



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR DE UN  
MODELO SEMIFLEXIBLE EN DOS  
DIMENSIONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

LUIS ARMANDO CANO ARMAS

TUTORA

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno:

Cano

Armas

Luis Armando

56 20 08 37 70

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

312236784

2. Datos del tutor:

Dra

Jacqueline

Quintana

Hinojosa

3. Datos del sinodal 1:

Dr

Roberto Rene

Salcedo

Pintos

4. Datos del sinodal 2:

Dra

Renela María

Valladares

Mc Nelis

5. Datos del sinodal 3:

Dr

Panayiotis

Panayotaros

6. Datos del sinodal 4:

Dr

Arturo

Olvera

Chávez

7. Datos del trabajo escrito:

Autoensamblaje molecular de un modelo semiflexible en dos dimensiones

44 pp

2023

” *You have no responsibility to live up to what other people think you ought to accomplish. I have no responsibility to be like they expect me to be. It’s their mistake, not my failing.*

— **Richard Feynman**

# Agradecimientos

En primer lugar, a mi madre, la Sra. Sandra Olivia Armas Pérez, por ser una constante fuente de apoyo en todo aquello que me he propuesto. Sin duda le debo mucho de lo que soy y de lo que he conseguido, le estoy muy agradecido por ello, sé que está tan orgullosa de mí, así como yo lo estoy de ella. ¡Te quiero ma!

A mi familia, por darme su confianza y aliento cuando lo he necesitado. Que esto sea un aliciente de que uno puede lograr sus metas con dedicación y esfuerzo.

A todas aquellas amistades que he forjado a lo largo del tiempo, por estar a mi lado, escucharme, ayudarme, motivarme e inspirarme.

A mi asesora de tesis, la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, por el tiempo y la paciencia que tuvo para dirigir este trabajo. A mis sinodales, el Dr. Roberto Rene Salcedo Pintos, la Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, el Dr. Panayiotis Panayotaros y el Dr. Arturo Olvera Chávez, quienes con su apoyo y comentarios enriquecieron este escrito.

Al CONACYT, por la beca otorgada a través del proyecto “Efecto de la quiralidad, polaridad y anisotropía en el auto-ensamblaje molecular en dos dimensiones”.

Al Instituto de Química, por el equipo y las instalaciones proporcionadas para poder llevar a cabo las simulaciones con las que se realizó este trabajo.

A la Facultad de Ciencias, por darme la oportunidad de conocer a compañeros y profesores excepcionales, además de las gratas experiencias durante mi estancia en sus aulas.

A mi *alma mater*, la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo lo que me brindó durante mi trayectoria académica y profesional, desde preparatoria hasta licenciatura.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Cristales líquidos</b>	<b>4</b>
3.1	Tipos de cristales líquidos . . . . .	4
3.2	Fases en cristales líquidos (según Friedel) . . . . .	6
3.2.1	Fase nemática . . . . .	6
3.2.2	Fase esméctica . . . . .	6
3.2.3	Fase colestérica . . . . .	7
3.3	Parámetro de orden nemático . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Polímeros</b>	<b>9</b>
4.1	<i>End to end</i> . . . . .	10
4.2	Radio de giro . . . . .	10
<b>5</b>	<b>Dinámica molecular</b>	<b>12</b>
5.1	Algoritmos de Verlet . . . . .	13
5.2	Dinámica molecular a temperatura constante . . . . .	14
5.2.1	Termostato Nosé-Hoover . . . . .	14
5.3	Potenciales de interacción . . . . .	16
5.3.1	Potenciales intermoleculares . . . . .	17
	Potencial Lennard-Jones (LJ) . . . . .	17
	Potencial Weeks–Chandler–Anderson (WCA) . . . . .	17
5.3.2	Potenciales intramoleculares . . . . .	18
	Potencial de enlace armónico . . . . .	18
	Potencial angular armónico . . . . .	19
5.4	Unidades reducidas . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Descripción del modelo</b>	<b>21</b>

<b>7 Simulaciones y resultados</b>	<b>22</b>
7.1 Densidad de 0.4 . . . . .	23
7.2 Densidad de 0.5 . . . . .	29
7.3 Densidad de 0.6 . . . . .	35
<b>8 Conclusiones</b>	<b>41</b>
8.1 Trabajo futuro . . . . .	42
<b>Bibliografía</b>	<b>43</b>

# Introducción

En 1888 el botánico Friedrich Reinitzer observó que el benzoato de colesteril exhibía dos puntos de fusión, a una temperatura de  $145.5^{\circ}\text{C}$  los cristales se transformaron en un fluido turbio que se aclaró al seguir calentando a  $178.5^{\circ}\text{C}$ . Fue entonces que decidió contactar al físico Otto Lehmann, del cual conocía su trabajo, quien usando un microscopio polarizador identificó la fase líquido cristalina y realizó un estudio más extenso acerca de este tipo de materiales [4]. Los cristales líquidos son materiales que presentan fases donde fluyen como un líquido y poseen algunas propiedades físicas de los cristales.

Los cristales líquidos se pueden clasificar de dos maneras, la primera es por el modo de aparición de la fase líquido cristalina y la segunda por la forma de las moléculas que lo componen. Tomando en cuenta la primera clasificación tenemos los termotrópicos, cuya fase aparece debido a cambios de temperatura, y los liotrópicos, cuya fase aparece cuando se tiene una concentración apropiada de cierto material en algún solvente. Respecto a la segunda clasificación se tienen los calamíticos (forma de varilla), los discóticos (forma de disco) y otros con formas muy particulares (como *hockey stick*, *lollipop*, *bent-core*, *dumbbell* y *shuttlecock*) [9]. Estos materiales pueden exhibir diferentes fases, entre las cuales se encuentran la nemática, esméctica, colestérica, azul y columnar.

Recientemente, los cristales líquidos han tenido gran auge debido a la cantidad de aplicaciones que tiene hoy en día (pantallas, termómetros o biosensores, por ejemplo) y las que se prevén para el futuro.

La forma de abordar este tipo de fenómenos puede darse de tres maneras: la teórica, la experimental y las simulaciones numéricas. Esta última es la que se utiliza en este trabajo y es, de alguna manera, una combinación de lo experimental (ejecución y obtención de datos de nuestro programa, que se puede asociar con un experimento "virtual") y la teoría (modelación del

fenómeno e interpretación de los resultados). En esta vertiente tenemos dos métodos importantes, el método de Monte Carlo y la dinámica molecular.

El método de Monte Carlo es un método estocástico que genera diferentes microestados emulando una versión finita de un sistema macroscópico, mediante el cual se pueden calcular propiedades de equilibrio. La dinámica molecular es un método determinista mediante el cual se genera la trayectoria del sistema en el espacio fase resolviendo las ecuaciones de Newton y nos permite calcular propiedades de equilibrio y/o transporte en un intervalo de tiempo determinado [13].

Así, en este trabajo, se realizó un modelo simplificado mediante el cual estudiamos, con el método de dinámica molecular, sus aspectos líquido-cristalinos y poliméricos.

## Objetivos

En este trabajo se propuso un modelo original que puede ser utilizado para estudiar diversos fenómenos y propiedades, aquí se analizarán las propiedades líquido-cristalinas (nemáticas) y poliméricas del modelo dependiendo de las condiciones impuestas. Dicho modelo consiste en cadenas semiflexibles con un potencial repulsivo en dos dimensiones, usando las herramientas que proporciona HOOMD-blue para dinámica molecular [6].

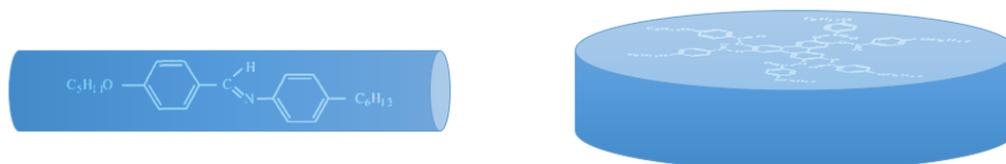
Para ello se crearán diferentes sistemas en donde sus componentes, formados por un cuerpo y una cola, diferirán en el tamaño y rigidez (utilizando potenciales intramoleculares de enlace y ángulo) de la misma. Así, basándonos en lo anterior, se analizará la variabilidad del parámetro de orden, *end to end* y radio de giro en cada uno de los casos.

# Cristales líquidos

En la naturaleza existen materiales que exhiben fases con propiedades de un sólido cristalino (como la anisotropía en sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas) y un líquido isotrópico (como la fluidez), a los cuales Otto Lehmann denominó cristales líquidos. Georges Friedel, por otro lado, prefirió denominarlos como materiales mesogénicos (mesógenos) y a los diferentes estados que pueden presentar los llamó fases mesomórficas (mesofases). Para tener un mejor panorama describiremos a continuación su clasificación, fases y una cantidad conocida como parámetro de orden nemático.

## 3.1. Tipos de cristales líquidos

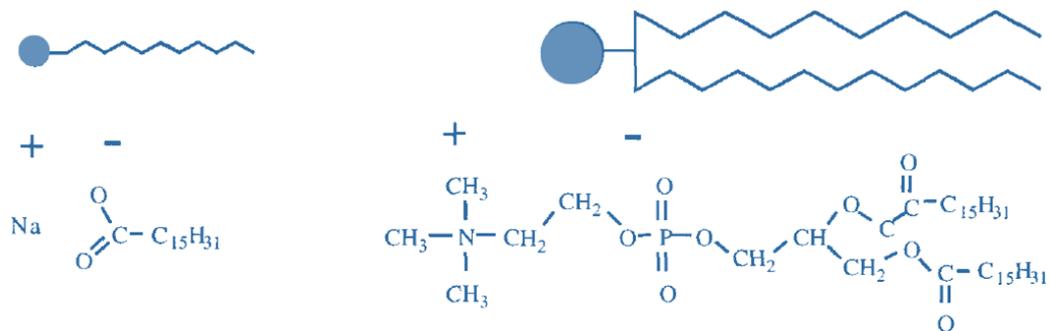
Las moléculas en forma de barra (donde un eje molecular es mucho más largo que los otros dos) son el tipo más común para formar fases de cristal líquido, dichos compuestos reciben el nombre de cristales líquidos calamíticos. Para que la alineación de las mismas se vea favorecida es importante que las moléculas sean bastante rígidas (al menos en una parte de su longitud) para mantener la forma alargada. Otro tipo de moléculas que también forman fases de cristal líquido son aquellas con forma de disco (donde un eje molecular es mucho más corto que los otros dos) a los cuales se denomina cristales líquidos discóticos, en este caso es de gran importancia la rigidez en la parte central de la molécula [3].



**Fig. 3.1:** Cristales líquidos termotrópicos. A la izquierda un calamítico y a la derecha un discótico.

Tanto los cristales líquidos calamíticos como los discóticos pertenecen a un grupo llamado cristales líquidos termotrópicos, en los cuales la mesofase se presenta como consecuencia de efectos térmicos.

Pero este grupo no es el único, también se tienen los cristales líquidos liotrópicos en los cuales la mesofase se presenta cuando una concentración determinada de moléculas anfifílicas (poseen una parte hidrofílica y otra hidrófoba) es disuelta en un solvente adecuado.



**Fig. 3.2:** Dos cristales líquidos liotrópicos. A la izquierda tenemos un jabón y a la derecha un fosfolípido [3].

Otro tipo de moléculas que pueden formar fases de cristal líquido son los polímeros, donde los grupos mesogénicos del mismo deben ser rígidos para que exista la mesofase. Se pueden clasificar dependiendo de su arquitectura en polímeros de cadena principal y en polímeros de cadena lateral, los primeros se forman uniendo mesógenos mediante un enlace flexible o rígido mientras que los segundos se forman por la unión de mesógenos a una cadena polimérica larga y flexible mediante cadenas cortas flexibles.



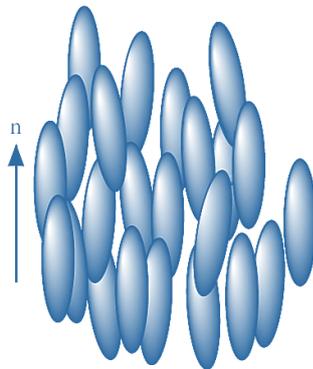
**Fig. 3.3:** Cristales líquidos poliméricos. A la izquierda el tipo de cadena principal y a la derecha el tipo de cadena lateral.

## 3.2. Fases en cristales líquidos (según Friedel)

En 1922, el cristalógrafo Georges Friedel propuso una clasificación para las fases en los cristales líquidos: nemática, esméctica y colestérica [4]. En seguida describiremos las características de cada una de estas fases y por qué recibieron este nombre.

### 3.2.1. Fase nemática

En esta fase, las moléculas muestran una dirección orientacional preferencial definida por un vector unitario  $\hat{n}$ , llamado vector director. Además, las moléculas carecen de un orden posicional, es decir, sus centros de masa están distribuidos al azar como en un líquido. El nombre de nématca viene del griego  $\nu\eta\mu\alpha$  que significa hilo y esto se debe a que cuando se usa un microscopio polarizador para observar mesógenos en esta fase, se tienen estructuras filiformes.

