



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“AUTOENSAMBLADO DE PARTÍCULAS COLOIDALES  
DEFORMABLES Y TRIANGULARES”**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**Denisse Reyes Arango**

**COMITÉ TUTOR**  
**Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz (Tutor Principal)**  
**Instituto de Investigaciones en Materiales**  
**Dr. Héctor Domínguez Castro**  
**Instituto de Investigaciones en Materiales**  
**Dr. Raúl Patricio Esquivel Sirvent**  
**Instituto de Física**

**MÉXICO, D.F. ENERO 2015**



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

<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>1. Objetivos</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	1
1.2. Objetivos particulares . . . . .	1
<b>2. ¿Qué es el autoensamblado?</b>	<b>3</b>
2.1. Autoensamblado en equilibrio . . . . .	6
2.2. Autoensamblado dinámico o de no equilibrio . . . . .	8
<b>3. Sistemas coloidales</b>	<b>10</b>
3.1. Efecto gravitatorio y movimiento Browniano . . . . .	11
3.2. Fuerzas entre partículas coloidales . . . . .	13
3.2.1. Fuerzas de Van der Waals . . . . .	13
3.2.2. Interacciones de depleción . . . . .	14
3.2.3. Otros tipos de fuerzas . . . . .	15
<b>4. Simulaciones por el Método de Monte Carlo</b>	<b>17</b>
4.1. Integración por Valor Medio . . . . .	17
4.2. Energía libre, energía interna y entropía . . . . .	19
4.3. El Método de Metrópolis . . . . .	19
4.4. Condiciones periódicas de frontera . . . . .	20
<b>5. Partículas coloidales deformables</b>	<b>22</b>
5.1. Modelo de Malescio-Pellicane . . . . .	22
5.2. Modelo de Salgado-Mendoza . . . . .	24
5.3. Modelo simple de una partícula deformable . . . . .	27
5.4. Metodología . . . . .	29
5.5. Resultados . . . . .	30
5.6. Conclusiones . . . . .	38

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
<b>6. Partículas con forma triangular</b>	<b>40</b>
6.1. Interacciones de depleción entre dos placas planas . . . . .	40
6.2. Ensamblado de nanoprismas triangulares de oro . . . . .	42
6.3. Metodología para la simulación . . . . .	44
6.3.1. Análisis de resultados . . . . .	46
6.4. Resultados con dos partículas triangulares . . . . .	49
6.4.1. Cálculo de la torca ejercida entre los dos triángulos . .	54
6.5. Resultados con más partículas triangulares . . . . .	57
6.6. Conclusiones . . . . .	62
<b>7. Conclusiones generales</b>	<b>65</b>
<b>Apéndices</b>	<b>68</b>
<b>A. Unidades reducidas</b>	<b>68</b>
<b>B. Optimización de tiempo de computo</b>	<b>70</b>
<b>C. Patrón de difracción</b>	<b>74</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>75</b>

# Resumen

En los últimos tiempos el avance de la ciencia ha proporcionado los elementos necesarios para el manejo de muchos sistemas coloidales. Los resultados de estos avances se ven reflejados en un gran número de aplicaciones o productos como pinturas, espumas, emulsiones, etc. El desarrollo de modelado científico y nuevas técnicas de sintetización han dado acceso a sistemas más complejos y con aplicaciones más interesantes. Sin embargo, a pesar de este gran progreso, este tipo de sistemas no ha sido entendido a la perfección.

Los sistemas coloidales presentan una característica que los hace muy interesantes y es la propiedad que tienen de autoensamblarse. El autoensamblado es un proceso que se genera de manera espontánea formando estructuras únicas y definidas a partir de componentes discretos (partículas o grupos de partículas). Uno de los grandes retos de la ciencia de los coloides es entender como estas partículas pueden formar estructuras deseadas que puedan ser útiles para alguna aplicación en específico.

En este trabajo se analizaron, mediante simulaciones de Monte Carlo, dos sistemas coloidales con características distintas, estudiando sus estados de equilibrio. El primero de ellos es un sistema en dos dimensiones compuesto por partículas coloidales tipo núcleo duro-corona blanda, con un potencial de interacción entre el núcleo y la corona que permite la deformación de las partículas. El segundo sistema corresponde a una suspensión coloidal consistente de una mezcla de partículas esféricas y partículas triangulares de mucho mayor tamaño.

El objetivo del primer sistema es estudiar como influye la deformabilidad de las partículas en el autoensamblado de partículas de tipo núcleo-corona. Para este estudio se utilizaron como antecedentes dos modelos. El primero de ellos es el modelo de Malessio-Pellicane, el cual consiste de partículas coloidales tipo núcleo duro-corona blanda isotrópicas. El segundo corresponde al modelo de Salgado-Mendoza, este consiste en partículas coloidales con la misma arquitectura pero anisotrópicas. Se encontró que la deformación de las partículas ocasiona que las estructuras autoensambladas resultantes

tienen un menor orden que las correspondientes a las partículas rígidas, esto se debe fundamentalmente a la heterogeneidad del sistema ya que no todas las partículas se deforman de la misma manera, lo cual incorpora desorden en el mismo.

En el caso de la mezcla de partículas esféricas y triangulares, el objetivo es estudiar los fenómenos de agregación debidos a las interacciones de depleción. Se encontró que dichas interacciones no solamente inducen la formación de agregados de partículas triangulares, sino que además estos agregados están formados por partículas alineadas. Además se observó que estos agregados no pueden crecer indefinidamente sino que alcanzan un tamaño máximo.

La tesis está organizada como sigue: en el primer capítulo se presentan los objetivos de este trabajo. En los capítulos dos y tres se describe un marco general con los conceptos básicos para el desarrollo de este trabajo. Entre otros, el proceso de autoensamblado, las características principales de los sistemas coloidales incluyendo sus interacciones, etc. En el capítulo cuatro se realiza una breve explicación del método que se emplea en este estudio, es decir, las simulaciones basadas en el Método de Monte Carlo, para sistemas con número de partículas, volumen y temperatura constantes ( $NVT$ ). En el capítulo cinco se estudió el sistema de partículas coloidales con arquitectura tipo núcleo duro-corona blanda, con la característica del que el centro del núcleo de la partícula puede moverse respecto al de la corona, lo cual significa que las partículas son deformables. En el capítulo seis, se analizó el sistema con partículas coloidales triangulares mezcladas con partículas esféricas. Finalmente en el capítulo siete se presentan las conclusiones generales de este trabajo.

# Capítulo 1

## Objetivos

### 1.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es estudiar el autoensamblado de partículas coloidales en dos situaciones específicas: partículas tipo núcleo duro-corona blanda deformables y partículas con forma triangular. Con la finalidad de encontrar para cada una las condiciones en las que el sistema se autoensambla, formando distintas estructuras.

### 1.2. Objetivos particulares

#### **Partículas coloidales tipo núcleo-corona deformables**

- Encontrar las condiciones a las cuales hay autoensamblado en el sistema, variando los parámetros correspondientes en el sistema, como la densidad, la temperatura, etc.
- Estudiar el cambio en la anisotropía de las partículas ensambladas al variar los parámetros correspondientes en el sistema, como la densidad, la temperatura, etc.
- Estudiar el efecto de la deformabilidad de las partículas en el ensamblado del sistema.

#### **Partículas coloidales con forma triangular**

- Encontrar las condiciones para las cuales hay autoensamblado en este sistema mediante interacciones de depleción.

- Ver la influencia de las interacciones de depleción en el alineamiento vértice con vértice de las partículas triangulares.
- Estudiar las características del sistema cuando se aumenta el número de partículas triangulares.

## Capítulo 2

# ¿Qué es el autoensamblado?

El *autoensamblado* es un proceso en el cual se forman estructuras bien definidas de manera espontánea a partir de componentes discretos, los cuales pueden ser partículas o grupos de partículas, ya sean moléculas, polímeros, coloides o partículas macroscópicas, que interactúan entre sí. Esta interacción se puede dar de forma directa (interacción interpartícula) o de forma indirecta (a través de las interacciones con el medio que los rodea)[1]. Las fuerzas entre partículas coloidales son determinantes en el proceso de autoensamblado, ejemplo de estas son: las fuerzas de Van der Waals o las fuerzas de depleción, las cuales serán explicadas con detalle más adelante.

Para casi todos los procesos de autoensamblado, la variedad de estructuras se genera a partir del número de interacciones entre los componentes del sistema, es decir, a mayor número de interacciones en el sistema, mayor diversidad de estructuras. Los ensamblados obtenidos pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. En la Fig. 2.0.1 se presentan estructuras formadas por un sólo tipo de unidad (puede ser por ejemplo, un monómero). En una dimensión se tienen agregados lineales, los cuales pueden ser por ejemplo cilindros o barras. En dos dimensiones se pueden tener agregados como discos o mallas. Y en tres dimensiones se pueden tener esferas, gotas, miscelas o estructuras mucho más complejas[1, 2, 3].

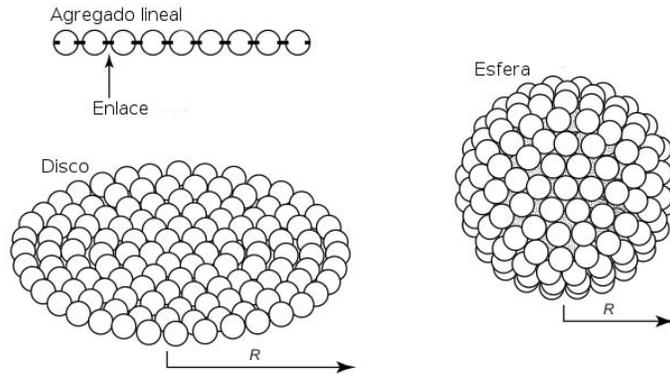


Figura 2.0.1: Ejemplo de estructuras formadas a partir de una misma unidad, pero con diferentes dimensiones. En una dimensión se tiene un agregado lineal, en dos dimensiones se tiene un disco de radio  $R$  y en tres dimensiones se tiene una esfera de radio  $R$  [3].

Como ya se había mencionado anteriormente, la estructura obtenida varía dependiendo de las interacciones que se tengan en el sistema y de su balance. El autoensamblado se origina más frecuentemente debido a interacciones débiles entre partículas (fuerzas de Van del Waals, depleción, etc.), que a las interacciones fuertes (como el enlace covalente y el enlace iónico) [4, 5]. Las fuerzas entre los componentes se pueden clasificar en tres grupos dependiendo de la función que tenga cada una de ellas en el proceso: las fuerzas atractivas (motoras), las fuerzas repulsivas (de balance) y las fuerzas direccionales/funcionales. En la Fig. 2.0.2 se presenta un esquema del proceso de autoensamblado basado en un *balance de fuerzas*.

La fuerza atractiva se encarga de atraer los componentes discretos y mantenerlos juntos, lo cual es el primer paso para el autoensamblado. Una vez que este proceso atractivo se lleva a cabo, las fuerzas repulsivas actúan para balancear el proceso atractivo, es decir, se construyen unidades las cuales servirán para crear la estructura final. Por último, entra el tercer grupo de fuerzas, estas pueden ser atractivas o repulsivas y se encargan de mantener el balance entre los dos grupos anteriores. Estas fuerzas son las que dan al agregado la estructura única y característica del sistema. Es importante mencionar, que el autoensamblado se puede llevar a cabo con sólo dos de estos grupos de fuerzas.

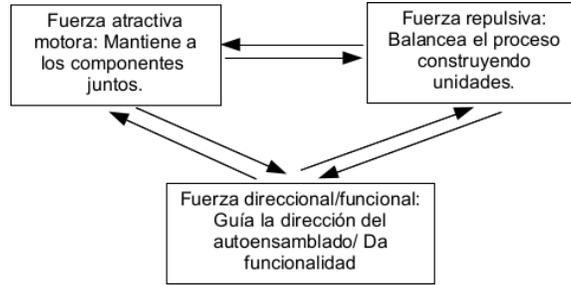


Figura 2.0.2: Diagrama de flujo que muestra el proceso de autoensamblado, basado en un balance de fuerzas [4].

El proceso de autoensamblado finaliza en un estado de equilibrio termodinámico del sistema, en donde ocurre un balance de las fuerzas que actúan en él y además se obtiene una estructura única. El proceso en el que los componentes del sistema son atraídos y mantenidos juntos (“auto”) sin que exista una estructura completamente definida, se conoce como *proceso de equilibración*. Y se conoce como *estado de equilibrio* al estado en el cuál los agregados ya forman una estructura determinada (“ensamblado”). Pueden existir condiciones cinéticas (como fuerzas externas) que aseguran el autoensamblado sin necesidad de que el sistema se encuentre en un estado de equilibrio global, es decir, es posible que en uno o varios puntos durante algún tipo de procesos cinéticos, los componentes se mantengan juntos y el autoensamblado se encuentre estable, hasta que el proceso escape de este estado metaestable (Fig. 2.0.3).

La Fig. 2.0.3 muestra un perfil arbitrario de la energía entre los componentes de un sistema autoensamblado como función de su coordinación de ensamblado, se puede entender como coordinación de ensamblado a las diferentes estructuras que se pueden formar a partir de los mismos componentes en un sistema. Los puntos a y b en la Fig. son los puntos donde los componentes del sistema se juntan y la estructura de sus agregados se mantiene. Mientras el proceso siga, es decir, la naturaleza cinética del proceso continúe o le sea suministrada energía al sistema, este estado metaestable se puede mantener. Entonces, los puntos a y b son puntos de autoensamblado llevados por un proceso cinético, este proceso es llamado *autoensamblado dinámico* o fuera de equilibrio. El punto c en la Fig. es un punto absoluto de mínima energía, es el estado de equilibrio del sistema, en este punto los componentes son atraídos y mantenidos juntos, el sistema permanece en este punto, este proceso es llamado *autoensamblado estático* o en equilibrio [4, 1].

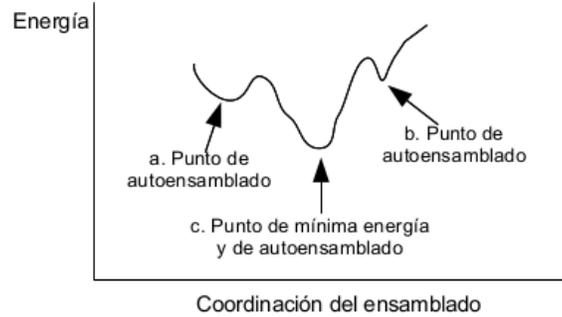


Figura 2.0.3: Representación de un perfil de energía para ejemplificar los dos tipos de procesos de autoensamblado.[4]

## 2.1. Autoensamblado en equilibrio

En el autoensamblado en equilibrio la estructura resultante corresponde a un mínimo absoluto de la energía libre del sistema, el cual está determinado por los parámetros que se mantienen constantes durante el proceso. Este tipo de ensamblado puede ser impulsado por energía ( $U$ ), entropía ( $S$ ) o por entalpía ( $H$ ) y entropía.

En el autoensamblado impulsado por energía, el sistema tiene una disminución en la energía libre  $dF < 0$ . Por ejemplo, se tiene un sistema con dos tipos de partículas esféricas macroscópicas poliméricas, que en un principio no interactúan. Se pueden elegir materiales tales que al agitarse el sistema dichas esferas adquieran carga positiva o negativa, esto provoca que las partículas choquen e interactúen unas con otras y que finalmente formen cierta estructura, Fig. 2.1.1(a). Inicialmente la energía de interacción entre partículas es  $U_i = 0$ , pues no hay interacción entre ellas y no se ha sacado de equilibrio al sistema. Al perturbar las partículas, unas adquieren carga positiva y otras carga negativa, entonces se inicia el proceso de autoensamblado. Cuando termina el proceso de autoensamblado, la energía será distinta de cero, es decir, ahora el sistema se encuentra formado por partículas cargadas positiva y negativamente, las cuales interactúan entre ellas, de modo que la energía de interacción entre partículas (roja-azul de la Fig. 2.1.1(a)) será  $U_f < 0$ . Resulta asimismo que la entropía disminuye, por lo que el cambio en la entropía es  $-TdS > 0$ , pero el término energético debe ganar con respecto al entrópico para que el sistema se autoensamble, lo que lleva al sistema a tener una disminución en la energía libre  $dF < 0$  [1].

Cuando se tiene un autoensamblado impulsado por entropía, existe un

aumento en la entropía del sistema  $dS > 0$ . Por ejemplo, se tiene un sistema con barras largas, en un principio las barras estarán desordenadas y posteriormente por fuerzas de repulsión entre ellas, estas se ordenarán, como se muestra en la Fig. 2.1.1(b). Cuando las barras se encuentran ordenadas en capas, pierden la habilidad de rotar y trasladarse verticalmente pero compensan estas restricciones con la habilidad de difundirse con más libertad en la estructura de capas. Entonces el término entrópico  $\Delta S = S_{ord} - S_{des} > 0$ , lo que indica un aumento en la entropía. En este caso la energía  $U$  del sistema no varía considerablemente al pasar del estado desordenado al ordenado,  $\Delta U \approx 0$ , debido a que las partículas interactúan entre ellas de la misma manera. Por lo que la energía libre del sistema disminuye  $dF < 0$ .

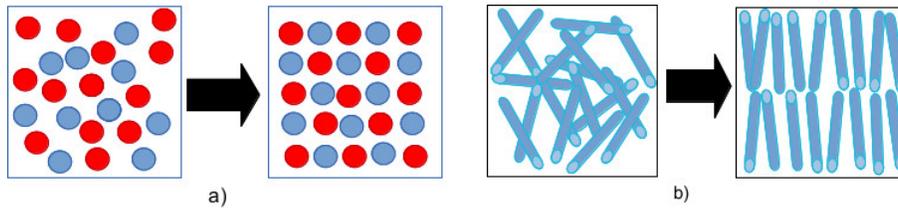


Figura 2.1.1: Ejemplos de autoensamblado. a) Autoensamblado impulsado por energía en el cual se tiene dos diferentes tipos de partículas redondas, b) autoensamblado impulsado por entropía en el cual se tienen partículas con forma de barras. En ambas imágenes se tiene una fase desordenada que posteriormente pasa a una fase ordenada [1].

El autoensamblado impulsado por entalpía y entropía, es el escenario más común para autoensamblado a macroescalas y escalas moleculares, donde la entropía de las moléculas es comparable con la magnitud de las fuerzas no covalentes interpartícula. Como ejemplo se tiene un sistema donde hay micelación de surfactantes diméricos, el cual está compuesto de dos tallos hidrofóbicos y una cabeza catiónica gemela, como se muestra en la Fig. 2.1.2. Para un surfactante monomérico tradicional, el proceso de autoensamblado en agua es impulsado principalmente por entropía a través de la liberación de agua de los alrededores de las moléculas con tallos no polares. Para surfactantes diméricos, las fuerzas hidrofóbicas y de Van der Waals entre los tallos de cada molécula se vuelven dominantes, el cambio energía libre  $\Delta G$  se debe en su mayoría a efectos entálpicos  $\Delta H < 0$ . Experimentalmente se ha comprobado que al tener un surfactante monomérico el cambio entálpico contribuye muy poco al ensamblado comparado con un surfactante dimérico,

donde la contribución es mucho mayor y entonces hay un balance entre la entalpía y la entropía para llevar a cabo el proceso[1].

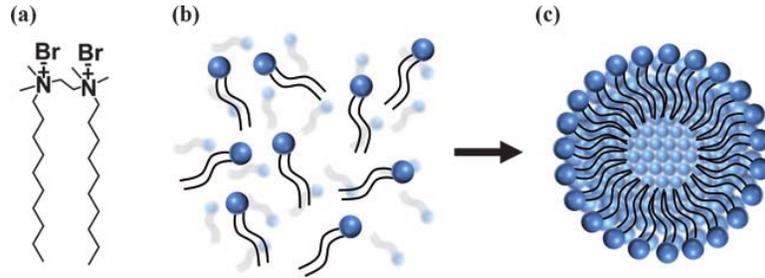


Figura 2.1.2: Ejemplo de autoensamblado impulsado por entalpía y entropía, a) Surfactante dimérico típico compuesto por dos tallos hidrofóbicos y una cabeza cationica gemela. b) y c) Surfactantes diméricos autoensamblados en micelas, autoensamblado impulsado por entropía y energía [1, 6].

## 2.2. Autoensamblado dinámico o de no equilibrio

El autoensamblado dinámico, se presenta en sistemas cuyo ensamblado se produce solamente al disipar energía [7, 8]. Los sistemas biológicos son un ejemplo de este tipo de sistemas, los cuales escapan del equilibrio termodinámico y se ensamblan en estados meta-estables que dependen de la energía que les es suministrada. A diferencia de las estructuras ensambladas en equilibrio las cuales están limitadas a su naturaleza estática, los sistemas biológicos pueden adaptar su modo de organización y función en respuesta de un estímulo externo, autosanar sus estructuras cuando el organismo se encuentra herido o incluso autoreplicarse [9]. El autoensamblado dinámico en estos sistemas ocurre a escalas moleculares o a nivel del organismo, en la Fig. 2.2.1 se muestra un ejemplo a nivel organismo [10]. Usualmente el autoensamblado dinámico involucra la acción sincronizada de múltiples agentes (interacciones) de los cuales algunos son diseñados para atraer componentes y otros para separarlos [1].

