor del MPC se origina por un lado, en la carencia de resultados reportados en la literatura y por el otro, que el pozo cuadrado es una componente esencial del modelo introducido en el capítulo de segregación quiral. Por lo que esta parte de trabajo de tesis se centra en estudiar el equilibrio líquido-vapor y las propiedades superficiales para una familia de valores de λ^* para el MPC; también fue estudiado un modelo construido de 3 secciones, dos de ellas son discos duros y se encuentran en los extremos de una cadena y en el centro se ubica un sitio pozo cuadrado; este último modelo es denotado como el MPC-DD y ambos modelos están en 2D. Para esta investigación se realizaron simulaciones de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs [27] y

de Dinámica Molecular discontinua [92],[93] en el ensamble canónico. Algunas de las propiedades obtenidas durante esta sección se describen a continuación:

Tensión superficial, presión de vapor y perfiles de densidad.

Usando el teorema virial de Clausius las componentes del tensor de presión son

$$\langle P_{xx} \rangle = \rho k_B T + \frac{1}{Vt} \sum_{coll's} m_i \Delta v_{xi} x_{ij} \quad (6.1)$$

donde $\langle P_{xx} \rangle$ es el promedio en el tiempo de P_{xx} que es la componente xx de la diagonal del tensor de presión; ρ es la densidad; k_B la constante de Boltzmann; T la temperatura y V el volumen. El tiempo total de la simulación t es la suma de los tiempos de cada colisión y m_i la masa de la partícula i .

La tensión superficial de una interfase plana se calculó usando la definición mecánica del tensor de la presión atómica.

$$\gamma = \frac{L_x}{2} \left[\langle P_{xx} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{yy} \rangle + \langle P_{zz} \rangle) \right], \quad (6.2)$$

donde $P_{\alpha\alpha}$ son las componentes diagonales del tensor de presión y L_x la longitud de la caja de simulación en la dirección x . El factor $1/2$ proviene de considerar las dos interfases.

La presión de vapor es el promedio temporal de la componente normal a la interfase del tensor de presión $P_v = \langle P_{xx} \rangle$. El perfil de densidad se calcula como:

$$\rho(x) = \frac{\langle N(x, x + \Delta x) \rangle}{\Delta A} \quad (6.3)$$

donde $\langle N(x, x + \Delta x) \rangle$ es el número promedio de partículas cuyas posiciones están entre x y $x + \Delta x$ y ΔA es el área del sistema.

Se realizó un ajuste a una función tangente hiperbólica de los datos de simulación de la forma:

$$\rho(x) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh[2(x - x_0)/d], \quad (6.4)$$

siendo ρ_L y ρ_V las densidades del líquido y el vapor en la curva ortobárica, respectivamente; d es el ancho de la interfase y x_0 es la superficie de Gibbs de la interfase.

Parámetros críticos

El punto crítico se estimó usando la expansión de Wegner, mediante un ajuste de mínimos cuadrados de la ley de diámetros rectilíneos usando la curva ortobárica,

$$\rho_L - \rho_V = C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c} \quad (6.5)$$

donde C_1 es una constante. El valor del exponente crítico para un sistema bidimensional es $\beta_c = 1/8$ [94]. La temperatura crítica T_c de la Eq. 6.5 se usa en la relación Eq. 6.6, con una constante C_2 , para obtener la densidad crítica ρ_c ,

$$\frac{\rho_L + \rho_V}{2} = \rho_c + C_2(T - T_c). \quad (6.6)$$

Las temperaturas críticas también pueden ser obtenidas de la relación de escala de la tensión superficial

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^\mu \quad (6.7)$$

donde γ es la tensión superficial cerca del punto crítico. El parámetro $\mu = 1.258$ es el exponente crítico obtenido del grupo de renormalización.

La presión crítica se obtuvo usando la Ec. de Clausius-Clapeyron

$$\ln(P) = A - B/T_R \quad (6.8)$$

siendo P la presión; $T_R = T/T_c$ la temperatura reducida; T_c la temperatura crítica; A y B son parámetros ajustables.

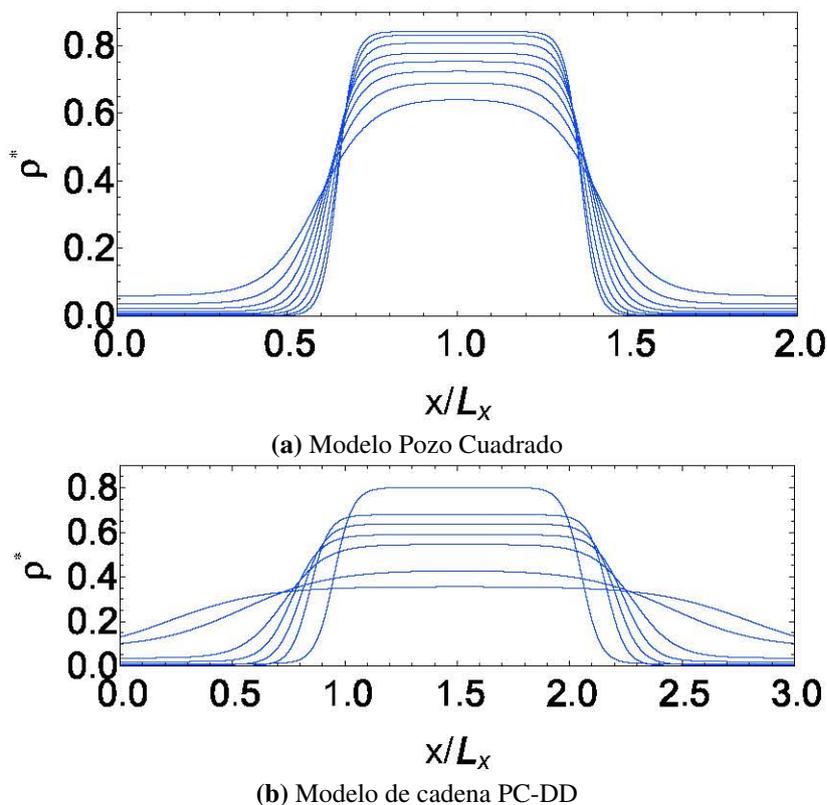


Figura 6.1: Perfiles de densidad, para un sistema a) de PC con parámetro $\lambda^* = 2.50$, para el intervalo de temperatura $T^* = 0.9$ a 1.6 con $\Delta T^* = 0.1$ y b) de PC-DD con parámetro $\lambda^* = 3.0$ e intervalo de $T^* = 0.3$ a 0.58 con $\Delta T^* = 0.04$.

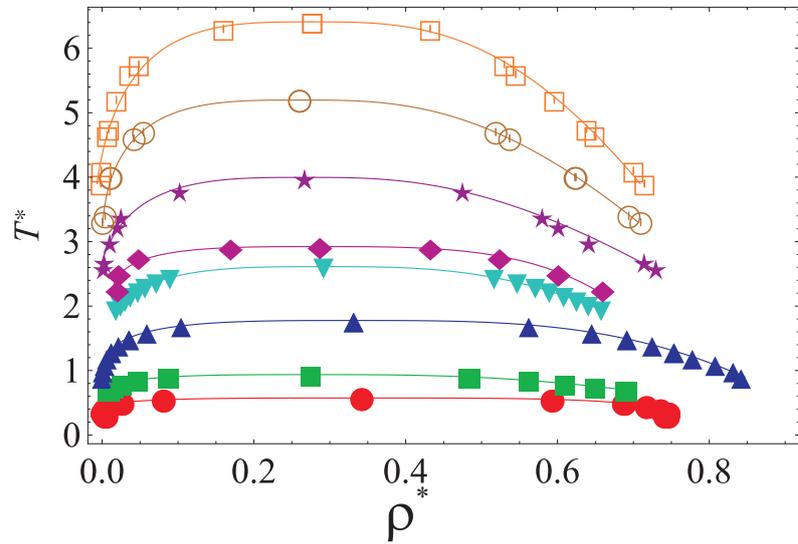
6.1 Resultados

Interfacial properties and liquid-vapor equilibrium of square wells and tangent stiff square well chains with three particles in two dimensions

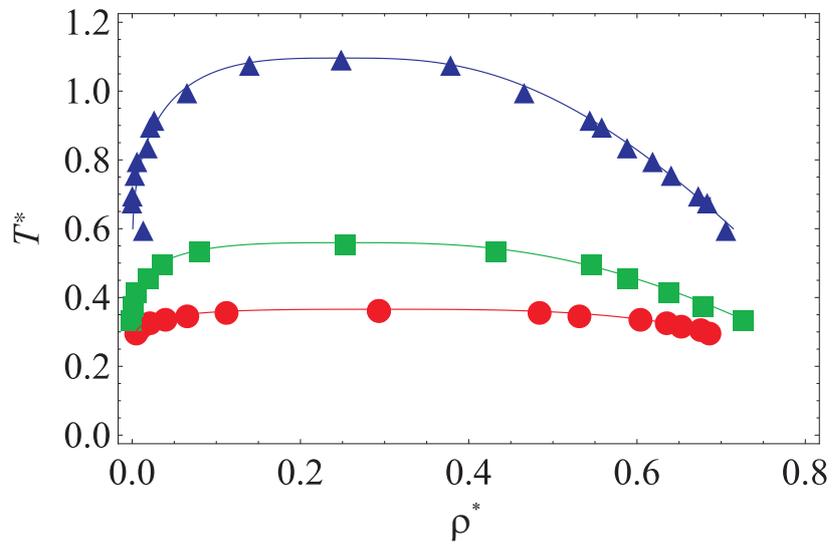
Julio C. Armas-Pérez, Jacqueline Quintana-H, Gustavo A. Chapela. *(en preparación)*

Los resultados tanto para el MPC y el MPC-DD se presentan en esta sección. Se estudiaron distintos alcances del pozo cuadrado $\lambda^* = 1.4, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5$ y 5 . Para el caso del MPC-DD, los valores estudiados fueron $\lambda^* = 2, 2.5, 3$. Un ejemplo de los perfiles de densidad obtenidos se muestran en la Fig. 6.1. Como puede verse, el ancho de la interfase es mayor para el modelo de cadenas y esto se debe a la presencia de los discos duros en los extremos.

Los resultados obtenidos para las densidades ortobáricas, tanto para el MPC y el MPC-DD, se presentan en la Fig. 6.2. Para el MPC, si $\lambda^* < 1.4$, no se presenta coexistencia líquido-vapor ni



(a) MPC, para $\lambda^* = 1.5(\bullet)$, $2(\square)$, $2.5(\triangle)$, $3(\nabla)$, $3.5(\diamond)$, $4(*)$, $4.5(\circ)$ y $5(\square)$.



(b) MPC-DD para $\lambda^* = 2(\bullet)$, $2.5(\square)$, $3(\triangle)$.

Figura 6.2: Densidades ortobáricas, obtenidas de simulaciones de DMD en el ensemble canónico.

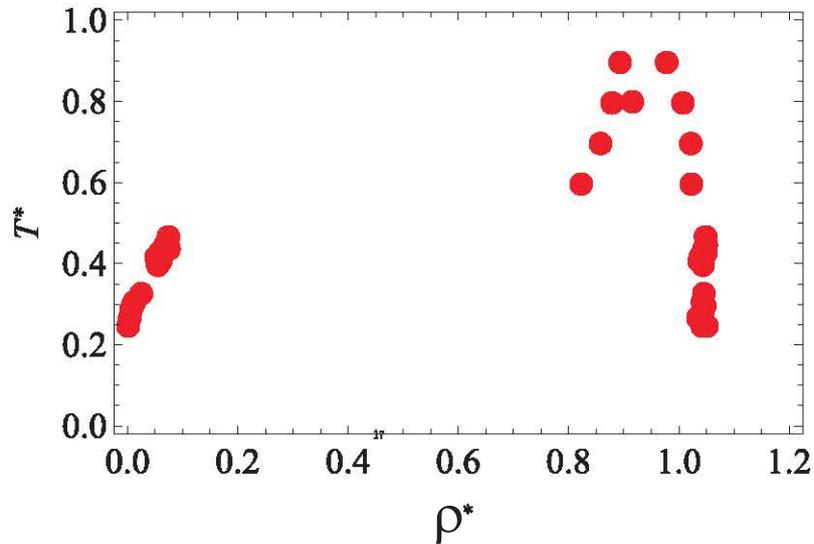


Figura 6.3: Diagrama de fases para $\lambda^* = 1.2$, donde se observa sólo coexistencia de fases entre fluido y sólido.

punto crítico en el sistema, como se puede ver en el diagrama de fases para $\lambda^* = 1.2$ mostrado en la Fig. 6.3; por otro lado, para el MPC-DD no se encontró coexistencia líquido-vapor si $\lambda^* < 2.5$. Los valores críticos del pozo cuadrado en donde aparece la dependencia de T_c con respecto al valor de λ^* se presenta en la Fig. 6.4. Como se puede observar T_c crece monótonicamente cuando incrementa el valor del área atractiva del potencial. La teoría de campo medio explica el comportamiento creciente de la temperatura. La gráfica de la densidad crítica como función de λ^* muestra un comportamiento decreciente. Similar comportamiento se presenta en el MPC-DD y se ve reflejado en la Fig.6.5.

Los resultados del cálculo de la tensión superficial, se muestran en la Fig. 6.6, tanto para un sitio pozo cuadrado como para la cadena. Como se espera, γ^* decrece cuando aumenta T^* y se incrementa dicha propiedad cuando crece el valor de λ^* . Comparando los resultados entre el MPC y el MPC-DD, se concluye que γ^* es mucho menor para el segundo modelo. Para ejemplificar la conclusión anterior, se considera la $T_r^* = T^*/T_c^* = 0.8$, para $\lambda^* = 2.5$ en ambos modelos, siendo el valor de $\gamma^* = 1.07$ para el MPC, mientras que para la cadena $\gamma^* = 0.07$, lo que significa que es 15 veces más grande la tensión superficial en el modelo de pozo cuadrado con respecto a la cadena. Esto es debido a la presencia de los discos duros que reduce el valor de γ^* significativamente.