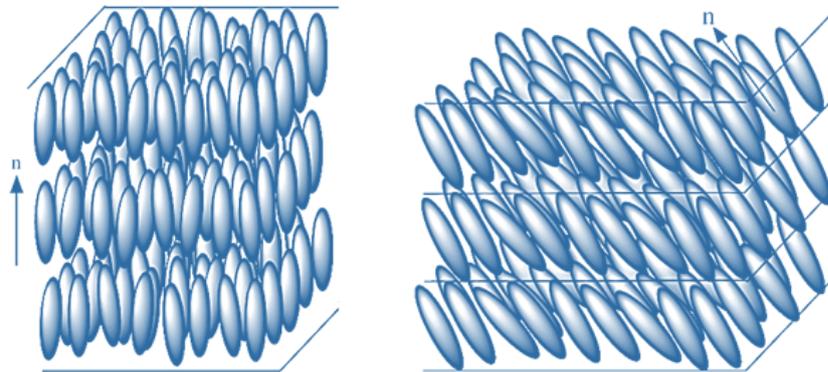


**Fig. 3.4:** Fase nemática [8].

### 3.2.2. Fase esméctica

En la fase esméctica se presenta una estructura en capas. Se han descubierto varios tipos de fases esmécticas, las cuales varían en la disposición u orden de las moléculas y en sus propiedades. Las más representativas son la fase

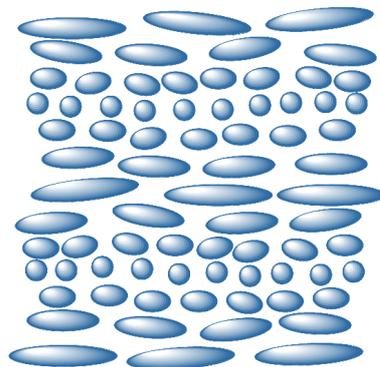
esmética A, en la cual el vector director ( $\hat{n}$ ) apunta de forma perpendicular a las capas, y la fase esmética C donde el vector director apunta en un ángulo diferente de  $90^\circ$  respecto a las capas. Esmética viene del griego  $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$  que se refiere a una sustancia jabonosa y se le da este nombre ya que estas mesofases tienen estructuras moleculares similares a las películas de jabón.



**Fig. 3.5:** A la izquierda tenemos la fase esmética A y a la derecha la fase esmética C [8].

### 3.2.3. Fase colestérica

La fase colestérica se presenta cuando las moléculas mesogénicas son quirales, es decir, la molécula y su imagen especular (espejo) no son superponibles. En esta fase los ejes moleculares se encuentran sobre el plano y el vector director gira en forma de hélice. El nombre de esta fase se debe a que fue observada en derivados del colesterol.



**Fig. 3.6:** Fase colestérica [8].

### 3.3. Parámetro de orden nemático

Cuando se trata de distinguir una fase de otra se hace uso del parámetro de orden. Para el caso de la transición líquido-vapor se tiene la diferencia de densidades o en el caso de un sistema ferromagnético que experimenta una transición de fase tenemos la magnetización. Para poder diferenciar una fase isotrópica de una fase nemática se hace uso de una cantidad conocida como parámetro de orden nemático ( $S$ ), cuya definición general es:

$$S = \frac{\langle d \cdot \cos^2\theta - 1 \rangle}{d - 1}$$

donde  $d$  es la dimensionalidad del sistema y  $\theta$  es el ángulo que forma el eje de la molécula con el vector director [11]. Así, para el caso bidimensional se tiene que  $S = \langle 2 \cos^2\theta - 1 \rangle$ .

Dado que el vector director no se suele conocer *a priori*, se define el parámetro de orden tensorial (de traza cero) como:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [2v_{i\alpha}v_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}], \quad \alpha, \beta \in \{x, y\}$$

donde  $v_{i\alpha}$  es la  $\alpha$ -ésima coordenada cartesiana del vector unitario que especifica la orientación de la molécula  $i$  y  $\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kronecker. La diagonalización de este tensor arroja dos eigenvalores ( $\lambda_+$  y  $\lambda_-$ ), donde el eigenvector asociado al más grande de estos ( $\lambda_+$ ) corresponde al vector director. Con ello, el parámetro de orden nemático ( $S$ ) estará dado en términos del mayor eigenvalor ( $\lambda_+$ ):

$$S = \lambda_+ = \langle 2 \cos^2\theta - 1 \rangle .$$

De este modo, el parámetro de orden nemático representa una medida de alineamiento para el sistema que varía desde cero para una fase isotrópica (donde no hay orden orientacional) hasta uno para una fase nemática ideal (cuando los ejes moleculares son paralelos) [2].

# Polímeros

La palabra polímero se derivada del griego *πολυμερης* que designa a algo constituido por muchas partes, así, un polímero es una macromolécula formada por la combinación en cadena de compuestos más simples (llamados monómeros) mediante un proceso químico llamado polimerización.

En nuestro día a día podemos encontrar muchas cosas que son polímeros o son su componente principal, de hecho muchos de ellos son fundamentales para la vida. Un gran ejemplo de esto es nuestro cuerpo que en su mayoría es polimérico: el ADN, los huesos, los músculos, la piel, el cabello, solo por nombrar algunos. Alimentos que consumimos como la leche (proteína), la pasta (almidón) o las verduras (celulosa) contienen polímeros, la ropa con la que nos vestimos esta hecha de algodón o poliéster que son polímeros [17]. En industrias como la farmacéutica, médica, alimentaria, química, óptica, electrónica, son usados para la composición de materiales. Esto es sola una muestra del alcance que tienen los polímeros en la cotidianeidad.

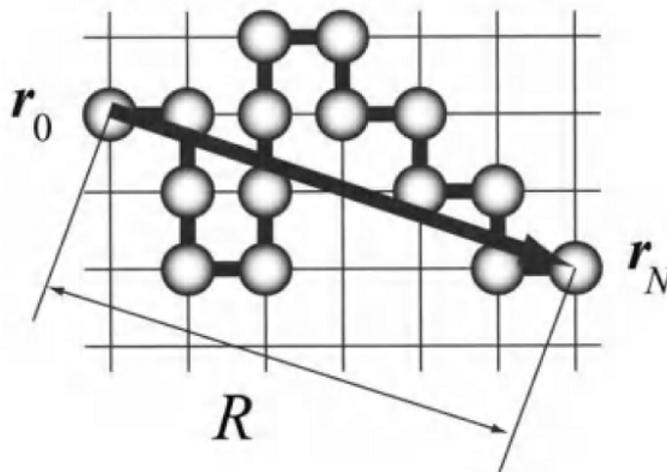
Lo anterior nos permite realizar una primera clasificación para los polímeros con base en su origen: naturales y sintéticos. Los primeros, como su nombre lo indica, son aquellos que encontramos en la naturaleza como la lana, la seda, los polisacáridos o los ácidos nucleicos. Por otro lado, los polímeros sintéticos son los que se crean mediante la polimerización de monómeros producto de reacciones químicas controladas, como la silicona, el nailon, el teflón o el pexiglás.

Sin embargo, se puede dar otra clasificación dependiendo de los monómeros que conforman el polímero. Si el polímero está constituido por monómeros repetidos del mismo tipo, reciben el nombre de homopolímeros. Cuando se tienen dos o más tipos de monómeros en la composición del polímero se les conoce como copolímeros.

Entre las diversas propiedades de los polímeros hay dos de interés para este trabajo pues nos permiten dar una medida de su extensión espacial, el *end to end* y el radio de giro.

## 4.1. *End to end*

Consideremos un polímero lineal constituido de  $N + 1$  monómeros, el vector *end to end* se define como  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0$ , donde  $\mathbf{r}_0$  es el vector posición del monómero inicial y  $\mathbf{r}_N$  es el vector posición del monómero final.



**Fig. 4.1:** *End to end* para un polímero lineal [7].

Si consideramos un conjunto de polímeros lineales de este tipo, para una fase isotrópica el promedio de los vectores *end to end* es 0, por lo que  $\langle \mathbf{R} \rangle$  no resulta una buena definición para la distancia *end to end*. Por ello es conveniente definirla como la raíz cuadrada de la magnitud cuadrática media del vector *end to end*, es decir,  $\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{\langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}$ .

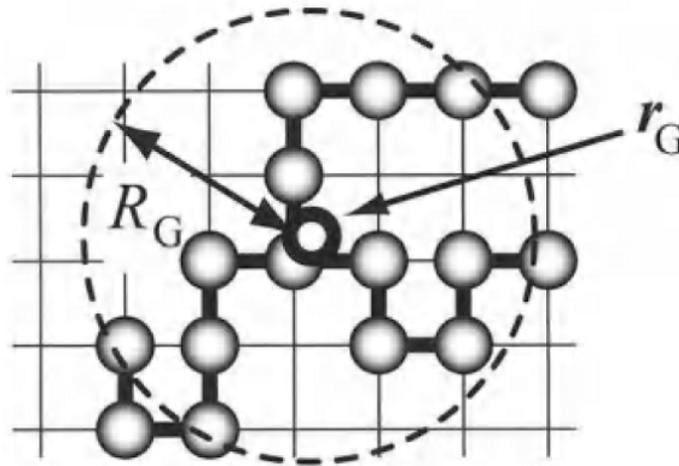
## 4.2. Radio de giro

Cuando un polímero no es necesariamente lineal, es decir, no tiene ningún extremo libre o posee varios (tiene ramificaciones), el *end to end* no nos permite describirlos. Por ello, es necesario introducir otra medida conocida

como radio de giro que se define como la raíz cuadrada del cociente de la distancia cuadrática media del conjunto de monómeros al centro de gravedad del polímero entre la masa total del polímero

$$\sqrt{\langle R_G^2 \rangle} = \sqrt{\left\langle \frac{\sum_{i=0}^N m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2}{\sum_{i=0}^N m_i} \right\rangle}$$

con  $m_i$  la masa del  $i$ -ésimo monómero,  $\mathbf{r}_i$  el vector posición del  $i$ -ésimo monómero y  $\mathbf{r}_G$  el vector posición del centro de gravedad del polímero.



**Fig. 4.2:** Radio de giro para el caso de un polímero ramificado [7].

Una forma alterna de definir el radio de giro es como la distancia que separa al eje de rotación (centro de gravedad) de un polímero del punto ficticio donde se concentraría toda su masa, pues recordemos que  $I = \sum_{i=0}^N m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2$ . Notemos que si los monómeros que conforman el polímero tienen igual masa, el radio de giro se reduce a

$$\sqrt{\langle R_G^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N+1} \left\langle \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \right\rangle}$$

Cuando se trata con polímeros lineales ideales se tiene una relación entre el *end to end* y el radio de giro, dada por  $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle$ . [16]

# Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica de simulación que nos permite, a partir de un sistema clásico de muchos cuerpos donde los efectos relativistas no se observan y los efectos cuánticos pueden añadirse como correcciones semiclásicas en caso de ser necesario, calcular propiedades de equilibrio y transporte [14]. Fue en 1955 con la publicación del trabajo (cuyas simulaciones fueron realizadas en la MANIAC I en los Álamos por Mary Tsingou) de Enrico Fermi, John Pasta y Stanislaw Ulam, sobre sistemas físicos no lineales el que dio pie a la dinámica molecular. Un par de años más tarde, en 1957, Berni Alder y Thomas Wainwright realizaron un trabajo pionero en esta técnica de simulación con el descubrimiento de una transición de fase para sistemas de esferas duras interactuantes. Posteriormente se fueron desarrollando enfoques más sofisticados con la aplicación en líquidos, sólidos y gases, por lo que hoy en día es una de las herramientas más populares para explorar la estructura molecular [10].

Para ello se deben resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, que conservan naturalmente la energía total para un sistema aislado. Los pasos, en general, para una simulación de dinámica molecular en el ensamble microcanónico son:

- Especificamos los parámetros que describen el sistema.
- Definimos las posiciones y velocidades iniciales.
- Calculamos las fuerzas sobre todas las partículas.
- Integramos las ecuaciones de movimiento de Newton. Este paso y el anterior se repiten hasta que hayamos calculado la evolución temporal del sistema para un período de tiempo deseado.
- Una vez finalizado lo anterior calculamos las propiedades físicas de interés.

## 5.1. Algoritmos de Verlet

De los algoritmos más usados en dinámica molecular para llevar a cabo la integración de las ecuaciones de movimiento están los llamados algoritmos de Verlet. Consideremos los siguientes desarrollos en serie de Taylor,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{6} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{6} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

donde  $\mathbf{v}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t)$  y  $\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i(t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t)$  (por la segunda ley de Newton). Sumando las dos ecuaciones anteriores y despejando  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  tenemos

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

que no usa las velocidades para calcular las nuevas posiciones y corresponde a la expresión para el llamado algoritmo de Verlet. Sin embargo, resulta útil conocerlas para calcular propiedades del sistema y se pueden obtener restando las dos ecuaciones del comienzo

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) .$$

No obstante, una modificación al algoritmo de Verlet permite evaluar para el mismo tiempo las posiciones y las velocidades. La primera de estas ecuaciones corresponde al desarrollo en serie de Taylor de  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  como sigue

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) .$$

Ahora consideremos la siguiente serie de Taylor de  $\mathbf{r}_i(t)$

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) ,$$

la cual sumaremos con la primera y despejaremos  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$  para obtener la siguiente de las ecuaciones

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

correspondiente a las velocidades, que da pie al otro algoritmo conocido como *velocity Verlet* [18].

## 5.2. Dinámica molecular a temperatura constante

Resolver las ecuaciones de movimiento de Newton resulta en simulaciones en el ensamble microcanónico, sin embargo, en experimentos reales los sistemas presentan un intercambio energético por lo que es de especial interés poder realizar simulaciones a temperatura constante. Para lograrlo se necesita realizar una modificación a las ecuaciones de Newton, donde uno de los enfoques consiste en que las partículas del sistema interactúen con un reservorio de calor, ya sea de manera estocástica como el termostato Andersen o determinista como en el caso del termostato Nosé-Hoover.