En términos generales las estructuras de este tipo de autoensamblado están en un estado de no equilibrio, estos sistemas se caracterizan por tener bajas entropías pues son estructuras bien organizadas. Es por ello que la teoría para el autoensamblado dinámico aún está en desarrollo. Se han utilizado herramientas numéricas para poder complementar la teoría. Los sistemas en no equilibrio están descritos específicamente por ecuaciones de movimiento deterministas [1, 2].

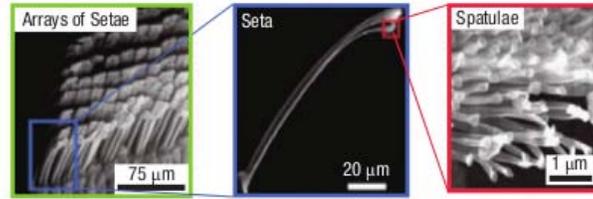


Figura 2.2.1: Ejemplo de autoensamblado dinámico. Patas de gecko (una especie de lagarto) a diferentes escalas, desde una macroscópica hasta la escala nanométrica. Este tipo de estructura les permite a los geckos crear una fuerte adhesión con la superficie y también separarse de ella con gran facilidad y rapidez [10].

Para diseñar un sistema de autoensamblado dinámico se deben de seguir algunas reglas, entre las cuales se encuentran la identificación de las interacciones, elegir algunas interacciones que compitan con otras, escoger una escala de longitud propia y apropiada lo que también depende del alcance de las fuerzas a utilizar y finalmente la síntesis del material.

Existen sistemas que comprenden una gran gama de fenómenos en no equilibrio, como los sistemas de reacción-difusión. Generalmente la formación del patrón depende de la competencia y de un balance entre la reacción y la difusión. Las estructuras obtenidas de estos sistemas pueden ser usadas en numerosos sistemas para organizar nano-componentes en arreglos guiados que no son realmente accesibles por procesos de equilibrio[11]. En la Fig. 2.2.2 se presentan dos imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que son estructuras resultantes de un sistema de reacción-difusión.

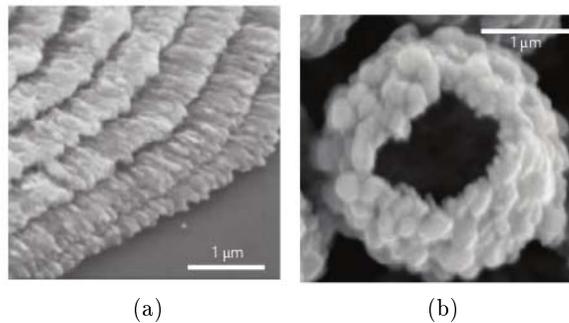


Figura 2.2.2: a) Imagen de SEM que muestra un patrón periódico de carbonato de calcio (calcita) y b) imagen de SEM que muestra una microesfera de  $\text{CaCO}$  [11].

## Capítulo 3

# Sistemas coloidales

En el capítulo anterior se ha estudiado el proceso de autoensamblado y las características que este presenta. En este capítulo se presenta una breve explicación de los sistemas coloidales. Estos sistemas exhiben diversas propiedades que los llevan a autoensamblarse.

El término *coloide* fue introducido por el físico británico Thomas Graham en 1861 y que proviene del griego *kolla*, que significa pegamento. Con esto Graham pretendía destacar las características que tenían en común cierta clase de productos químicos, Graham también estudio las propiedades de difusión de varias sustancias en solución, lo que lo llevó a clasificar las sustancias químicas en dos categorías, los *crystaloides* y los *coloides*, esto basado en sus criterios de difusión[12].

Un sistema coloidal es un sistema compuesto por partículas o gotas de líquido (coloides) las cuales están dispersas en un medio, ya sea sólido, líquido o gas. Las dimensiones de un coloide pueden ir desde unos cuantos nanómetros hasta el orden de  $10\mu m$ . La sangre, la mayonesa, la pintura, las espumas son sólo unos ejemplos de dispersiones coloidales con los que nos encontramos cada día. En la Tabla 3.1 se presentan ejemplos de sistemas coloidales y su clasificación dependiendo del medio de dispersión y de la fase dispersada.

Fases dispersadas	Medio de dispersión		
	Sólido	Líquido	Gas
Sólido	Suspensión sólida (plásticos pigmentados, vidrios fotocromados)	Suspensión coloidal (tinta china, geles)	Aerosol sólido (humo)
Líquido	Emulsión sólida (ópalo, mantequilla, perlas)	Emulsión coloidal (leche, mayonesa, pintura)	Aerosol líquido (niebla, sprays)
Gas	Espuma sólida (plásticos expandidos)	Espuma (crema batida)	—

Tabla 3.1: Clasificación de sistemas coloidales dependiendo del medio de dispersión y la fase dispersada[12, 14].

En esta tesis trabajaremos con suspensiones coloidales, estos sistemas se caracterizan por tener un área de interfase muy grande, lo que permite modificar las características del medio de dispersión. Al agregar partículas coloidales en un fluido, una de las propiedades que se ve modificada es la viscosidad, la cual incrementa. Además se pueden presentar efectos no-Newtonianos. El comportamiento de las partículas coloidales en el medio, se debe a dos efectos: el gravitatorio y el movimiento Browniano.

### 3.1. Efecto gravitatorio y movimiento Browniano

Supongamos que tenemos una sola partícula coloidal en un líquido, el movimiento de la misma se deberá a dos efectos [13]. El primero de ellos es el de la gravedad, al poner una partícula de radio  $a$  en un fluido se acelerará debido a la gravedad, hasta que obtenga una velocidad terminal, esta velocidad depende del valor del número de Reynolds, el cual caracteriza el mecanismo de arrastre mediante la competencia entre la parte inercial del

movimiento de la partícula y la viscosidad del fluido

$$Re = \frac{\rho \nu a}{\eta}, \quad (3.1.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\eta$  es la viscosidad del fluido,  $\nu$  es la velocidad de la partícula en el fluido. Para partículas pequeñas, velocidades pequeñas y grandes viscosidades los efectos viscosos dominan y el número de Reynolds es pequeño, para estos casos la fuerza de arrastre está dada por la ley de Stokes de la siguiente manera

$$F_S = 6\pi\nu a\eta, \quad (3.1.2)$$

además para una esfera cuya densidad difiere de la densidad del líquido por  $\Delta\rho$ , la fuerza de gravedad está dada como

$$F_g = \frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g, \quad (3.1.3)$$

el balance entre la fuerza de arrastre y la gravitacional nos da la velocidad terminal de la partícula en el líquido, dada por

$$\nu_t = \frac{2a^2 \Delta\rho g}{9\eta}. \quad (3.1.4)$$

El segundo fenómeno presente es el movimiento aleatorio de las partículas en el fluido, por movimiento Browniano, como se muestra en la Fig. 3.1.1. En este caso se supone que la partícula coloidal es golpeada de forma azarosa por las partículas que forman el líquido, las cuales son más pequeñas. El movimiento Browniano tiene carácter aleatorio.

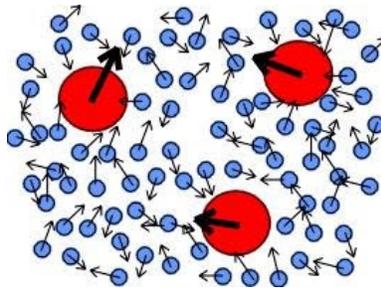


Figura 3.1.1: Movimiento Browniano de una partícula coloidal esférica (roja) generado por el golpeo aleatorio de las partículas del fluido (azules).

Se puede calcular el coeficiente de difusión para una partícula esférica [13], el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (3.1.5)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $\eta$  es la viscosidad y  $a$  es el radio de la partícula esférica como ya se había mencionado anteriormente. Esta ecuación se conoce como la ecuación de Stokes-Einstein.

Podemos resumir diciendo que el movimiento de una partícula esférica que se deja caer en un fluido se debe al dos efectos, uno producido por la gravedad y otro producido por el golpeteo aleatorio de las partículas del fluido, movimiento browniano. El movimiento de dicha partícula será difusivo con un coeficiente de difusión dado por la ecuación 3.1.5 que depende de la viscosidad del medio y del radio de la partícula.

## 3.2. Fuerzas entre partículas coloidales

Existen varios tipos de fuerza interpartícula, estas fuerzas tienen una gran influencia en la estructura formada mediante el proceso de ensamblado, a continuación mencionaré algunas.

### 3.2.1. Fuerzas de Van der Waals

Las interacciones por fuerzas de van der Waals son fuerzas atractivas de corto alcance y se dan entre pares de átomos neutros. El origen de las mismas se debe a las fluctuaciones que se presentan dentro de los mismos los átomos, la fluctuación de la capa de electrones alrededor de un núcleo positivo genera dipolos fluctuantes [13, 12]. La energía de atracción de tipo van der Waals entre dos partículas decrece como la sexta potencia de la distancia entre ellas, matemáticamente se expresa como

$$V(r) = -\frac{3}{4} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha^2}{r^6} \hbar\omega, \quad (3.2.1)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad y  $\hbar\omega$  es la energía de ionización. Si un electrón se acerca mucho al núcleo entonces una fuerza repulsiva grande lo mantiene fuera del mismo, debido a esto, existe entonces una posición de equilibrio, la cual es del orden de 0.2-0.4 nm y se conoce como el radio de van der Waals.

Para calcular la interacción en una partícula, se asume que el potencial total es la suma de los potenciales entre pares de moléculas o átomos neutros como si estuvieran en ausencia de otras moléculas, es decir, que las fuerzas de Van der Waals se consideran aditivas por pares [13, 14, 15].

Podemos ilustrar con un ejemplo: un tipo de partículas llamadas nanopartículas desnudas, es decir, aquellas que no tienen ningún tipo de recubrimiento. Estas partículas tienden a agregarse en líquidos inertes no polares debido a las grandes fuerzas de Van der Waals que tienen entre ellas mismas [2].

### 3.2.2. Interacciones de depleción

Las interacciones de depleción surgen cuando la solución contiene, además de las partículas coloidales suspendidas, otro tipo de partículas de un tamaño intermedio entre las partículas del líquido y los coloides[13, 16]. El caso más común ocurre cuando la solución contiene polímeros disueltos que no son absorbidos por los coloides, como se muestra en la Fig. 3.2.1.

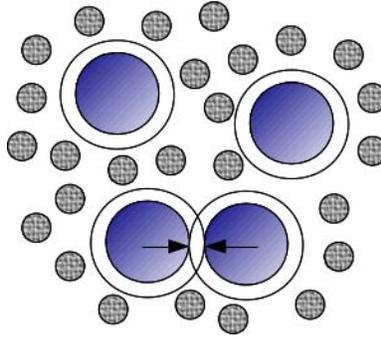


Figura 3.2.1: Esquema de partículas coloidales (grandes) en una suspensión coloidal de polímeros (pequeñas)[13].

Lo que ocurre es que las partículas de polímero (las partículas esféricas pequeñas) golpean en todas direcciones a los coloides, sin embargo, si se da el caso en el que los coloides se acercan lo suficiente, habrá una zona denominada como *zona de depleción* de un espesor  $L$ , en donde los polímeros no podrán entrar (debido a su tamaño), y entonces el número de golpeteos fuera de la zona de depleción es ahora mayor por lo que los coloides tienden a agregarse (juntarse). Esto significa que la diferencia en presión osmótica, entre el resto de la solución y la zona de depleción induce una fuerza poniendo a las partículas coloidales juntas.

Para una solución diluida de polímeros, o algún otro tipo de partículas que no interaccionen, la presión osmótica está dada idealmente por la

siguiente expresión

$$P_{os} = \frac{N}{V} k_B T, \quad (3.2.2)$$

donde hay  $N$  moléculas de polímero en una solución con volumen  $V$ . El potencial de interacción neto entre las partículas  $F_{dep}$  es

$$F_{dep} = -P_{os} V_{dep}, \quad (3.2.3)$$

donde  $V_{dep}$  es el volumen total entre los coloides, del cual los polímeros son excluidos. Para dos esferas de radio  $a$  con separación  $r$  de centro a centro, el volumen de depleción está dado por la siguiente ecuación

$$V_{dep} = \frac{4\pi}{3} (a + L)^3 \left( 1 - \frac{3r}{4(a + L)} + \frac{r^3}{16(a + L)^3} \right).$$

La interacción de depleción no es de largo alcance, pero siempre es atractiva, y la energía de interacción es comparable con la energía térmica ( $k_B T$ ).

### 3.2.3. Otros tipos de fuerzas

A continuación se enlistan ejemplos de otras fuerzas interpartícula que también se presentan en procesos de autoensamblado, sin embargo, para fines de esta tesis no es necesario profundizar en ellas.

*Fuerzas electrostáticas de doble capa.* Muchas superficies están cargadas, y uno puede esperar que la interacción electrostática es importante para determinar las fuerzas entre los objetos coloidales y las superficies cargadas. Sin embargo, cuando los coloides son suspendidos en agua, los iones disueltos están siempre presentes y la interacción de los cuerpos cargados con los iones libres modifica en gran medida la naturaleza de la interacción electrostática. En particular, estas interacciones son apantalladas por los iones disueltos; en lugar de una interacción coulombiana directa entre los cuerpos cargados, uno encuentra una interacción coulombiana apantallada la cual decae exponencialmente como función de la distancia [13].

*Fuerzas internas y externas (de tipo magnéticas y electrostáticas).* Las fuerzas internas surgen debido a interacciones entre partículas vecinas, por ejemplo, fuerzas electrostáticas generadas entre partículas cargadas. En soluciones electrolíticas acuosas las partículas naturalmente cargadas se repelen unas a otras mediante las fuerzas de doble capa, ésta puede ser una forma de evitar la agregación. Las fuerzas externas se originan debido a la aplicación de campos externos, por ejemplo, al aplicar un campo magnético externo a un sistema de partículas magnéticas, los dipolos de dichas partículas se orientan en la dirección del campo [2, 17].

*Repulsión estérica, confinamiento o fuerzas de interferencia.* Estas fuerzas se originan al recubrir partículas con una capa de nanopartículas. Cuando las partículas se acercan y se tocan unas a otras se genera una fuerza de repulsión, debido al recubrimiento, evitando que éstas se agregen. Este tipo de interacciones se utilizan para estabilizar soluciones de partículas que tienen a formar agregados, un ejemplo es adherir superficies de polímero rugosas a partículas desnudas [2].

*Fuerzas capilares.* Son fuerzas atractivas que se generan entre superficies de partículas en presencia de alguna sustancia. En muchos casos, los vapores de ciertas sustancias se condensan al estar en contacto con y entre dos superficies, ya sea en las grietas o poros de las mismas. Esto genera un pequeño ángulo de contacto entre las áreas mediado por la sustancia y entonces se origina una fuerza de adhesión. Estas fuerzas pueden usarse para obtener cristales coloidales en dos y tres dimensiones [3, 19].

*Fuerzas convectivas.* Estas fuerzas son resultado de la combinación entre interacciones hidráulicas y fuerzas capilares, se generan mediante la aplicación de flujos directos. Son usadas para alinear y ordenar partículas, tanto en bulto como en la superficie [20].

*Fuerzas de fricción y lubricación.* También llamadas fuerzas de corte, están íntimamente acopladas con las fuerzas normales y convectivas entre nanopartículas y superficies. Estas fuerzas tienen un papel importante en el ensamblado de nanopartículas en aire o líquidos [2, 21]. Son particularmente importantes en dispersiones concentradas donde las partículas tienen poco espacio para moverse.

## Capítulo 4

# Simulaciones por el Método de Monte Carlo

Las simulaciones computacionales se han vuelto una herramienta importante en el estudio de diversos sistemas que resultan difíciles de resolver de manera exacta en física estadística. Dentro de este campo se encuentran las simulaciones por el Método de Monte Carlo, cuyo fin es analizar el estado de equilibrio termodinámico de los sistemas. En este capítulo se describe brevemente en que consiste este tipo de simulación.

### 4.1. Integración por Valor Medio

Para introducir el método de Monte Carlo, consideremos como ejemplo el cálculo de la integral de una función  $f(x)$  utilizando el método de Integración por Valor Medio [24]. Este método consiste en hacer un promedio de la función en el intervalo  $[x_1, x_2]$ , evaluando con puntos aleatorios dentro de mismo.

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx \approx \frac{(x_2 - x_1)}{\tau} \sum_{i=1}^{\tau} f(\xi_i), \quad (4.1.1)$$

donde  $\xi_i$  son los  $\tau$  puntos aleatorios en el intervalo  $[x_1, x_2]$ .

Además la función  $F$  se puede reescribir de la siguiente manera

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x)dx = \left\langle \frac{f(\xi_i)}{\rho(\xi_i)} \right\rangle_{\tau}.$$

CAPÍTULO 4. SIMULACIONES POR EL MÉTODO DE MONTE CARLO 18

Se tiene entonces, el cálculo del promedio de una función  $\frac{f(x)}{\rho(x)}$ , bajo una densidad de probabilidad  $\rho(x)$ . Notamos que si  $\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1}$ , entonces  $\left\langle \frac{f(\xi_i)}{\rho(x\xi_i)} \right\rangle = \left\langle \frac{f(\xi_i)}{1/(x_2 - x_1)} \right\rangle_\tau \approx (x_2 - x_1) \sum_{i=1}^{\tau} f(\xi_i) / \tau$ , que corresponde a la Ec. 4.1.1.

Para el análisis de los sistemas que se presentan en esta tesis, la función de interés a evaluar es:

$$Z_{NVT} = \int \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r}.$$

Esta integral corresponde a la función de partición de un ensamble canónico  $NVT$  (a número de partículas  $N$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$  constantes). Donde  $V(\mathbf{r})$  es la energía potencial,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. A partir de esta función se pueden calcular la energía libre  $F$ , la energía interna  $U$ , la presión  $P$ , etcétera, del sistema [22, 23].

Entonces para el cálculo de la función de partición se generan  $\tau$  puntos aleatorios y se evalúan en la exponencial de la siguiente manera:

$$Z_{NVT} \approx \frac{V^N}{\tau} \sum_{i=1}^{\tau} \exp(-V(\mathbf{r}_i)/k_B T). \quad (4.1.2)$$

La probabilidad de encontrar al sistema en una posición  $\mathbf{r}$ , será entonces

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\exp(-V(\mathbf{r}_i)/k_B T)}{Z_{NVT}}. \quad (4.1.3)$$

Una de las dificultades en el cálculo de  $Z_{NVT}$  es aplicar el cálculo a los promedios de los observables del sistema  $\langle A \rangle$ , como

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r}}{\int \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r}},$$

entonces

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^{\tau} A(\mathbf{r}_i) \exp(-V(\mathbf{r}_i)/k_B T)}{\sum_{i=1}^{\tau} \exp(-V(\mathbf{r}_i)/k_B T)}.$$

Son pocos casos en los que el cálculo de  $\langle A \rangle$  se pueden realizar analíticamente, en muchos de ellos es necesario el uso de técnicas numéricas. Además, el hecho de tener muchas partículas con un gran número de grados de libertad aumenta la dificultad para el cálculo de estos observables [22].

## 4.2. Energía libre, energía interna y entropía

Como ya se había mencionado anteriormente, es posible establecer una relación entre las cantidades termodinámicas conocidas y la función de partición proveniente de la mecánica estadística [23]. La energía libre de un sistema se puede calcular utilizando la siguiente expresión

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (4.2.1)$$

esta relación nos da la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica. Recordando además que la expresión para la energía libre de Helmholtz de un sistema, es la siguiente:

$$F = U - TS. \quad (4.2.2)$$

Se pueden calcular, a partir de estas ecuaciones, las demás propiedades termodinámicas del sistema. Una cantidad importante que se puede obtener a partir de la energía libre es la entropía, la cual mide la cantidad de desorden en el sistema, de la siguiente manera

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}. \quad (4.2.3)$$

## 4.3. El Método de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis, es un algoritmo básico del Método de Monte Carlo. En donde básicamente se comparan dos estados del sistema, uno inicial y otro “nuevo” correspondiente a un movimiento aleatorio de una partícula, con el fin de disminuir la energía. Si la energía del sistema disminuye al pasar al “nuevo” estado, entonces éste siempre es aceptado.

Para comenzar, se tiene una caja de simulación con un número  $N$  de partículas en ella y se calcula la energía del sistema con esta configuración inicial  $V(\mathbf{r}^N)$ . Posteriormente se selecciona una partícula al azar, esta partícula es desplazada en una dirección aleatoria,  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \alpha$ . La cantidad máxima de desplazamiento  $\alpha_{max}$ , es un parámetro que se ajusta dependiendo de las características del sistema. Por ejemplo, para un sistema de partículas esféricas de radio  $\sigma_0$ ,  $\alpha_{max} = 0.5\sigma_0$  generalmente.