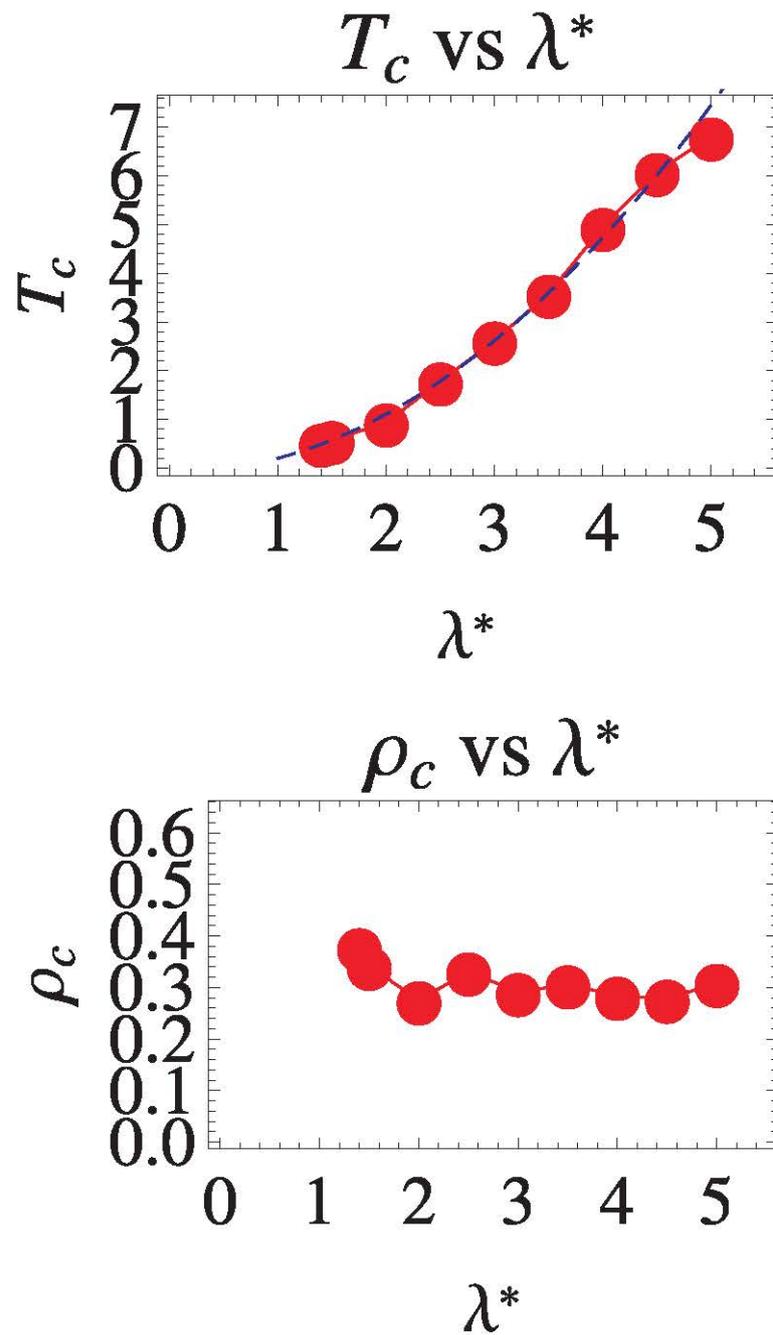


Figura 6.4: Temperatura crítica T_c^* y densidad crítica ρ_c^* , en función de alcance atractivo λ^* , para el MPC.

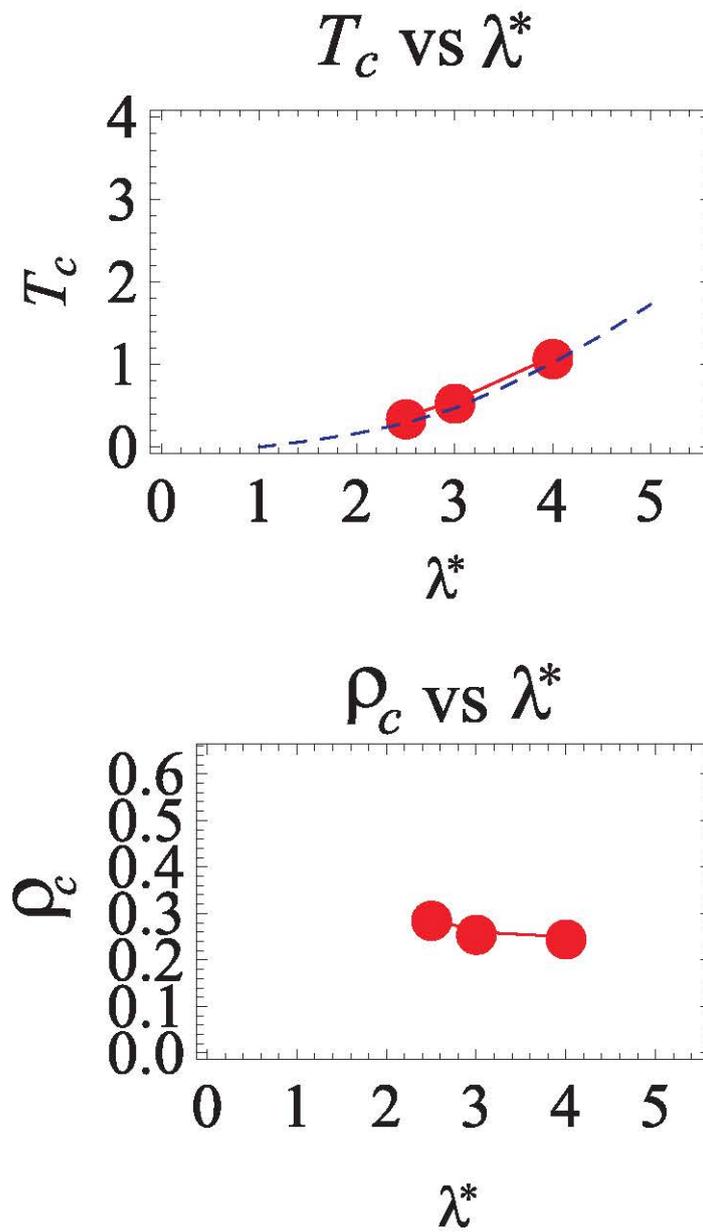
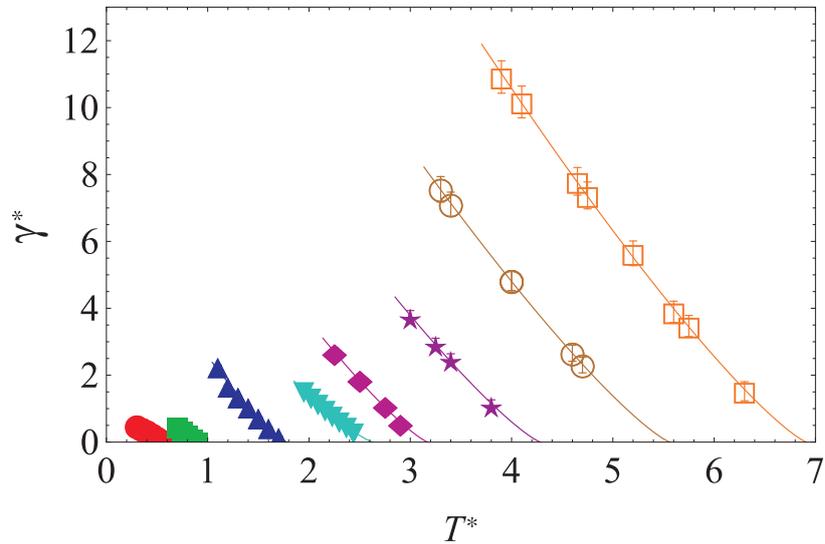
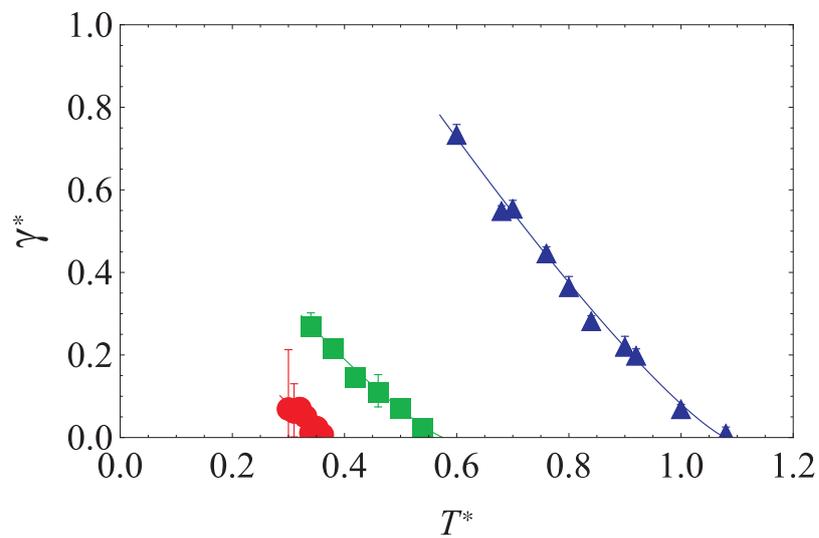


Figura 6.5: Temperatura crítica T_c^* y densidad crítica ρ_c^* , en función de alcance atractivo λ^* , para el MPC-DD.



(a) MPC, para $\lambda^* = 1.5(\bullet)$, $2(\square)$, $2.5(\triangle)$, $3(\nabla)$, $3.5(\diamond)$, $4(\star)$, $4.5(\circ)$ y $5(\square)$.



(b) MPC-DD para $\lambda = 2(\bullet)$, $2.5(\square)$, $3(\triangle)$.

Figura 6.6: Tensión superficial en función de la temperatura para a) el MPC y b) el MPC-DD.

6.2 Conclusiones

Se obtuvieron propiedades de la transición líquido vapor y propiedades interfaciales, para el MPC y el MPC-DD, para una variedad de valores de λ . Comparando los dos modelos aquí estudiados se pueden trazar algunas conclusiones:

1.- Para el modelo convencional de pozo cuadrado bidimensional, se encontró que para valores del alcance $\lambda^* < 1.4$ no se observa coexistencia líquido-vapor ni punto crítico, mientras que para el MPC-DD este valor se incrementó a $\lambda^* = 2.0$, debido a la presencia de los discos duros en los extremos de la cadena.

2.- La presencia de los discos duros en el modelo de cadena, son los responsables del decremento de la tensión superficial, con respecto del modelo de pozo cuadrado.

3.- Las temperaturas críticas de ambos sistemas se incrementan notablemente con el alcance λ , lo cual está en concordancia con la teoría de campo medio.

4.- Respecto al MPC-DD se observó la formación de cadenas largas si $\lambda \leq 2.5$.

El reporte correspondiente a esta parte del proyecto se encuentra en preparación.

7

Diagrama de fases para un modelo de pozo cuadrado en 2D

Este trabajo de investigación surgió como una vertiente del proyecto de segregación quiral. Como se vio anteriormente, se incluyeron sitios atractivos tipo pozo cuadrado con la finalidad de mejorar el proceso de segregación quiral. La inclusión de estos centros propicio a realizar la búsqueda pertinente en literatura y se encontraron varios estudios de este modelo para sistemas en 3D, pero muy poco en 2D. Los estudios más relevantes acerca de un modelo bidimensional de pozo cuadrado fueron realizados por Frenkel [88] que presentan una transición isoestructural sólido-sólido para valores de $\lambda^* \leq 1.07$. Otro trabajo relevante fue hecho por Stanley [95] que demuestra que, para un valor de $\lambda^* = \sqrt{3}$, el sistema presenta una transición de fase de un sólido con red pentagonal a un sólido con red cuadrada.

Posteriormente, Vörtler [89, 90] basándose en simulaciones en el ensamble Gran Canónico y en el ensamble de Gibbs, reportaron resultados para la transición líquido-vapor, de un sistema de 200 partículas tipo pozo cuadrado, con un valor de $\lambda^* = 1.50$.

Sin embargo, no se encontró reportado un diagrama de fases completo para el modelo de pozo cuadrado en 2D. La motivación principal de llevar a cabo esta línea de investigación fue la de conocer cual es el efecto de reducir la dimensionalidad en las fases presentes en un sistema de pozo cuadrado.

El esquema de trabajo consistió en efectuar simulaciones MC y de DMD, con un alcance de $\lambda^* = 1.50$ con el fin de complementar el trabajo de Vörtler y construir el diagrama de fases correspondiente.

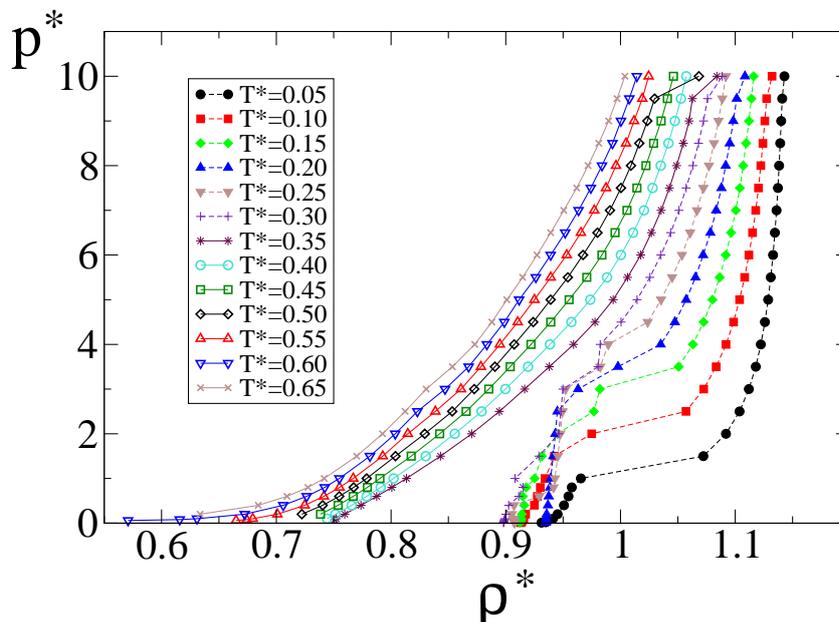


Figura 7.1: Ecuaciones de estado $\rho^* = \rho^*(p^*)$, obtenidas a partir de procesos isotérmicos en el intervalo de temperaturas $0.05 \leq T^* \leq 0.65$, efectuados el ensamble Isobárico-Isotérmico, para un sistema de $N = 400$ partículas pozo cuadrado con alcance $\lambda^* = 1.50$

7.1 Resultados

Phase diagram of the two dimensional square well

Julio C. Armas-Pérez, Gustavo A. Chapela, J. Quintana-H. (en preparación)

Se efectuaron simulaciones MC en el ensamble Isobárico-Isotérmico, así como simulaciones de DMD en el ensamble Canónico, para obtener las ecuaciones de estado $\rho^* = \rho^*(p^*)$ e investigar las transiciones de fase presentes en el sistema.