### 5.2.1. Termostato Nosé-Hoover

En 1983, Shuichi Nosé propuso introducir una nueva variable  $s$  que actúa como un reservorio de calor en contacto con un sistema de  $N$  partículas, además de incorporar también variables virtuales  $(\mathbf{r}_i^*, \mathbf{p}_i^*, t^*)$  que se relacionan con las variables reales  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t)$  de la siguiente manera

$$\frac{dt^*}{dt} = s \quad , \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^* \quad , \quad \mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{p}_i^*}{s} .$$

Con estas modificaciones el hamiltoniano del sistema extendido estará dado por

$$H_{\text{Nosé}}^* = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{*2}}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}_1^*, \dots, \mathbf{r}_N^*) + \frac{p_s^{*2}}{2Q} + gkT \ln(s)$$

donde  $p_s^*$  es el momento conjugado de  $s$ ,  $Q$  es la constante de acoplamiento entre el sistema y el reservorio de calor,  $g$  es el número de grados de libertad,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura deseada de la distribución canónica [12]. Asumiendo que se puede aplicar el formalismo hamiltoniano a  $H_{\text{Nosé}}^*$  con las variables virtuales, las ecuaciones de movimiento obtenidas son

$$\frac{d\mathbf{r}_i^*}{dt^*} = \frac{\partial H_{\text{Nosé}}^*}{\partial \mathbf{p}_i^*} = \frac{\mathbf{p}_i^*}{m_i s^2}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i^*}{dt^*} = -\frac{\partial H_{\text{Nosé}}^*}{\partial \mathbf{r}_i^*} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1^*, \dots, \mathbf{r}_N^*)}{\partial \mathbf{r}_i^*} = \mathbf{F}_i^*$$

$$\frac{ds}{dt^*} = \frac{\partial H_{\text{Nosé}}^*}{\partial p_s^*} = \frac{p_s^*}{Q}$$

$$\frac{dp_s^*}{dt^*} = -\frac{\partial H_{\text{Nosé}}^*}{\partial s} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{*2}}{m_i s^3} - \frac{gkT}{s} = \frac{1}{s} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{*2}}{m_i s^2} - gkT \right).$$

Dado que en una simulación no es conveniente trabajar con intervalos de tiempo fluctuantes, resulta poco adecuado su uso en cálculos de dinámica molecular. Fue en 1985 que William Hoover reformuló lo propuesto por Nosé simplificando la transformación de variables virtuales a variables reales. Para ello introdujo un coeficiente de fricción  $\zeta = \frac{p_s^*}{Q}$ , con lo que las ecuaciones de movimiento quedaron como

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i^*}{dt^*} \cdot \frac{dt^*}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i^*}{m_i s} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \frac{d\left(\frac{\mathbf{p}_i^*}{s}\right)}{dt} = \left( \frac{1}{s} \cdot \frac{d\mathbf{p}_i^*}{dt^*} - \frac{\mathbf{p}_i^*}{s^2} \cdot \frac{ds}{dt^*} \right) s = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dp_s^*}{dt} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dp_s^*}{dt^*} \cdot \frac{dt^*}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{*2}}{m_i s^2} - gkT \right) = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gkT \right) ,$$

las cuales describen el termostato de Nosé-Hoover y no pueden ser derivadas de un hamiltoniano. Para resolver estas ecuaciones podemos usar el algoritmo *velocity* Verlet salvo algunas modificaciones [5]. Observemos que el primer término entre paréntesis de la última ecuación está relacionado con la temperatura cinética instantánea del sistema como

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} = gk\mathcal{T}(t) ,$$

con lo que podemos ver que la evolución del coeficiente de fricción esta descrito por la diferencia entre la temperatura cinética real del sistema y la temperatura impuesta, es decir,

$$\dot{\zeta} = \frac{gk}{Q} [\mathcal{T}(t) - T]$$

que es lo que nos permite simular en el ensamble canónico [13].

## 5.3. Potenciales de interacción

Al estudiar un sistema, el potencial total esta dado por la contribución de potenciales intramoleculares e intermoleculares. Un potencial intramolecular representa la interacción entre las partículas que conforman cada molécula mientras que un potencial intermolecular representa la interacción global entre partículas o moléculas. En general, las fuerzas intermoleculares son más débiles que las intramoleculares, pues si bien, las primeras determinan muchas de las propiedades de las sustancias, las segundas mantienen unidas las moléculas [15].

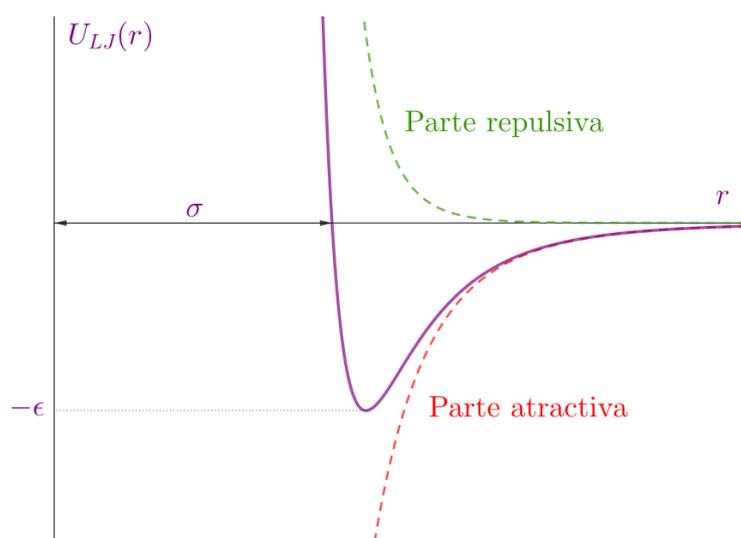
## 5.3.1. Potenciales intermoleculares

### Potencial Lennard-Jones (LJ)

Un potencial intermolecular usado a menudo para describir desde sistemas simples de átomos de gases nobles (como el argón) hasta sistemas más complejos (como los cristales líquidos) es el potencial de Lennard-Jones, el cual consiste en la suma de un término de repulsión de esfera suave (que domina a cortas distancias) y un término atractivo que va como  $\frac{1}{r^6}$  (que domina a largas distancias). Dicho potencial está dado por

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

donde  $\sigma$  es la distancia entre partículas en la que el potencial es cero,  $\epsilon$  determina la profundidad del potencial y  $r$  es la distancia entre dos partículas medida desde el centro de una hasta el centro de la otra.



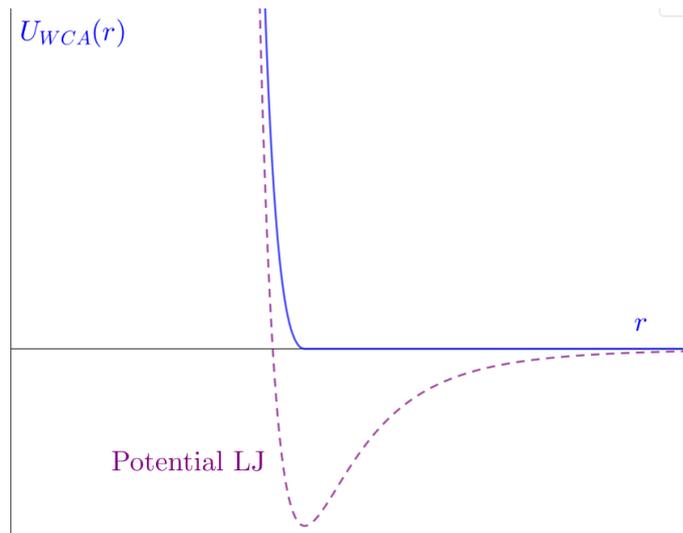
**Fig. 5.1:** Potencial Lennard-Jones.

### Potencial Weeks–Chandler–Anderson (WCA)

Este potencial intermolecular es puramente repulsivo. Resulta de truncar el potencial LJ en la distancia de mínima energía ( $r_c = \sigma\sqrt[6]{2}$ ) y recorrerlo hacia arriba por  $\epsilon$ , su forma está dada por

$$U_{WCA}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) + \epsilon & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases}$$

Se limita al equilibrio solido-liquido, así, la ausencia de equilibrio vapor-liquido impide que haya puntos críticos o punto triple [1].



**Fig. 5.2:** Potencial Weeks–Chandler–Anderson.

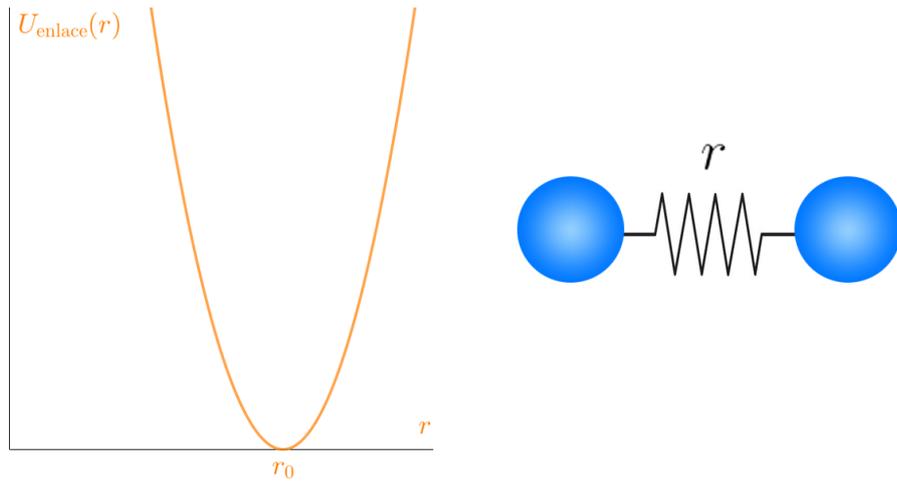
## 5.3.2. Potenciales intramoleculares

### Potencial de enlace armónico

Describe la vibración del enlace que hay entre un par de partículas. Este potencial está descrito por

$$U_{\text{enlace}}(r) = \frac{k_b}{2}(r - r_0)^2$$

donde  $k_b$  es la constante del resorte que modela el enlace,  $r$  es la distancia entre las dos partículas enlazadas y  $r_0$  es la distancia de equilibrio.



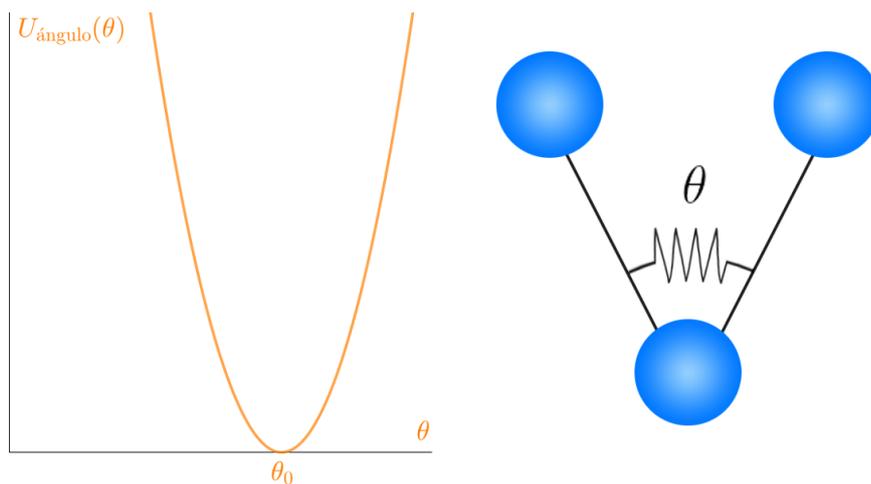
**Fig. 5.3:** Potencial de enlace armónico.

### Potencial angular armónico

Describe la vibración del ángulo que hay entre una terna de partículas enlazadas. La forma de este potencial es

$$U_{angular}(\theta) = \frac{k_a}{2}(\theta - \theta_0)^2$$

donde  $k_a$  es la constante del resorte que se encuentra entre los dos enlaces,  $\theta$  es el ángulo que hay entre los enlaces y  $\theta_0$  es el ángulo de equilibrio.



**Fig. 5.4:** Potencial angular armónico.

## 5.4. Unidades reducidas

Cuando se realizan simulaciones numéricas es conveniente elegir un conjunto de unidades de energía, longitud y masa que nos permitan expresar en términos de éstas todas las cantidades físicas de interés, tales como la temperatura, la densidad, el tiempo, etc.

Para un potencial Lennard-Jones, y en consecuencia para un potencial WCA, las unidades elegidas más usuales son  $\epsilon$  como unidad de energía,  $\sigma$  como unidad de longitud y  $m$  como unidad de masa. Así, las unidades reducidas (adimensionales) están dadas de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \text{temperatura:} & \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \\ \text{tiempo:} & \quad t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}} \\ \text{energía:} & \quad E^* = \frac{E}{\epsilon} \\ \text{densidad:} & \quad \rho^* = \rho\sigma^3 \\ \text{longitud:} & \quad r^* = \frac{r}{\sigma} \end{aligned}$$

Al usar unidades reducidas se facilita el cálculo de energías potenciales, fuerzas, etc, pues se estará trabajando con valores cercanos a la unidad y no con valores asociados comúnmente a la escala atómica. Aunado a lo anterior, se evita encontrar valores fuera del rango representable por la computadora y con ello errores del tipo *overflow* o *underflow*.