Con la partícula en la nueva posición, se calcula nuevamente la energía del sistema  $V(\mathbf{r}'^N)$ . Entonces el cambio en la energía será  $\Delta V = (V(\mathbf{r}'^N) - V(\mathbf{r}^N))$ , la aceptación del movimiento dependerá de esta cantidad.

Si el movimiento genera una disminución en la energía del sistema o ésta permanece igual ( $\Delta V \leq 0$ ), entonces el “nuevo” estado es aceptado.

Si el movimiento genera un aumento en la energía, entonces el movimiento es aceptado con una probabilidad  $\rho(\mathbf{r}')/\rho(\mathbf{r})$ . Esta razón de probabilidad se puede expresar utilizando el factor de Boltzmann, utilizando la Ec. 4.1.3, de la siguiente manera

$$\frac{\rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{Z_{NVT}^{-1} \exp(-V(\mathbf{r}')/k_B T)}{Z_{NVT}^{-1} \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T)} = \frac{\exp(-V(\mathbf{r}')/k_B T) \exp(-\Delta V/k_B T)}{\exp(V(\mathbf{r})/k_B T)},$$

entonces

$$\frac{\rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} = \exp(-\Delta V/k_B T).$$

Para aceptar el movimiento con una probabilidad de  $\exp(-\Delta V/k_B T)$ , se genera un número aleatorio  $\xi$  entre 0 y 1. Este número es comparado con  $\exp(-\Delta V/k_B T)$ . Si  $\xi$  es menor que el resultado de la exponencial, entonces el movimiento es aceptado y es rechazado en otro caso.

#### 4.4. Condiciones periódicas de frontera

Las condiciones periódicas de frontera son una herramienta muy útil en simulaciones, las cuales permiten utilizar una muestra pequeña para analizar un sistema macroscópico. Para sistemas reales se necesitan al menos  $10^{23}$  moléculas (un mol), en cambio utilizar condiciones periódicas de frontera permite trabajar con muestras de miles de partículas.

Esta herramienta consiste en hacer réplicas de la caja de simulación que contiene a las partículas, Fig. 4.4.1, con el fin de obtener un arreglo “infinito”. Cuando una partícula en la caja original se mueve, su imagen periódica en las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma manera.

El tamaño de la muestra, es decir, el número de partículas consideradas para estudiar el sistema completo, depende tanto del fenómeno a estudiar como del alcance del potencial intermolecular. Por ejemplo, para átomos con interacciones de Lennard-Jones es posible hacer una simulación con una caja de tamaño  $L = 6\sigma$ , donde  $\sigma$  es la distancia a la cual el potencial interpartícula es despreciable [24].

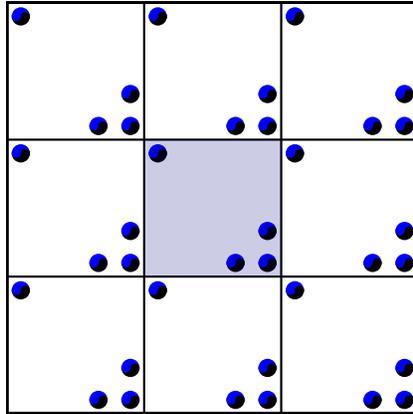


Figura 4.4.1: Esquema de condiciones periódicas de frontera, la caja original (cuadro sombreado) es replicada para crear un arreglo infinito.

## Capítulo 5

# Partículas coloidales deformables

Dado que la primera parte de esta tesis consiste en analizar sistemas de partículas coloidales con una arquitectura tipo núcleo duro - corona blanda, en dos dimensiones, tomaremos como antecedentes dos modelos de este tipo de partículas.

El primero de ellos es el Modelo de Malescio-Pellicane [25], el cual conserva la isotropía de la partícula, manteniendo siempre concéntricos el núcleo y la corona, como se muestra en la Fig. 5.1.1. El segundo es el Modelo de Salgado-Mendoza [29], que consiste en modificar el grado de anisotropía de las partículas fijando el centro del núcleo a diferentes distancias del centro de la corona, pero sin salirse de la misma, como se muestra en la Fig 5.2.1.

Para dar deformabilidad a este tipo de partículas incluiremos un potencial de interacción entre el núcleo y la corona. El objetivo de analizar este tipo de sistemas es, en primer lugar, estudiar como afecta al autoensamblado de las partículas, el hecho de que sean deformables, y en segundo lugar como varía la deformación en función de la temperatura y la densidad.

### 5.1. Modelo de Malescio-Pellicane

El modelo de Malescio-Pellicane para un partícula tipo núcleo-corona consiste en un núcleo duro de radio  $\sigma_0$ , el cual es impenetrable y alrededor de él una corona de interacción de radio  $r = \sigma_1$ , como se muestra en la Fig. 5.1.1, esta última está definida por un potencial tipo escalón de valor  $U(r_{ij}) = \varepsilon$  para  $r_{ij} \leq \sigma_1$ ,  $U(r_{ij})$  es un potencial isotrópico de corto alcance y se da entre pares de partículas, por lo que  $r$  es la distancia centro a centro

de las partículas.

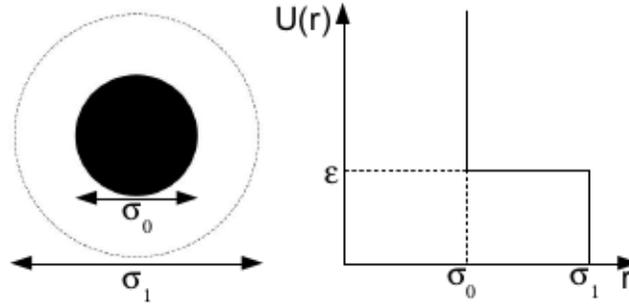


Figura 5.1.1: Modelo. Esquema de la partícula,  $\sigma_0$  es el diámetro del núcleo duro y  $\sigma_1$  es el diámetro de la corona. El potencial de interacción por pares es  $U(r_{ij})$ , donde  $r_{ij}$  es la distancia centro a centro de las partículas.

El estudio de este sistema [25], muestra que a las densidades (en unidades reducidas, ver Apéndice A) de 0.15, 0.227, 0.291, 0.38, se obtienen las estructuras autoensambladas de la Fig. 5.1.2. Se observa que, a muy baja densidad (0.1) las partículas se colocan de manera desordenada y sin traslapar sus coronas. Al aumentar la densidad a 0.15 se pasa de un sistema desordenado a uno ordenado, en el cual las partículas forman una red triangular como algunos defectos (Fig. 5.1.2(b)). La formación de esta red se debe a que al aumentar la densidad las partículas tienden a traslapar sus coronas, lo cual es desfavorable energéticamente, por lo tanto, las partículas se acomodan para evitar el traslape. Para la siguiente densidad de 0.227 el sistema se encuentra compuesto en su mayoría por dímeros (Fig. 5.1.2(c)). La formación de dímeros se debe nuevamente a la presencia de la corona repulsiva. Esto es, tenemos un sistema con una densidad considerable donde la corona de alguna partícula se traslapa con las coronas de sus partículas vecinas, pero si los núcleos duros llegan a estar lo más cerca posible entonces el número de traslapes se minimiza. Al incrementar la densidad, los dímeros y las partículas se arreglan en filas y forman un patrón de rayas (Fig. 5.1.2(d)). En esta fase las coronas actúan como espaciadoras entre las filas pero no entre las partículas de las filas, creando una periodicidad en el patrón de líneas. A altas densidades las partículas comienzan a formar agregados más grandes de tres (Fig. 5.1.2(e)) o más partículas[25].

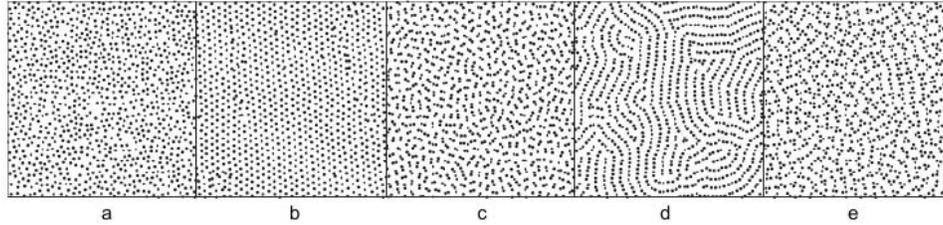


Figura 5.1.2: Configuraciones espaciales para 1000 partículas obtenidas por Malescio y Pellicane (simulaciones NVT), para las siguientes densidades: a) 0.1, b) 0.15, c) 0.227, d) 0.291 y e) 0.38. La densidad está en unidades reducidas. Todos los casos son para una temperatura  $T^* = 0.1$  en unidades de  $\varepsilon/k_B$ . Los círculos en las configuraciones corresponden a los núcleos de las partículas [25].

La simplicidad del modelo de Malescio-Pellicane permite predecir, basados en argumentos geométricos, las circunstancias en las que se puede obtener una familia de estructuras[25].

## 5.2. Modelo de Salgado-Mendoza

D. Salgado y C. Mendoza [29], propusieron un modelo sencillo que incorpora los efectos de anisotropía en el autoensamblado de partículas coloidales que interactúan vía potenciales tipo núcleo-corona. El estudio de este sistema lo llevaron a cabo mediante simulaciones de Monte Carlo *NVT* y *NPT*.

El modelo consiste en una arquitectura tipo núcleo duro-corona blanda. En la cual el grado de anisotropía de la partícula es modificada cambiando la posición del núcleo, desde que son concéntricos (los centros del núcleo y la corona) hasta una distancia máxima, la cual está restringida a que el núcleo permanezca completamente dentro de la corona.

Entonces el sistema consta de partículas planas que interactúan a través de un potencial anisotrópico por pares  $V(r_{ij})$ , el cual está compuesto de un núcleo impenetrable con un diámetro  $\sigma_0$  rodeado por una corona de rango de interacción  $\sigma_1 = \lambda\sigma_0$ , similar a la utilizada por Malescio y Pellicane en sus simulaciones. En la Fig. 5.2.1, se muestra el esquema geométrico del modelo. La cantidad  $d$  es la distancia de separación entre los centros del núcleo y la corona.

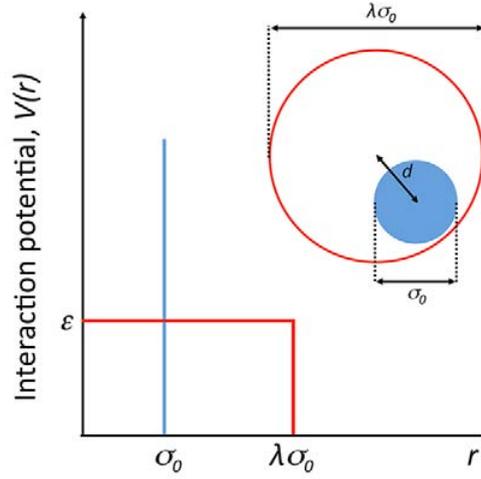


Figura 5.2.1: Potencial por pares  $V(r_{ij})$  como función de la distancia  $r$  entre dos partículas interactuando vía una arquitectura núcleo-corona no concéntrica.  $r$  corresponde a la distancia núcleo-núcleo para los núcleos duros (línea azul) y a la distancia corona-corona para el potencial tipo escalón (línea roja). Se presenta también un esquema de la partícula anisotrópica, en donde el núcleo corresponde al círculo azul y la circunferencia roja representa el borde de la corona suave alrededor del mismo [29].

Matemáticamente el potencial se escribe como:

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{si la distancia núcleo - núcleo} \leq \sigma_0, \\ \varepsilon, & \text{si la distancia corona - corona} \leq \lambda\sigma_0, \\ 0, & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (5.2.1)$$

donde  $r_{ij}$  representa la distancia núcleo-núcleo para la parte repulsiva infinita del potencial, y la distancia corona-corona para la parte repulsiva tipo escalón del potencial, con energía  $\varepsilon$ . La única restricción para la distancia  $d$  es que el núcleo se mantenga completamente contenido dentro de la corona, esto es,  $d \leq d_{max}$ , donde  $d_{max} = (\sigma_1 - \sigma_0)/2 = \sigma_0(\lambda - 1)/2$ . Para mantener la sencillez del modelo, consideraron interacción nula entre el núcleo y la corona.

Introdujeron también el parámetro  $\delta \equiv d/d_{max}$  para cuantificar el desplazamiento del núcleo con respecto de la corona (la anisotropía de las partículas).  $\delta$  está en el rango de 0 a 1, pues si  $d = 0$  entonces  $\delta = 0$  y si  $d = d_{max}$ ,

que es la máxima distancia que puede haber entre los centros del núcleo y la corona,  $\delta = 1$ .

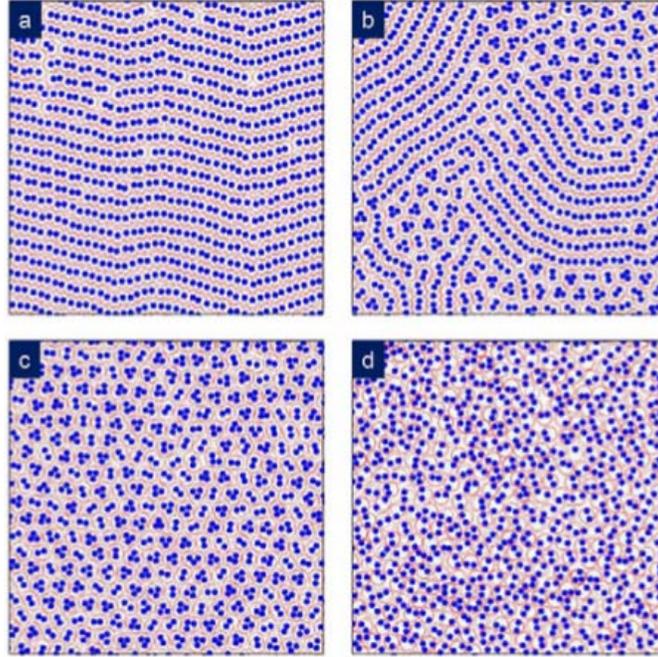


Figura 5.2.2: Arreglos espaciales obtenidos por Salgado y Mendoza para un sistema de mil partículas a una temperatura de  $T^* = 0.01$  para  $\lambda = 2.5$  y  $\rho^* = 0.291$  (simulaciones NVT). a) Patrón de rayas obtenido para  $\delta = 0$ ; b) Mezcla de fases, una fase de raya y un arreglo cristalino formado por dímeros y trímeros para  $\delta = 0.2$ ; c) arreglo cristalino de dímeros y trímeros para  $\delta = 0.3$ ; d) cristal plástico formado de un arreglo triangular de agregados, los cuales están formados por dos o tres partículas cuyas coronas se traslapan completamente, para  $\delta = 1$  [29].

En la Fig. 5.2.2 se muestran algunos ejemplos de las estructuras obtenidas por Salgado y Mendoza para  $\lambda = 2.5$  y  $\rho^* = 0.29$ , haciendo referencia a los parámetros utilizados por Malescio y Pellicane con los cuales obtuvieron patrones de líneas. En la Fig. 5.2.2 (a) se tiene un patrón de líneas para un  $\delta = 0$ , observamos que tanto la distancia interpartícula como el espaciamiento entre líneas están determinados por el diámetro de la corona. La Fig. 5.2.2 (b) corresponde a un parámetro  $\delta = 0.2$  (modificando un poco el grado de anisotropía de la partícula). El patrón consta de dos fases distintas, la primera corresponde al mismo patrón de líneas observado en el panel (a), el cual coexiste con un segundo patrón correspondiente a un arreglo aproxima-

damente triangular de agregados de dímeros y trímeros. Las partículas que pertenecen a algún agregado están localizadas de tal forma que sus coronas se traslapan lo más que les sea posible. Al incrementar el parámetro del desplazamiento reducido a  $\delta = 0.3$ , se observa un arreglo completo de dímeros y trímeros formando una red triangular, en donde ha desaparecido la fase de líneas. Finalmente, para el caso límite en el que el  $\delta = 1$ , el centro del núcleo y el de la corona están desplazados lo máximo posible. En este caso se forma un arreglo de agregados, los cuales están formados por dos o tres partículas cuyas coronas se traslapan completamente, pero no hay traslape con coronas de otros agregados. Cada agregado es libre de rotar independientemente de los otros agregados formando un cristal plástico no convencional con orden traslacional de largo alcance pero sin orden orientacional. Por lo tanto al introducir la máxima anisotropía en las partículas, el sistema se ensambla en un cristal plástico en lugar de formar patrones de líneas, debido a que la energía total del cristal plástico es menor que la del sistema con líneas.

### 5.3. Modelo simple de una partícula deformable

Para este modelo, consideramos que las partículas interactúan de acuerdo con el potencial de la Fig. 5.1.1, con los núcleos impenetrables y coronas blandas. Sin embargo, ahora agregamos una de interacción entre el núcleo y la corona con el fin de hacer un modelo simple de partícula deformable.

Para lograr que la partícula sea deformable hacemos que el núcleo y la corona se puedan desplazar de forma casi independiente. Para ello utilizamos un potencial tipo resorte no lineal (FENE, por sus siglas en inglés) asociado a la interacción entre ambos [26, 27], como se muestra en la Fig. 5.3.1 y cuya expresión matemática está dada por la Ec. 5.3.1,

$$U(r) = -\frac{k}{2}d_{max}^2 \ln \left[ 1 - \left[ \frac{r}{d_{max}} \right]^2 \right]. \quad (5.3.1)$$

Recordemos que  $d_{max} = \frac{\sigma_0(\lambda-1)}{2}$  es la distancia máxima que se pueden desplazar los centros del núcleo y la corona, de modo que el núcleo no puede salir de la misma,  $k$  es una constante que determina que tan rígido es el resorte que une los centros, y  $r$  es la distancia entre los centros del núcleo y la corona.

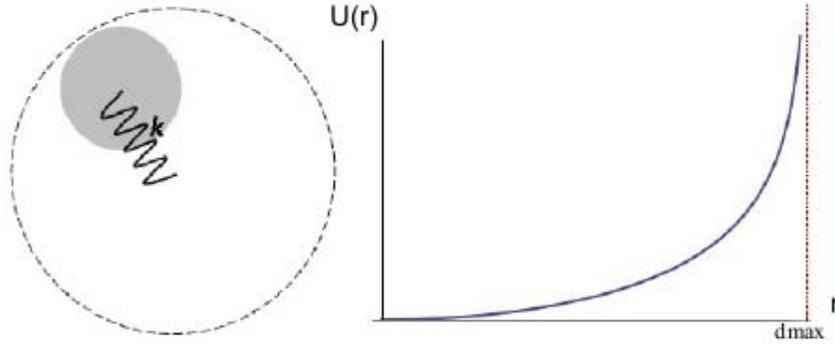


Figura 5.3.1: a) Esquema de una partícula deformable. b) Potencial de interacción FENE entre el núcleo y la corona,  $r$  es la distancia de separación entre estos dos y  $k$  es la constante del resorte.

Como se puede apreciar en la Fig. 5.3.1, el potencial restringe al núcleo quedarse siempre dentro de la corona. Si  $r = d_{max}$  el potencial se vuelve infinito y si  $r = 0$  el núcleo se encuentra concéntrico con la corona y el potencial es cero. El núcleo tiene un diámetro dado por  $\sigma_0$  y la corona tiene un diámetro dado por  $\sigma_1$ . Para relacionar estas dos cantidades utilizamos el parámetro  $\lambda = \sigma_1/\sigma_0$ .

Notamos de la Ec. 5.3.1, que si la constante  $k$  es igual a cero ( $k = 0$ ) entonces la energía de interacción entre el núcleo y la corona es  $U(r) = 0$ , esto quiere decir que el núcleo tiene completa libertad de moverse dentro de la corona. Ahora bien, si hacemos que el valor de  $k$  sea muy grande entonces la energía de interacción entre el núcleo y la corona es también muy grande y por lo tanto al núcleo le costará mucho trabajo desplazarse respecto al centro de la corona y la partícula permanecerá prácticamente isotrópica, lo que nos regresa el caso de una partícula isotrópica no deformable.

El potencial de interacción entre pares de partículas, tiene la misma expresión que el utilizado por Salgado y Mendoza:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si la distancia núcleo - núcleo} \leq \sigma_0, \\ \varepsilon, & \text{si la distancia corona - corona} \leq \lambda\sigma_0, \\ 0, & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (5.3.2)$$

donde nuevamente  $r$  es la distancia núcleo-núcleo para la parte repulsiva infinita del potencial, y la distancia corona-corona para la parte repulsiva tipo

escalón del potencial, con energía  $\varepsilon$ . La energía total del sistema se calcula haciendo la suma de las interacciones de todas las partículas, por pares con el potencial anterior, más la contribución de cada una de las partículas debido a la interacción de sus núcleos con sus coronas utilizando el potencial 5.3.1.