Los resultados obtenidos para un sistema de $N = 400$ partículas pozo cuadrado, para un conjunto de isotermas desde $T^* = 0.05$ a $T^* = 0.65$ se presentan en la Fig. 7.1.

De los datos obtenidos, para las isotermas con $T^* < 0.3$, ρ presenta saltos en el intervalo de presiones $1.0 < p^* < 4.0$ aproximadamente. Si la $T^* \geq 0.35$, el comportamiento de la ecuación de estado es continua. Debido a esto, se procedió a realizar una inspección visual de las fotografías de las configuraciones finales de los sistemas estudiados y se encontró que para $T^* < 0.25$ y $\rho^* < 0.93$, las partículas se sitúan en una red cristalina cuadrada.

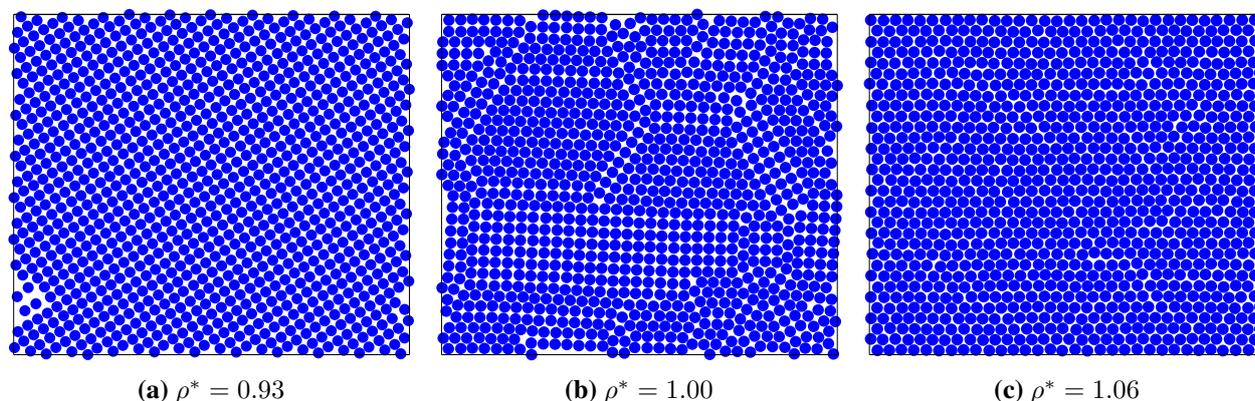


Figura 7.2: Fotografías de las configuraciones finales para tres distintas densidades, a $T^* = 0.24$, donde se puede observar la presencia de a) la fase cuadrada, b) la fase cuadrada y la fase triangular y c) la fase triangular. El número de partículas fue de $N = 400$, inmersas en una caja rectangular de razón $2/\sqrt{3}$

Con esta información, se llevaron a cabo simulaciones en el ensamble canónico para un sistema de $N=400$, con caja de simulación rectangular y con una razón de caja igual a $2/\sqrt{3}$. Con los datos obtenidos, fue posible confirmar la presencia de una red cristalina cuadrada cuando las condiciones termodinámicas del sistema son $T^* < 0.25$ y $\rho^* < 0.93$ como se puede ver en la Fig. 7.2a. Además, otro resultado que se observó fue que a las mismas condiciones de T^* , pero en el intervalo de $0.93 < \rho^* < 1.06$, el sistema presentaba algunos cúmulos de partículas en un arreglo cuadrado y otros en arreglo triangular, como se muestra en la Fig. 7.2b. Y finalmente, si la $\rho^* > 1.06$, la red cristalina que prevalece es la de tipo triangular. Un ejemplo de este último resultado se muestra en la Fig. 7.2c.

Ahora, con el fin de comprender cual es el origen del comportamiento descrito en el párrafo anterior, se procedió a realizar un estudio en el estado base $T^* = 0$ para investigar la energía configuracional por partícula para una red cuadrada E_{\square}^* y para una red triangular E_{Δ}^* .

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 7.3. Como se puede ver, para $\lambda^* = 1.50$, la energía por partícula $E_{\square}^* = -4.0$; por otro lado, si la red es triangular, el valor de la $E_{\Delta}^* = -3.0$. Este resultado aporta información valiosa, ya que desde el punto de vista energético, la red cuadrada presenta menor energía que una red triangular.

Sin embargo, se sabe que la densidad máxima de empaquetamiento ρ_{cp}^* para un sistema de discos duros situados en red cuadrada es igual a 1.0, mientras que para una red triangular es $\rho_{cp}^* = \sqrt{4/3} \approx 1.1547$.

Con las dos aseveraciones anteriores, podemos concluir que, para un sistema de pozo cuadrado con alcance $\lambda^* = 1.50$ a baja densidad y baja temperatura, se observa un arreglo cristalino cuadrado de las partículas y creemos que esto es debido a que la energía libre del sistema es regida por efectos energéticos. Por otro lado, si la densidad es alta, el arreglo observado cambia a uno de tipo triangular,

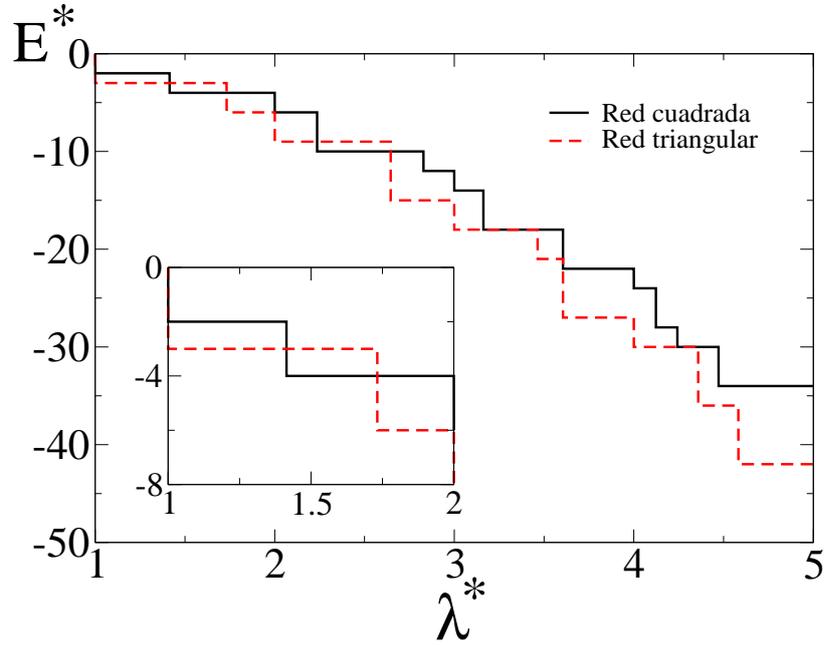


Figura 7.3: Estudio en el estado base $T^* = 0$, de la energía configuracional por partícula en función del alcance λ^* , para un sistema con red cristalina \square y \triangle . Como se aprecia, si $\lambda^* = 1.50$, $E_{\square}^* = -4.0$, mientras que $E_{\triangle}^* = -3.0$.

lo que hace suponer ahora que la entropía es la que ocasiona dicho comportamiento.

Por otro lado, se efectuaron simulaciones en el ensamble de Gibbs y ensamble canónico, con el objetivo de obtener el la temperatura y la densidad del punto triple. Los resultados fueron los siguientes: la temperatura $T_t^* = 0.2325 \pm 0.0025$; para la densidad $\rho_t^* = 0.757 \pm 0.002$ y en el caso de la presión $P_t^* = 0.000094 \pm 0.000003$.

Se cálculo la función de distribución radial $g(r^*)$ para sistemas con una temperatura superior a la T_t y una densidad fuera de la zona de coexistencia líquido-vapor, con el objetivo de verificar que la fase fluida no presente correlación posicional de largo alcance. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 7.4.

Como se aprecia, para $T^* < 0.4$, el sistema presenta estructura, indicio de que existe una posible fase hexática. Para identificar una transición de la fase fluida a la fase hexática, se calculó el parámetro de orden de enlace orientacional de sexto orden Ψ_6 , que se define como:

$$\langle \Psi_6 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \frac{1}{N_{b,i}} \sum_{j=1}^{N_{b,i}} \exp(i6\theta_{ij}) \right| \right\rangle, \quad (7.1)$$

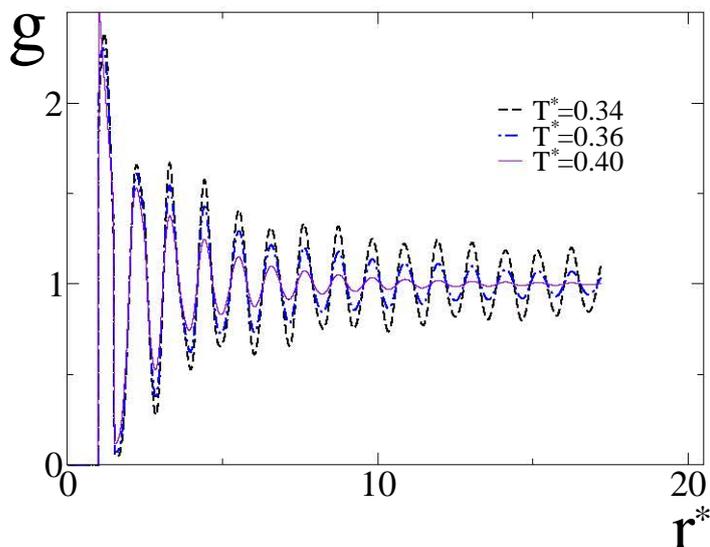


Figura 7.4: Función de distribución radial $g(r^*)$ para $T^*=0.34, 0.36$ y 0.40 y $\rho^*=0.75$. El número de partículas en todos los casos fue de $N=1024$.

donde θ_{ij} el ángulo de enlace entre la partícula i y su j -ésima vecina más cercana, con respecto a un ángulo de referencia; N_b es el número máximo de vecinos más cercanos, tomando como criterio la triangulación de Delaunay [38] y N es el número de partículas del sistema.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 7.5. De la gráfica, se concluye que si el valor de $\Psi_6 \approx 0$, la fase es un fluido y se observa cuando $T^* > 0.4$; en el otro caso, cuando $T^* < 0.35$, el valor de $\Psi_6 > 0.7$ siendo esto indicio de que la fase presente es la fase hexática. Para el intervalo $0.35 < T^* < 0.4$, puede considerarse la región de transición

Otro estudio que se realizó fue verificar si el modelo presenta las transiciones de fase fluido-hexático y hexático-sólido, similar al observado en el MDD. Para ello, es necesario calcular la función de correlación de enlace orientacional $g_6(r^*)$, que se define con la Ec. 3.2.

Para una temperatura dada $T^*=0.6$, se estudió un intervalo de densidades $0.80 < \rho < 0.90$ en el ensamble NVT. Los resultados se reportan en la Fig. 7.6.

Los resultados demuestran que para $\rho^* \leq 0.84$, el decaimiento de la función g_6 es exponencial; para $\rho^* \geq 0.86$, el decaimiento cae asintóticamente hacia un valor constante y finalmente, para $\rho^*=0.85$, la g_6 decae de forma algebraica. Este último resultado es indicio de la presencia de fase hexática para el MPC en 2D.

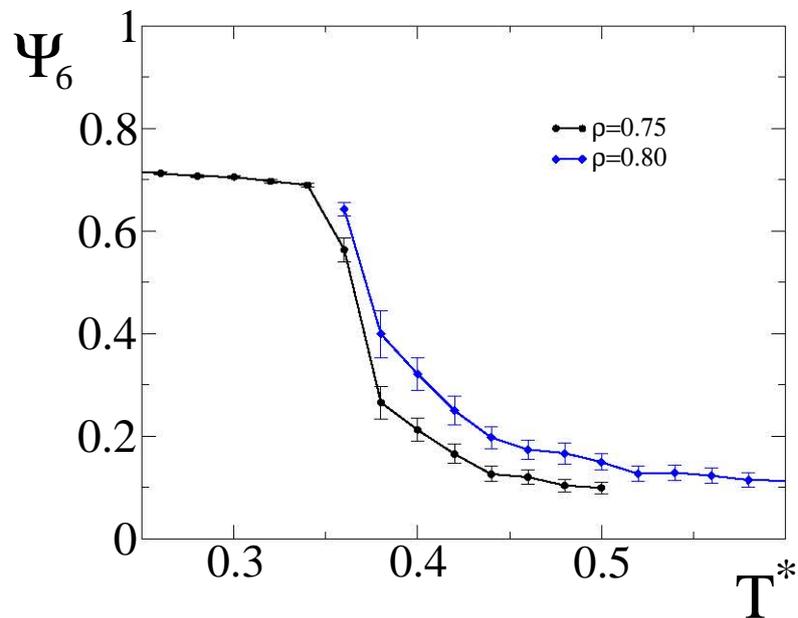


Figura 7.5: Parámetro de orden de enlace orientacional Ψ_6 en función de la temperatura, para $\rho^* = 0.75$ y $\rho^* = 0.80$. El número de partículas fue de $N=1024$.