Pero la razón más sobresaliente es que un único modelo en unidades reducidas puede describir distintos fenómenos. Por ejemplo, una simulación con  $\rho^* = T^* = 0.5$  de un modelo Lennard-Jones puede ser usado para estudiar Ar a  $60K$  y una densidad de  $840 \frac{kg}{m^3}$ , pero también puede usarse para el estudio de Xe a  $112K$  y una densidad de  $1617 \frac{kg}{m^3}$ . [5]

## Descripción del modelo

El modelo realizado en esta tesis consistió en crear un sistema de 1000 moléculas, las cuales consisten en cadenas de esferas que se dividen en un grupo de  $n_1$  correspondientes a la cola y otro de  $n_2$  correspondientes al cuerpo, tal que  $n_1 + n_2 = 10$ . Se aplicaron dos potenciales intramoleculares, el primero fue un potencial armónico de enlace ( $k_{b_1}$  para la cola y  $k_{b_2}$  para el cuerpo) y el segundo un potencial armónico de ángulo ( $k_{a_1}$  para la cola y  $k_{a_2}$  para el cuerpo). El primero de ellos se aplicó a cada pareja de esferas de la cadena ( $i$  e  $i + 1$  con  $i \in \{1, 2, \dots, 9\}$ ) generando 9 enlaces y el segundo se aplicó a cada terna de la cadena ( $i, i + 1$  e  $i + 2$  con  $i \in \{1, 2, \dots, 8\}$ ) generando 8 ángulos. Debido a que estamos tratando este tipo de sistemas como una ramificación de los cristales líquidos, el potencial intermolecular usado (que modela bien este dominio) fue el Weeks-Chandler-Andersen y se aplicó a cada pareja de esferas cola-cola, cola-cuerpo y cuerpo-cuerpo que conforman nuestro sistema. Por como construimos el modelo, las cadenas semiflexibles no se pueden encimar unas con otras.

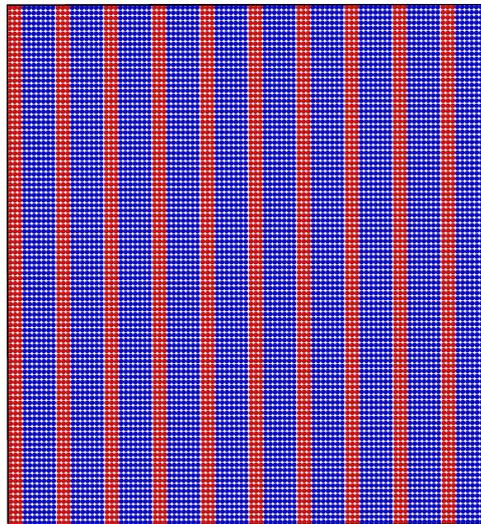


**Fig. 6.1:** Configuración inicial de un sistema formado por moléculas con  $n_1 = 3$  y  $n_2 = 7$ .

Las simulaciones se llevaron a cabo en el ensamble canónico empleando el termostato de Nosé-Hoover y el método de integración *velocity* Verlet para resolver las ecuaciones de movimiento considerando condiciones de frontera periódicas.

## Simulaciones y resultados

Nuestras simulaciones se llevaron a cabo con sistemas de 1000 cadenas para distintos tamaños y rigidez angular de cola,  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  respectivamente.



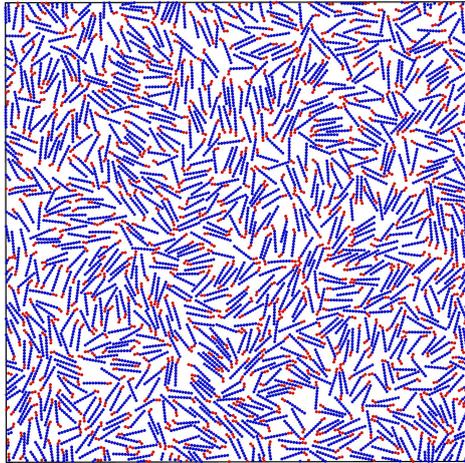
**Fig. 7.1:** Configuración inicial de un sistema formado por moléculas con  $n_1 = 3$  y  $n_2 = 7$ .

Se partió de una configuración como la de la imagen anterior, en donde las cadenas se encuentran de forma tangencial entre sí y posteriormente se reescala el área que las contiene dependiendo de la densidad deseada. La densidad la definimos como el cociente del número de partículas entre el área de la región cuadrada que delimita nuestro sistema. Con base en lo anterior, usamos los siguientes valores de densidad  $\rho^* = 0.4, 0.5, 0.6$ , mientras que la rigidez de enlace del cuerpo y de la cola, y la rigidez angular del cuerpo se mantuvo constante en todas las simulaciones con un  $k_{a_2}^* = k_{b_1}^* = k_{b_2}^* = 5000$ . El ensamble en el que se realizaron fue en el canónico con  $kT = 1$  y un  $dt^* = 0.0005$ . El número de pasos que se dejó correr la simulación fue de  $10^8$ .

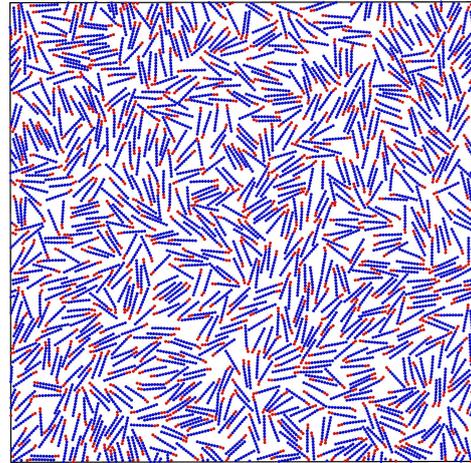
en periodos de  $10^4$ , donde para la termalización y cálculo de las propiedades liquido-cristalinas y poliméricas se consideró la última mitad de estos.

## 7.1. Densidad de 0.4

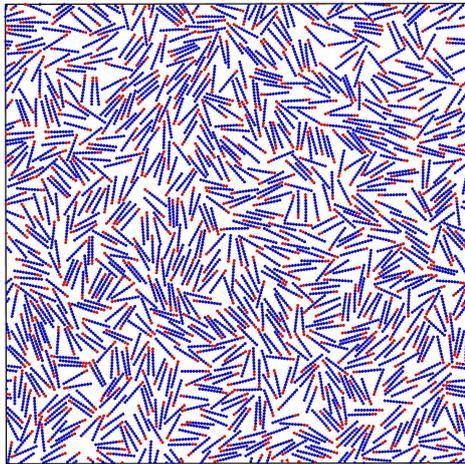
A continuación se muestra el estado final de distintos sistemas con  $\rho^* = 0.4$ ,  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$ , donde cada uno de ellos se encuentra en una fase isotrópica.



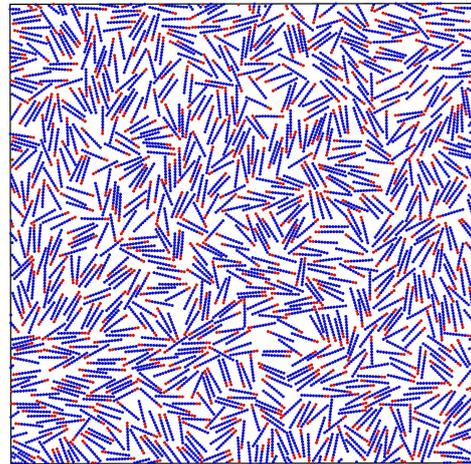
(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5$ .



(b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

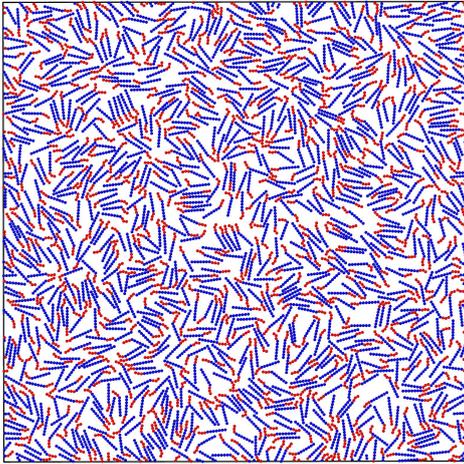


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 500$ .

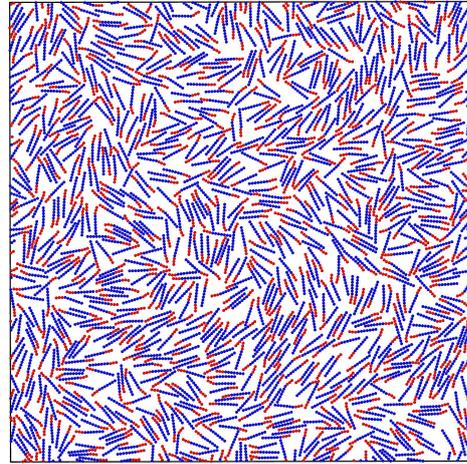


(d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

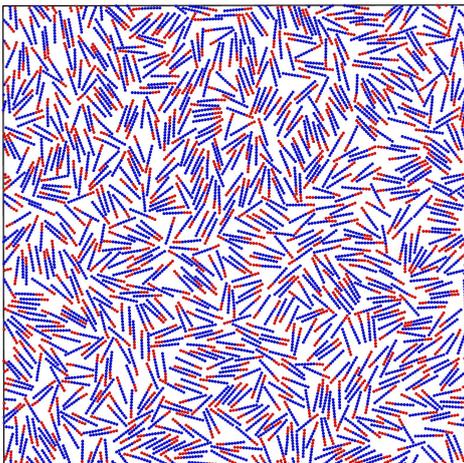
**Fig. 7.2:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 2$ , densidad de 0.4 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



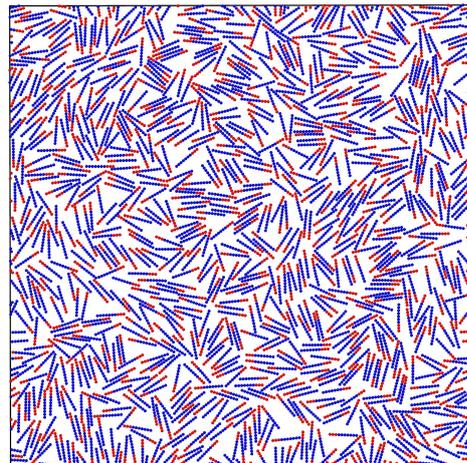
(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5$ .



(b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

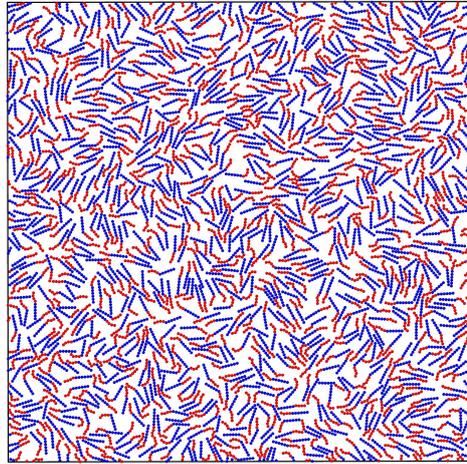


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 500$ .

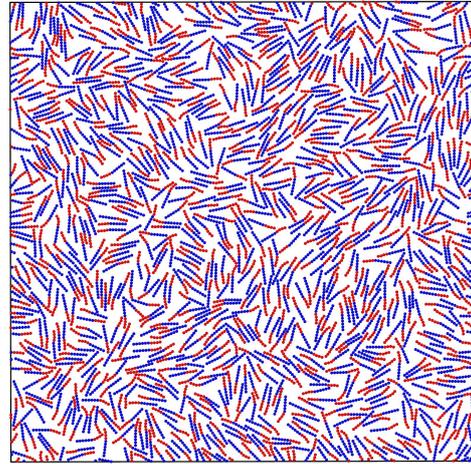


(d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

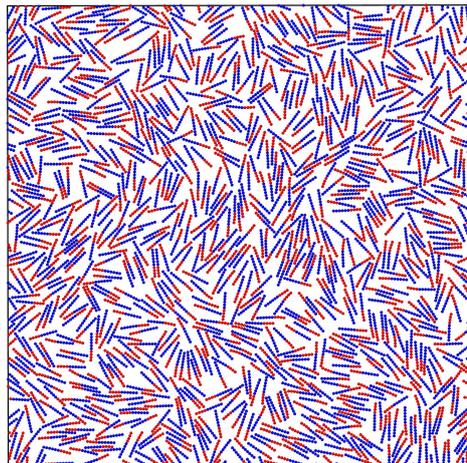
**Fig. 7.3:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 3$ , densidad de 0.4 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



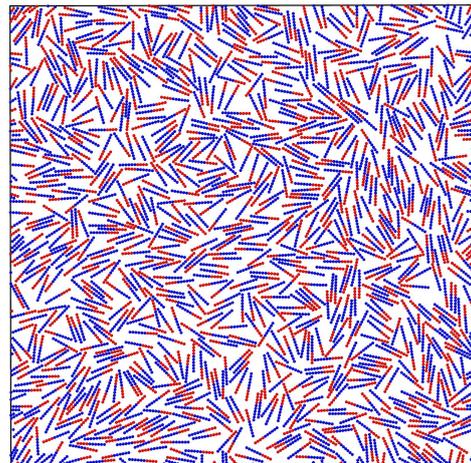
(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5$ .



(b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

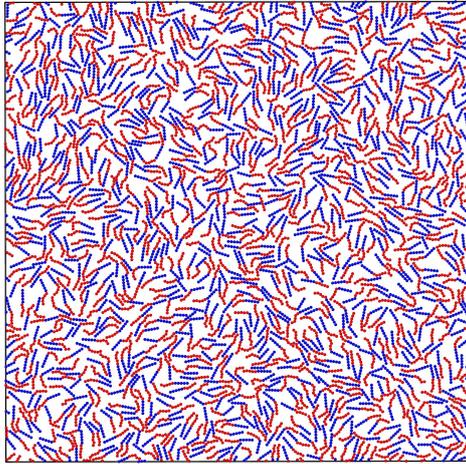


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 500$ .