## 5.4. Metodología

El análisis de este sistema lo llevé a cabo mediante simulaciones de Monte Carlo en dos dimensiones, utilizando un algoritmo básico de metrópolis y aplicando condiciones periódicas de frontera. Con este método analicé los estados de equilibrio del sistema. Las simulaciones se llevaron a cabo para mil partículas, en el ensamble  $NVT$ . Se consideraron la densidad reducida  $\rho^* = N(\sigma_0^2/L^2)$ , donde  $L$  es la longitud de la caja de simulación, por lo que  $L = \sigma_0\sqrt{N/\rho^*}$ ,  $N$  es el número de partículas y  $\sigma_0$  el diámetro del núcleo. La energía se considera también en unidades reducidas  $U^* = U/\varepsilon$ , al igual que la temperatura en unidades de  $\varepsilon/K_B$  (ver Apéndice A).

Para ahorrar tiempo de computo con la suma de las energías de todas las partículas optimicé el programa utilizando listas de Verlet [22]. Este método consiste en hacer una lista para cada partícula con los vecinos más cercanos a cada una de ellas (ver Apéndice B), teniendo en cuenta el rango de interacción de las partículas, con esto el programa sólo hace un conteo con las partículas de la lista y no con todas las partículas del sistema.

Los parámetros a variar para este sistema fueron entonces la densidad  $\rho^*$ , la razón entre el diámetro del núcleo y el de la corona  $\lambda$ , y la constante  $k$  del potencial de interacción núcleo-corona. En la Tabla 5.1 se presentan las cantidades tomadas para las diferentes simulaciones, las cuales dan un total de 27 casos.

$\rho^*$	$\lambda$	$k$
0.3	1.5	0
0.5	2.5	5
0.7	5	100

Tabla 5.1: Parámetros utilizados en las diferentes simulaciones, resultando un total de 27 casos.

Para que el sistema relajase por completo utilicé tres bloques de temperatura de 0.5, 0.3 y 0.1 (T en unidades de  $\varepsilon/K_B$ ) con  $2 \times 10^6$  pasos de Monte Carlo para cada bloque y para densidades de 0.3 y 0.5, en unidades reducidas. Para los casos con densidad alta,  $\rho^* = 0.7$ , fue necesario comenzar

con una temperatura más alta de 0.9 y a partir de ahí bajar la temperatura en cinco bloques 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 y 0.1. Es importante mencionar que en la configuración inicial de los sistemas todas las partículas son perfectamente isotrópicas, es decir, los núcleos están centrados con las coronas.

## 5.5. Resultados

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos. Dentro de los objetivos para este tipo de sistemas, además de explorar el autoensamblado, es analizar como cambia la anisotropía de las partículas al variar los parámetros mencionados anteriormente. Primero presentaré algunas estructuras obtenidas y después haremos un análisis mediante el uso de histogramas para cuantificar la anisotropía de las partículas.

Al haber agregado interacción entre el núcleo y la corona de estas partículas, utilizando un potencial tipo resorte, nos permitió controlar su deformidad, por ejemplo, con  $k = 0$  tenemos una partícula fácilmente deformable y al ser una  $k$  muy grande obtenemos una partícula no deformable. En nuestro caso bastó dar un valor de  $k = 100$  para obtener los resultados correspondientes a una partícula no deformable, y con ello cotejar con los resultados obtenidos por Malescio y Pellicane [25]. En la Fig. 5.5.1 se muestra la configuración espacial para un sistema con densidad  $\rho^* = 0.291$ ,  $\lambda = 2.5$  y  $k = 100$ . En la imagen se observa un patrón de “tripas” similar al obtenido por Malescio y Pellicane. En el patrón se aprecian algunos defectos, es decir, hay algunos agregados de dos y tres partículas que no forman parte de las tripas.

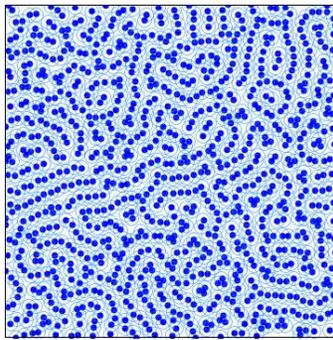


Figura 5.5.1: Configuración espacial para los parámetros  $\rho^* = 0.291$ ,  $\lambda = 2.50$  y  $k = 100$ , obteniendo un resultado similar al obtenido por Malescio y Pellicane, en donde se observa un patrón de tripas.

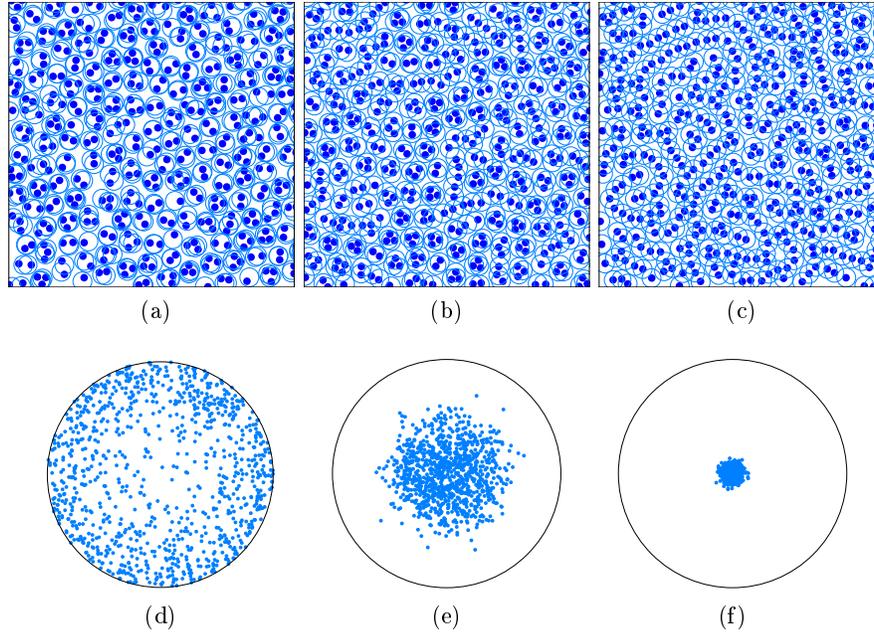


Figura 5.5.2: Configuraciones espaciales, paneles (a), (b) y (c), obtenidas a una temperatura de 0.1 para sistemas con una densidad de 0.3 y una  $\lambda = 2.5$ . Los paneles (d), (e) y (f) corresponden a la posición de los núcleos de las partículas en unidades reducidas de  $\delta$ , ( $0 \leq \delta \leq 1$ ). (a) y (d) para  $k = 0$ , (b) y (e) para  $k = 5$ , y (c) y (f) para  $k = 100$ .

En la Fig. 5.5.2 tenemos tres sistemas a la misma densidad de 0.3 y para una  $\lambda = 0.5$ , pero con diferentes valores de  $k$ . Los tres se encuentran a una temperatura de 0.1. Los paneles (a), (b) y (c) corresponden a las configuraciones espaciales de las partículas. En los paneles (d), (e) y (f) se grafica la posición de los núcleos de las partículas en unidades reducidas  $\delta$ , ( $0 \leq \delta \leq 1$ ). En el panel (a), con  $k = 0$ , observamos que se forman dímeros en la mayoría de los casos y algunos trímeros; en el panel (d) observamos que los centros se encuentran ligeramente cargados hacia la periferia del círculo de radio  $\delta = 1$ . Esto nos indica que las partículas son altamente anisotrópicas. En el panel (b), con  $k = 5$ , se forman agregados de dos y tres partículas, pero también se observan algunas “cadenas” de entre cinco y diez partículas. En el panel (e) los puntos se localizan más cerca del centro del círculo de radio  $\delta = 1$ . Esto nos indica que las partículas son menos anisotrópicas que las del caso con  $k = 0$ . Esto es de esperarse dado que a un mayor valor de  $k$  corresponde a una interacción mayor que tiende a acercar los núcleos

hacia el centro de las coronas. El panel (c) corresponde al caso  $k = 100$ . Los dímeros y trímeros comienzan a formar cadenas más grandes. El panel (f) muestra que los centros núcleos se encuentran muy cerca de los centros de las coronas, esto nos indica que las partículas son casi isotrópicas. Los resultados mostrados en los diagramas (d), (e) y (f), nos indican claramente que al aumentar el valor de la constante  $k$  las partículas se vuelven menos anisotrópicas.

Para el caso con  $k = 0$  el potencial entre la corona y el núcleo es cero, es decir, no hay potencial entre ellos y por tanto el núcleo se puede mover libremente dentro de la corona excepto por la reflexión inducida por el hecho de que el núcleo no puede salir de la corona. Cuando aumentamos el valor de  $k$ , el potencial 5.3.1 tiene una contribución cada vez mayor, entonces mover el núcleo del centro implica más energía al sistema y es por ello que con  $k$  grande los centros de los núcleos no se separan mucho de los centros de las coronas.

Veamos ahora que pasa con la anisotropía de las partículas al aumentar la densidad del sistema. En la Fig. 5.5.3 se muestran las configuraciones espaciales para tres sistemas con  $k = 5$  y  $\lambda = 2.5$  (paneles superiores), y los “diagramas de anisotropía” para las configuraciones espaciales correspondientes (paneles inferiores). El patrón (a) corresponde a una densidad de 0.3, en esta configuración tenemos dímeros, trímeros y unas cuantas cadenas de átomos. El panel (b) es para una densidad de 0.5. Observamos que se forman cúmulos de cuatro o cinco partículas. Finalmente el sistema con  $\rho^* = 0.7$  forma cúmulos más grandes, hexágonos, pero en algunas zonas estos cúmulos se unen. En los paneles (d), (e) y (f), se observa cómo la anisotropía de las partículas aumenta al aumentar la densidad del sistema, pues los puntos en (f) se encuentran más alejados del centro que en (d) y (e).

Cuando aumentamos la densidad del sistema, como se puede observar en la Fig. 5.5.4 ((a) y (b)), en un principio (panel (a)) observamos que los dímeros y trímeros no se tocan entre sí, es decir, no hay traslapes de las coronas de los dímeros con las coronas de los trímeros. Al agregar las partículas rojas los traslapes de las coronas aumentan (panel (b)), para disminuir traslapes estas partículas se agregan a algún dímero o trímero pero además la anisotropía de las partículas aumenta (panel (c)). La energía del sistema disminuye al disminuir los traslapes de coronas, pero también hay una competencia con la energía proporcionada por la interacción entre el núcleo y la corona, la cual esta caracterizada por el parámetro  $k$ . Al aumentar la densidad, el sistema prefiere disminuir traslapes que mantener a la corona y al núcleo centrados.

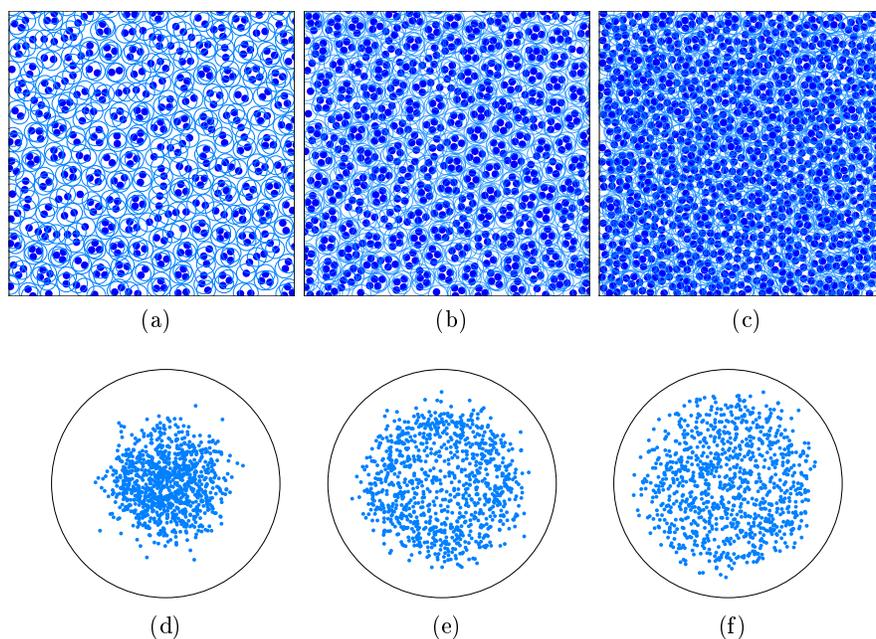


Figura 5.5.3: Resultado de introducir un potencial de interacción entre el núcleo y la corona de las partículas. Los tres casos considerados corresponden a  $k = 5$  y  $\lambda = 2.5$ , para las siguientes densidades a)  $\rho^* = 0.3$ , b)  $\rho^* = 0.5$  y c)  $\rho^* = 0.7$  y a una temperatura de  $T^* = 0.1$ . Se observa la formación de agregados de partículas y el aumento de anisotropía al aumentar la densidad.

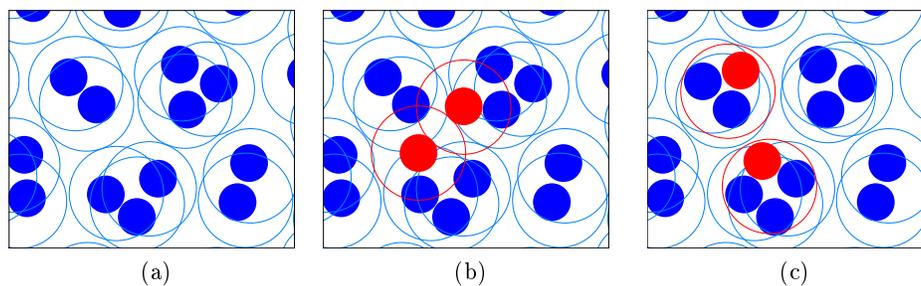


Figura 5.5.4: a) Configuración a una densidad baja. b) Aumentamos la densidad al agregar más partículas (rojas) y c) el sistema se acomoda para disminuir traslapes. Las partículas se vuelven más anisotrópicas.

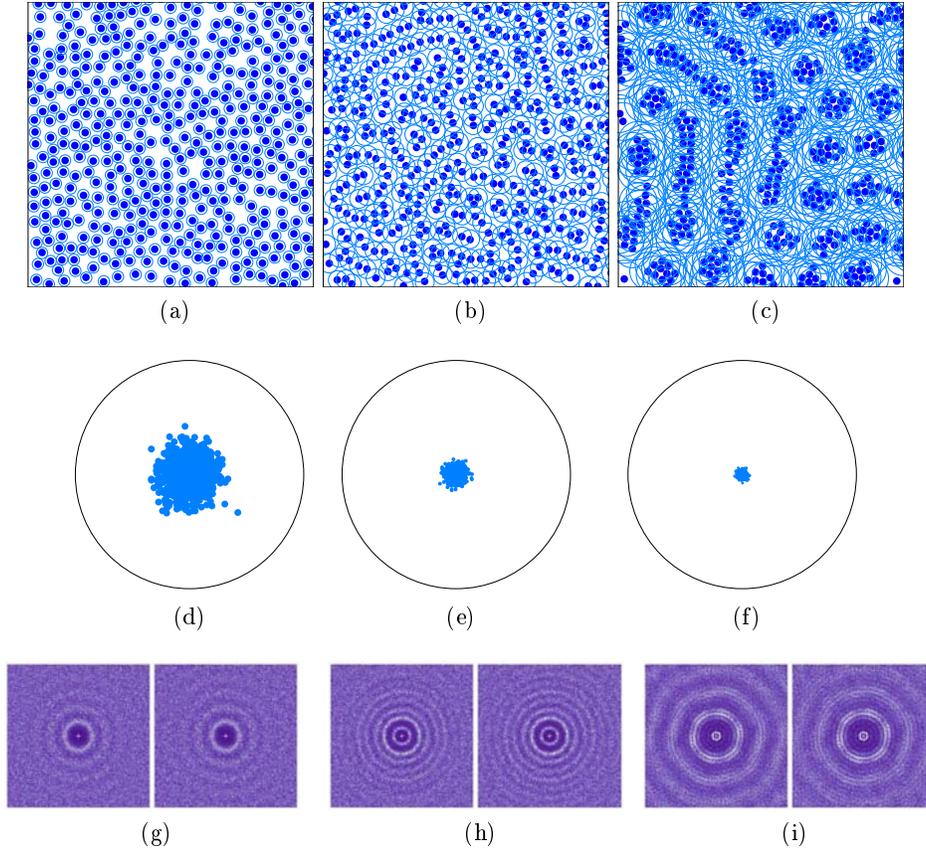


Figura 5.5.5: Arriba: configuraciones espaciales para tres sistemas, los tres tienen una densidad de  $\rho^* = 0.3$ , una constante  $k = 100$  y se encuentran a una temperatura de  $T^* = 0.1$ . Para a)  $\lambda = 1.5$ , b)  $\lambda = 2.5$  y c)  $\lambda = 5$ . En medio se presentan los "diagramas de anisotropía" correspondientes a los paneles (a), (b) y (c), respectivamente. Abajo se muestran los diagramas correspondientes para núcleos y coronas, de las configuraciones (a), (b) y (c) correspondientes.

Ahora veamos qué pasa con los sistemas si variamos la constante  $\lambda$ . Los sistemas de la Fig. 5.5.5 se encuentran a la misma densidad de 0.3 y tienen una constante  $k = 100$ . Para el panel (a) con una  $\lambda = 1.5$ , se observa que el sistema se encuentra desordenado, la densidad baja y el tamaño pequeño de la corona permite a las partículas evitar traslapes de coronas y alcanzar un equilibrio. Al aumentar el tamaño de la corona, panel (b) con una  $\lambda = 2.5$  observamos que el sistema forma una especie de patrón de líneas, con el fin

de reducir los traslapes entre coronas. Para dos líneas próximas las partículas se acomodan para que no se toquen sus coronas y en cada línea específica, se observa que hay tres traslapes por partícula. Finalmente para una  $\lambda = 5$ , donde el diámetro de la corona es 5 veces más grande que el diámetro del núcleo, se observa en la configuración (c) que el sistema se ve obligado a formar agregados grandes, incluso en la parte izquierda se forman una especie de “líneas” con los agregados. En los paneles (d), (e) y (f) observamos cómo disminuye la anisotropía de las partículas al aumentar el tamaño de la corona, pues los puntos en (f) se encuentran más centrados que los puntos en (d) y (e).

Para este caso también se presentan los patrones de difracción, ver Apéndice C, de los núcleos (derecha) y las coronas (izquierda). Los paneles (g), (h) e (i), correspondientes a las configuraciones espaciales de los paneles superiores. Las configuraciones (a) y (b) no presentan una estructura cristalina, por tanto se tiene un sistema amorfo, lo cual se refleja con círculos en los patrones de difracción. Para la configuración (c), los patrones correspondientes exhiben una estructura hexagonal, como se puede apreciar en los patrones (i), sin embargo, estos no se encuentran bien definidos. En este último caso se puede observar que en un agregado de partículas se tiene una estructura compacta (panel (c)), o hexagonal, pero el sistema completo no la presenta, es decir, sólo se tiene este arreglo de manera local.

Al aumentar el tamaño de la corona, el sistema tiende a formar agregados más grandes que le permiten disminuir el número de traslapes entre coronas. Al tener coronas muy grandes, los núcleos que forman los agregados se acomodan en el centro de las coronas que los rodean, ello hace que la anisotropía de las partículas disminuya.

Los dos casos siguientes son muy interesantes, tienen que ver con la constante  $k$  del potencial tipo resorte entre el núcleo y la corona, y la temperatura del sistema. En primer lugar analizaremos como cambia la anisotropía de las partículas para un sistema con  $k = 0$  al ir bajando su temperatura. En segundo lugar haremos lo mismo pero con una  $k = 100$ .

Para el caso con  $k = 0$ , Fig. 5.5.6, tenemos un sistema con  $\rho^* = 0.5$ ,  $\lambda = 2.5$  y  $k = 0$ , para tres temperaturas diferentes. En los paneles se tienen las configuraciones espaciales a (a)  $T^* = 0.5$ , (b)  $T^* = 0.3$  y (c)  $T^* = 0.1$ . En el panel (a) se observa que se forman agregados de tres o cuatro partículas, pero hay algunas coronas que forma parte de dos agregados. Mientras en el panel (c) se observa a los agregados bien definidos, de manera que las coronas de las partículas que los forman no se tocan con las coronas de otros agregados. En los paneles de abajo se presentan los “diagramas de anisotropía” en forma de histogramas. Éstos se obtienen de la siguiente manera, se almacena

el desplazamiento  $\delta$  de los núcleos de las partículas respecto al de las coronas para veinte configuraciones distintas. A continuación a partir de estos datos se realizan los histogramas correspondientes como función del desplazamiento. El primer histograma (panel (d)) corresponde a la temperatura alta de 0.5, la barra con mayor número de partículas es la que se encuentra entre  $0.9 \leq \delta \leq 1$ . El segundo histograma, panel (e), corresponde a la temperatura de 0.3 y nuevamente la barra de mayor altura corresponde a  $\delta$  entre 0.9 y 1 pero en esta ocasión el altura de esta barra es aún mayor. Finalmente el tercer histograma, panel (f), corresponde a una temperatura baja de 0.1 en donde el número de partículas muy anisotrópicas aumenta considerablemente. Hemos visto que para el caso en que  $k = 0$ , la anisotropía de las partículas aumenta al disminuir la temperatura del sistema.