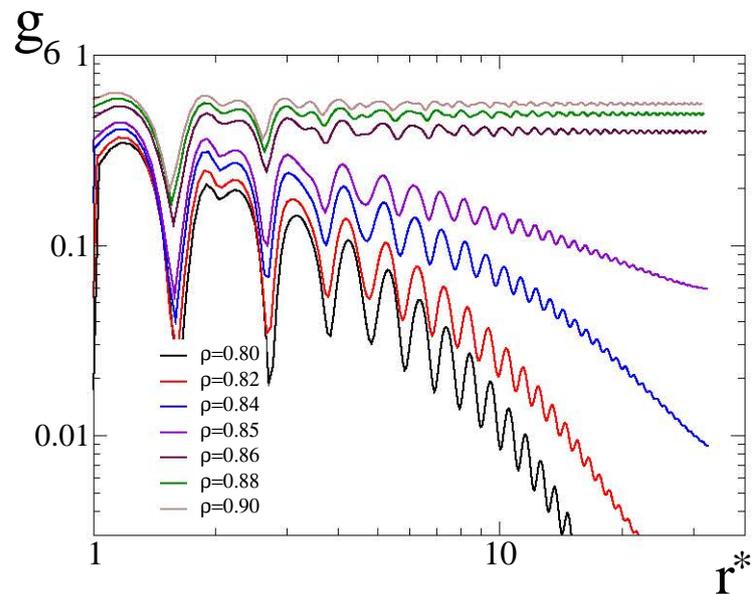


Figura 7.6: Función de correlación de enlace orientacional $g_6(r^*)$ para varias densidades a $T^*=0.60$, simulados en el ensamble NVT. Se muestra la evidencia de que el sistema presenta dos transiciones de fase: fluida-hexática y hexática-sólida. El número de partículas fue de $N=4096$.

7.2 Conclusiones

La primera conclusión general es que a pesar de que el MPC 2D es considerado la mayor simplificación de un potencial intermolecular que modela las fuerzas de corto alcance de tipo van der Waals, el diagrama de fases obtenido muestra una riqueza sorprendente.

1.- La presencia de dos tipos de sólidos cristalinos: uno con estructura triangular y otro cuadrada. Esta conclusión se basa en la evidencia numérica y en el estudio energético realizado en el estado base.

2.- Evidencia numérica de la existencia de regiones en donde aparecen fases en coexistencia: líquido-vapor; sólido cuadrado-sólido triangular; líquido-hexática; hexática-sólido cuadrado; hexática-sólido triangular y hexática-vapor. Estas coexistencias dan como resultado la presencia de 2 posibles puntos triples: vapor-líquido-hexática y vapor-hexática-sólido cuadrado.

3.- La conclusión final y que coincide con lo que ocurre en muchos otros casos, es que al pasar de 3D a 2D, se modifica el diagrama de fases de manera sustancial.

El artículo correspondiente a este estudio se encuentra en preparación.

A

Apéndice

Ensamble Canónico

En el ensamble canónico, el número de partículas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Ahora, a partir de la función de partición del ensamble canónico se tiene:

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

donde el Hamiltoniano puede ser descrito como la suma de la energía cinética y la energía potencial del sistema:

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

La integral sobre todos los momentos se puede realizar de manera analítica, obteniendo el siguiente resultado:

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

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

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.4})$$

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

$$\mathcal{Z}_{NVT} = \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.5})$$

introduciendo la *longitud de onda térmica de Broglie* Λ tenemos:

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad \text{donde} \quad \Lambda = \sqrt{h^2 / 2\pi m k_B T}. \quad (\text{A.6})$$

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

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{ideal} Q_{NVT}^{exceso} \quad (\text{A.7})$$

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

$$Q_{NVT}^{exceso} = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{q}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.8})$$

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

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (\text{A.9})$$

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

$$F = F^{ideal} + F^{exceso} \quad (\text{A.10})$$

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

Ensamble Isotérmico-Isobárico

La función de partición en el ensamble NpT , se puede obtener a partir de la canónica:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_0^L d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)]. \quad (\text{A.11})$$

Ahora se propone hacer un cambio de variable, debido a que el volumen fluctúa para que la presión se mantenga constante. Para llevar a cabo esto, asumimos que el sistema se encuentra contenido en una caja cúbica con longitud $L=V^{1/3}$ y se definen nuevas coordenadas que están reescaladas como \mathbf{s}^N y son definidas por:

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

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)). \quad (\text{A.12})$$

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

$$\begin{aligned} F_{NVT} &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \ln \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} - k_B T \ln \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \\ &= F^{ideal} + F^{exceso} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

En la ecuación [A.13] se puede observar dos términos en la energía libre que son la expresión del gas ideal más una parte de exceso. Asumiendo que el sistema está separado por un pistón de un reservorio de gas ideal, el volumen V_0 es la suma del volumen del sistema V más el volumen del reservorio. Ya que el número total de partículas es M , el volumen accesible para las $M - N$ partículas del gas ideal es $V_0 - V$. La función de partición total del sistema es el producto de las funciones de partición del reservorio más el sistema de N partículas:

$$Q_{NMVV_0T} = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{N!(M-N)! \Lambda^{3M}} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \quad (\text{A.14})$$

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

$$\mathcal{N}(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}. \quad (\text{A.15})$$

Ahora, si consideramos que el tamaño del reservorio tiende a infinito $V_0 \rightarrow \infty$ resulta también que $M \rightarrow \infty$ y $(M - N)/V_0 \rightarrow \rho$; por lo que en el límite, un pequeño cambio en el volumen del sistema no cambia la presión de sistema completo. En otras palabras, el sistema grande trabaja como un regulador de presión del sistema pequeño. Simplificando las ecuaciones [A.14] y [A.15] y tomando en cuenta que en el límite $V/V_0 = 0$, tenemos:

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} [1 - (V/V_0)]^{M-N} \quad (\text{A.16})$$

utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln(1 + x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n \quad \text{para } |x| < 1 \quad (\text{A.17})$$

podemos simplificar la Ec. A.16 como:

$$\begin{aligned}
(V_0 - V)^{M-N} &= V_0^{M-N} \exp(\ln[1 - (V/V_0)]^{M-N}) \\
&= V_0^{M-N} \exp(-(M - N)V/V_0).
\end{aligned}
\tag{A.18}$$

Note que para:

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

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

$$Q_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta PV) \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \tag{A.19}$$

obtiendo así la función de densidad de probabilidad:

$$\mathcal{N}_{NPT}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV') \int ds^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L))}. \tag{A.20}$$

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

$$G_{NPT} = -k_B T \ln Q_{NPT} \tag{A.21}$$

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

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N, L)) \\
&= \exp -\beta [\mathcal{U}(\mathbf{s}^N, V) + PV - N\beta^{-1} \ln V].
\end{aligned}
\tag{A.22}$$

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

Ensamble de Gibbs

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

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

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

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

$$P(N_I, V_I, \mathbf{s}_1^{N_I}, \mathbf{s}_2^{N - N_I}) \propto \frac{V_I^{N_I} (V - V_I)^{N - N_I}}{N_I! (N - N_I)!} \exp[-\beta U(\mathbf{s}_1^{N_I}) + U(\mathbf{s}_2^{N - N_I})] \quad \text{(A.23)}$$

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

Condiciones periódicas a la frontera

Los sistemas físicos reales constan de aproximadamente 10^{23} partículas; en una simulación molecular es prácticamente imposible realizar estudios con un sistema de tal magnitud, así que es necesario delimitar el tamaño del sistema. Con el avance del poder de procesamiento de las computadoras en los últimos años, el número de partículas que se pueden simular se ha incrementado notablemente, sin embargo, dista mucho del valor deseado.

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

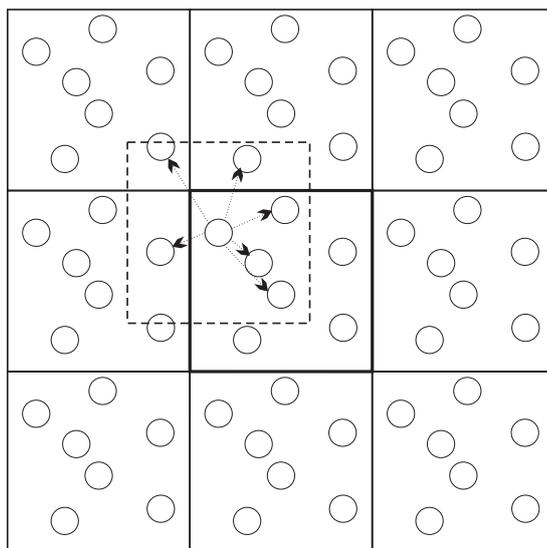


Figura A.1: Representación de las condiciones periódicas a la frontera para un sistema bidimensional, utilizando la convención de mínima imagen.

En el curso de la simulación, las moléculas se desplazan dentro de la caja original, de igual forma pasa lo mismo las replicas vecinas. Cuando una molécula abandona la caja central, una molécula imagen entra desde la cara opuesta; de este modo no existen paredes en la caja central, reduciendo así los efectos de frontera[26]. Para nuestro caso, el sistema es bidimensional, por lo tanto se utilizan condiciones periódicas en los ejes x y y .

Unidades Reducidas

En simulaciones es conveniente expresar ciertas cantidades como son la temperatura, la densidad, la presión y demás variables en unidades reducidas; para ello, escogemos una cantidad unitaria conveniente de energía, longitud y masa, para después expresar otras cantidades en función de dichas unidades básicas.

En general, las unidades reducidas son denotadas con un superíndice $*$ y son funciones adimensionales. Para los modelos estudiados, el valor de B (ancho de la barra) es la unidad básica de longitud y ϵ es la unidad básica de energía, que para el caso particular de un potencial duro $\epsilon = k_B T$.

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

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

A.24

Un punto importante a destacar es que debido a que el modelo es atermal, se ha considerado como $k_B T = 1$, donde k_B es la constante de Boltzmann.

Las unidades reducidas utilizadas en el estudio del equilibrio líquido-vapor del modelo de pozo cuadrado, están referidas a $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$ y $m = 1$

$$\begin{aligned}\lambda^* &= \lambda/\sigma, \\ U^* &= U/\epsilon, \\ \rho^* &= \rho/\sigma^2, \\ p^* &= p\sigma^2/\epsilon, \\ \gamma^* &= \gamma\sigma^2/\epsilon, \\ \delta^* &= \delta/\sigma, \\ T^* &= k_B T/\epsilon.\end{aligned}$$

A.25

Referencias

- [1] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley New York, 1981).
- [2] Y. Wei, K. Kannappan, G. W. Flynn, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* 126:5318 (2004).
- [3] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 75:457 (1995).
- [4] I. Kuzmenko, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 121:2657 (1999).
- [5] P.B. Kohl, D.L. Patrick, *J. Phys. Chem. B* 105:8203 (2001).
- [6] F. Vidal, E. Delvigne, S. Stepanow, N. Lin, J.V. Barth, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 127:10101 (2005).
- [7] Y. Cai, S.L. Bernasek *J. Am. Chem. Soc.* 125:1655 (2003).
- [8] Y. Cai, S.L. Bernasek *J. Am. Chem. Soc.* 126:14234 (2004).
- [9] S. De Feyter, A. Gesquiere, K. Wurst, D. B. Amabilino, J. Veciana. F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* 113:3317 (2001).
- [10] T. Huang, Z. Hu, A. Zhao, H. Wang, B. Wang, J. Yang, J.G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* 129:3857 (2007).
- [11] Ohtani, B., Shintani A., Uosaki K. *J. Am. Chem. Soc.* 120:6515 (1999).
- [12] E. M. Arnett, N. G. Harvey, P. L. Rose, *Acc. Chem. Res.* 22:131 (1989).
- [13] F. Reinitzer, *Monatsheft für Chemie* 9:421 (1888).
- [14] R. B. Meyey, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys (Paris)* 36:L69 (1975).
- [15] A. Fukuda, Y. Takanashi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* 4:997 (1994).
- [16] D. Armitage, F. P. Price, *J. Physique Coll.* 36:C1-133 (1975); S. A. Brazovskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 68:175 (1975).
- [17] F. Tao, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* 127:12751 (2005).
- [18] A. Rotenberg, *J. Chem. Phys.* 43:1198 (1965).
- [19] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys* 21:1087 (1953).