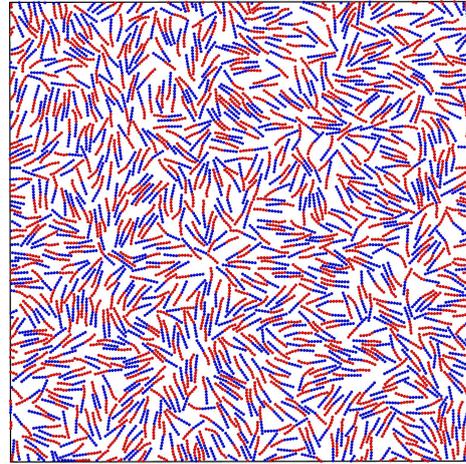


(d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

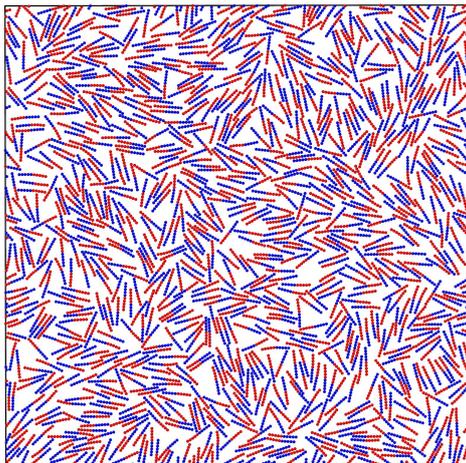
**Fig. 7.4:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 4$ , densidad de 0.4 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



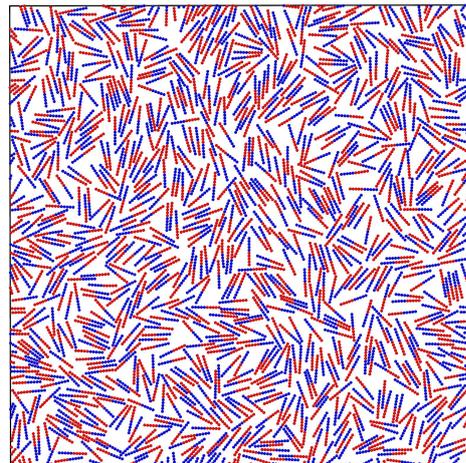
(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5$ .



(b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

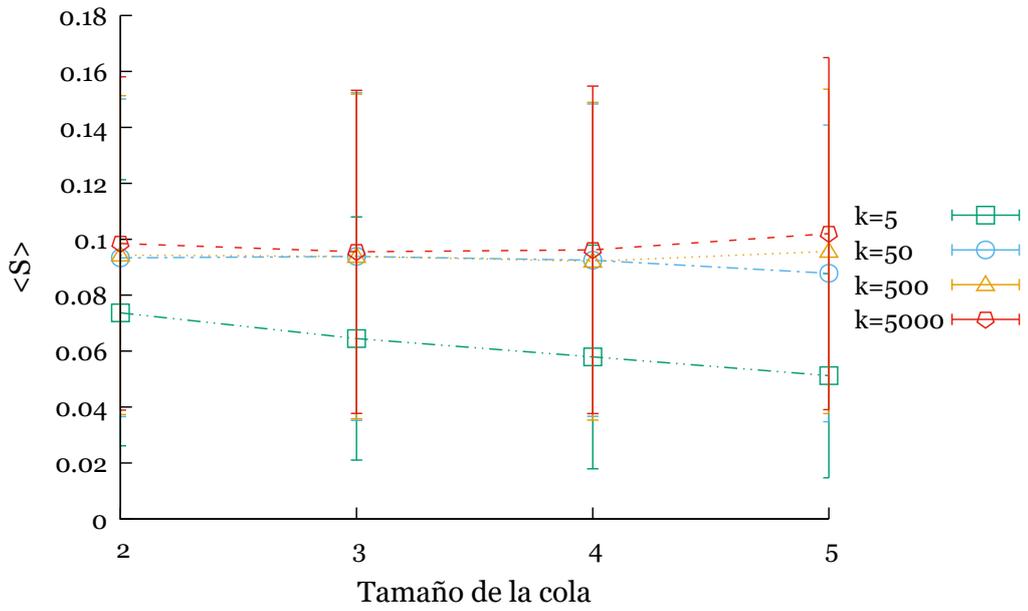


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 500$ .

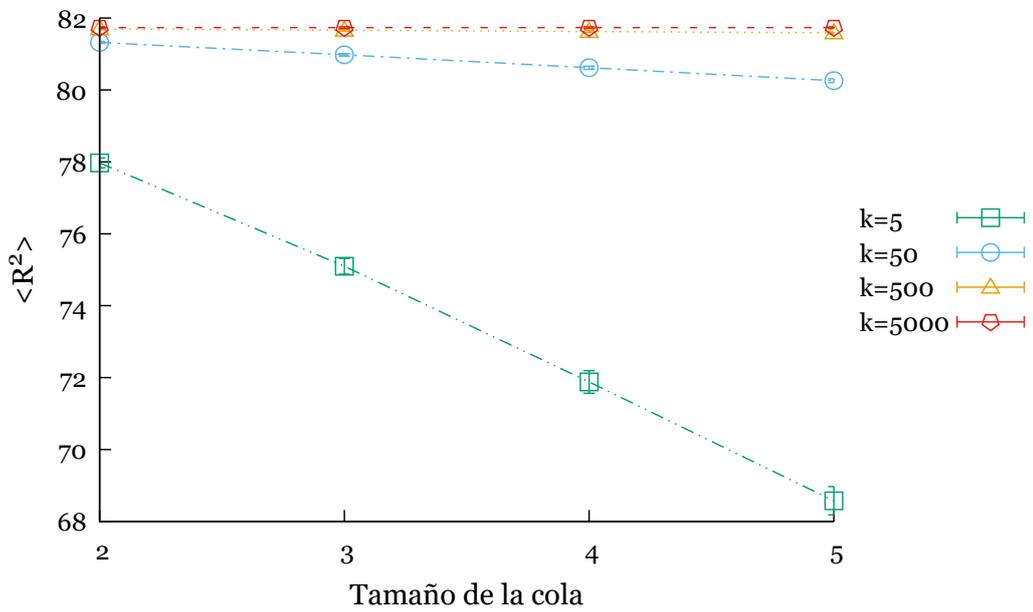


(d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

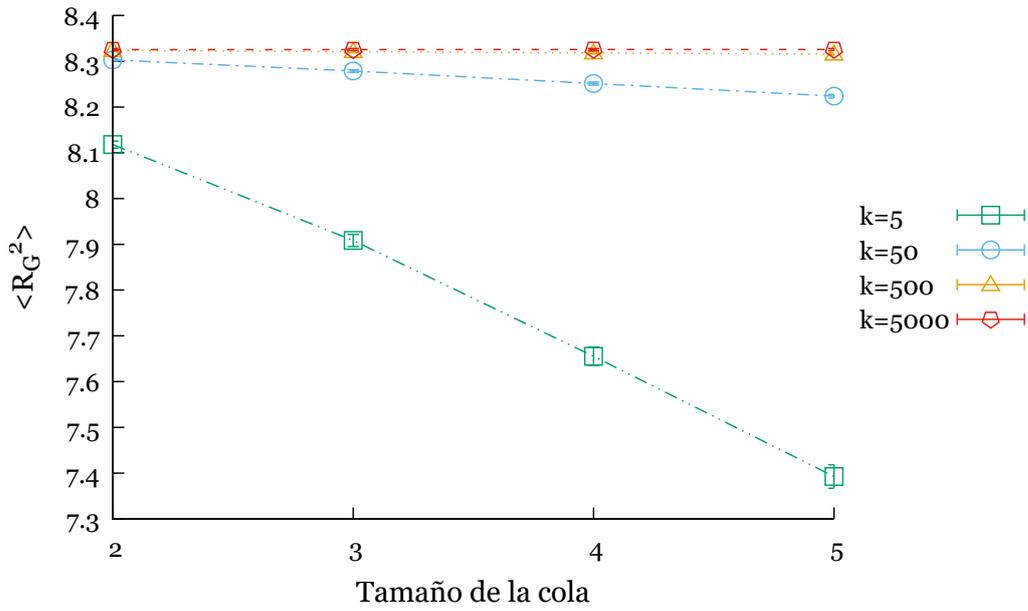
**Fig. 7.5:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 5$ , densidad de 0.4 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



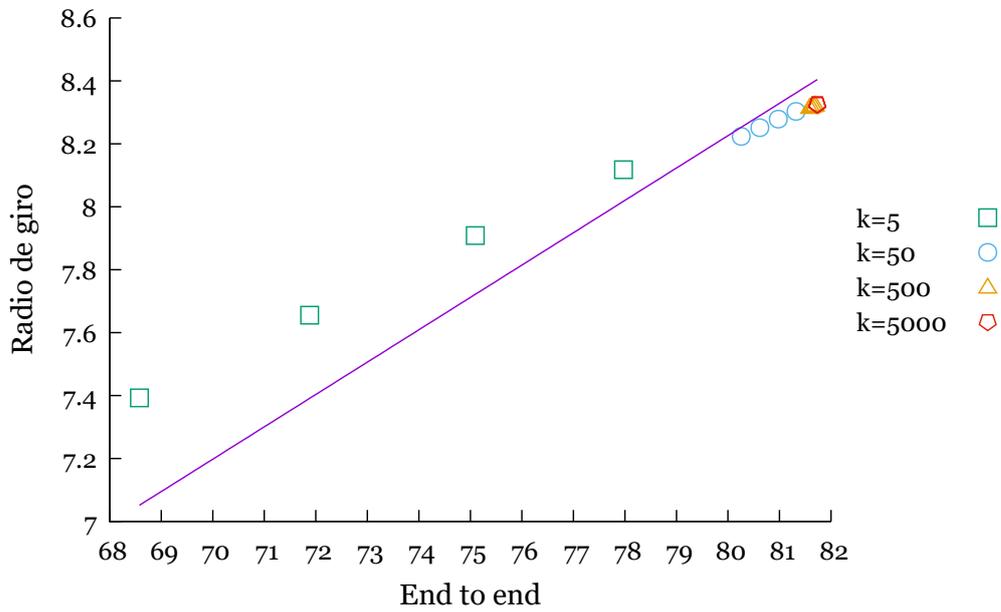
**Fig. 7.6:** Parámetro de orden para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.4.



**Fig. 7.7:** End to end para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.4.



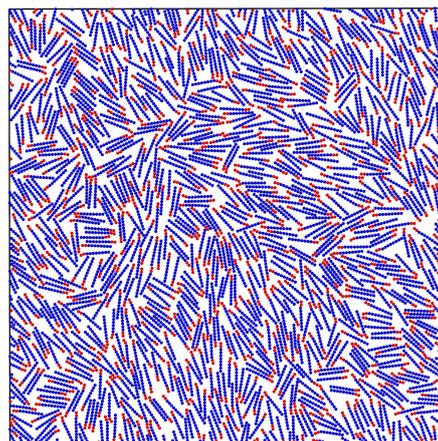
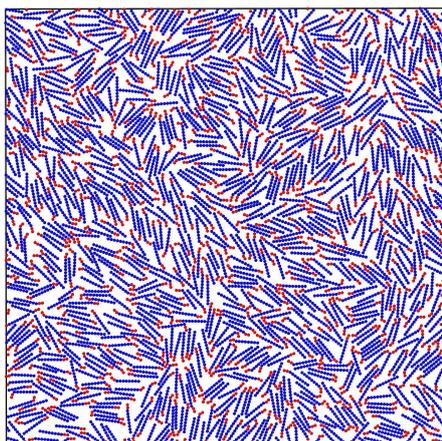
**Fig. 7.8:** Radio de giro para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.4.



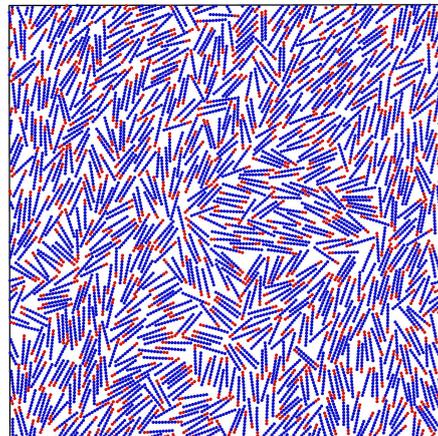
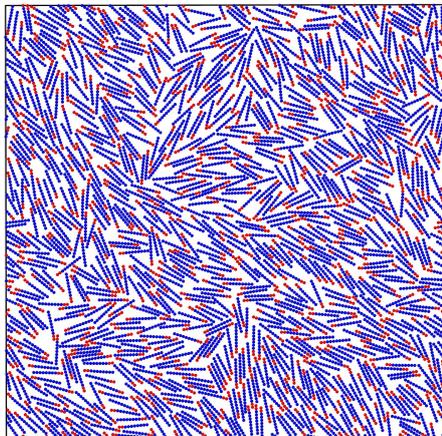
**Fig. 7.9:** La relación radio de giro vs *end to end* esta dada por  $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{9.72531} \langle R^2 \rangle$  para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.4.

## 7.2. Densidad de 0.5

Para sistemas con  $\rho^* = 0.5$ ,  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 5$ , se sigue observando una fase isotrópica. Sin embargo, para el caso en que  $\rho^* = 0.5$ ,  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 50, 500, 5000$  se comienza a ver cierta preferencia en algunas direcciones del sistema sin llegar aún a una fase nemática.