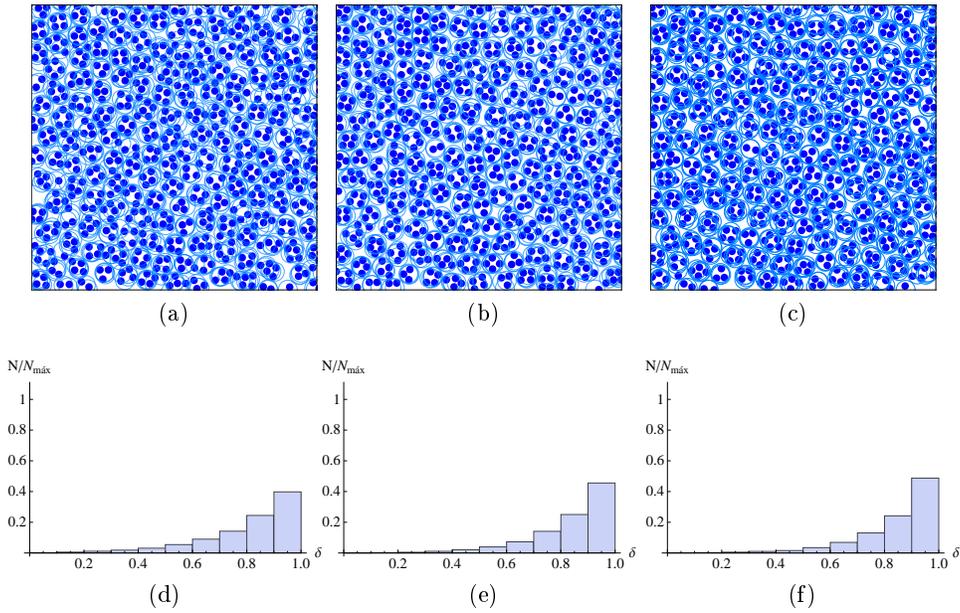


Figura 5.5.6: Configuraciones espaciales para un sistema con  $\rho^* = 0.5$ ,  $\lambda = 2.5$  y  $k = 0$ , a diferentes temperaturas, a)  $T^* = 0.5$ , b)  $T^* = 0.3$  y c)  $T^* = 0.1$ . Paneles inferiores: los histogramas de anisotropía correspondientes. Observamos que la anisotropía de las partículas aumenta al disminuir la temperatura.

Quando el sistema tiene una  $k = 0$ , no hay contribución energética del potencial entre la corona y el núcleo, por lo que el núcleo puede colocarse en cualquier lugar dentro de la corona. Al bajar la temperatura, el sistema sólo buscará reducir el número de traslapes para disminuir su energía, sin

importar la ubicación entre los centros de la corona y el núcleo. Esto lo lleva a formar agregados de mayor tamaño, en los cuales los núcleos se ubican en la periferia de las coronas, por lo que la anisotropía de las partículas aumenta.

Para segundo caso, en el que  $k = 100$  el resultado es opuesto al anterior, como veremos a continuación. En la Fig. 5.5.7 tenemos las configuraciones espaciales para un sistema con  $\rho^* = 0.5$ ,  $\lambda = 2.5$  y  $k = 100$ , a tres temperaturas (a)  $T^* = 0.5$ , (b)  $T^* = 0.3$  y (c)  $T^* = 0.1$  y sus correspondientes histogramas (páneos (d), (e) y (f)). Para una temperatura de 0.5, panel (d), la barra más alta del histograma tiene valores de  $\delta$  entre 0.1 y 0.2. Para la temperatura media de 0.3, panel (e), notamos que las partículas se hacen más isotrópicas pues ahora tenemos una mayor cantidad de ellas entre valores de 0 y 0.1. Finalmente, a la temperatura de 0.1, panel (f), casi todas las partículas se encuentran entre  $0 \leq \delta \leq 0.1$ . De estos histogramas notamos que las partículas se vuelven más isotrópicas conforme la temperatura disminuye.

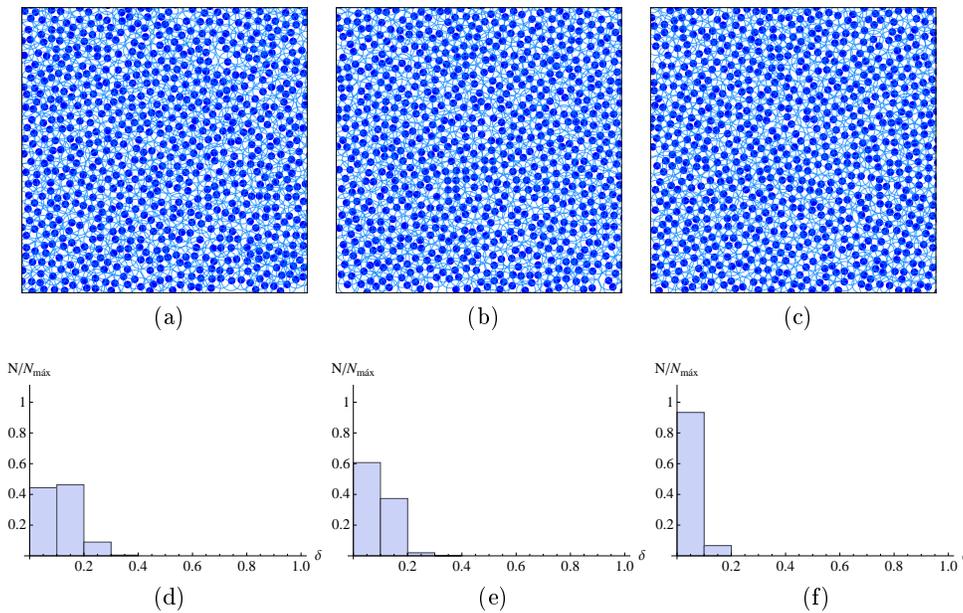


Figura 5.5.7: Configuraciones espaciales para un sistema con  $\rho^* = 0.5$ ,  $\lambda = 2.5$  y  $k = 100$ , a)  $T^* = 0.5$ , b)  $T^* = 0.3$  y c)  $T^* = 0.1$ . Los histogramas de anisotropía para las temperaturas correspondientes. Observamos que las partículas se vuelven más isotrópicas al disminuir la temperatura.

La razón de que la anisotropía disminuya al bajar la temperatura en el caso con  $k = 100$ , se debe a que el movimiento térmico no es capaz de

deformar la partícula considerablemente al disminuir la temperatura.

## 5.6. Conclusiones

En esta parte del trabajo se propuso un modelo simple de una partícula deformable, el cual consiste en una partícula con un núcleo duro, una corona blanda y un potencial de interacción tipo resorte no lineal entre ambos. La interacción entre el núcleo y la corona permite introducir deformabilidad en partículas y la manera de como varía esta deformación depende de los parámetros que caracterizan al sistema (la densidad, el tamaño de la corona respecto al núcleo y el valor de la constante  $k$ ).

Para sistemas con diferente constante  $k$ , a la misma densidad y con igual  $\lambda$ , la anisotropía de las partículas disminuye al aumentar el valor de  $k$ . Puesto que para  $k = 0$  la contribución energética de la interacción entre el núcleo y la corona es cero, entonces el sistema prefiere disminuir traslapes para alcanzar un estado de mínima energía en lugar de conservar la isotropía de las partículas, para ello forma agregados en donde las partículas tienen una anisotropía alta. Cuando  $k$  toma valores más grandes, existe una competencia entre reducir traslapes y mantener al núcleo centrado con la corona, por lo que las partículas se tornan más isotrópicas.

Al incrementar la densidad, el número de traslapes entre las partículas aumenta. Para alcanzar un estado de mínima energía, las partículas se vuelven más anisotrópicas, esto se debe a que en un sistema con alta densidad el espacio disponible para las partículas es menor que en un sistema con densidad baja, lo que lleva a disminuir los traslapes sacrificando el estado isotrópico de las partículas.

En el caso en el que se varía la constante  $\lambda$ , la energía del sistema aumenta al incrementar su valor. Para disminuir la energía es necesario reducir el número de traslapes. Para ello el sistema forma agregados más grandes, en estos agregados los núcleos se encuentran en el “centro” de las coronas que conforman el cúmulo. Así, el sistema puede además disminuir la energía manteniendo al núcleo y a la corona centrados. Es por ello que al incrementar el valor de  $\lambda$  la anisotropía de las partículas disminuye.

En cuanto a la variación de temperatura, la situación es más compleja. Por ejemplo, para un sistema con  $k = 0$ , al bajar la temperatura el sistema necesita reducir el número de traslapes sin importar si la corona y el núcleo se encuentran concéntricos. Para ello se forman agregados en los cuales los núcleos se encuentran en periferia de las coronas, si la corona es grande entonces los agregados se forman con más partículas, evitando que las coronas

entre cúmulos vecinos se traslapen. Debido a esto las partículas se tornan más anisotrópicas. Para un sistema con  $k = 100$ , la anisotropía de las partículas disminuye considerablemente al disminuir la temperatura del sistema, esto se debe a que el movimiento térmico no es capaz de deformar la partícula y entonces las partículas son casi isotrópicas.

Salvo en algunos casos, las estructuras encontradas con este modelo de partícula deformable no forman patrones “periódicos”, es decir, no tienen estructuras cristalinas. Esto se comprobó obteniendo los patrones de difracción correspondientes a núcleos y coronas para los diferentes sistemas. Al agregar un potencial entre la corona y el núcleo, la anisotropía de las partículas se ve modificada, esta anisotropía no es uniforme para todas las partículas y entonces el sistema completo pasa a ser no homogéneo. Esta característica le quita simetría a la estructura y ello afecta en la formación de patrones periódicos.

## Capítulo 6

# Partículas con forma triangular

En este capítulo se estudiarán más a detalle las interacciones de depleción (Capítulo 3), específicamente enfocadas a partículas planas con forma triangular. Esta investigación está motivada por un trabajo experimental en donde sumergen nanoprismas de oro con forma triangular en una suspensión coloidal de polímeros [31].

Analizaremos un sistema con partículas coloidales de forma triangular sin grosor, las cuales están inmersas en una suspensión coloidal de partículas esféricas y la interacción entre ellas es de tipo partícula dura. La finalidad de analizar este sistema es entender el autoensamblado de partículas coloidales con forma triangular utilizando únicamente interacciones de depleción, particularmente queremos observar si este tipo de interacción es suficiente para explicar el hecho experimental de que los triángulos se alinean vértice con vértice.

### 6.1. Interacciones de depleción entre dos placas planas

Supongamos que tenemos una suspensión coloidal de polímeros, estos polímeros se pueden tratar mediante un modelo sencillo de esfera dura penetrable, las esferas pueden traslaparse entre ellas pero actúan como esferas duras cuando interactúan con una pared o una partícula coloidal [16], este modelo sería una molécula de polímero ideal. A esta suspensión agregamos dos placas planas, las cuales están separadas una distancia  $h$  entre ellas.

La fuerza por unidad de área,  $K(h)$ , entre dos placas paralelas separadas una distancia  $h$ , es la diferencia de la presión osmótica dentro de las placas  $P_d$  y la presión osmótica fuera de las placas  $P_f$ , es decir,

$$K(h) = P_d - P_f. \quad (6.1.1)$$

En la Fig. 6.1.1, se observan dos placas paralelas rodeadas por polímeros ideales, el diámetro de los polímeros es de  $\sigma$  y como ya se había mencionado antes  $h$  es la distancia de separación entre las placas.

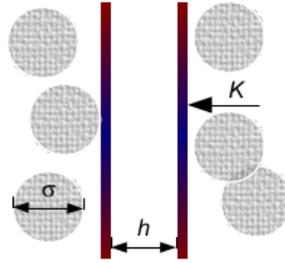


Figura 6.1.1: Esquema de dos placas paralelas sumergidas en una suspensión coloidal de polímeros ideales (grises), los cuales son tratados como esferas duras penetrables con un diámetro  $\sigma$  [16].

Recordando que la presión osmótica en el caso ideal está dada por la ecuación 3.2.2

$$P_{os} = \frac{N}{V} k_B T,$$

donde  $N$  es el número de polímeros ideales (en este caso),  $V$  el volumen de los mismos,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Entonces para el caso en que  $h$  es igual o mayor que  $\sigma$ , la presión osmótica es la misma entre las placas que fuera de ellas, por lo que

$$P_d = P_f.$$

Por otro lado, cuando la separación entre las placas es menor que el diámetro de los polímeros,  $h < \sigma$ , no hay partículas entre las placas y entonces la presión osmótica en esa región es cero,  $P_d = 0$ . Por lo tanto, la fuerza por unidad de área  $K(h)$  está dada por la siguiente ecuación

$$K(h) = \begin{cases} -\frac{N}{V} k_B T & h < \sigma \\ 0 & h \geq \sigma \end{cases}, \quad (6.1.2)$$

por lo que las placas terminan por juntarse. Conociendo la expresión de la fuerza es posible encontrar el potencial de interacción entre las placas ya que

$K(h) = -\frac{dW}{dh}$ , entonces  $dW = -K(h)dh$ . Integrando desde  $h$  hasta infinito obtenemos una ecuación para el potencial de interacción:

$$\begin{aligned}
 W &= \int_h^\infty -k(h)dh \\
 W &= \int_h^\sigma -\frac{N}{V}k_B T dh + \int_\sigma^\infty 0 \cdot dh \\
 W &= \begin{cases} -\frac{N}{V}k_B T(\sigma - h) & h < \sigma \\ 0 & h \geq \sigma \end{cases}, \quad (6.1.3)
 \end{aligned}$$

esta última ecuación es el potencial de interacción por unidad de área entre dos placas, debida a las fuerzas de depleción.

## 6.2. Ensamblado de nanoprismas triangulares de oro

Recientemente, Kaylie L. Young et al. [31], hicieron experimentos con un sistema de nanoprismas triangulares de oro con un espesor muy pequeño, los cuales se ensamblan en una estructura unilamelar.

En este trabajo observaron el ensamblado de dichos nanoprismas en presencia de interacciones atractivas de depleción y fuerzas electrostáticas repulsivas. Los nanoprismas fueron protegidos con un bicapa de cetiltrimetilamónio (CTAB) los cuales además se encuentran en una solución de micelas de CTAB, que serán las responsables de originar las fuerzas de depleción sobre los nanoprismas. Los autores de este estudio observaron que los nanoprismas se autoensamblaron en el equilibrio formando una estructura cristalina unilamelar, donde el espaciamiento entre los triángulos,  $d$ , dependió de diversos factores, como por ejemplo la concentración del tipo del surfactante CTAB como del tamaño de los prismas[31].

En la Fig. 6.2.1(a) se observa una representación de la estructura lamelar unidimensional que obtuvieron. Se puede observar que los nanoprismas están perfectamente alineados tanto en la posición de sus centros como en la orientación de sus vértices. En la Fig. 6.2.1(b) se presenta un acercamiento de la parte lateral de dos triángulos. En ellos se observa la bicapa de CTAB que los protege y las micelas de CTAB en la solución. Las micelas tienen un diámetro,  $d_{CTAB}$ , de aproximadamente el espesor de los prismas  $t_{prism}$ ,  $t_{bCTAB}$  es el espesor de la bicapa, la distancia de separación entre los triángulos es  $d$  y la distancia entre las bicapas es  $d_w$ . En la Fig. 6.2.1(c) se muestra una

fotografía de microscopía electrónica de transmisión del arreglo lamelar de nanoprismas triangulares de oro, para este caso la distancia de separación entre los triángulos es aproximadamente  $d = 29.9\text{nm}$ , la distancia entre bicapas es  $d_w = 16\text{nm}$  y la longitud de la arista de los triángulos es de  $145\text{nm}$ . En la Fig. (d) se presenta un perfil de difracción de rayos X (SAXS) para nanoprismas con una arista de longitud de  $145\text{nm}$ . Las estructuras lamelares obtenidas, contienen entre 10 y 15 nanoprismas.

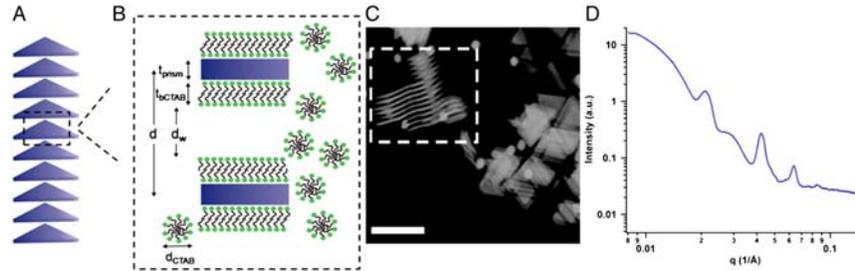


Figura 6.2.1: a) Estructura lamelar unidimensional de nanoprismas triangulares, b) perfil de dos triángulos con una bicapa de CTAB que los protege y micelas de CTAB en la solución, c) imagen de microscopía electrónica para la estructura resultante y d) perfil de difracción de rayos X (SAXS) [31].

Una manera alternativa de entender la formación de estos agregados de nanoprismas surge de considerar la entropía del sistema. El hecho de tener los nanoprismas juntos incrementa el volumen disponible para las micelas de CTAB, y ello les da mas libertad de movimiento, lo que hace que la entropía de traslación de las micelas aumente y disminuya la energía libre de todo el sistema.

Se ha estudiado que la presencia de una fuerza de repulsión de largo alcance incrementa la magnitud y el rango de los efectos de depleción [32], en este sistema tanto los nanoprismas como las micelas tienen una cierta cantidad de carga. Debido a este argumento se infiere que además existe una fuerza repulsiva, aparte de las interacciones de depleción y de una contribución pequeña de fuerzas de Van der Waals. Esta fuerza repulsiva proviene de las interacciones electrostáticas entre las bicapas de CTAB que protegen a los nanoprismas.

Para este tipo de sistemas con geometrías planas la ganancia de la energía libre al alinear los nanoprismas triangulares paralelos (cara-cara) es mucho mayor que la ganancia al alinearlos lado con lado o lado con cara [33]. El ensamblado de los nanoprismas se debe a un balance entre las interacciones

de depleción, de las cuales están a cargo las micelas, y de las interacciones electrostáticas debidas a las bicapas de CTAB que tienen los triángulos.

Una aplicación de este experimento es desarrollar procesos de purificación de nanoprismas en la síntesis de los mismos, pues esta no sólo produce prismas sino también partículas esféricas las cuales han sido difíciles de separar. Se ha predicho que este tipo de sistemas (estructuras periódicas lamelares) exhiben propiedades ópticas colectivas muy interesantes.

Se ha propuesto que la torca de Van der Waals es la responsable de inducir un orden orientacional en el autoensamblado de nanopartículas [34], pero como veremos más adelante este no es necesariamente el caso.

Es a partir de estos trabajos que surgió la idea de analizar el orden orientacional de nanopartículas que se lleva a cabo en algunos procesos de ensamblado y que en este caso específico serán partículas coloidales con forma triangular, utilizando sólo interacciones de depleción.

### 6.3. Metodología para la simulación

El sistema consiste en sumergir partículas coloidales con forma triangular sin espesor en una suspensión coloidal de partículas esféricas. El tamaño de las partículas triangulares debe ser mucho mayor al tamaño de las partículas esféricas de la solución para que se puedan observar los efectos de depleción. El estudio de este sistema se llevó a cabo mediante simulaciones de Monte Carlo en tres dimensiones utilizando un algoritmo básico de metrópolis (ver Capítulo 4), en un ensamble  $NVT$ .

El potencial de interacción entre las partículas, ya sean esféricas, triangulares o ambas, es un potencial tipo partícula dura. En la Fig. 6.3.1 se muestra el esquema para este potencial entre dos partículas esféricas, el cual tiene un valor  $V(r) = \infty$  para una distancia entre centros de partículas de  $r \leq \sigma_0$ , donde  $\sigma_0$  es el diámetro de las partículas esféricas, y  $V(r) = 0$  para  $r > \sigma_0$  lo que indica que las partículas no se pueden interpenetrar. Algo análogo ocurre para la interacción para las partículas triangulares con las esferas y para partículas triangulares entre sí.

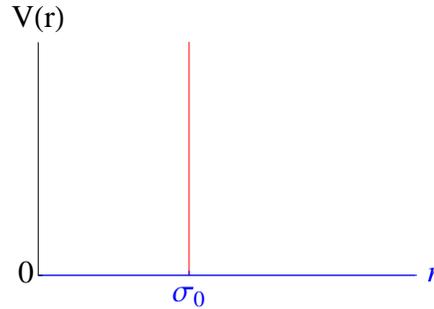


Figura 6.3.1: Potencial de esfera dura, donde  $r$  es la distancia centro a centro de las partículas y  $\sigma_0$  es el diámetro de las mismas.