- [20] J. H. Haile, *Molecular Dynamics Simulation* (Wiley, New York 1992); D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge, United Kingdom 2004).
- [21] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27:1208 (1957) ; B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 31:459 (1959).
- [22] D.C. Rapaport *Computer Phys. Comm.* 174:521 (2006); D.C. Rapaport *Computer Phys. Comm.* 182:926 (2011).
- [23] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, Berlin 1986).
- [24] W.W. Wood *J. Chem. Phys.* 48:415 (1968).
- [25] L.R. McDonald, *Mol. Phys.* 23:41 (1972).
- [26] D. Frenkel, B. Smit *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications* (Academic Press, London 2002).
- [27] A. Panagiotopoulos. *Mol. Phys.* 61:813 (1987).
- [28] A. Panagiotopoulos *Int. J. Thermophys.* 10:447 (1989).
- [29] L. Onsager, *Phys. Rev.* 65:117 (1944).
- [30] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, *J. Phys. C.* 6:1181 (1972).
- [31] D. Frenkel, B. M. Mulder, *Mol. Phys.* 100:201 (2002).
- [32] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* 57:1452 (1986); D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker, A. Stroobants, *Nature* 332:822 (1988).
- [33] J. A. Cuesta, D. Frenkel, *Phys. Rev. A.* 42:2126 (1990).
- [34] M. A. Bates, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 112:10034 (2000).
- [35] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* 127:359 (1962).
- [36] A. Jaster, *Europhys. Lett.* 53:227 (1998) ; A. Jaster, *Phys. Rev. E* 59:2594 (1999) ; A. Jaster *Phys. Lett. A* 330:120 (2004).
- [37] K. Binder, S. Sengupta, P. Nielaba, *J. Phys. Condens. Matter* 14:2323 (2002).
- [38] M. de Berg, M. van Krefeld, M. Overmars, O. Schwarzkopf, *Computational Geometry: Algorithms and Applications* (Springer-Verlag 2000).
- [39] K.Chen, T. Kaplan, M. Mostoller, *Phys. Rev. Lett.* 74:4019 (1995).
- [40] D. Frenkel, R. Eppenga, *Phys. Rev. A* 31:1776 (1985).
-

- [41] R. A. Perusquia, J. Peon, J. Quintana, *Physica A* 345:130 (2005).
- [42] R. A. Perusquia, "Modelo Bidimensional de Enantiómetros: Una simulación de Monte Carlo", Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas UNAM (2003).
- [43] L. Gonzalez-Lee, **J. C. Armas**, J. Peon, J. Quintana-H, *Physica A* 387:145 (2008).
- [44] J. Peon, J. Saucedo-Zugazagoitia, F. Pucheta-Mendez, A. Perusquia, G. Sutmann, J. Quintana, *J. Chem. Phys.* 125:104908 (2006).
- [45] S. Varga, P. Gurin, **J. C. Armas-Pérez**, J. Quintana-H. *J. Chem. Phys.* 131:184901 (2009).
- [46] J. McMurry, *Química Orgánica* (Thomson, 2000).
- [47] R. S.Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* 5:385 (1966).
- [48] Food and Drug Administration: FDA's Policy Statement for the Development of New Stereoisomeric Drugs. *Chirality* 4:338 (1992).
- [49] H.-S. Kitzerow, C. Barh *Chirality in Liquid Crystals* (Springer, New York 2001).
- [50] M. Schunack, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40:2623 (2001).
- [51] M. Böringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider *Phys. Rev. Lett.* 83:324 (1999).
- [52] F. Vidal, E. Delvigne, I. Stensgaard, I. Johannsen, F. Besenbacher, *Angew. Chem Int. Ed.* 40:2623 (2000).
- [53] Y. Cai, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* 125:1655 (2003).
- [54] Y. Cai, S. L. Bernasek, *J. Phys. Chem. B* 109:4514 (2005).
- [55] R. Fasel, M. Parschau, K.H. Ernest, *Nature* 439:449 (2006).
- [56] L. Pasteur, *Ann. Chim. et Phys.* 24:442 (1848).
- [57] L. Pasteur, *Compt. Rend* 46:615 (1858).
- [58] F. Vidal, E. delvigne, S. Stepanow, N. Lin, J.V. Barth K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 127:10101 (2005).
- [59] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. schneider, R. Berndt, *Angew. Chem Int. Ed.* 38:821 (1999).
- [60] P.E. Schipper, *Aut. J. Chem.* 28:1161 (1975).
- [61] D. Andelman, P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. III* 307:233 (1988); D. Andelman, *J. Am. Chem. Soc.* 111:6536 (1989); D. Andelman, *Physica A* 168:172 (1990).

- [62] I. Medved, A. Trnik, D.A. Huckaby, *Phys. Rev.* 80:011601 (2009) ; I. Medved, A. Trnik, A.K. Belkasri, D.A. Huckaby, *J. Chem. Phys.* 126:154512 (2007).
- [63] P. Szabelski, *J. Comput. Chem* 29:1625 (2008);P. Szabelski, *Chem. Eur. J.* 14:8312 (2008).
- [64] T.C. Lubensky, L. Radzihovsky, *Phys. Rev.* 66:031704 (2002).
- [65] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4:462 (1889).
- [66] L. Gattermann, A. Ritschke, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 23:1738 (1890).
- [67] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press 1995).
- [68] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 51:627 (1949).
- [69] G. Friedel, *Ann. Physique* 18:263 (1922).
- [70] P. Oswald, P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals* (Taylor and Francis 2006).
- [71] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* 25:19 (1958).
- [72] J. L. Lebowitz, J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* 41:133 (1964).
- [73] T. Biben, J.-P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* 66:2215 (1991).
- [74] M. Dijkstra, R. V. Roij, *Phys. Rev. E* 56:5594 (1997).
- [75] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, New York 1989).
- [76] H. Flyvbjerg, H. G. Petersen, *J. Chem. Phys.* 91:461 (1989).
- [77] Peter J. Coolings, Michael Hird, *Introduction to Liquid Crystals.* (Taylor and Francis 1998).
- [78] D. Frenkel, *Statistical Mechanics of Liquid Crystals* (North-Holland, Amsterdam 1991).
- [79] D. Henderson, O. H. Scalise, W. R. Smith, *J. Chem. Phys.* 72:2431 (1980).
- [80] H. S. Gulati, C. K. Hall, *J. Chem. Phys.* 108:7478 (1998).
- [81] G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* 110:1581 (1999).
- [82] M. G. Noro, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 113:2941 (2000).
- [83] F. del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, L. F. Rull, G. Jackson, S. Lago, *Mol. Phys.* 100:2541 (2002).
- [84] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas. E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* 123:134703 (2005).
- [85] J. R. Errington, D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.* 127:174709 (2007).

- [86] W. H. Zurek, W. C. Shieve, *Phase Transitions* 2:31 (1981).
- [87] A. GilVillegas, F. del Río, *J. Phys. Chem.* 95:787 (1991).
- [88] P. Bolhuis, M. Hagen, D. Frenkel, *Phys. Rev. E* 50:4880 (1994).
- [89] H.L. Vörtler, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 73:518 (2008)
- [90] H.L. Vörtler, K. Schäfer, W.R. Smith, *J. Phys. Chem. B* 112:4656 (2008)
- [91] Q. Chen, S. C. Bae, S. Granick, *Nature* 469:381 (2011).
- [92] D. C. Rapaport, *J. Chem. Phys.* 71:3299 (1979).
- [93] G. A. Chapela, S. E. Martínez-Casas, J. Alejandre, *Molec. Phys.* 53:139 (1984).
- [94] C. N. Yang, *Phys. Rev.* 85:808 (1952).
- [95] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, A. Scala, S. Havlin, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* 60:2664 (1999).

Numerical evidence for nematic and smectic behavior of two-dimensional hard models

Julio C. Armas-Pérez and Jacqueline Quintana-H.*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510 D.F., México

(Received 22 February 2010; revised manuscript received 9 March 2011; published 26 May 2011)

The mesophases of two infinitely hard models with chiral and anisotropic characteristics in two dimensions are studied. Evidence for nematic and smectic behavior is provided via Monte Carlo simulations using restrictive values of the molecular parameters. Both models are geometrically chiral; one has polar structure. The concept of smectic phase considered in this work requires translational disorder in one direction and signs of translational order in the perpendicular one. The models presented in this paper show these characteristics. The isotropic-nematic phase transition satisfies the features of the Kosterlitz Thouless type. The smectic phase shows signs of quasi-long-range order.

DOI: [10.1103/PhysRevE.83.051709](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051709)

PACS number(s): 61.30.Cz, 64.70.M–

I. INTRODUCTION

The relation between the characteristics of the intermolecular potential and the structure of macroscopic phases is important. From a fundamental point of view it may help us to understand the necessary microscopic details to generate different kinds of order or structures in the resulting phases. From a technological point of view it may suggest specific goals in the design of materials with desired features. The difference between repulsions and attractions in the interactions, first pointed out by van der Waals, induced two different ways of understanding the structure of matter. For a very long time, it has been well accepted that the structure of dense phases is mostly affected by the repulsive part of the intermolecular potential. This way of explaining condensed matter has been shown to be very important not only regarding simple liquids but in the liquid crystals field as well, for example. A complementary way of approaching the structure of matter is the mean-field type of theory, the Maier-Saupe approach [1], where the generation of the orientational order in the nematic phase is caused by attractive interactions with anisotropic features.

There are several models where the nematic phase appears when only repulsive potentials are considered. The pioneer model of this kind was developed by Onsager [2], who proposed an extremely simple three-dimensional (3D) system, the hard rods model, where the nematic phase was obtained even for the extreme limit of zero aspect ratio width-length. Before the contribution of Frenkel *et al.* [3], it was generally assumed that attractive interactions were necessary to generate the 3D smectic phase. Frenkel *et al.* showed, based on numerical simulations, that the hard spherocylinders produce a 3D smectic phase. Important facts should be taken into account when the dimensionality of the system changes, in particular from three to two dimensions. The vast majority of two-dimensional (2D) intermolecular potentials do not present long-range order [4]. Instead, quasi-long-range order (QLRO) is generally presented; one example is the orientational order in the nematic phase of the hard needles [5,6]. Concerning the smectic phase for 3D hard bodies, there are some cases that show smectic features such as hard tetragonal parallelepipeds [7]

and a 3D hard spherocylinder [3]. However, when the 2D versions of those models are considered, i.e., hard rectangles [8,9] and hard rods [10], the smectic phase has not been reported. Although the smectic phase seems to require quite restrictive molecular conditions to be shown, it is possible to produce 2D smectic behavior by modifying molecular details of the molecules. For example, a 2D rigid, chiral model with no molecular volume that can develop smectic features is the bent hard needles model, according to simulation results [11] and Onsager theory [12].

In general some differences in the molecular characteristics may produce very different phase structures. Although some models share important characteristics such as (3D) infinitely repulsive interactions and similar molecular symmetry, such as solids of revolution like spherocylinders or ellipsoids, minor differences in their geometry may produce the smectic phase. This occurs for hard spherocylinders [3] or the opposite as in the case of hard ellipsoids [13].

Considering the examples mentioned above, it seems important to explore some other molecular characteristics, geometrical ones for this particular paper, to advance the understanding of the differences in molecular characteristics, such as geometrical polarity, or geometrical chirality to generate the nematic but more important the smectic phase.

From the experimental point of view, there are situations that support the possibility of observing liquid crystalline mesophases in restrictive domains regarding dimensionality [14]. In particular, the smectic concept in a bidimensional domain can be understood as a periodic arrangement of the centers of mass of the molecules in one direction and none in the perpendicular one. Giving rise to the formation of stripes or rows of molecules with a liquid structure along the row, this structure is sometimes called a one-dimensional liquid. A closer experimental situation related to this is found in a monolayer adsorbed on a substrate [15] or in part of the phase diagram from a Langmuir film on a liquid-metal surface under specific concentration conditions [16]. This can be also achieved in Langmuir-Blodgett monolayers; depending on the thermodynamic conditions and the kind of fluid and substrate it is possible to observe a pattern with stripes or rows of molecules, corresponding to the situation of 2D smectic behavior [17,18].

*jaq@correo.unam.mx

The main objective of this paper is to study two simplified models to investigate the molecular characteristics that favor the generation of smectic behavior in two dimensions, taking into consideration that the adsorption develops on a virtual substrate. The smectic concept considered in this work requires that the molecules are totally included in a 2D domain, while its structure shows periodicity in the positions of the centers of mass of the molecules in one direction and liquid structure like in the perpendicular direction, enhancing the formations of rows of molecules.

For special molecular conformations of both models introduced in this paper, the results show numerical evidence for orientational ordering and periodicity in the positions of the centers of mass of the molecules in only one direction and none in the perpendicular direction. The common characteristics of the two models studied here are the anisotropy, geometrical chirality, infinitely hard repulsions, and nonzero molecular volume. Their main difference is that one of them is geometrically polar. This paper is organized as follows. The definition of the two models studied is presented in Sec. II. Section III is devoted to simulation details, and the results are presented in Sec. IV, and conclusions are drawn in Sec. V.

II. DEFINITION OF TWO MODELS

Most standard molecular models do not present smectic phase in two dimensions. The models presented here are used to investigate the molecular details involved in the formation of the 2D nematic and smectic phases. The model of bent hard needles [11] is an infinitely hard model that shows evidence for smectic behavior. Therefore, it is important to test different characteristics of hard bodies, such as chirality and geometrical polarity, but mainly the lack of molecular volume, that could enhance the formation of smectic structure. The models presented in this work were used to compare the differences in the molecular details that favor the formation of smectic phases in two dimensions. Although both models are chiral in two dimensions, only one of their species is considered. In this work a polar model and a nonpolar model were studied; see Fig. 1. The polar model is an idealized version of the molecule reported by Ref. [19], where the only feature maintained is the geometrical shape modeled through infinite repulsions [see Fig. 1(a)]. The molecular model is constructed using three sections: The first section is a semicircle with diameter B , joined to a rectangle of width $B = 1$ and length $L^* \equiv L/B$, and finally one circle of diameter $D^* \equiv D/B$ in such a way that it is tangent to one side of the rectangle, keeping the chirality of the molecule. The presence of a circle with diameter D^* adds geometrical chirality and geometrical polarity to the molecule. Through the parameters D^* , L^* , and B , the anisotropy, chirality, and geometrical polarity of the molecule can be conveniently manipulated. The shape of the whole molecule resembles the letter p.

The nonpolar model is introduced to test the effect of the geometrical polarity of the model on the formation of mesophases. This model is constructed as the polar, but the semicircle is replaced by a whole circle of diameter D^* . The addition of the second circle was used to suppress geometrical polarity of the molecule while maintaining chirality. The two disks are joined to opposite sides of the rectangle; see Fig. 1(b).

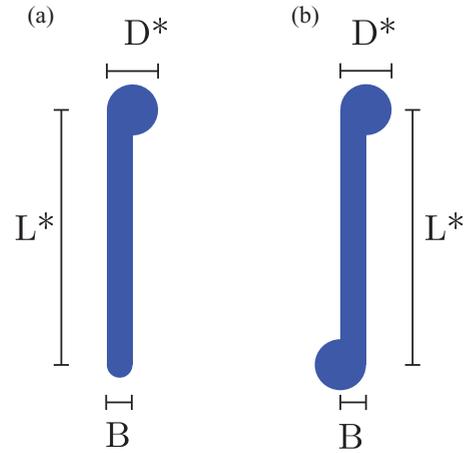


FIG. 1. (Color online) Scheme of the polar and apolar hard models. The length and width of the molecules are L^* and B , respectively, and the diameter of the disk is denoted by D^* .