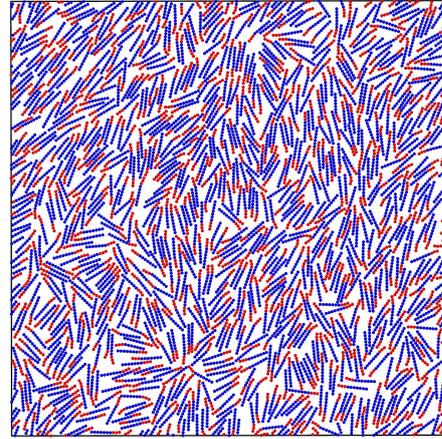
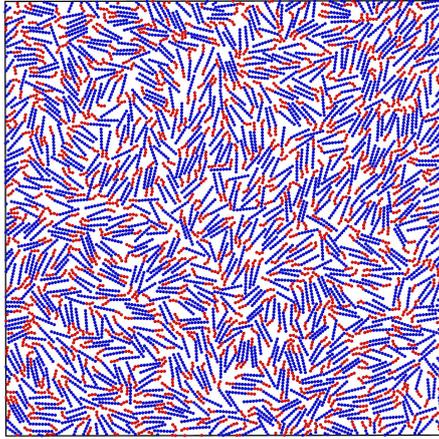


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

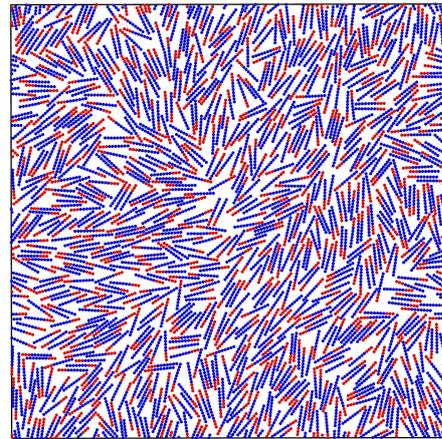
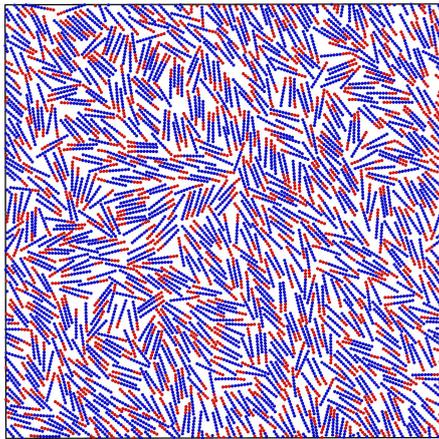


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.10:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 2$ , densidad de 0.5 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

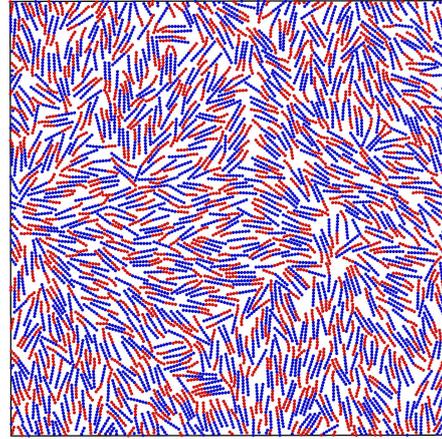
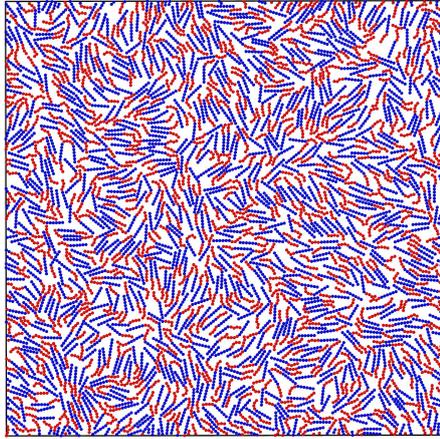


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

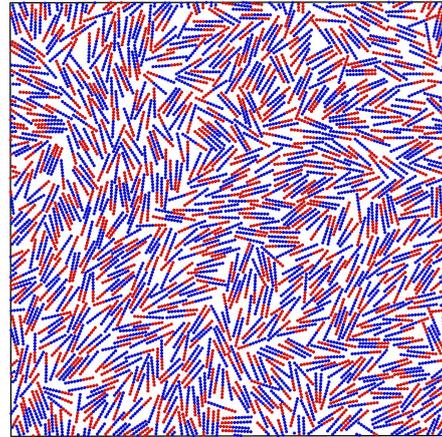
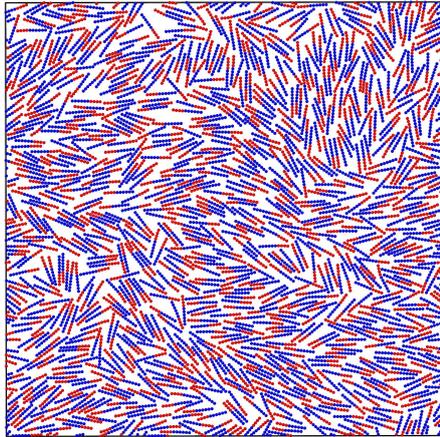


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.11:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 3$ , densidad de 0.5 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

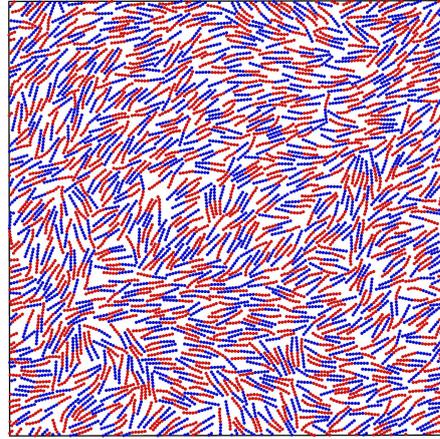
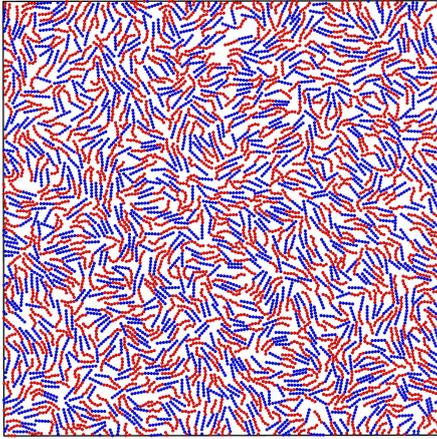


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

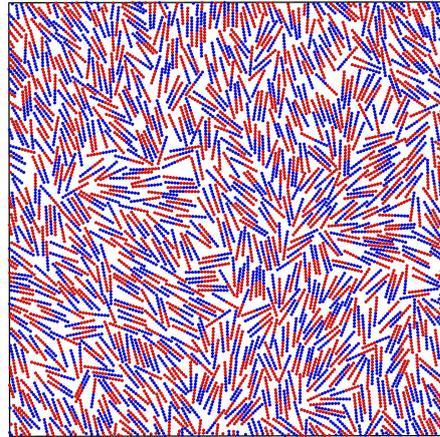
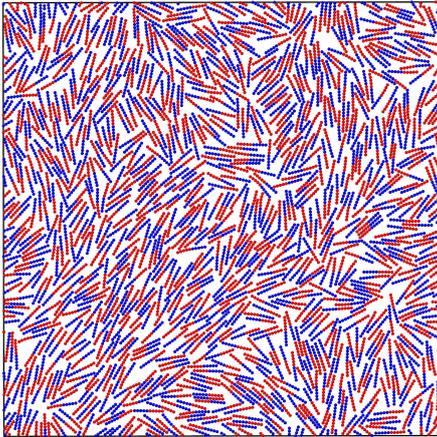


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.12:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 4$ , densidad de 0.5 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

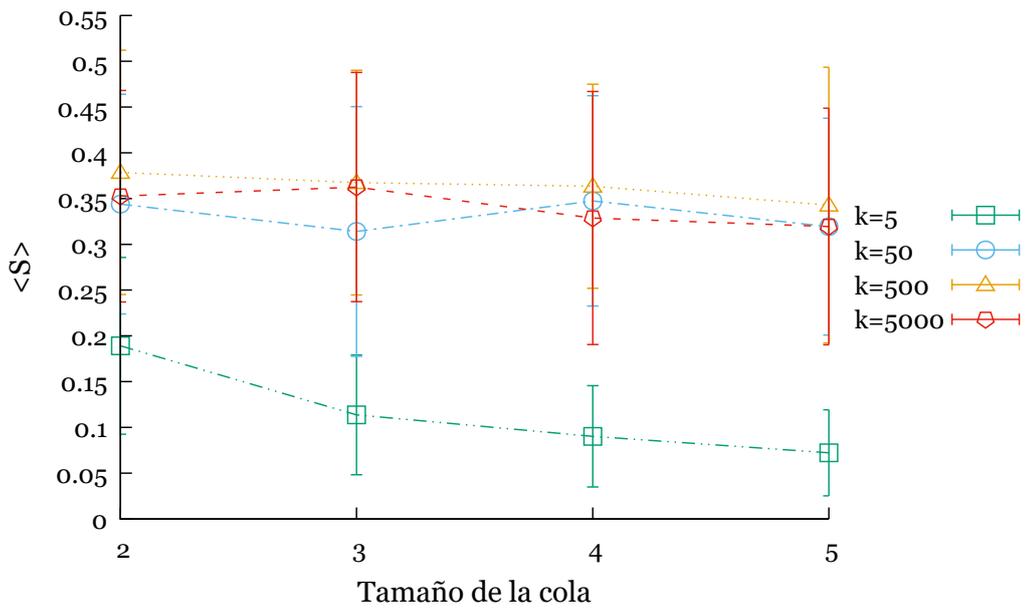


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

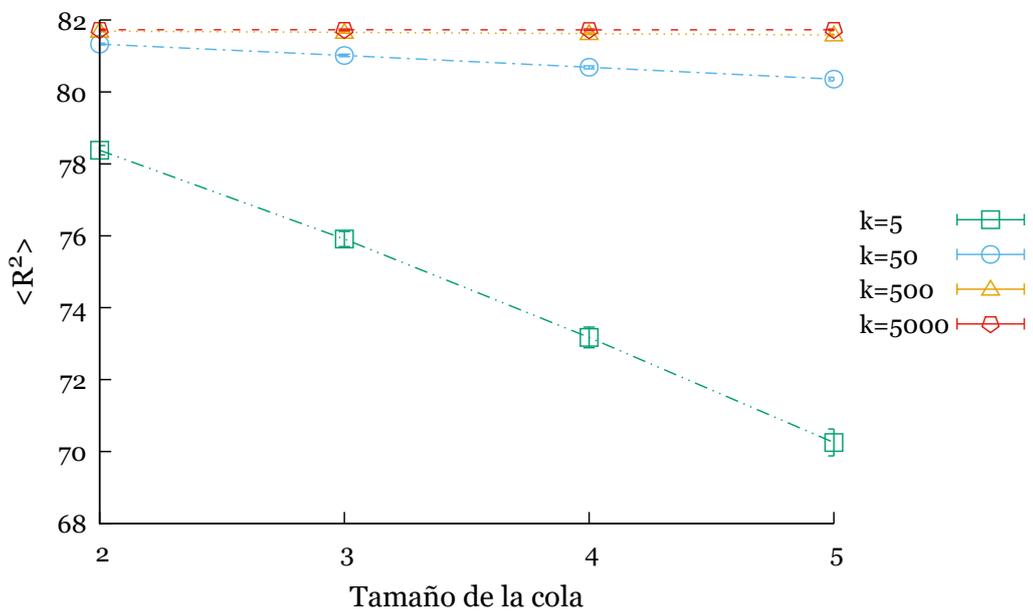


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

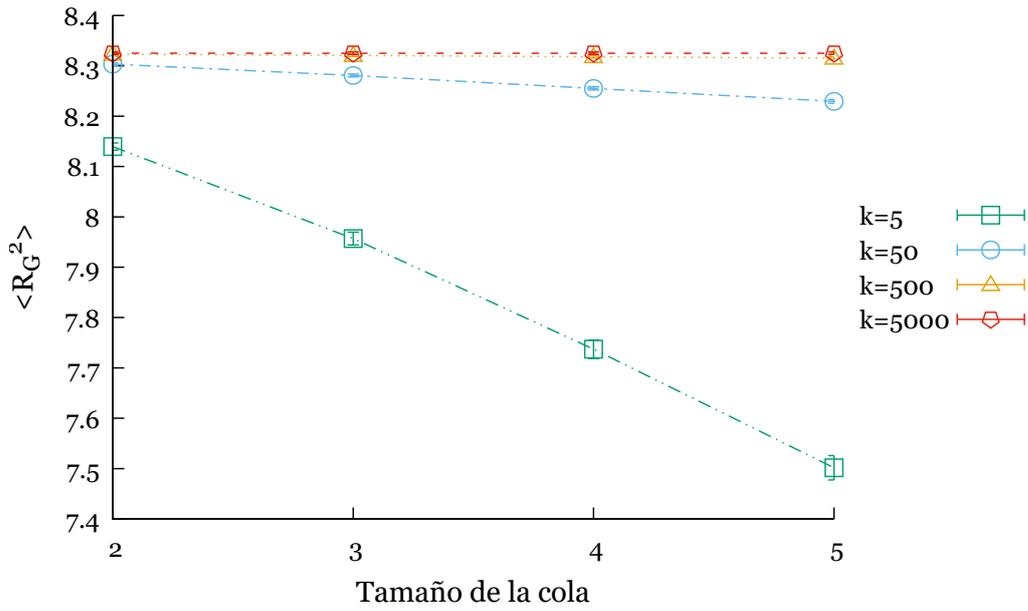
**Fig. 7.13:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 5$ , densidad de 0.5 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



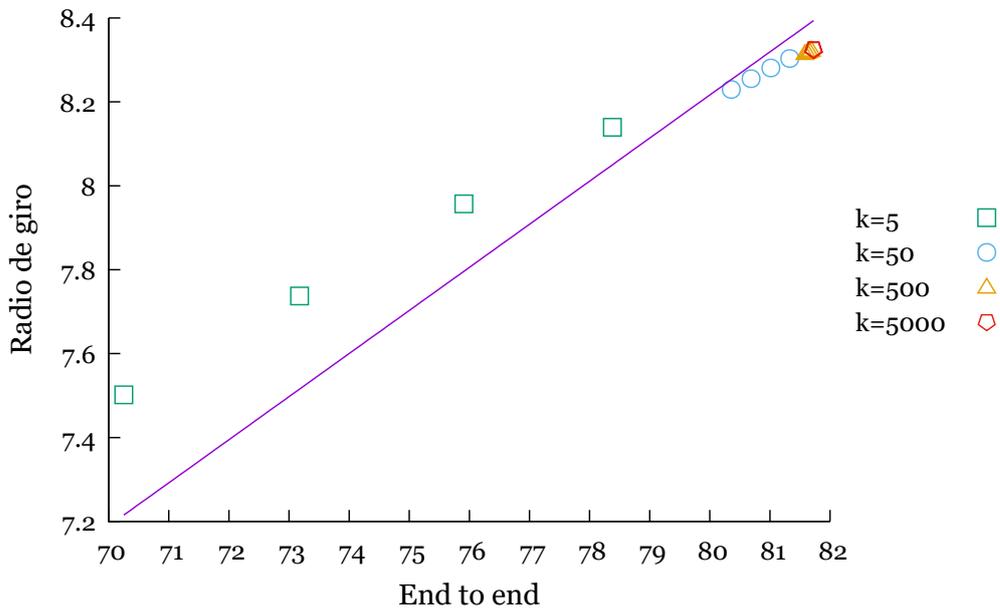
**Fig. 7.14:** Parámetro de orden para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.5.