Como el efecto que nos interesa estudiar es el autoensamblado de los triángulos, y en particular, la orientación entre sus vértices y dado que el cálculo de la distancia de separación entre triángulos con orientaciones arbitrarias en tres dimensiones es muy costoso numéricamente se decidió reducir los grados de libertad del sistema. Para esto se consideró que los centros de los triángulos ocupan posiciones arbitrarias, que los planos que contienen cada triángulo son paralelos entre sí y que la orientación de cada triángulo dentro del plano es arbitraria. Esto simplifica enormemente el cálculo numérico y permite estudiar el efecto en el que estamos interesados.

En la Fig. 6.3.2 se muestra una configuración inicial, en donde los triángulos se localizan en la caja de simulación en una posición y con una rotación aleatorias, pero con los planos que contienen a cada triángulo paralelos entre sí. Los triángulos están rodeados por partículas esféricas (coloides), representados por los puntos color azules en la Fig.6.3.2. La caja de simulación tiene lado  $L = \sigma_0 \sqrt[3]{N/\rho^*}$ , donde  $\sigma_0$  es el diámetro de las partículas esféricas,  $\rho^*$  es la densidad reducida y  $N$  es el número de partículas esféricas. En este caso, el tamaño del lado de la caja de simulación no depende del número de triángulos en la misma.

Los parámetros que se modificaron para este sistema fueron la densidad reducida de las partículas esféricas  $\rho^*$  (ver Apéndice A) y el tamaño del triángulo el cual se modificó variando el lado del mismo  $L_T$ , en unidades de  $\sigma_0$ . En la Tabla 6.1 se muestran las cantidades utilizadas.

En el caso de triángulos con  $L_T = 3, 4$  y  $5\sigma_0$ , las simulaciones se realizaron con 500 partículas esféricas y con  $10^7$  pasos de MC. Para un  $L_T = 10\sigma_0$  fue necesario aumentar el número de partículas a 2500 para evitar efectos de borde. en este caso se utilizaron  $10^8$  pasos de MC. Con el fin de acelerar la relajación del sistema se decidió mover los triángulos tres veces por cada

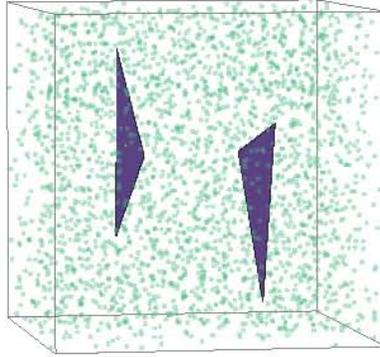


Figura 6.3.2: Configuración para un sistema con dos partículas coloidales con forma triangular sin espesor sumergidas en una suspensión coloidal de partículas esféricas (azules). Para una mejor visualización de las partículas triangulares, solo fueron dibujados los centros de las partículas esféricas.

siete movimientos de las partículas esféricas. La optimización de este sistema se llevó a cabo mediante listas de celda (ver Apéndice B).

Densidad $\rho^*$	Lado del triángulo $(L_T)\sigma_0$
0.3	3
0.4	4
0.5	5
0.6	10

Tabla 6.1: Parámetros que se utilizaron durante las simulaciones. La densidad reducida es  $\rho^*$  y el lado del triángulo es  $L_T$  en unidades de  $\sigma_0$ .

Para el análisis de las distancias de separación entre los triángulos y de esferas con triángulos se utilizó la librería GEOMETRY [35], generada por el Departamento de Computo Científico de la Universidad de Florida.

### 6.3.1. Análisis de resultados

Las cantidades que consideramos interesantes para analizar en nuestra sistema son las siguientes: la distancia entre los planos que contienen a los triángulos  $d_{\perp}$ , la distancia entre los triángulos medida de centro geométrico a centro geométrico de cada triángulo  $d$ , el ángulo entre los vértices de los

triángulos  $\theta$  (ver Fig. 6.3.3) y el parámetro de orden orientacional  $S$ , el cuál se definirá más adelante.

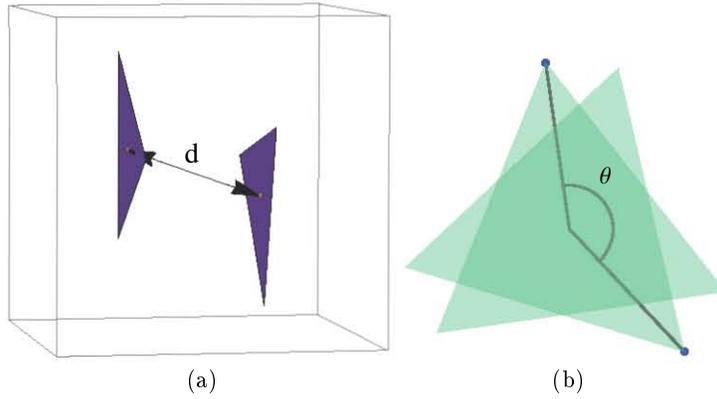


Figura 6.3.3: Para el análisis de resultados se calcularon: a) la distancia total entre los triángulos medida de centro geométrico a centro geométrico de los mismos  $d$  y b) el ángulo entre los triángulos considerando como referencia siempre los mismos vértices.

Para el cálculo del ángulo entre los vértices de los triángulos  $\theta$ , se escogieron un vértice de cada triángulo (fijos durante toda la simulación) y se calculó el ángulo entre ellos, como muestra en la Fig. 6.3.3 (b). Debido a que los vértices fueron los mismos durante toda la simulación esta cantidad  $\theta$ , se encuentra en el intervalo  $[-180^\circ, 180^\circ]$ .

Además de estas cantidades calculadas anteriormente también calculamos la desviación estándar del ángulo, dada por la siguiente ecuación

$$\sigma = \sqrt{\langle \langle \theta \rangle^2 - \langle \theta^2 \rangle \rangle}, \quad (6.3.1)$$

donde  $\langle \theta \rangle$  es el promedio del ángulo entre los triángulos y  $\langle \theta^2 \rangle$  es el promedio del cuadrado del ángulo.

El movimiento rotacional que tienen los triángulos es aleatorio, es decir la probabilidad de que el movimiento rotacional del triángulo sea en un ángulo negativo es igual a que el movimiento sea en un ángulo positivo, y por lo tanto  $\langle \theta \rangle = 0$ . Entonces la ecuación 6.3.1 se reduce a

$$\sigma = \sqrt{\langle \theta^2 \rangle} = \theta_{RMS}. \quad (6.3.2)$$

En este caso la desviación estándar del ángulo  $\sigma$  es igual a la media cuadrática del mismo  $\theta_{RMS}$ .

Además se introdujo un parámetro de orden orientacional específico para este sistema  $S$ , el cuál nos da información sobre el grado de orden del mismo [13]. Para el caso en el que el sistema se encuentra completamente ordenado,  $S$  toma el valor de 1, en cambio, en el caso en el que el sistema está desordenado toma valores menores que 1. En otras palabras, nos interesa que el valor de  $S$  sea 1 cuando los vértices de los triángulos forman un ángulo de  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  o  $-120^\circ$ , no es difícil demostrar que el parámetro de orden  $S$  definido como

$$S = \frac{1}{2} (3 * \cos^2(3\theta/2) - 1), \quad (6.3.3)$$

cumple con esta propiedad. Esto quiere decir que  $S$  toma el valor de 1 cuando los triángulos se encuentran perfectamente alineados vértice con vértice y cualquier otro valor menor a 1 en otro caso. Esto se muestra en la Fig. 6.3.4.

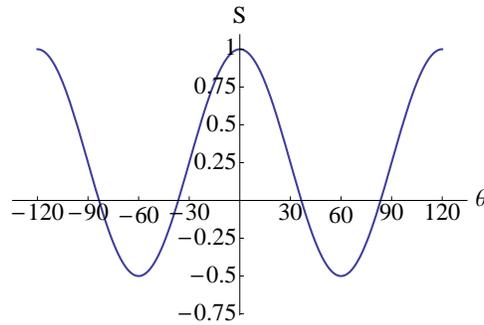


Figura 6.3.4: Parámetro de orden  $S$ , específico para un sistema con dos partículas triangulares, como función del ángulo entre los triángulos  $\theta$ .

Cuando las partículas triangulares se encuentran muy separadas, el movimiento angular de los triángulos es independiente entre ellos, es decir, no están correlacionados. Entonces, se puede calcular el promedio de la función  $S$  de la siguiente manera:

$$\langle S \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3 * \cos^2(3\theta/2) - 1) \right\rangle,$$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 * \cos^2(3\theta/2) - 1 \rangle,$$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} (3 * \langle \cos^2(3\theta/2) \rangle - 1),$$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \left( 3 * \frac{1}{2} - 1 \right) = \frac{1}{4}, \quad (6.3.4)$$

entonces el promedio de  $S$  es  $1/4$  cuándo los triángulos están muy separados.

## 6.4. Resultados con dos partículas triangulares

Los resultados que a continuación se presentan es para el caso en el que el sistemas contiene únicamente dos partículas triangulares.

Primero exploraremos el comportamiento del ángulo  $\theta$  durante el curso de la simulación, para dos triángulos que se encuentran muy separados. En la Fig. 6.4.1, se grafica el comportamiento del ángulo  $\theta$  como función de los pasos de MC, para un sistema con una densidad de  $\rho^* = 0.3$  y  $L_T = 5\sigma_0$ . Se observa que el ángulo oscila entre  $[-180^\circ, 180^\circ]$  de forma aleatoria. El promedio de los ángulos a lo largo de toda la simulación es aproximadamente  $0^\circ$ . Esto confirma el hecho de que cuando las partículas triangulares se encuentran muy separadas no hay una correlación angular entre ellas, es decir, el movimiento de rotación de una partícula triangular es independiente del movimiento de rotación de la otra.

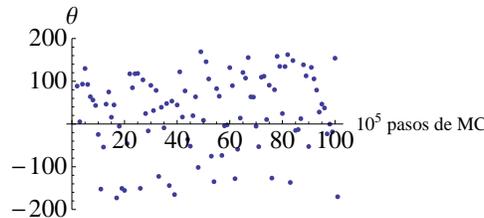


Figura 6.4.1: Ángulo entre los vértices de los triángulos  $\theta$ , como función de los pasos de MC para una sistema con densidad  $\rho^* = 0.3$  y con vértices de lado  $L_T = 5\sigma_0$ .

Ahora procedemos a mostrar los resultados para la distancia de separación entre triángulos para una realización típica de un sistema con  $L_T = 5\sigma_0$  para dos densidades diferentes,  $\rho^* = 0.3$  y  $\rho^* = 0.6$ . En la Fig. 6.4.2 se muestran las gráficas correspondientes a la distancia entre los triángulos  $d$  como función de los pasos de MC. Para el caso con densidad  $\rho^* = 0.3$  (panel (a)), la distancia entre los coloides varía entre 0 y  $8\sigma_0$  aproximadamente, mientras que para la densidad de  $\rho^* = 0.6$  (panel (b)) la distancia va de 0 a  $4\sigma_0$  aproximadamente. Los puntos en la panel (a) se observan más dispersos que los puntos en la panel (b), esto indica que los coloides se mueven más a

una densidad de baja. En ninguno de los casos el sistema se estabilizó a una distancia dada, es decir los triángulos no se encuentran juntos sino que están dispersos en la solución. Observamos entonces que para  $L_T = 5\sigma_0$  no tenemos autoensamblado de triángulos independientemente de la densidad del sistema. Este es un resultado general y podemos decir que para  $L_T = 5\sigma_0$  no obtenemos autoensamblado de triángulos independientemente de la densidad del sistema.

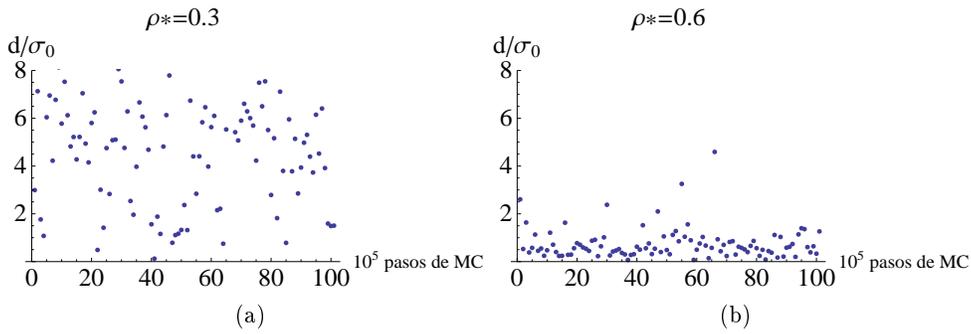


Figura 6.4.2: Gráficas de la distancia entre los triángulos  $d$  en términos de  $\sigma_0$  como función de los pasos de MC. Para una longitud del lado del triángulo  $L_T = 5\sigma_0$  a dos densidades distintas: a)  $\rho^* = 0.3$  y b)  $\rho^* = 0.6$ . En estos casos no se observa que los triángulos se agregan.

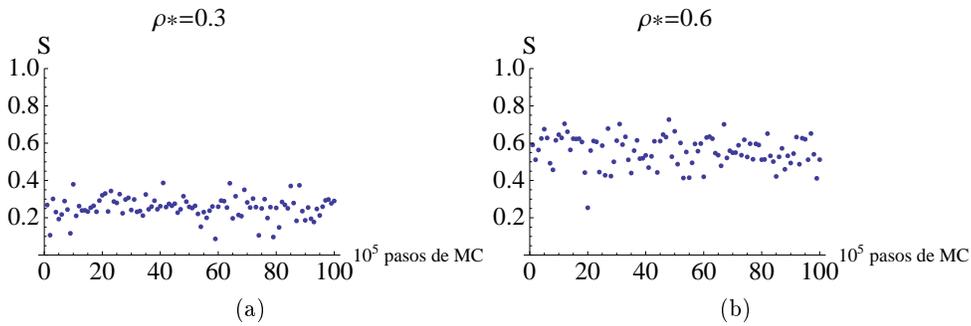


Figura 6.4.3: Gráficas del parámetro de orden  $S$  como función de los pasos de MC. Para  $L_T = 5\sigma_0$  a dos densidades distintas: a)  $\rho^* = 0.3$  y b)  $\rho^* = 0.6$ . Se observa que el sistema a mayor densidad está más ordenado.

En la Fig. 6.4.3 tenemos dos gráficas del parámetro de orden orientacional

$S$  como función de los pasos de MC. Nuevamente, para  $L_T = 5\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.3$  (panel (a)), se observa que  $S$  fluctúa alrededor del valor 0.25. En el panel (b) se muestra el caso con  $\rho^* = 0.6$ , se observa que en este caso  $S$  oscila alrededor de 0.6. En consecuencia el sistema a mayor densidad se encuentra más ordenado que el sistema a baja densidad, sin llegar a un orden perfecto.

Como pudimos observar, los efectos de depleción no son lo suficientemente grandes para los parámetros utilizados, en consecuencia consideraremos triángulos de mayor tamaño.

Al aumentar el tamaño de los triángulos, ahora con  $L_T = 10\sigma_0$ , los efectos de las interacciones de depleción son mucho más importantes. En la Fig. 6.4.4 se presentan dos gráficas para un sistema con una densidad de  $\rho^* = 0.5$ . En la primera de ellas (panel a) se muestra la gráfica de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$ . El promedio se calculó utilizando los valores de la distancia  $d$  durante el transcurso de la simulación. En este caso se observa que en un comienzo los coloides triangulares se encuentran separados, es decir, la distancia varía de  $6\sigma_0$  a  $8\sigma_0$  y conforme la simulación avanza la distancia va disminuyendo para finalmente estabilizarse a una  $\langle d/\sigma_0 \rangle \simeq 0.4$ , es decir, los coloides se han agregado. El hecho de que  $\langle d/\sigma_0 \rangle$  no sea igual a cero al final de la simulación se debe a las fluctuaciones térmicas del sistema.

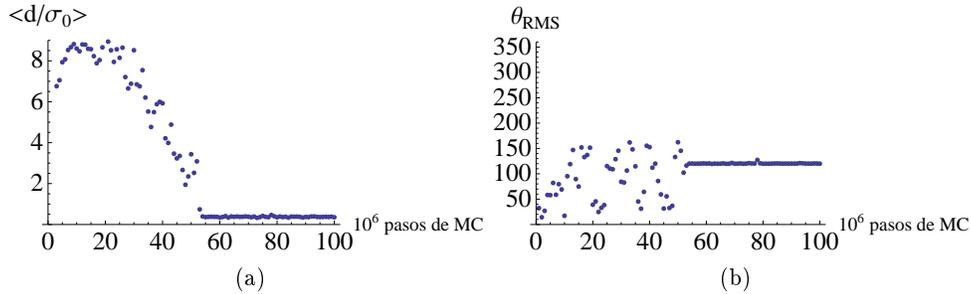


Figura 6.4.4: a) Gráfica de la distancia entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$  como función de los pasos de MC, b) media cuadrática del ángulo  $\theta_{RMS}$  también como función de los pasos de MC. Los parámetros del sistema son  $L_T = 10\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.5$ .

En la Fig. 6.4.4 (b) se grafica la media cuadrática del ángulo  $\theta_{RMS}$  dada por la Ec. 6.3.2, promediada como se describió anteriormente. En un principio observamos que  $\theta_{RMS}$  varía entre  $0^\circ$  y  $120^\circ$ , pero posteriormente se observa que  $\theta_{RMS}$  se estabiliza a un ángulo de  $120^\circ$ , es decir, los triángulos se alinean vértice con vértice. Si observamos con cuidado, el momento en que los triángulos se agregan (panel a) es el mismo en el que los triángulos se

alinean angularmente (panel b). *Esto demuestra que las fuerzas de depleción por sí mismas son capaces de alinear a los triángulos entre sí.*

Veamos ahora cómo se comporta el parámetro de orden para este mismo sistema. En la Fig. 6.4.5 (a) se grafica el parámetro de orden  $S$ , en donde se utiliza el valor de  $\theta_{RMS}$  para el valor del ángulo en la Ec. 6.3.3. Observamos que en un principio los valores de  $S$  están entre -0.25 y 0.8 aproximadamente, lo que nos indica que el sistema (los triángulos) está desordenado. Posteriormente  $S$  toma valores muy cercanos a 1, es decir, en esta etapa de la simulación el sistema de triángulos está ordenado.

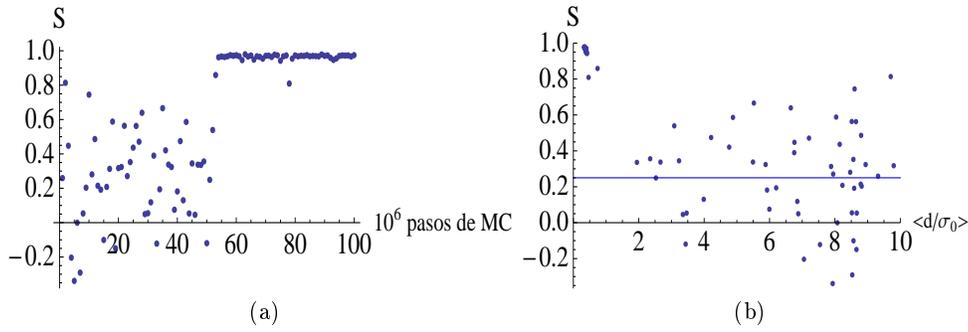


Figura 6.4.5: Gráficas. a) Parámetro de orden  $S$  como función de los pasos de MC y b) parámetro de orden  $S$  como función de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$ . Los parámetros del sistema son  $L_T = 10\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.5$ .

En la Fig. 6.4.5 (b) se muestra la gráfica correspondiente al parámetro de orden  $S$  como función de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$ . Observamos que los triángulos se alienan, es decir  $S$  toma valores cercanos a 1, cuando se encuentran juntos. Para el caso en que los triángulos están separados, el parámetro de orden tiene valores entre -0.25 y 0.8, lo que nos indica que no están alineados.

La razón por la cual los triángulos se alinean es la misma por la cual se agregan, es decir, la entropía del sistema aumenta. Cuando los triángulos se juntan el volumen total disponible para que las esferas se muevan es mayor que el volumen cuando los triángulos están separados.

En la Fig. 6.4.6, se muestran dos configuraciones espaciales típicas, al inicio (a) y al final (b) de la simulación, para un sistema con  $\rho^* = 0.5$  y  $L_T = 10$ . En estas se puede observar que al inicio de la simulación (panel (a)) los triángulos se encuentran separados y con un ángulo aleatorio entre ellos, mientras que al final de la misma (panel (b)) los triángulos se han

juntado y alineado.