The only interactions considered are infinite repulsions for the polar and the nonpolar model.

Both models present limiting cases that have already been reported in literature. These are, for $D^* \neq 0$ and $L^* = B = 0$, where both models transform into hard disks. Additionally, for $L^* \neq 0$ and $D^* = B$, they become hard rods [10], and finally if $L^* \neq 0$ and $D^* = B = 0$ the result is the hard needles [5]. The hard rod model [10] was used to check the numerical code used for this work.

III. SIMULATION DETAILS

Constant-pressure Monte Carlo simulations were performed to generate the nematic and the polar order parameters S , \mathcal{P} , respectively, the equation of state $\rho^* = \rho^*(p^*)$, and the specific heat C_p . The parallel g_{\parallel} and perpendicular g_{\perp} distribution functions and the orientational correlation functions g_2 and g_4 were computed using constant volume simulations. To calculate the Frank constant K it was necessary to get the orientational correlation functions using the canonical ensemble also. Both systems are athermal; therefore the temperature is not a relevant thermodynamic variable in our models. The number of particles was different depending on the case, as can be seen later. For special situations, two different box shapes were used. For most of the cases a rectangular simulation box was used. To verify that the system structures obtained were independent of the box shape, some cases were explored using a square simulation cell. In particular, to calculate the Frank constant a square simulation cell was used. As an additional element of consistency, the excluded area for a pair of molecules complements the simulation results. Also, representative snapshots are provided for visual information.

The standard Metropolis criterion was applied for displacements, rotations, and attempts at volume changes, where their maximum values were adjusted during the simulation to obtain a 30% acceptance rate. Also, periodic boundary conditions and a minimum-image convention were applied in the 2D simulation cell.

Due to the geometrical polarity of one of the systems, there is not twofold rotational axis, and orientational standard moves were not efficient in sampling the configurational space. As a consequence, the acceptance rate was very low. Hence, it was necessary to implement a special Monte Carlo move, the so-called orientational bias move, where the probability weight is given by the Rosenbluth sampling [20]. Although this method was originally proposed to build chain molecules, it has been applied successfully to different systems. In this case the trial Monte Carlo step was selected proposing 36 different random orientations for the new position. To accept the final configuration the Rosenbluth criterion was used [20].

Simulations were carried out to sample a pressure interval where the isotropic and structured dense phases were observed. The numerical density was defined as $\rho^* = N/(L_x^* * L_y^*)$, where $L_x^* = L_x/B$ and $L_y^* = L_y/B$ are the simulation box length for x and y axes, respectively. The dimensionless pressure is defined as $p^* = k_B T/B^2$, and because the model is athermal the temperature was chosen as $k_B T = 1$, where k_B is the Boltzmann constant.

In order to verify the equilibration of the simulation results, most experiments were executed starting from two initial conditions with different qualitative structures, isotropic or crystal, depending on the situation. One simulation route started from a very low-density configuration corresponding to a diluted isotropic phase. A slow compression process was performed in several stages until a final pressure, corresponding to a dense ordered phase, was reached. For each intermediate stage of this process, the simulation evolved until the average properties did not show an increasing or decreasing tendency. The purpose of this precaution was to avoid strong perturbations to the state of the system that could provoke ultimately an inconvenient sampling of the configurational space. The opposite route started from a high-density configuration, and an expansion process was applied.

The criterion used to presume equilibration was fulfilled when the average values of the properties for a given pressure coincided for the two routes. As a complementary statistical test, the method by Flyvbjerg *et al.* [21] was implemented. The length of the simulations for each experiment was at least 10^7 Monte Carlo cycles. However, when dense regimes were studied, 10^8 of cycles were required to satisfy the criterion of equilibration. We take into consideration that these processes were performed in several stages.

The 2D nematic order parameter was defined as

$$\langle S \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos(2\theta) \right\rangle, \quad (1)$$

the 2D polar order parameter was defined as

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos(\theta) \right\rangle, \quad (2)$$

and the orientational correlation functions are given by

$$g_2(r^*) = \langle \cos[2[\theta(0) - \theta(r)]] \rangle, \quad (3)$$

$$g_4(r^*) = \langle \cos[4[\theta(0) - \theta(r)]] \rangle, \quad (4)$$

where θ is the angle between the anisotropic section of the molecule i and nematic director \mathbf{n} [5]. The angular brackets denote the configurational average.

The parallel and perpendicular distribution functions g_{\parallel} , g_{\perp} are defined as the projection of the position of center of mass of molecules onto the smectic director [11,22]. Two kinds of snapshots are provided, the standard one where the complete molecules are displayed and snapshots showing only the centers of mass of the rods and the spherical part of the molecules.

An auxiliary correlation function Φ [11] was calculated to quantify the very short-range positional correlations, actually considering molecular dimensions. This function provides some information about the presence of clusters of positionally and orientationally correlated molecules. When the number of molecules in those clusters is not sufficiently large, smaller than the simulation box size, their effect cancels each other. As a result both distribution functions appear to have no structure. This situation is more evident from low to moderate densities. But as the density increases sufficiently, the clusters become more well defined, and the number of molecules and the positional and orientational correlations increase too. In order to quantify the formation of the clusters and therefore the positional correlations of molecular range, for every molecule we computed the probability of having close neighbors inside a circle of radius $R^* = R/B$, in such a way that their centers of mass are located inside that circle. The radius R^* was chosen taking into account the molecular dimensions, and it depends on the shape of the molecular model. For the particular calculations of this paper, R^* was taken as half of the radius of a circle whose diameter is the height of the molecule that depends on the molecular geometry. It should be noted that the orientational correlations result as an indirect effect from the fact that the molecules are appropriately close, and the radius of the circle was of the order of molecular dimensions.

According to the prescription that we used, a molecule j is considered as a close neighbor of molecule i if its center lies inside of a circle with radius R^* centered at i :

$$\Phi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i < j=1}^N \delta_{ij} \right\rangle, \quad (5)$$

where

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq R^* \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (6)$$

The range of Φ is $[0, 1]$; as the density starts to increase the number N_n of close neighbors for each molecule and Φ begins to rise. When the positional correlations become important, Φ reaches values close to unity. Finally, in the case of a highly positionally and orientationally correlated system, like a perfect crystal array, every molecule would have a maximum number of neighbors at each side so N_n would be maximum. For such a case the quantity Φ would be unity. The number N_n depends on the geometry of the molecules and the density. The probability Φ gives an estimation of the average number of close neighbors.

IV. SIMULATION RESULTS

The molecular parameters used for the polar and apolar models are, respectively, $L^* = 15$ and $B = 1$ for the length and the width of the molecule for all cases, while the diameter D^* of the spherical section of the molecules was changed as $D^* = 1.0, 1.25, 1.5, 2, 2.5,$ and 3 . Results were obtained using different number of particles N depending on the case.

To verify the numerical code, a limiting case for both models, the hard rods, was used to check our results versus those from Bates *et al.* [10]. Several tests were performed using different ensembles and number of particles. To warrant a sufficiently large anisotropy, the length and the width of the particles are, respectively, $L^* = 15$ and $D^* = B = 1$. The results obtained were in good agreement with those from Ref. [10].

To study the nature of the isotropic-nematic phase transition (I-N transition) several issues were considered: the hysteresis and possible jumps in the equation of state $\rho^* = \rho^*(p^*)$ and divergencies of the specific heat when the system size increases. Figure 2 shows $\rho^* = \rho^*(p^*)$ for both models. As can be observed there is not evidence of hysteresis or jumps, at least for the pressures considered. This numerical information provides an indication that the I-N transition is not a first-order phase transition. The constant pressure-specific heat C_p was computed by two independent routes: the fluctuations of the volume and the numerical differentiation of the equation of state $\rho^* = \rho^*(p^*)$ [5]. No evidence of divergence of C_p was found when the system's size increases, as can be corroborated from Fig. 3. The conclusions drawn are that the I-N transition is

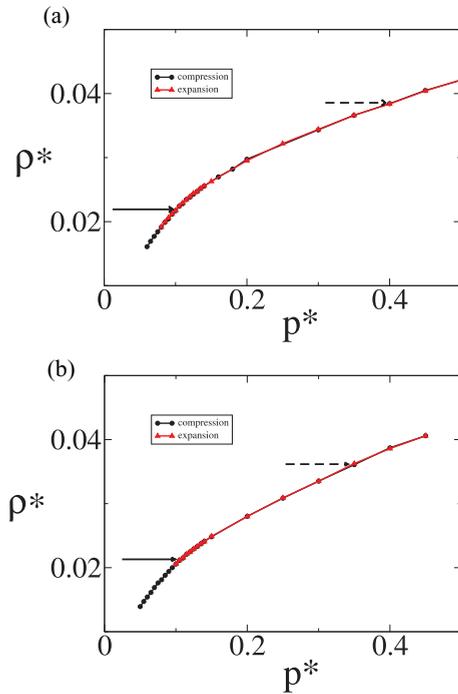


FIG. 2. (Color online) Equations of state $\rho^* = \rho^*(p^*)$ performing a series of slow compressions starting from a low-density phase (circles) and a series of expansions where the initial condition was a crystal (triangles). The number of particles was $N = 1008$ and $D^* = 1.5$. (a) Polar model and (b) apolar model. I-N and N-Sm transition pressures are indicated by arrows.

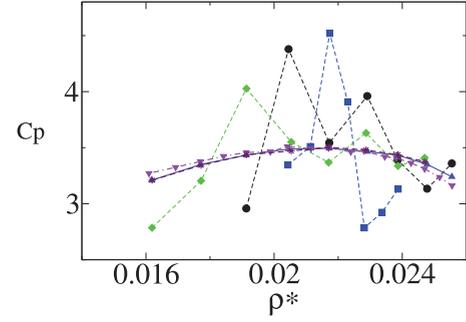


FIG. 3. (Color online) Constant pressure specific heat C_p for the polar model using $N = 500$ (circles), $N = 2000$ (diamonds), and $N = 4096$ (squares) from fluctuations of the volume. Numerical differentiation of the equation of state for $N = 500, 1008,$ and 2000 corresponds to upper triangles, lower triangles, and stars, respectively.

neither a first- nor second-order phase transition. Furthermore, the roundness of the heat capacity is a sign of the occurrence of a continuous phase transition of no finite order, similar to the Kosterlitz-Thouless [23]. This statement will be supported with complementary information below.

Since the intermolecular potentials of both models are 2D and nonseparable, it is necessary to verify the existence of a true or a (QLRO) [4]. Therefore the size dependence of the nematic order parameter S and the kind of decay of the orientational correlation functions $g_2(r^*)$ were investigated. From Fig. 4(a) and 4(b) it can be observed that $S = S(N)$ decreases when N increases, and from Figs. 4(c) and 4(d) that a transition between the low- and high-density phases exists because the decay of the orientational correlation functions changes from exponential to a power-law decay. The power-law decay was found in the whole range of density where the nematics occurs.

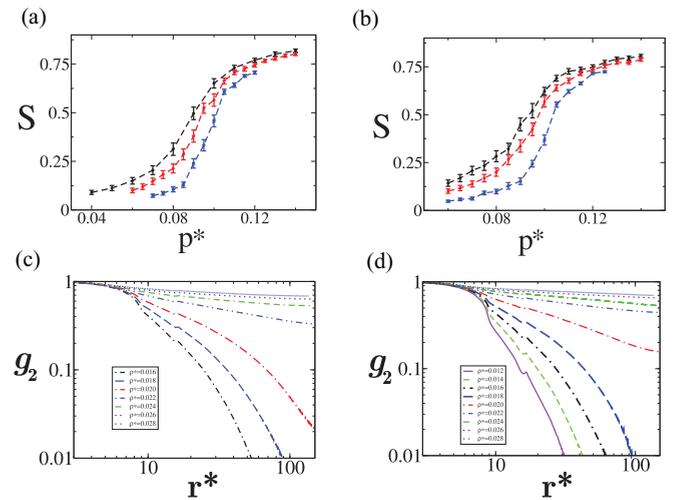


FIG. 4. (Color online) Nematic order parameter $S = S(p^*)$ determined from the isobaric ensemble for different system sizes $N = 500$ (diamonds), $N = 1008$ (circles), and $N = 4096$ (squares). (a) Polar model, (b) apolar model. The orientational correlation function $g_2(r^*)$ for several densities that include the I-N transition density. (c) Polar model, (d) apolar model. The diameter was $D^* = 1.5$ and $N = 2048$

So it can be concluded that the nematic phase has QLRO. It should be remarked that this statement is based on the selected values of density studied. The conclusion drawn from the two observations described above indicate that the phase transition is not an order-disorder but a phenomenon that develops via a disclination unbinding mechanism.

To compute the I-N transition density ρ_{IN} , the instability density range of the nematic phase $[0, \rho_u]$ was investigated. For this purpose, it was assumed that both systems can be modeled via the 2D elastic Frank free energy. This assumption is feasible by considering the results previously mentioned for $S = S(N)$ [see Figs. 4(a) and 4(b)] and for $g_2(r^*)$ [see Figs. 4(c) and 4(d)]. Assuming that both models are chiral, the Frank elastic free energy for the 2D case is given by

$$F = K \int [\nabla\theta(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}, \quad (7)$$

where \mathbf{x} is the vector position of each particle, $\theta(\mathbf{x}^*)$ is the angle between the local director $\mathbf{n}(\mathbf{x})$, the nematic director \mathbf{n} , and the one-constant approximation [5,10,24,25], was assumed for the Frank constant K . Some statements that can be concluded from Eq. (7) are that the orientational properties follow an algebraic decay

$$S = aN^{-b}, \quad (8)$$

where $b = k_B T / 2\pi K$. This equation shows that $S \rightarrow 0$ when $N \rightarrow \infty$.