**Fig. 7.15:** End to end para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.5.



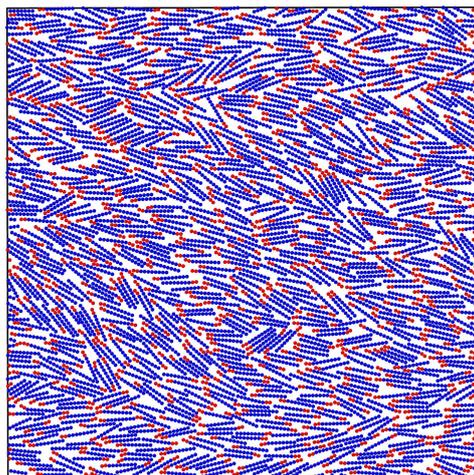
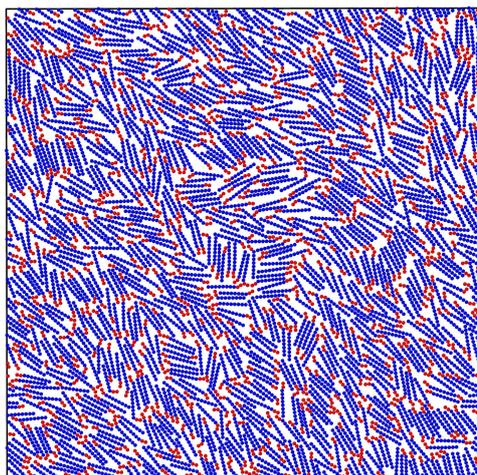
**Fig. 7.16:** Radio de giro para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.5.



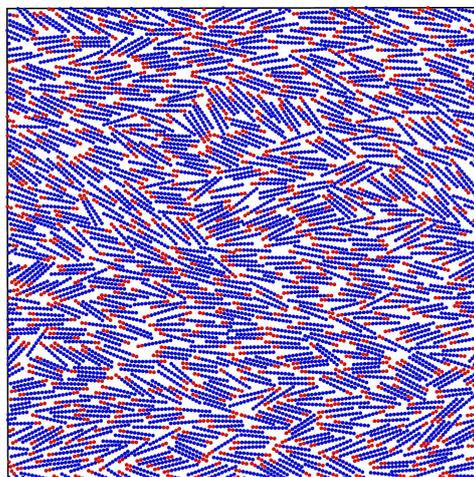
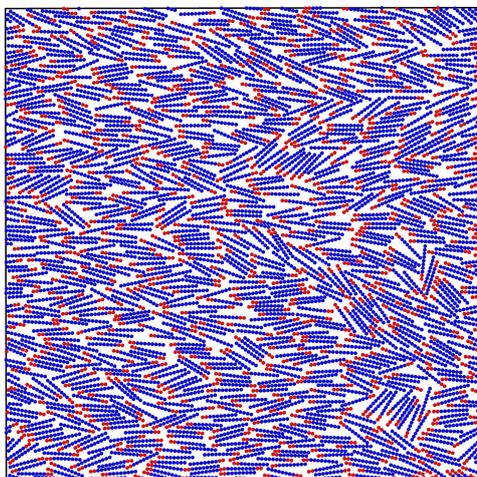
**Fig. 7.17:** La relación radio de giro vs *end to end* esta dada por  $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{9.73668} \langle R^2 \rangle$  para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.5.

### 7.3. Densidad de 0.6

En el caso de sistemas con  $\rho^* = 0.6$ ,  $n_1 = 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 5$ , se observa una fase isotrópica. Para  $\rho^* = 0.6$ ,  $n_1 = 2, 3$  y  $k_{a_1}^* = 5$  los sistemas se encuentra en la interfase isotrópica-nemática. Finalmente, cuando  $\rho^* = 0.6$ ,  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  y  $k_{a_1}^* = 50, 500, 5000$  se tiene una fase nemática.

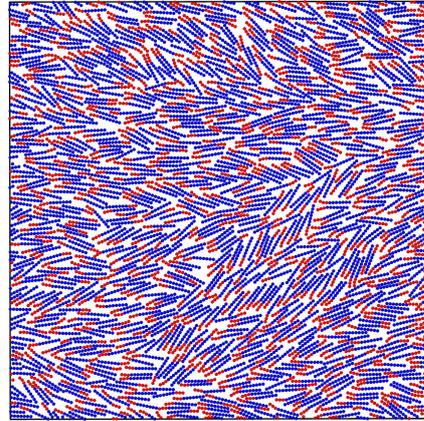
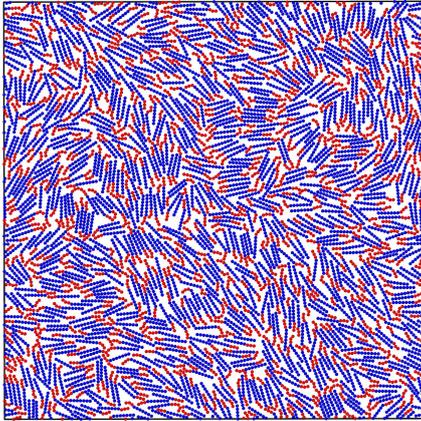


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

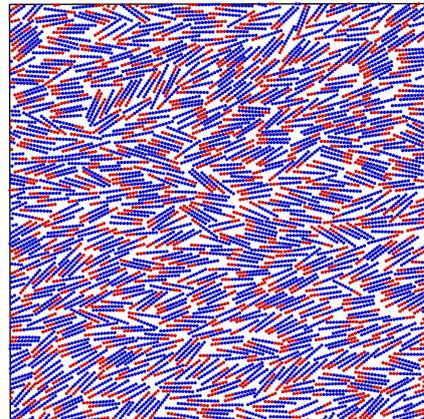
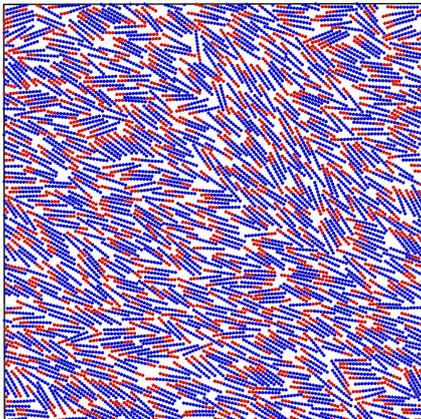


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.18:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 2$ , densidad de 0.6 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

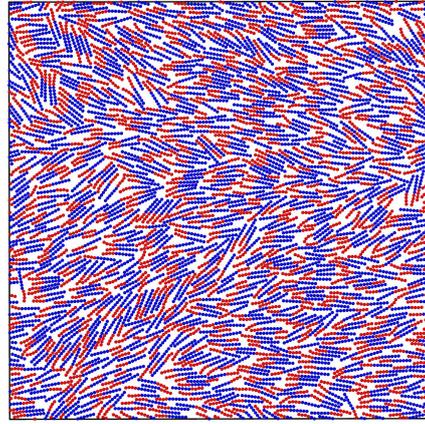
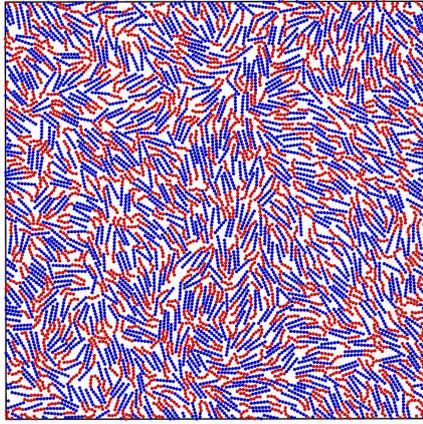


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

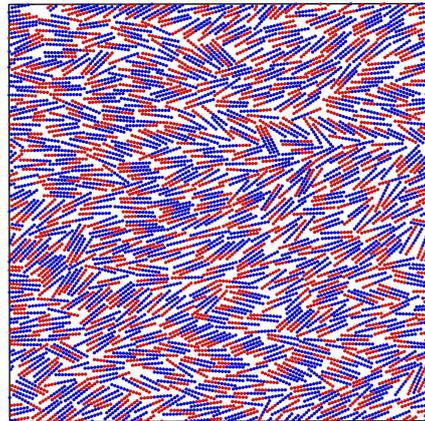
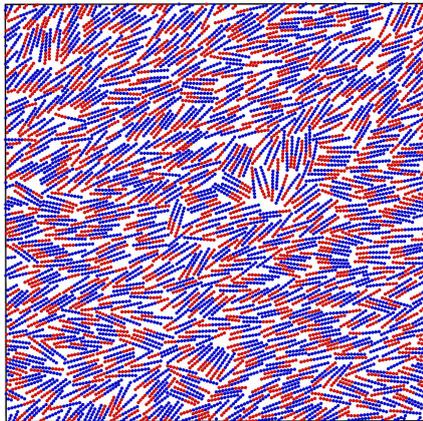


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.19:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 3$ , densidad de 0.6 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

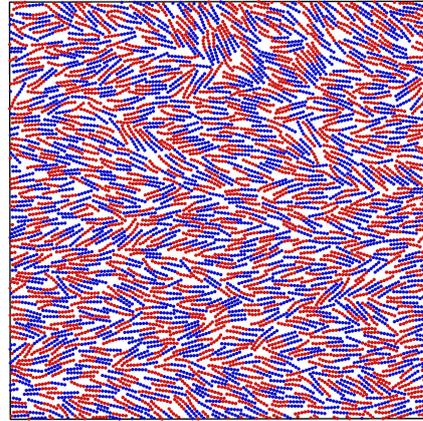
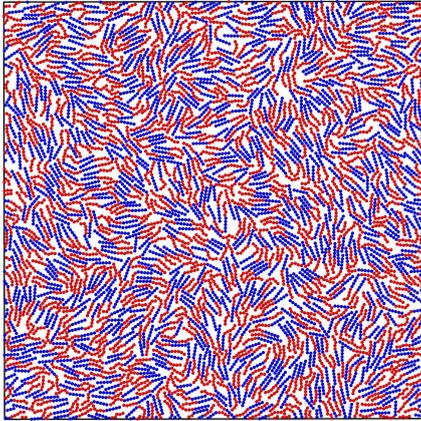


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

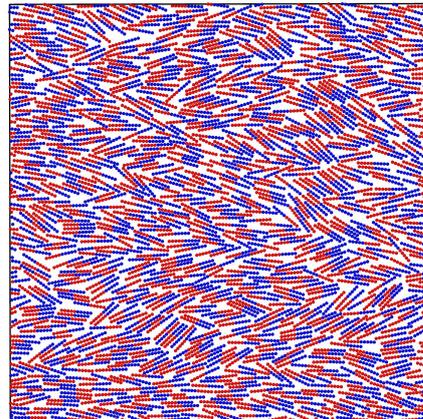
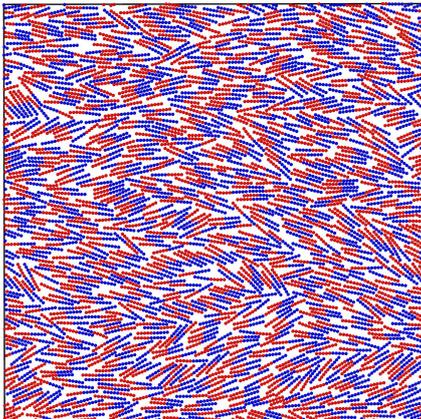


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 4$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

**Fig. 7.20:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 4$ , densidad de 0.6 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .