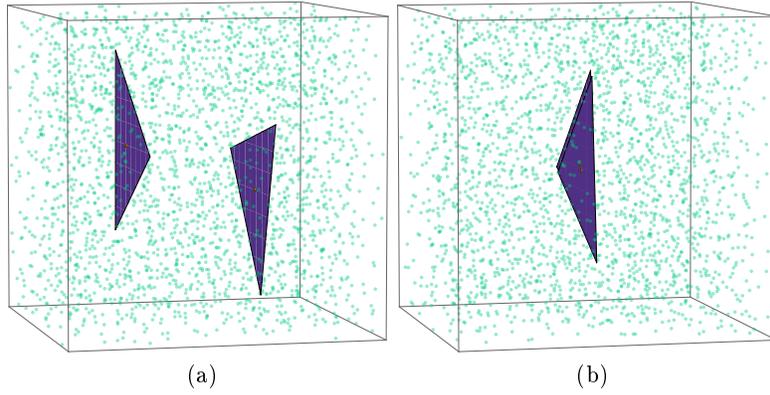


Figura 6.4.6: Configuraciones espaciales típica al inicio a) y al final B) para un sistema con  $\rho^* = 0.5$  y  $L_T = 10$ . Se observa que los triángulos, inicialmente separados y con ángulos relativos arbitrarios terminan por juntarse y alinearse.

En la Fig. 6.4.7 (a) se grafica la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$  como función de los pasos de MC, en donde se han promediado los resultados de cuarenta simulaciones. Vemos claramente que los triángulos se agregan al final de la simulación. En la Fig. 6.4.7 (b) corresponde al parámetro de orden  $S$ , observamos que  $S$  toma el valor de 1 lo que significa que los triángulos terminan por alinearse. Finalmente, en la Fig. 6.4.7 (c) se tiene el parámetro de orden  $S$  como función de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$ . En esta gráfica se puede observar que los puntos con valores cercanos a  $S = 1$  son aquellos en los que la distancia entre los triángulos es pequeña, es decir, cuando los triángulos se encuentran juntos. Para los demás puntos se observa que tienen una tendencia a fluctuar alrededor de  $S = 1/4$ , lo cual significa que sus orientaciones no están correlacionadas.

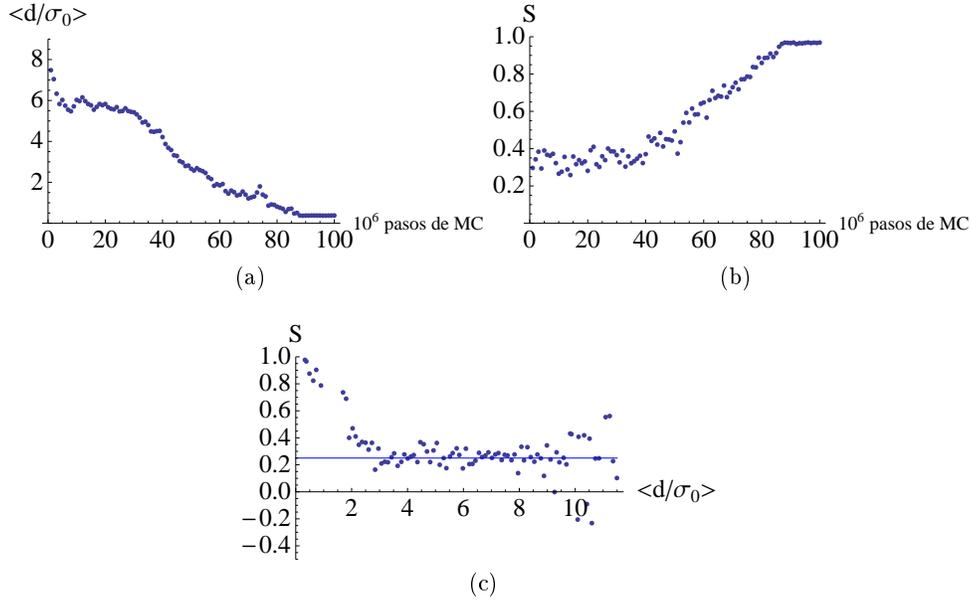


Figura 6.4.7: a) Gráfica de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$  como función de los pasos de MC. b) Gráfica del parámetro de orden  $S$  como función de los pasos de MC. c) Gráfica del parámetro de orden como función de la distancia promedio entre los triángulos  $\langle d/\sigma_0 \rangle$ . Los parámetros del sistema son  $L_T = 10\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.5$ . Se realizó un promedio sobre 40 simulaciones.

#### 6.4.1. Cálculo de la torca ejercida entre los dos triángulos

En esta sección calculamos la torca entre dos triángulos sin espesor que se encuentran juntos pero no alineados vértice con vértice, como se muestra en la Fig. 6.4.8 (a). Para ello utilizaremos la Ec. 3.2.3  $F_{dep} = -P_{os}V_{dep}$ , donde  $P_{os}$  es la presión osmótica  $P_{os} = \frac{N}{V}k_B T$ .

Para obtener el volumen de depleción  $V_{dep}$ , necesitamos primero calcular el área de intersección de los triángulos (área sombreada) en la Fig. 6.4.8 (a). Esta cantidad representa el área de depleción  $A_{dep}$  de los triángulos cuando se encuentran juntos y desalineados. El volumen de depleción  $V_{dep}$  será igual a  $\sigma_0 A_{dep}$ , donde  $\sigma_0$  es el diámetro de las partículas esféricas.

Para obtener el área de depleción calculamos el área de los “picos” que salen de la estrella en la Fig. 6.4.8 (a). Posteriormente restamos tres picos al área de triángulo, obteniendo finalmente el área sombreada y por tanto el área de depleción:  $A_{dep} = A_{Triángulo} - 3A_{Picos}$ .

La expresión para el volumen de depleción  $V_{dep}$  que obtuvimos es la siguiente:

$$V_{dep} = \frac{1}{8} L_T^2 \sigma_0 \csc(\theta) \left[ 3 - \sqrt{3} \cot\left(\frac{1}{6}(\pi + 3\theta)\right) + 2\sqrt{3} \sin(\theta) \right]. \quad (6.4.1)$$

Esta función se muestra en la Fig. 6.4.8 (b). En la gráfica se presenta el volumen de depleción como función del ángulo entre los triángulos (calculado de la misma forma que en la Fig. 6.3.3 (d)). El ejemplo que se muestra es para un lado de triángulo  $L_T = 10\sigma_0$  y se observa que el volumen de depleción tiene un mínimo en  $60^\circ$  y un máximo en  $0^\circ$  y  $120^\circ$ , justo cuando los triángulos se encuentran alineados vértice con vértice.

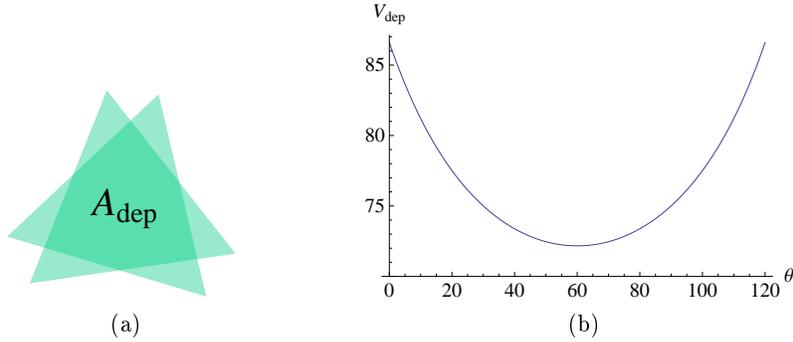


Figura 6.4.8: a) Área de depleción entre los triángulos (área más oscura) y b) gráfica del volumen de depleción  $V_{dep}$  como función del ángulo entre los triángulos.

Ahora calcularemos la torca entre los dos triángulos debida a las interacciones de depleción. Para ello consideramos que nuestro sistema se encuentra a un volumen y temperatura constante (pues el sistema no depende de la temperatura).

La torca está definida como

$$\tau = -\frac{dF}{d\theta},$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre los triángulos y  $F$  es un potencial termodinámico, que en este caso es el potencial de Helmholtz  $F = U - TS$  (Ec. 4.2.2). Entonces, y

$$\tau = -\frac{d}{d\theta}(U - TS)$$

$$\tau = - \frac{-PdV - SdT}{d\theta}.$$

El segundo término del lado derecho de la ecuación es cero pues consideramos que el sistema está a temperatura constante. La presión corresponde a la presión osmótica  $P_{os}$  y el volumen corresponde al volumen de depleción  $V_{dep}$  dado por la Ec. 6.4.1. Finalmente la ecuación para la torca es

$$\tau = P_{os} \frac{dV_{dep}}{d\theta}. \quad (6.4.2)$$

Analicemos esta ecuación mediante unos ejemplos. Comencemos con un estado en el que los triángulos están perfectamente alineados vértice con vértice como se muestra en la Fig. 6.4.9 (a). Consideremos que uno de los triángulos está fijo y observemos que al estar alineados el volumen de depleción es máximo. Si uno de los triángulos gira en sentido contrario a las manecillas del reloj (ángulos negativos) como en la Fig. 6.4.9 (b) entonces el cambio en el volumen de depleción es negativo, pues este disminuye, y el cambio en el ángulo también es negativo, por tanto la torca es positiva de acuerdo con la Ec. 6.4.2. Si por el contrario, uno de los triángulos gira en sentido de las manecillas del reloj como en la Fig. 6.4.9 (c), tenemos un cambio negativo en el volumen de depleción y un cambio positivo en el ángulo, por lo que la torca es positiva. En otras palabras, la torca tratará de mantener a los triángulos alineados entre sí.

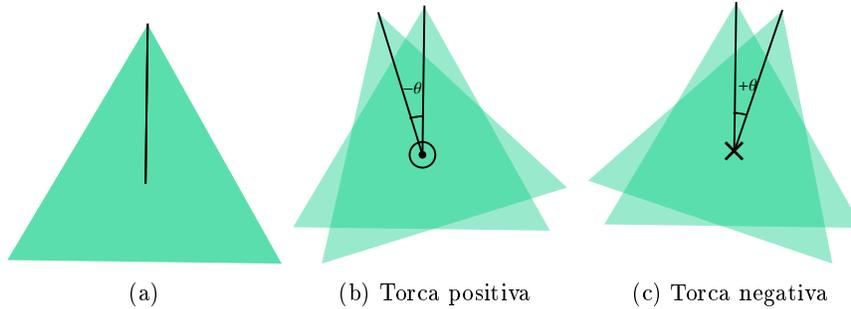


Figura 6.4.9: a) Triángulos completamente alineados, b) uno de los triángulos forma un ángulo de  $-\theta$  respecto al otro triángulo. En este caso la torca es positiva y tratará de restituir el estado alineado. c) Ahora el triángulo está rotado un ángulo  $+\theta$ , en este caso la torca es negativa y nuevamente trata de restituir el estado alineado.

En la Fig. 6.4.10, se muestra la gráfica de la torca entre dos triángulos que se encuentran juntos, tal como se obtiene de la Ec. 6.4.2. Consideremos primero los ángulos que están en el intervalo  $[-60^\circ, 60^\circ]$ , pues por la simetría de los triángulos los demás estados con ángulos mayores son equivalentes mediante una rotación. En la gráfica se observa que la torca tiene valores positivos cuando el ángulo entre los triángulos es negativo y valores negativos cuando el ángulo entre los triángulos es positivo. Se observa además que en  $60^\circ$  y  $-60^\circ$  el valor de la torca es cero y además cambia de signo al cruzar este valor, lo cuál indica que cuando los triángulos están en un ángulo relativo entre ellos de  $60^\circ$  las fuerzas de depleción no intentan restituir este estado en caso de que una fluctuación térmica lo aleje de este. Este comportamiento indica que una pequeña fluctuación en el ángulo alrededor de este valor será amplificado por las fuerzas de depleción para tratar de llegar al estado alienado.

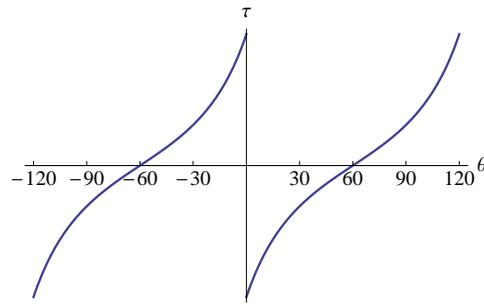


Figura 6.4.10: Torca entre dos triángulos juntos como función del ángulo entre ellos.

## 6.5. Resultados con más partículas triangulares

Ya hemos visto lo que sucede con nuestro sistema cuando consiste de dos partículas triangulares. Veamos ahora cómo se comporta nuestro sistema al incrementar el número de triángulos.

El objetivo de aumentar el número de triángulos es observar si se forman agregados con un número arbitrario de ellos o si por el contrario el incremento en el número de triángulos afecta de alguna manera la formación de agregados.

Consideremos en primer lugar el caso con tres triángulos, a una densidad de  $\rho^* = 0.5$  y con el lado del triángulo  $L_T = 10\sigma_0$ . En la Fig. 6.5.1(a) tenemos

una configuración inicial en donde los triángulos se encuentran separados y con ángulos aleatorios entre ellos y en la Fig. 6.5.1(b) observamos la configuración final en la cual los triángulos se encuentran juntos y alineados vértice con vértice. Nuevamente observamos que los triángulos pasan de un estado de desorden y dispersos a un estado alineado y agrupado.

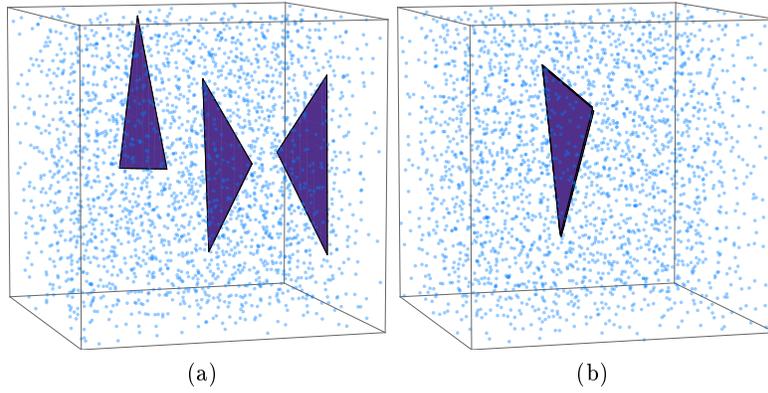


Figura 6.5.1: Configuraciones inicial (a) y final (b) para un sistema con tres partículas coloidales con forma triangular. Se observa que en un principio los triángulos se encuentran separados y formando ángulos aleatorios entre ellos. Al final, los triángulos se agrupan y se alinean.

Para analizar cuantitativamente el grado de alineamiento entre los triángulos, recurriremos nuevamente al cálculo del parámetro de orden  $S$ . Para ello necesitamos generalizar nuestra definición original, que es útil únicamente para dos triángulos. Para esto necesitamos calcular primero el vector director  $\hat{\theta}$  del sistema, este vector es el resultado de promediar los ángulos respecto a un eje arbitrario del plano en el que se encuentran los triángulos. En la Fig. 6.5.2 se muestra  $\hat{\theta}$  en un caso particular. Entonces el parámetro de orden se obtiene de la siguiente expresión:

$$S = \frac{1}{2N_T} \sum_{i=1}^{N_T} \left[ 3 \cos^2 \left( \frac{3\theta_i}{2} \right) - 1 \right], \quad (6.5.1)$$

donde  $N_T$  es el número de triángulos y  $\theta_i$  corresponde al ángulo entre el vector director y la línea que une a al centro del  $i$ -ésimo triángulo y el vértice más cercano, por lo que  $\theta_i$  estará definido en el intervalo  $[-60^\circ, 60^\circ]$ .

En la Fig. 6.5.5, se muestra el parámetro de orden  $S$  para este sistema como función del número de pasos de MC. Observamos que en un principio

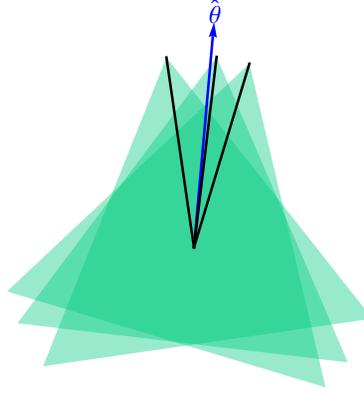


Figura 6.5.2: Esquema de vector director  $\hat{\theta}$  obtenido para un caso particular con tres triángulos.

no hay alineación entre los triángulos y que al final de la simulación los triángulos se encuentran alineados, teniendo valores  $S$  alrededor de 1.

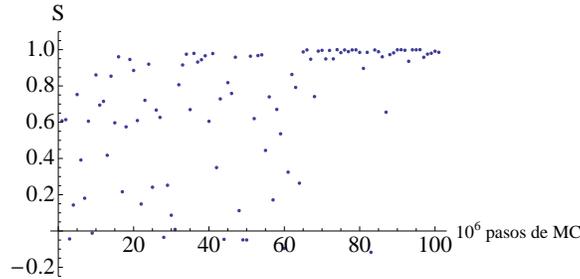


Figura 6.5.3: Parámetro de orden  $S$  como función de los pasos de MC para el sistema con 3 triángulos de la Fig. 6.5.1.

En los casos con más de tres triángulos, encontramos que el sistema tarda mucho tiempo en agregarse y relajarse, dado que la cinética es extremadamente lenta, por esta razón cambiamos la estrategia de simulación. Ahora comenzamos con un estado inicial en el cual todos los triángulos están agregados y alineados, con el fin de observar si este estado permanece de manera definida durante el tiempo de simulación o si hay un cambio en su estado.

En la Fig. 6.5.4 se muestran la configuración inicial y final ((a) y (b) respectivamente) para un sistema con 60 triángulos. Como dijimos anteriormente en la configuración inicial (panel (a)), los triángulos se encuentran juntos y alineados. En la configuración final (panel (b)) se observa que los

triángulos se dispersan a lo largo del plano en el que se encuentran y se pierde la alineación entre los vértices, sin embargo el agregado sigue manteniendo su unidad.

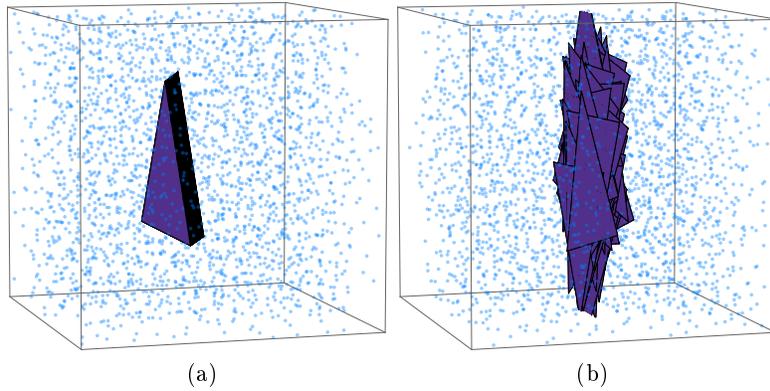


Figura 6.5.4: Configuración a) inicial y b) final para un sistema con  $N_T = 60$  triángulos, donde se observa que el sistema se desordenan. Los triángulos que en un principio se encuentran juntos al final se dispersan a lo largo y ancho del plano que los contiene. Los parámetros del sistema son  $L_T = 10\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.5$ .

El parámetro de orden  $S$  para este sistema como función del número de pasos de MC se muestra en la Fig. 6.5.5, observamos claramente el efecto de desalineamiento entre los triángulos hasta que  $S$  alcanza un valor mínimo en el cual se estabiliza, para este caso el valor promedio de  $S$  es de 0.29.

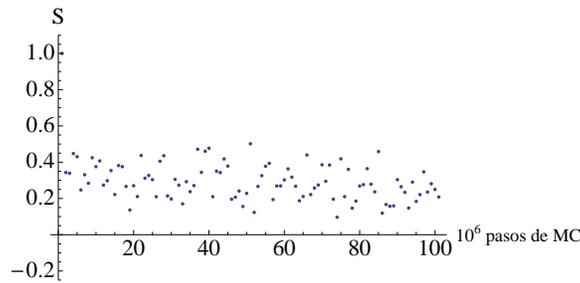


Figura 6.5.5: Parámetro de orden  $S$  como función de los pasos de MC para el sistema con 60 triángulos de la Fig. 6.5.5.

En la Fig. 6.5.6, se muestra el parámetro de orden ( $S$ ) en equilibrio como función del número de triángulos que forman el agregado. Observamos que

el parámetro de orden disminuye al aumentar el número de triángulos del agregado.

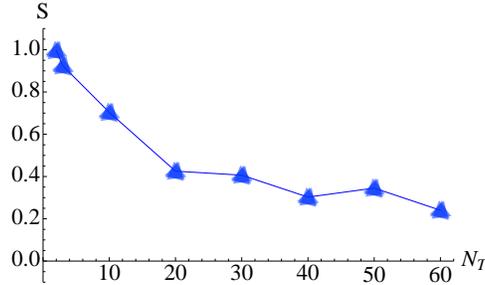


Figura 6.5.6: Gráfica del parámetro de orden  $S$ , en equilibrio, como función del número de triángulos en el agregado. Se observa que  $S$  disminuye conforme aumenta el número de triángulos.