The orientational correlation functions $g_2(r^*)$ and $g_4(r^*)$ follow

$$g_2(r^*) = c_1(r^*)^{-\eta_2}, \quad (9)$$

$$g_4(r^*) = c_1(r^*)^{-\eta_4}, \quad (10)$$

respectively.

There is a critical value K_c of the Frank constant that delimits the threshold of the instability region of the nematic phase and is given by

$$\frac{\pi K_c}{8k_B T} = 1, \quad (11)$$

where k_B is the Boltzmann constant. The nematic phase is unstable if $\pi K_c / 8k_B T < 1$. To calculate the Frank constant the orientational correlation functions, Eqs. (9) and (10), were used. For different number of particles, $N = 512, 1024, 2048, 4096$, and for every number density, the orientational correlation functions, Eqs. (9) and (10), were computed. Using a log-log scale the corresponding straight lines and from them the exponents η_2 and η_4 were produced. To obtain these exponents the interval considered was $1.5L^* < g_2 < (L_x^*/2)$, where $L_x^* = L_y^*$ was taken for the case $N = 512$; this criterion was applied for all size systems. The Frank constant was obtained from $\eta = 8k_B T / \pi K$, where $\eta = (4\eta_2 + \eta_4)/2$.

For each value of N a straight line $K = K(\rho^*)$ was obtained, and the intersection of these straight lines (three values for this work) is located around $K_c = 8k_B T / \pi$. This value defines the instability density ρ_u ; see Fig. 5. Since the I-N transition is not first order, there is not a density region of metastable states. Therefore the transition density is given by $\rho_u \rightarrow \rho_{IN}$.

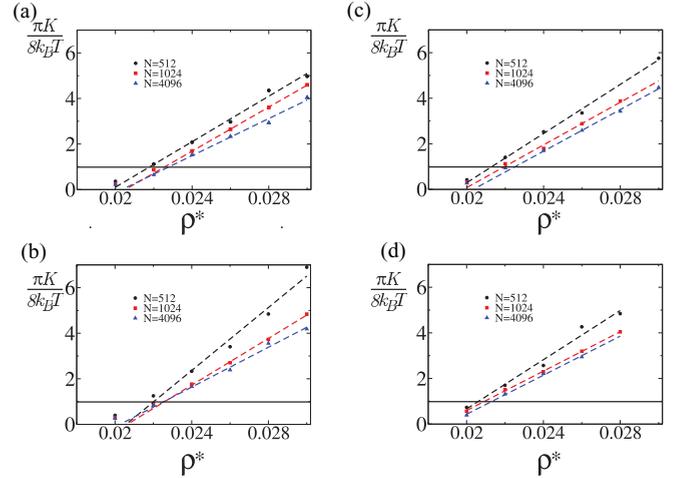


FIG. 5. (Color online) Frank constant analyzing the power law decay of the orientational correlation functions $g_2(r^*)$ and $g_4(r^*)$ using 512 (circles), $N = 1024$ (squares), and $N = 4096$ (triangles). (a) Polar model $D^* = 1.25$, (b) polar model $D^* = 1.5$, (c) apolar model $D^* = 1.25$, (d) apolar model $D^* = 1.5$.

To determine the nematic-smectic (N-Sm) density transition, ρ_{NSm} , the parallel g_{\parallel} and perpendicular g_{\perp} distribution functions were computed for a selected set of densities. The criterion used is that g_{\parallel} shows periodicity while g_{\perp} is structureless. The lowest density where this feature was found was assigned as ρ_{NSm} . Since the equations of state were obtained in a wide range of pressures including the N-Sm transition, from Fig. 2 it can be concluded that this transition is not first order.

Finally, to study the type of order of the smectic phase, the maxima of the parallel distribution function g_{\parallel} were fitted to obtain the kind of decay. In all cases the smectic phase presented algebraic decay, which implies the existence of QLRO.

A. Polar hard model

The nematic order parameter S as a function of the pressure for all studied diameters is shown in Fig. 6. A general remark can be made: as the molecular anisotropy is decreased (D^* increases), a rise of the pressure is required to get orientational order.

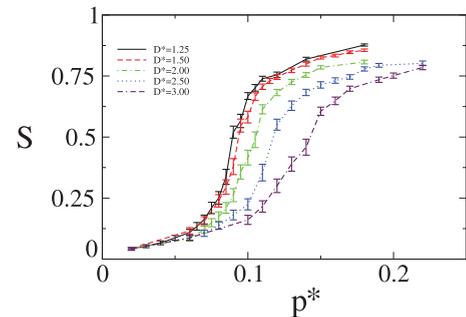


FIG. 6. (Color online) Nematic order parameter for the polar model as a function of the pressure for different values of the diameter of the disk, $D^* = 1.25, 1.50, 2.00, 2.50$, and 3.00 . The number of particles was $N = 960$.

For $D^* \in [1.25, 2.5]$ the nematic phase is observed. The range for the smectic is smaller, $D^* \in [1.25, 2.0]$; for these cases, as the pressure gets larger, the isotropic phase transforms into nematics, then into smectics, and finally into crystal. While this sequence takes place, the parallel and perpendicular distribution functions change from nonstructured to developed signs of periodicity in g_{\parallel} appear, whereas g_{\perp} remains nonstructured. At the end of this sequence both functions show a marked periodic behavior. If the size of the disk is sufficiently large, $D^* = 3$, the orientational order is accompanied simultaneously with the positional one, and the isotropic is transformed into crystal. In this case, the parallel and perpendicular distribution functions change from being structureless, both to finish with a clear structure, suggesting that the system does not pass through the nematic or the smectic phase.

It is important to note that, among the cases that satisfy the Frank criterion for the nematic phase, the snapshots show the presence of clusters of molecules with noticeable positional

and orientational correlations. Although the clusters seem to be well developed, [see Fig. 7(a), which corresponds to $D^* = 2.0$ and $p^* = 0.3$], their effect cancels each other so that their contribution to the properties that take into account the positional correlations at the scale of the simulation box is not imprinted. Both distribution functions g_{\parallel} and g_{\perp} do not show a positional structure. Results for the correlation function Φ [Eq. (5)] are shown in Fig. 7, where a comparison of the behavior between $S = S(p^*)$ and $\Phi(p^*)$ is shown. As p^* increases [Figs. 7(b)–7(e)], the effect of the clusters becomes evident before the full orientational ordering takes place; Φ rises more slowly than S . However, before the N-Sm transition, both properties reach the same values and remain like this as the pressure continues increasing. For those molecular conformations where anisotropy is high, the nematic order parameter raises faster than Φ , but as D^* increases ($D^* = 2.5$), both properties follow the same behavior. This indicates that the orientational and positional order develop simultaneously [Fig. 7(e)]. This effect is noticeable even from low densities, but as the density increases the clusters become more well defined, so that the number of molecules as well as the positional and orientational correlation increase [26].

Several tests were performed to study the behavior of the smectic phase. The smectic features were studied when the density increased by analyzing the parallel and perpendicular distribution functions. For fixed $N = 2000$ and $D^* = 1.5$, Fig. 8 shows the evolution of the periodicity in $g_{\parallel}(r^*)$ from low to high values of the number density [panel (a) polar model, (b) apolar model]. As can be confirmed in both cases,

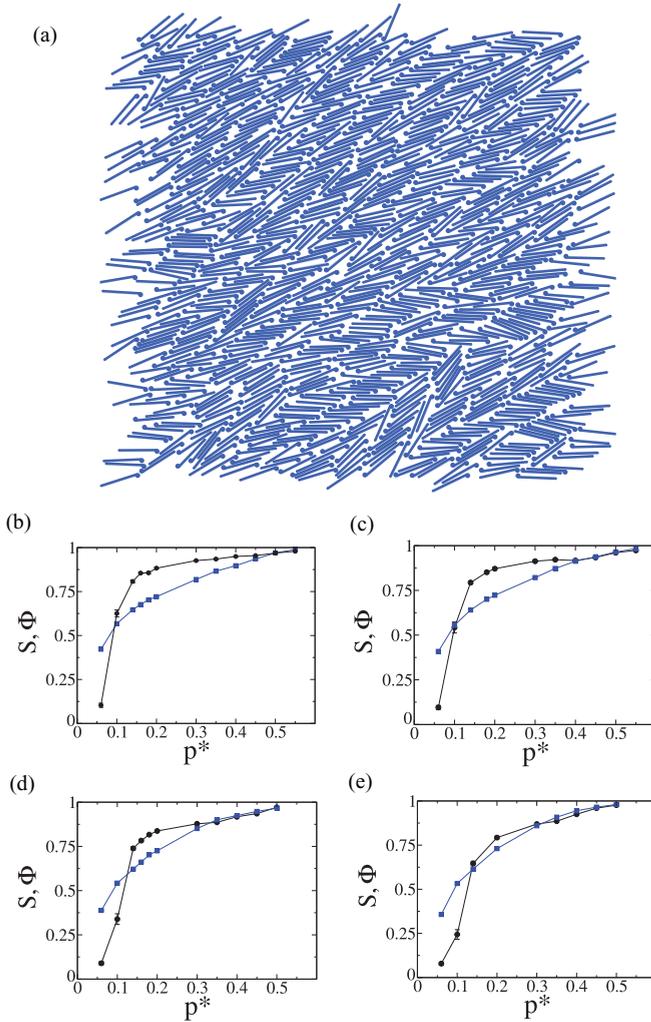


FIG. 7. (Color online) (a) Snapshot showing the presence of clusters prior to the appearance of the smectic phase. Diameter $D^* = 2.0$, $p^* = 0.3$, $N = 1008$. Nematic order parameter S (circles) and Φ (squares) as a function of the pressure, for different values of the diameter of the disk, $D^* = 1.25$ (b), 1.50 (c), 2.00 (d), and 2.50 (e). The number of particles was $N = 1008$.

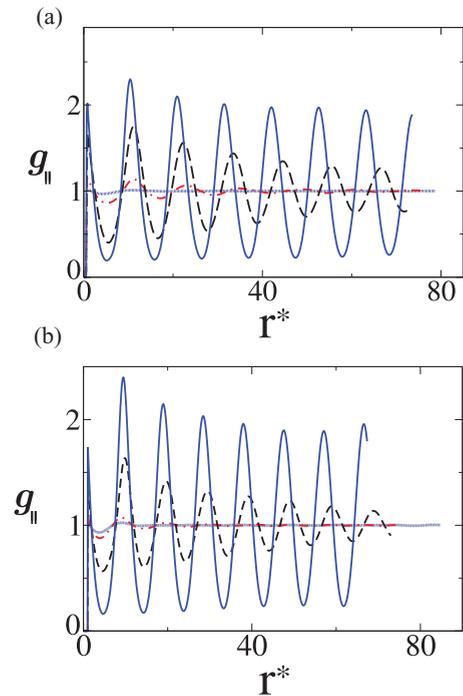


FIG. 8. (Color online) Dependence of the parallel distribution function g_{\parallel} with density. Number of particles $N = 2000$ and diameter $D^* = 1.5$. (a) Polar model $\rho^* = 0.4$ (dotted line), $\rho^* = 0.5$ (dotted-dashed line), $\rho^* = 0.55$ (dashed line), $\rho^* = 0.6$ (solid line). (b) Apolar model $\rho^* = 0.3$ (dotted line), $\rho^* = 0.35$ (dotted-dashed line), $\rho^* = 0.4$ (dashed line), $\rho^* = 0.45$ (solid line)

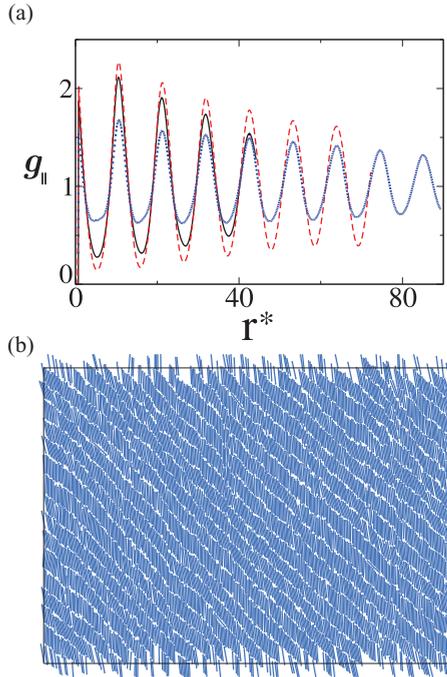


FIG. 9. (Color online) System size analysis of the smectic aspects. (a) Periodic behavior of g_{\parallel} , when the size of the system is duplicated; $N = 1008, 2000$, and 4096 , illustrated for polar model with diameter $D^* = 1.25$ and pressure $p^* = 0.6$. (b) Corresponding snapshot for $D^* = 1.25, p^* = 0.6, N = 4096$.

the structure of this function develops when the density increases. To investigate the kind of order of the smectic phase, a system size analysis was performed. Figure 9(a) shows $g_{\parallel}(r^*)$ for different number of particles, $N = 1008, 2000, 4096$; it corresponds to the polar model for $D^* = 1.25$. This plot exhibits that the smectic details are preserved even if the size of the system is duplicated. However, it also indicates that there is not long-range order but QLRO, as was already observed from the fitting of the maxima in all cases. Figure 9(b) shows the corresponding snapshot for $N = 4096$.