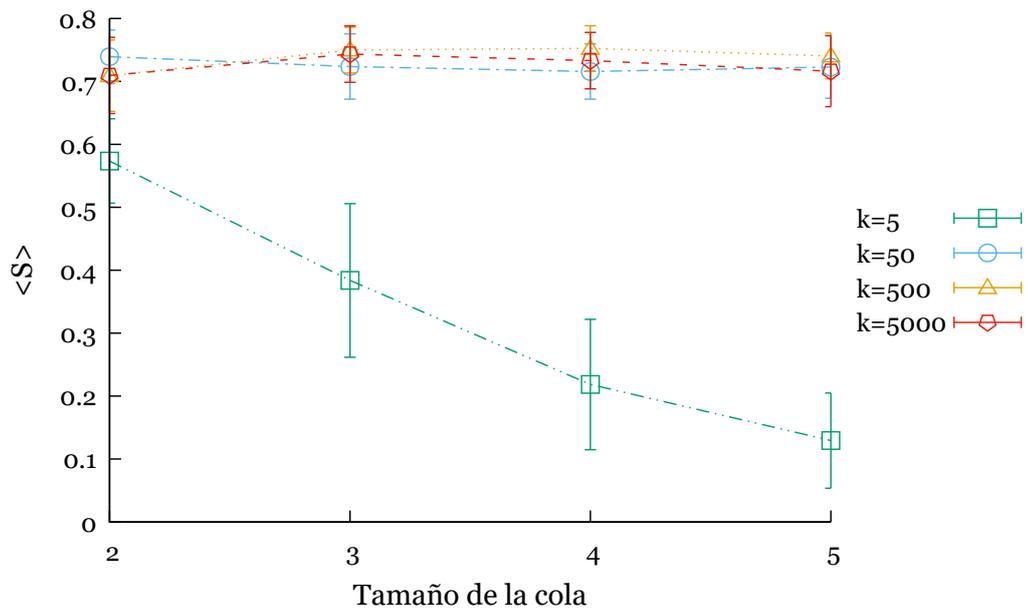


(a) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5$ . (b) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 50$ .

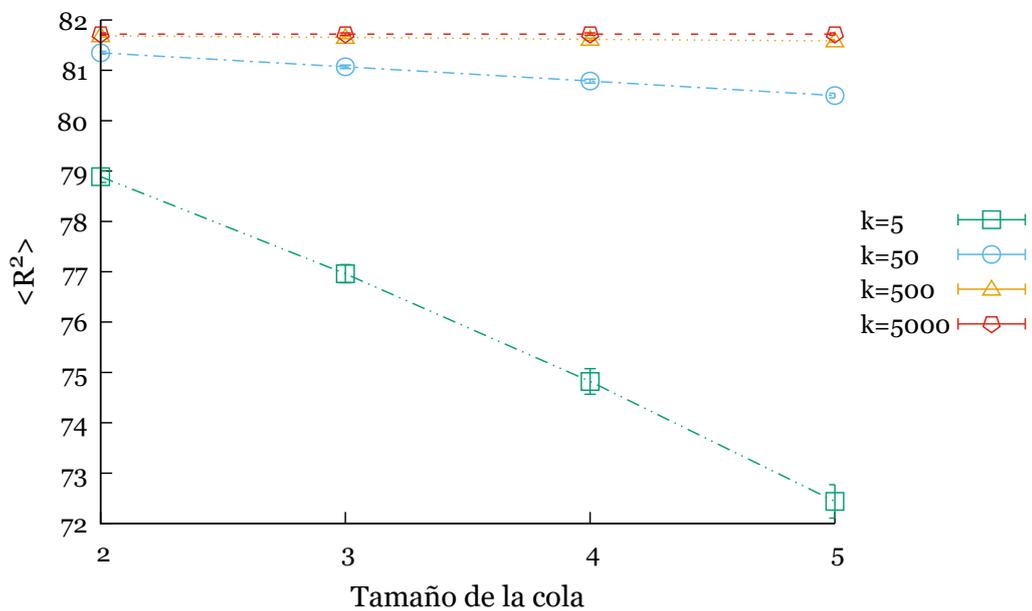


(c) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 500$ . (d) Configuración representativa del final de la simulación con  $n_1 = 5$  y  $k_{a_1}^* = 5000$ .

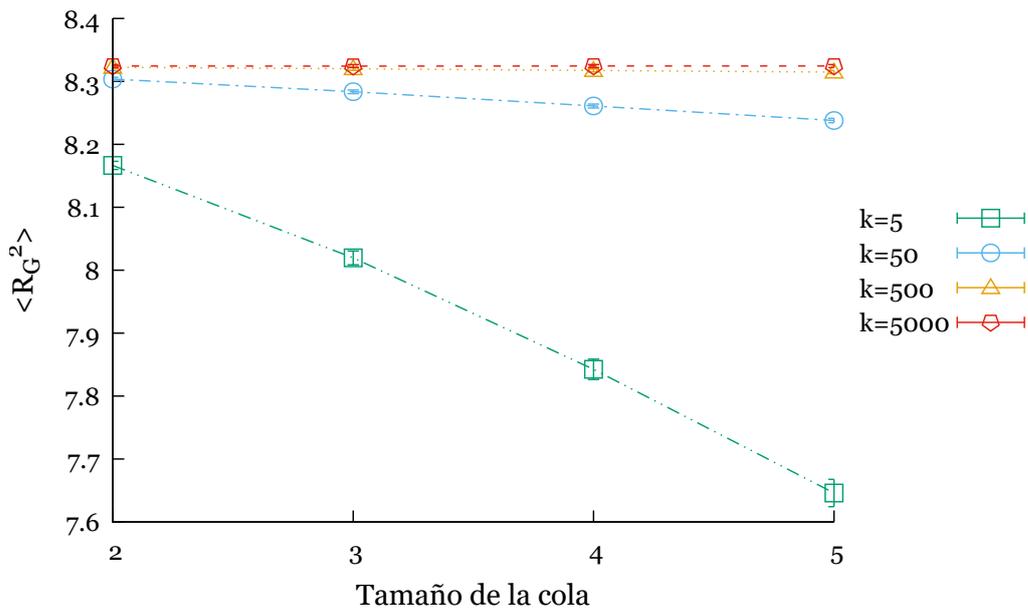
**Fig. 7.21:** Configuraciones representativas del final de las simulaciones con  $n_1 = 5$ , densidad de 0.6 y distintos valores de  $k_{a_1}^*$ .



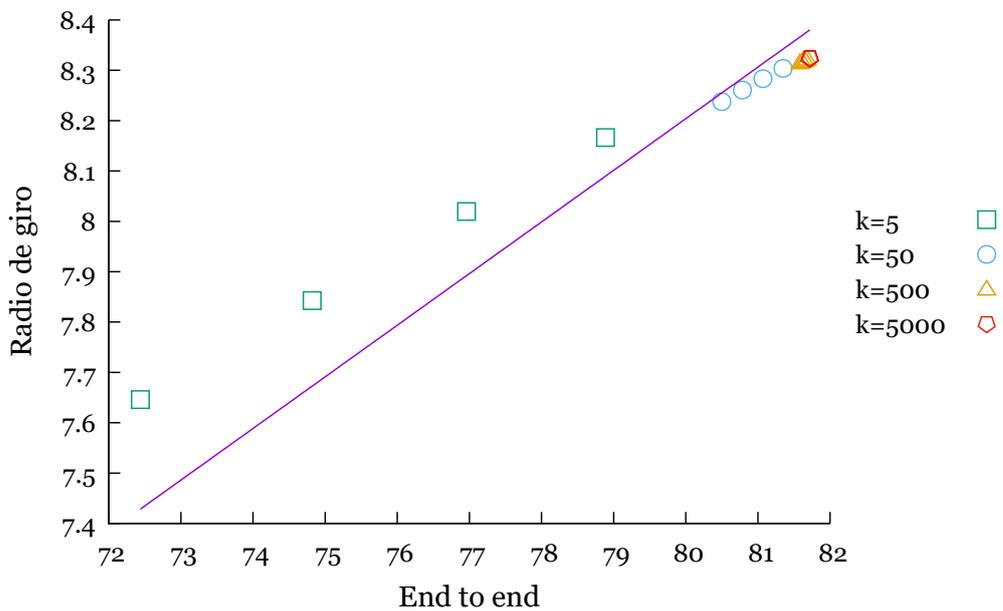
**Fig. 7.22:** Parámetro de orden para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.6.



**Fig. 7.23:** End to end para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.6.



**Fig. 7.24:** Radio de giro para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.6.



**Fig. 7.25:** La relación radio de giro vs *end to end* esta dada por  $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{9.75155} \langle R^2 \rangle$  para  $k_{a_1}^* = 5, 50, 500, 5000$  y densidad de 0.6.

## Conclusiones

Analizando el parámetro de orden nemático de nuestros sistemas, para  $\rho^* = 0.4$  la fase observada es isotrópica independientemente del tamaño de la cola y la rigidez de la misma. Cuando  $k_{a_1}^* = 5$  se observa que el parámetro de orden decrece conforme el tamaño de la cola aumenta.

En cuanto a  $\rho^* = 0.5$  podemos observar dos comportamientos en el sistema. Para  $k_{a_1}^* = 5$  la fase observada es isotrópica y, como en el caso anterior, el parámetro de orden decrece conforme el tamaño de la cola aumenta. En el caso de  $k_{a_1}^* = 50, 500, 5000$  se presenta también una fase isotrópica, pero aquí se comienza a notar un alineamiento local en las moléculas sobre algunas direcciones.

Finalmente, para  $\rho^* = 0.6$  tenemos varios comportamientos. Cuando  $n_1 = 2$  y  $k_{a_1}^* = 5$  se observa una fase isotrópica pero con un alineamiento mayor en las moléculas sobre algunas direcciones en comparación con la densidad anterior. Para  $n_1 = 3$  y  $k_{a_1}^* = 5$  se tiene también una fase isotrópica y, como en la densidad anterior, se nota un alineamiento local en las moléculas sobre algunas direcciones. En cuanto a  $n_1 = 4, 5$  con  $k_{a_1}^* = 5$  se tiene una fase isotrópica. Al igual que  $\rho^* = 0.4, 0.5$ , el parámetro de orden decrece conforme el tamaño de la cola aumenta. En los casos restantes se presenta una fase nemática.

Con base en lo anterior, para el caso en que  $k_{a_1}^* = 5$  y  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  no se presenta una transición de fase cuando se varía la densidad. En el resto de los casos se observa una transición de fase isotrópica-nemática cuando se varía la densidad del sistema de 0.4 a 0.6.

En cuanto a las propiedades poliméricas notamos que para el caso  $k_{a_1}^* = 5$  tanto el *end to end* y el radio de giro decrecen conforme el largo de la cola aumenta, esto debido a la gran flexibilidad que presenta la cola y al número de grados de libertad que va adquiriendo. Para el caso de  $k_{a_1}^* = 50$  se tiene

un decrecimiento muy ligero en contraste con el caso anterior. En los casos anteriores notamos que el rango tanto del *end to end* como del radio de giro incrementan conforme la densidad aumenta, lo que se puede interpretar como una oposición de la cola a doblarse. Finalmente, para  $k_{a_1}^* = 500, 5000$  ambas propiedades permanecen constantes debido a que hay una rigidez notable. Cuando se comparan dichas propiedades para cada una de las densidades observamos que no siguen la relación  $\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle$ , esto debido a que nuestras cadenas son semiflexibles y no cadenas lineales ideales.

## 8.1. Trabajo futuro

Un parámetro que se podría variar en trabajos posteriores es la temperatura, y con ello determinar si se presenta alguna transición de fase como la encontrada para el caso de la densidad.

También se podría analizar el comportamiento de sistemas en los que la cola de la molécula es más larga que su cuerpo, es decir, donde  $n_1 = 6, 7, 8, 9$ .

Aunado a lo anterior, este modelo permitiría un primer acercamiento al estudio de materia nemática activa con gran relevancia en biología. Para ello, se podría empezar por hallar el coeficiente de difusión de cada uno de los sistemas y ver si la longitud o la rigidez de la cola aporta de alguna manera al desplazamiento de las moléculas.

# Bibliografía

- (1) A. Ahmed y R. J. Sadus, *Physical Review E*, 2009, **80** (vid. pág. 18).
- (2) A. Calderón-Alcaraz, J. Munguia-Valadez, S. Hernández et al., *Frontiers in Physics*, 2021, **8**, 622872 (vid. pág. 8).
- (3) P. J. Collings y M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, 2009 (vid. págs. 4, 5).
- (4) D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess y V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Volume 1: Fundamentals*, Wiley-VCH, 1998 (vid. págs. 1, 6).
- (5) D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, 2002 (vid. págs. 16, 20).
- (6) S. C. Glotzer, J. Glaser y J. A. Anderson, *Computational Materials Science*, 2020, **173**, 109363 (vid. pág. 3).
- (7) T. Kawakatsu, *Statistical Physics of Polymers: An Introduction*, Springer, 2004 (vid. págs. 10, 11).
- (8) M. Kleman y O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics*, Springer-Verlag New York, 2003 (vid. págs. 6, 7).
- (9) S. Y. Kotian, C. D. Mohan, A. A. Merlo et al., *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **297**, 111686 (vid. pág. 1).
- (10) B. Leimkuhler y C. Matthews, *Molecular Dynamics*, Springer International Publishing, 2015 (vid. pág. 12).
- (11) A. A. Mercurieva y T. M. Birshtein, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1992, **1**, 205-214 (vid. pág. 8).
- (12) S. Nosé, *Molecular Physics*, 1984, **52**, 255-268 (vid. pág. 15).
- (13) G. Raabe, *Molecular Simulation Studies on Thermophysical Properties*, Springer Singapore, 2017 (vid. págs. 2, 16).
- (14) D. C. Rapaport y D. C. R. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 12).

- (15) D. L. Reger, S. R. Goode y D. W. Ball, *Chemistry: Principles and Practice*, Cengage Learning, 2010 (vid. pág. 16).
- (16) M. Rubinstein y R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2003 (vid. pág. 11).
- (17) D. M. Teegarden, *Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science*, NSTA Press, 2004 (vid. pág. 9).
- (18) M. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford University Press, 2010 (vid. pág. 14).