A visual explanation regarding the smectic phase can be observed in Fig. 10 by comparing the snapshots corresponding to $D^* = 1.25$ (a) and $D^* = 2.5$ (b), where it is possible to see that the disks of the molecules generate different patterns in each case. More explicitly, for moderate values of the disk diameter, $D^* \leq 2$, the molecules belonging to a specific row are organized following two kinds of relative orientations: head-head or head-tail, respectively, while for larger values of $D^* \geq 2.5$, the relative orientation is mainly head-tail. In this case the centers of the mass of the disks start developing a sequence where adjacent disks show a “zig-zag” pattern. This regular pattern enhances the formation of the crystal. For smaller values of D^* , the positions of the centers of mass form an irregular structure for the rectangular and for the spherical sections of the molecules. This lack of order is the reason why the perpendicular distribution function g_{\perp} shows no periodic structure, which ultimately justifies the criterion for the smectic behavior. Another element to justify this explanation is the excluded area A_{exc} for a pair of molecules that was calculated numerically for all the values studied of

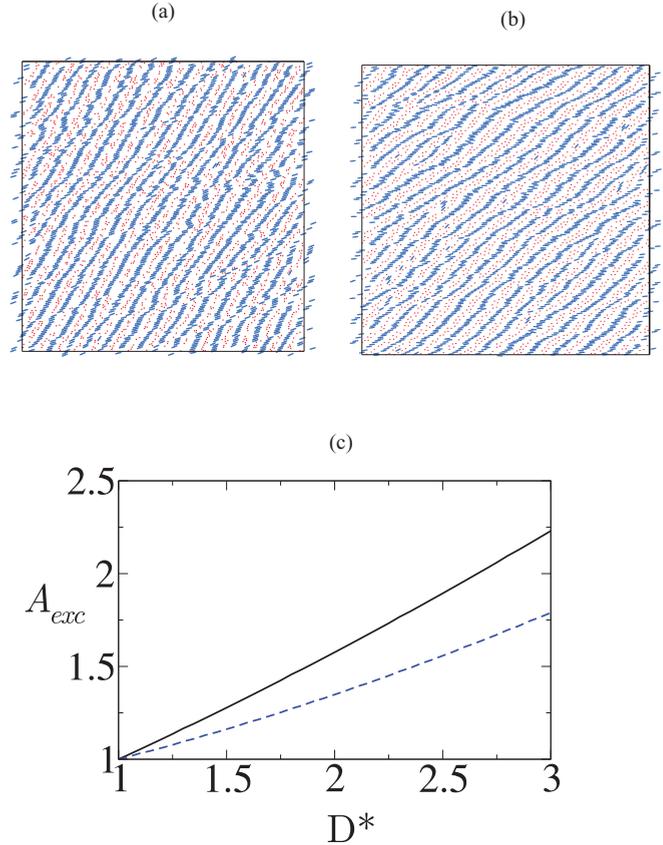


FIG. 10. (Color online) Snapshots showing the centers of mass of the disks and part of the anisotropic section of the particle. This illustrates different kinds of sequences depending on the value of the diameter. $N = 2000, p^* = 0.6$. (a) $D^* = 1.25$, (b) $D^* = 2.5$. (c) Excluded area as a function of D^* for the polar model considering a pair of particles for relative angles of 0 (solid line) and π (dashed line) degrees.

D^* for two relative orientations $\Theta = 0$ (head-head) and $\Theta = \pi$ (head-tail); see Fig. 10(c). The excluded area A_{exc} of a pair of molecules was normalized using the excluded area of the hard rod for $\Theta = 0$. Considering $L^* = 15$ the length and $D = 1$ the width of the hard rod, the excluded area is given by $A_{exc}^{rod} = 2D * 2L^* + \pi * (D)^2 = 60 + \pi \approx 63.14$. For small values of the diameter, $D^* = 1.25$, the difference between the two patterns is not significant. As long as it increases, $D^* = 3.0$, there is a noticeable difference of the excluded area between the relative orientation corresponding to $\Theta = 0$ and $\Theta = \pi$. As a consequence, the head-tail pattern becomes more favorable.

Table I shows for both models an estimation for the values of the density, nematic order parameter, and correlation function Φ as a function of pressure, for the I-N and N-Sm transitions.

B. Apolar hard model

As in the previous section, the same kind of properties were used to analyze the phase structures. Our first remark is that the range of values of the molecular parameters associated with the existence of mesophases was reduced compared to the polar model. The nematic appears when $D^* \in [1.25, 2.0]$, while the smectics $D^* \in [1.25, 1.5]$. In Table II is shown a

TABLE I. Phase transition parameters for the polar and apolar hard models. Simulations in the constant pressure ensemble were performed to calculate S and Φ . The I-N transition density was obtained using the canonical ensemble via the Frank constant. The number of particles was $N = 1008$.

D^*	Polar model					Apolar model				
	ρ_{Nem}^*	p_{Nem}^*	p_{Sm}^*	Φ_{Nem}^*	Φ_{Sm}	ρ_{Nem}^*	p_{Nem}^*	p_{Sm}^*	Φ_{Nem}	Φ_{Sm}
1.25	0.0223	0.0975	0.40	0.64	0.90	0.0218	0.097	0.30	0.63	0.82
1.50	0.0222	0.1037	0.40	0.66	0.91	0.0211	0.1047	0.25	0.64	0.77
2.00	0.0215	0.1125	0.35	0.70	0.90	0.0192	0.1095	$\bar{\Delta}$	0.64	$\bar{\Delta}$

comparison between both models as a function of the pressure p^* , including the isotropic and nematic regions. The density and the nematic order parameter for different disk sizes are shown. A general remark is that, for all diameters and for a given pressure, the resulting number density is higher for the polar model than the apolar. The reason is that the molecular area of the apolar model is higher than that of the polar model. This increment is higher as D^* increases.

The nematic order parameter does not show a definite tendency for $D^* < 2$, basically because of the uncertainties. However, if $D^* = 2$, the nematic order parameter is higher for the apolar model.

In the case of the smectic phase and contrary to the polar model, the way in which the molecules arrange is only one. The smectic behavior is produced when the diameter of the disk is sufficiently small. For this case the disks are not constrained to a definite position; instead, they have enough space to occupy different places, giving as a result a disordered structure. When the diameter increases, the disk produces the case that the particles occupy restricted positions, and therefore an ordered structure arises that ultimately gives rise to the formation of a crystal. The patterns in these cases are similar to those of the polar model shown in Fig. 10(a) and 10(b).

For the apolar model the calculation of the excluded area was irrelevant because of the nonpolarity of the model.

V. CONCLUSIONS

Some general conclusions can be established. Nematic and smectic phases were observed for the two infinitely hard models presented in this paper for a specific size of the diameter of the disk as well as density conditions. Although the presence of the disk may decrease the anisotropy of the model, if it is limited, the nematic phase is observed. The smectic phase requires more restrictive conditions regarding the size of D^* , but at the same time the presence of the disk is what produces the disorder of the molecules along the rows and therefore the formation of the smectic phase.

The isotropic-nematic phase transition I-N is studied by means of the equation of state $\rho^* = \rho^*(p^*)$ and the constant pressure-specific heat C_p . From these properties it is concluded that the phase transition is neither first nor second order. Analysis of the orientational correlation function $g_2(r^*)$ for a selection of values of the density shows that the low-density phase has short-range order, while the higher-density phase has a power-law decay (QLRO). System size analysis of the nematic order parameter S shows that the phase transition is not order-disorder. From the information given above it can be concluded that the mechanism of the I-N transition is via a disclination unbinding. Finally, the I-N transition density was obtained using the Frank constant.

TABLE II. Comparison of the isotropic-nematic transition for both models. The nematic order parameter S and the number density ρ^* are shown as a function of the pressure. The area of the molecule $\mathcal{A}_{molecule}$ for the polar and apolar molecules was calculated numerically.

D^*	Polar model					Apolar model				
	p^*	ρ^*	$\mathcal{A}_{molecule}$	S	σ	ρ^*	$\mathcal{A}_{molecule}$	S	σ	
1.25	0.06	0.0165	16.0937	0.104	0.012	0.0163	16.4019	0.100	0.013	
	0.10	0.0225		0.625	0.020			0.0219	0.644	0.020
	0.14	0.0265		0.807	0.006			0.0257	0.808	0.008
	0.16	0.0282		0.849	0.004			0.0271	0.841	0.007
	0.18	0.0294		0.861	0.006			0.0285	0.874	0.005
1.50	0.06	0.0161	16.5341	0.096	0.010	0.0154	17.2828	0.101	0.012	
	0.10	0.0217		0.541	0.026			0.0206	0.577	0.022
	0.14	0.0256		0.802	0.009			0.0240	0.784	0.009
	0.16	0.0269		0.832	0.008			0.0255	0.818	0.007
	0.18	0.0283		0.850	0.005			0.0267	0.848	0.005
2.00	0.06	0.0152	17.7489	0.090	0.010	0.0140	19.7124	0.090	0.011	
	0.10	0.0200		0.339	0.031			0.0183	0.424	0.034
	0.14	0.0237		0.739	0.009			0.0216	0.757	0.009
	0.16	0.0252		0.789	0.007			0.0230	0.799	0.009
	0.18	0.0264		0.817	0.007			0.0243	0.823	0.007

The N-Sm transition density was determined using the parallel and perpendicular distribution functions, analyzing the presence of periodicity in g_{\parallel} for specific density values selected for this paper. To study the decay of g_{\parallel} when N increases, an envelopment of it was constructed, and by fitting this curve was found the type of decay. This was done for each value of N . For all cases, the tendency follows a power-law decay; this is interpreted as that the smectic phase also has QLRO.

Some specific remarks about the mesophases regarding the molecular geometries are the following:

(1) The value of the diameter D^* of the disks has to be constrained to a particular range to allow the formation of mesophases, as can be corroborated in the corresponding subsections above. However, the nematic phase presents lighter limitations compared to the smectic phase. This effect is more noticeable for the apolar system.

(2) For both models, the nematic and smectic phases are apolar according to the negligible values of the polar order parameter.

(3) To produce the nematic phase, it is required that one apply higher density to the system if D^* increases, and always that the anisotropy is sufficiently large. This is because the presence of the circular section diminishes the anisotropy and therefore the ability to generate the nematic phase. Of course, if D^* continues increasing, the orientational order appears simultaneously with the positional one, and the crystal is produced.

(4) Regarding the smectic phase, the restrictions in the range of values of the diameter are stronger; i.e., the intervals are

shorter compared to the nematics for both models. However, and quite important, the presence of the disk is the cause of the disordered pattern of the molecules along the rows. The disk can be considered as a perturbation that creates irregularities in the position of the molecules along the rows. By analyzing the snapshots and the parallel and perpendicular distribution functions it can be observed that the absence of the second disk creates more space between pairs of molecules, favoring disorder among the particles that finally enhance the formation of the smectic phase. In this sense, the region of thermodynamic variables for the polar model is somewhat larger compared to the apolar.

Finally, according to the information from the models introduced here and from other models already reported, the bent hard needles model [11], it does not seem a strong restriction for the presence of geometrical polarity or the lack of molecular volume. However, the common feature among these three models is the geometrical chirality for the formation of the smectic phase. Finally, it would be important to test the conclusions established in this work for models with different molecular characteristics.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors of this paper acknowledge financial support from grants CONACYT 49824, DGAPA IN-115008, DGSCA-CPU time, and FENOMECA. J. C. Armas-Pérez gratefully acknowledges support from CONACYT and financial support from grant CONACYT 49824. The authors are very grateful to K. Binder for valuable comments.

-
- [1] W. Maier and A. Z. Saupe, *Z. Naturforsch. Teil A* **13**, 564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).
- [2] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [3] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1452 (1986); D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker, and A. Stroobants, *Nature (London)* **332**, 822 (1988).
- [4] J. Tobochnik and G. V. Chester, *Phys. Rev. A* **27**, 1221 (1983).
- [5] D. Frenkel and R. Eppenga, *Phys. Rev. A* **31**, 1776 (1985).
- [6] A. Chrzanowska, *Acta Phys. Pol. B* **36**, 3163 (2005).
- [7] B. S. John, C. Juhlin, and F. A. Escobedo, *J. Chem. Phys.* **128**, 044909 (2008); B. S. John and F. A. Escobedo, *J. Phys. Chem. B* **109**, 23008 (2005).
- [8] A. Donev, J. Burton, F. H. Stillinger, and S. Torquato, *Phys. Rev. B* **73**, 054109 (2006).
- [9] D. A. Triplett and K. A. Fichtorn, *Phys. Rev. E* **77**, 011707 (2008).
- [10] M. A. Bates and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **112**, 10034 (2000).
- [11] J. Peon, J. Saucedo Zugazagoitia, F. Pucheta-Mendez, A. Perusquia, G. Sutmann, and J. Quintana, *J. Chem. Phys.* **125**, 104908 (2006).
- [12] S. Varga, P. Gurin, J. C. Armas-Pérez, and J. Quintana-H., *J. Chem. Phys.* **131**, 184901 (2009).
- [13] D. Frenkel and B. M. Mulder, *Mol. Phys.* **100**, 201 (2002).
- [14] K. S. Yim, G. G. Fuller, A. Datko, and C. D. Eisenbach, *Macromolecules* **34**, 6972 (2001).
- [15] K. Morishige, N. Kawai, and M. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3904 (1993).
- [16] H. Kraack, B. M. Ocko, P. S. Pershan, E. Sloutskin, and M. Deutsch, *Science* **298**, 1404 (2002).
- [17] H. D. Sikes and D. K. Schwartz, *Science* **278**, 1604 (1997).
- [18] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4360 (2001).
- [19] F. Tao and S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12750 (2005); *Surf. Sci.* **601**, 2284 (2007); P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rucker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, K. Mullen, and F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **100**, 19636 (1996).
- [20] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic, San Diego, 2002).
- [21] H. Flyvbjerg and H. G. Petersen, *J. Chem. Phys.* **91**, 461 (1989).
- [22] J. M. Polson and D. Frenkel, *Phys. Rev. E* **56**, R6260 (1997).
- [23] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973).
- [24] Peter J. Coolings and Michael Hird, *Introduction to Liquid Crystals Coolings* (Taylor and Francis, New York, 1998).
- [25] The bend constant K_3 could be larger than the splay constant K_1 by a factor of 2 or 3. Computations from simulations for ellipsoids and spherocylinders can be found in M. P. Allen, D. Frenkel, *Phys. Rev. A* **37**, 1813 (1988). However, the one-constant approximation, $K_1 = K_3$, is the simplest one and most commonly used in theoretical approaches.
- [26] It is also worth mentioning that the presence of clusters of molecules for the cases where the distribution functions were structureless was noticed in the hard rods system.