Hemos visto que cuando el sistema consiste de un número grande de triángulos el agregado se desordena sin llegar a romperse. Surge entonces la inquietud de estudiar la posibilidad de que este agregado se rompa, para ello, en vez de dar una configuración inicial en el que los triángulos están muy juntos, ahora daremos una configuración inicial en la cual los triángulos están ligeramente separados, pero no tanto como para que las pequeñas partículas coloidales quepan en el espacio entre ellos.

En la Fig. 6.5.7, se presentan la configuración inicial (Panel (a)) y final (Panel (b)) para un sistema con 60 triángulos. En un principio los triángulos tienen una separación entre ellos de  $0.06\sigma_0$ , se encuentran perfectamente alineados y en un solo agregado. Al transcurrir la simulación, la estructura se rompe en dos agregados, uno con 35 y otro con 25 triángulos, como se puede también observar en la Fig. 6.5.8. Se puede además notar, que la separación entre los triángulos de los nuevos agregados disminuye, la partículas triangulares se juntan, esto como se ha visto anteriormente se debe a los efectos de depleción.

Cuando el sistema llega a formar un agregado muy grande, la pérdida de entropía traslacional de las partículas triangulares no compensa la ganancia de entropía traslacional de las partículas esféricas que se obtiene al formarse los agregados alienados. Por ello, el agregado tiende a romperse para favorecer la entropía traslacional de los triángulos.

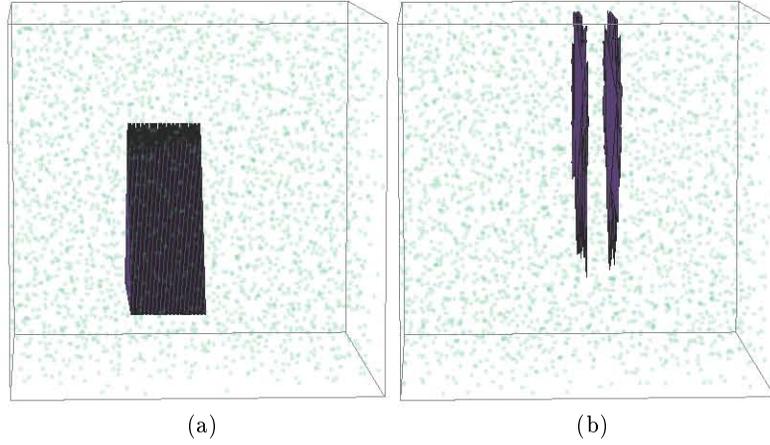


Figura 6.5.7: Configuración a) inicial y b) final para un sistema con  $N_T = 60$  triángulos. Los triángulos que en un principio se encuentran en una sola estructura, con una separación entre ellos de  $0.06\sigma_0$ , se separan para formar dos agregados. Los parámetros del sistema son  $L_T = 10\sigma_0$  y  $\rho^* = 0.5$ .

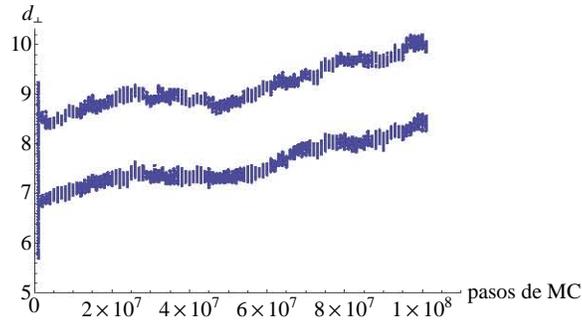


Figura 6.5.8: Gráfica de la distancia  $d_{\perp}$  como función de los pasos de MC, para el sistema con  $N_T = 60$  correspondiente a la Fig. 6.5.7. En donde se observa claramente como la estructura se rompe en dos agregados y además que la separación entre triángulos de los agregados resultantes disminuye.

## 6.6. Conclusiones

En esta parte de la investigación se estudió el autoensamblado de partículas coloidales duras con forma triangular sin grosor. Estas partículas se encuentran sumergidas en una suspensión coloidal de partículas esféricas, las

cuales son de un tamaño mucho menor. Cuando el tamaño de los coloides triangulares es considerable respecto al tamaño de las partículas esféricas se hacen presentes los efectos de depleción.

Se comprobó que las partículas triangulares no sólo se agregan, sino también se alinean vértice con vértice como resultado únicamente de las interacciones de depleción. Cuando los coloides triangulares se encuentran “aislados” en la suspensión, la entropía traslacional de las partículas esféricas es menor que cuando los coloides se encuentran agregados. Es por ello que el sistema lleva a los triángulos a juntarse. De la misma manera, cuando los triángulos están juntos y alineados, hay una ganancia de entropía traslacional de las esferas con respecto al caso en el que están separados y desalineados. Este aumento de entropía genera una disminución en la energía libre de todo el sistema y por lo tanto corresponde al estado de equilibrio.

Mientras los coloides triangulares se encuentran separados en la solución, no existe una correlación angular entre ellos, es decir, el movimiento angular de estas partículas es independiente y el parámetro de orden,  $S$ , tiene valores menores a 1. Al estar alineados, el parámetro de orden toma valores muy cercanos a uno ( $S \simeq 1$ ), lo cual indica que los coloides triangulares se encuentran en un estado ordenado (alineados vértice con vértice). Entretanto los triángulos se encuentren juntos (para el caso de sistemas con pocas partículas triangulares) el sistema se mantiene en ese estado.

Se calculó la torca ejercida entre dos partículas con forma triangular sin espesor cuando estas se encuentran juntas. Esta cantidad es máxima cuando los triángulos están en un ángulo relativo entre ellos de  $0^\circ$  y es mínima cuando el ángulo es  $60^\circ$ . Por lo que las fuerzas de depleción tienden a mantener a los triángulos alineados vértice con vértice, salvo pequeñas fluctuaciones térmicas.

Al aumentar el número de triángulos en el sistema el orden angular disminuye progresivamente. Esto es, el parámetro de orden ya no tiene valores cercanos a 1 y además disminuye conforme el número de partículas triangulares aumenta. La entropía traslacional de los triángulos disminuye cuando se juntan, pues se mueven como un solo agregado, mientras que la entropía de las partículas esféricas aumenta. Cuando son pocos triángulos en la suspensión la pérdida de entropía de los triángulos se compensa con el aumento de entropía de las esferas, no obstante, al añadir más coloides triangulares al sistema la pérdida de entropía es mayor y por lo tanto la ganancia de entropía de las partículas esféricas ya no es suficiente para mantener a los triángulos en el estado ordenado. Esto conduce a que un agregado grande se rompa en agregados más pequeños.

Sin embargo, este efecto se observa solamente cuando hay una pequeña

separación entre los triángulos. Pensamos que esto se debe a que cuando los triángulos están demasiado juntos (casi completamente traslapados) se requieren un tiempo de simulación muy grande para observar el rompimiento de los agregados.

## Capítulo 7

# Conclusiones generales

En este trabajo se estudió el autoensamblado de dos sistemas distintos de partículas coloidales, cada uno con características específicas y diferencias entre sí. El objetivo de hacer investigación en este tipo de sistemas, no sólo es encontrar estructuras autoensambladas con geometrías únicas, sino también hallar las condiciones a las cuales se pueden obtener dichas estructuras. El análisis de estos sistemas se llevó a cabo mediante simulaciones de Monte Carlo.

En primer lugar se estudió una suspensión coloidal con partículas que poseen una arquitectura tipo núcleo duro - corona blanda. Este tipo de sistemas ha sido estudiado en diversas ocasiones. Sin embargo, el tipo de partículas utilizadas en estos casos siempre ha sido rígida. En este trabajo se propuso un modelo sencillo que agrega deformabilidad a estos coloides. El modelo consiste en agregar un potencial de interacción, de tipo resorte no lineal, entre el núcleo y la corona. De esta manera, es posible desplazar el centro del núcleo con respecto al centro de la corona mediante la aplicación de una fuerza. La partícula resultante es anisotrópica y el grado de anisotropía dependerá de las características del resorte no lineal, así como de factores como la temperatura y la densidad.

Fue interesante estudiar la deformabilidad de las partículas, al modificar los parámetros que caracterizan al sistema. En los diferentes casos el sistema busca disminuir su energía, la cual consiste en la interacción entre las coronas de distintas partículas y la interacción entre núcleos y coronas de cada partícula, la competencia entre cada uno de estos factores determinará la estructura autoensamblada obtenida. Hemos encontrado en particular, que la anisotropía aumenta al incrementar la densidad del sistema y al disminuir la rigidez del potencial entre el núcleo y la corona, es decir, cuando la partícula

es más fácilmente deformable. Encontramos que dicha deformación depende de manera no trivial de la temperatura: si la rigidez del resorte es pequeña la deformación de la partícula aumenta al disminuir la temperatura. Sin embargo, para resortes muy rígidos una disminución en temperatura condujo a una disminución de la deformación. Como era de esperarse, el incorporar la deformabilidad en las partículas afecta en gran medida a las estructuras encontradas.

En nuestras simulaciones numéricas se considera que las partículas tiene inicialmente una estructura isotrópica, es decir, el núcleo y la corona una partícula dada son concéntricos. Una vez que arranca la simulación numérica se permite al sistema evolucionar hasta llegar a un estado de equilibrio. En este estado final las partículas se han deformado de manera no homogénea, es decir, no todas las partículas se han deformado de la misma manera. Esta no homogeneidad del sistema afecta en gran medida la formación de patrones periódicos (estructuras cristalinas) y observamos que en la mayoría de los casos se obtienen estructuras amorfas. Esto se pudo verificar calculando los patrones de difracción, tanto de los núcleos como de las coronas, para las configuraciones obtenidas.

En segundo lugar se estudió un sistema de partículas coloidales con forma triangular sin espesor, las cuales están inmersas en una suspensión coloidal de partículas esféricas, las cuales tienen un tamaño mucho menor que los coloides triangulares. Nuestro interés en estudiar este sistema consistió en averiguar la influencia de las interacciones de depleción en el autoensamblado de coloides triangulares.

Inicialmente, comprobamos que los triángulos no sólo se agregan, sino también se alinean angularmente (vértice con vértice) como consecuencia únicamente a las interacciones de depleción. Este resultado es novedoso, pues a pesar de que puede explicarse mediante el mismo tipo de argumentos que explican la agregación de los coloides, se pensaba que la alineación entre los vértices se debía a otros factores como las fuerzas de Casimir.

Con el fin de cuantificar la alineación entre los vértices de las partículas definimos un parámetro de orden adecuado a la geometría triangular de las partículas. Dicho parámetro de orden posee las características generales de un parámetro de orden, es decir, toma el valor de 1 cuando las partículas están perfectamente alienadas y dicho valor va decreciendo con forme las partículas pierden su alineación. Encontramos que al aumentar el número de triángulos en las suspensión estos se autoensamblan formando agregados cada vez más grandes. Sin embargo, la alineación entre vértices va disminuyendo con forme el agregado se hace cada vez más grande. En otras palabras, el parámetro de orden disminuye con forme el agregado crece de tamaño.

De manera interesante, encontramos que al aumentar el número de triángulos en la suspensión los agregados formados no crecen indefinidamente sino que se alcanza un valor máximo en el número de triángulos que forman un agregado y el resto de los triángulos se agrupan formando agregados independientes, cada uno de ellos formado por un número similar de partículas triangulares. Esto se debe a que en el caso de muchas partículas triangulares su pérdida de entropía traslacional no compensa la ganancia de entropía traslacional de las partículas esféricas que se obtiene al formarse los agregados alienados. Por ello, si el sistema llega a formar un agregado muy grande, este tiende a romperse para favorecer la entropía traslacional de las placas triangulares.

Esperamos que los resultados presentados en este trabajo contribuyan a mejorar el entendimiento que la incorporación de la deformación en partículas coloidales tiene en el autoensamblado de este tipo de sistemas. Así mismo, esperamos que el estudio de las suspensiones de partículas triangulares ayude a comprender de manera más profunda el papel de las interacciones de depleción en el autoensamblado de partículas anisotrópicas.

## Apéndice A

# Unidades reducidas

Para facilitar el análisis de datos y el manejo de cantidades en la simulación se utilizan unidades reducidas para ciertos parámetros importantes como la densidad, la temperatura y la presión. Básicamente se escoge una unidad de energía, masa y longitud conveniente que exprese las cantidad en términos de unidades básicas [22]. También permite trabajar con cantidades más accesibles alrededor de 1, evitando cantidades muy grandes o muy pequeñas.

El siguiente ejemplo es para un sistema con un potencial de Lenard-Jones

$$U(r) = \epsilon f(r/\sigma),$$

donde  $\epsilon$  es energía y  $\sigma$  es longitud, entonces las unidades reducidas son:

$$U^* = U/\epsilon,$$

$$r^* = r/\sigma.$$

En el caso de nuestro sistema tenemos las siguientes unidades reducidas para la energía y la temperatura de

$$U^* = U/\epsilon,$$

$$r^* = r/\sigma_0,$$

$$T^* = k_B T/\epsilon.$$

En el caso de la densidad en dos dimensiones tenemos  $\rho^* = \rho\sigma_0^2$ , donde  $\sigma_0$  es el diámetro de los núcleos de las partículas en la Fig. 5.3.1 y  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  en el caso de tres dimensiones, donde  $\sigma_0$  es el diámetro de las partículas esféricas en el sistema correspondiente a la Fig. 6.3.2.

## Apéndice B

# Optimización de tiempo de computo

En este apéndice se presenta dos formas de optimizar el tiempo de cómputo, la primera de ellas consiste en generar una lista de vecinos cercanos alrededor de las partículas, listas de Verlet; y la segunda de ellas consiste en dividir la caja de simulación en celdas en las cuales hay una cierta cantidad de partículas, lista de Celdas.

El uso de este tipo de listas permite ahorrar mucho tiempo de cómputo, sobre todo para los casos en lo que se tienen muchas partículas, pues para los cálculos de energía y los movimientos sólo se tienen que comparar con las partículas en la lista de vecinos o con las partículas en las celdas vecinas y no con todas las partículas de sistema.

### Listas de Verlet

Las listas de Verlet o también llamadas lista de los vecinos más cercanos consiste en hacer una lista para cada partícula que contenga las partículas más cercanas a ellas en un radio  $r_v$  (radio de Verlet), ver Fig. B.0.1, pero además es necesario un radio crítico  $r_c$ , esta cantidad puede ser por ejemplo el radio de interacción de las partículas.

Al comenzar el código se debe generar una lista de Verlet, pues en base a ella se va a trabajar. El siguiente pseudocódigo es para crear un lista de Verlet, tomado de la referencia [22], se genera una lista para cada partícula la cual tiene una posición  $x(i)$ ,  $nlist(i)$  es el número de vecinos en la lista de la partícula  $i$ , las posiciones de los vecinos se guardan en la variable  $list(i, nlist(k)) = j$ , es decir para la partícula  $i$  se quiere el vecino  $k$  de la

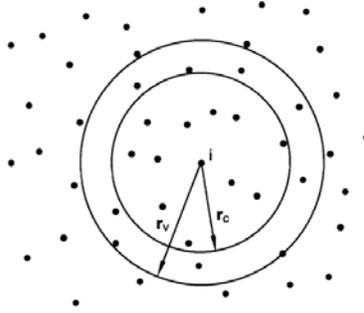


Figura B.0.1: Para generar la lista de Verlet se toman las partículas que se encuentran en un radio  $r_v$  de la partícula  $i$  – *esima*. Tomado de la referencia [22].

lista que es la partícula  $j$ . En esta lista se consideran condiciones periódicas de frontera determinadas por la longitud de la caja de simulación  $box$ .

```

SUBROUTINE new_vlist           makes a new Verlet list
do i=1,npart                  initialize list
  nlist(i)=0
  xv(i)=x(i)                  store position of particles
enddo
do i=1,npart-1
  do j=i+1,npart
    xr=x(i)-x(j)
    if (xr.gt.hbox) then      nearest image
      xr=xr-box
    else if (xr.lt.-hbox) then
      xr=xr+box
    endif
    if (abs(xr).lt.rv) then   add to the lists
      nlist(i)=nlist(i)+1
      nlist(j)=nlist(j)+1
      list(i,nlist(i))=j
      list(j,nlist(j))=i
    endif
  enddo
enddo
return
end

```

Esta lista es modificada cada vez que el desplazamiento de alguna de las partículas del sistema sea mayor que  $r_v - r_c$ . Para los movimientos de partículas y los cálculos de las energías es necesario solo comparar con las partículas en la lista de vecinos y esto es lo que permite un ahorro en el tiempo de cómputo.

### Listas de Celda

Para generar una lista de celda se divide la caja de simulación en celdas con un tamaño igual o ligeramente mayor que un radio crítico  $r_c$  y cada partícula en la celda interacciona solamente con las partículas en las celdas vecinas. En la Fig. B.0.2, se muestra un esquema de este método de listas de Celda.

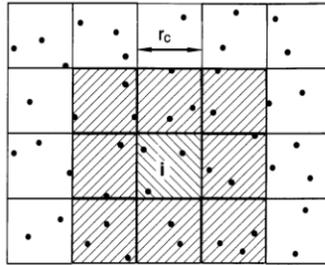


Figura B.0.2: Esquema de las listas de celda, en donde se tiene una partícula en la celda  $i$  que interacciona con las partículas en la misma celda y en las celdas vecinas. El tamaño de las celdas es  $r_c$  [22].

En dos dimensiones se tienen 8 celdas vecinas más la misma celda, siendo en total 9 celdas; en tres dimensiones se tienen que considerar 27 celdas vecinas incluyendo la celda propia de la partícula en cuestión. Si se tienen  $n$  celdas de tamaño  $r_c \times r_c$  por lado de la caja de simulación, entonces hay un total de  $n^2$  celdas para el caso de dos dimensiones.

Nuevamente al comenzar la simulación se debe generar la lista de celda, a continuación se presenta el pseudocódigo para generarla, tomado de la referencia [22],  $ncel$  es el número total de celdas en la caja de simulación,  $hoc(icel)$  es la variable que guarda la cabeza de la celda, es decir, se forma una cadena con las partículas dentro de la celda  $l(i)$  y esta cadena la encabeza la variable  $hoc(icel)$ . Si la cabeza de la cadena es cero, significa que ninguna partícula encabeza la cadena y por lo tanto no hay partículas en la celda.

<pre> SUBROUTINE new_nlist(rc) rn=box/int(box/rc) do icel=0,ncel-1   hoc(icel)=0 enddo do i=1,npart   icel=int(x(i)/rn)   ll(i)=hoc(icel)   hoc(icel)=i enddo return end </pre>	<p>makes a new cell list with cell size <math>r_c</math> using a linked-list algorithm determine size of cells <math>r_n \geq r_c</math></p> <p>set head of chain to 0 for each cell</p> <p>loop over the particles determine cell number link list the head of chain of cell <math>icel</math> make particle <math>i</math> the head of chain</p>
---	--

Esta lista se modifica cada vez que un movimiento es aceptado y como ya se había mencionado anteriormente para los cálculos de energía y los movimientos de partículas sólo se compara con las partículas en las celdas vecinas.

Para analizar las estructuras encontradas, fue necesario calcular el patrón de difracción. Al hacer incidir algún tipo de radiación en una estructura, esta radiación choca con sus átomos y es dispersada en diferentes direcciones. Si la longitud de onda de la radiación es del orden del espaciamiento entre átomos de la estructura, los rayos son dispersados de una manera única y con una característica geométrica dada, para formar un patrón de difracción [28].

## Apéndice C

# Patrón de difracción

El patrón de difracción es la imagen en el espacio recíproco de la estructura original. El espacio recíproco se debe entender como la transformada de Fourier del espacio real. La intensidad y las posiciones de los rayos difractados dependen de la posición de las partículas y de algunas otras propiedades atómicas. Esta intensidad se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$I = |F(\bar{g})|^2 = \left| \sum_j^N f_j e^{2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}_j} \right|^2, \quad (\text{C.0.1})$$

donde  $\bar{g}$  es el vector de dispersión en la red recíproca,  $\bar{r}$  es un vector de posición en la red original,  $f_j$  el factor de dispersión atómica, y  $F$  es el factor de estructura de un material.

Para este trabajo, en el cual tenemos partículas, la Ec. C.0.1 se ve modificada de la siguiente manera [37] :

$$I(\bar{g}) = \sum_{i,j}^N e^{i\bar{g} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)},$$

donde nuevamente  $\bar{g}$  es el vector de dispersión en la red recíproca y  $\bar{r}_{i,j}$  son los vectores de posición de las partículas en la red original.

El patrón de difracción permite visualizar la simetría de la estructura cristalina correspondiente de una manera más clara y esto facilita el análisis de las estructuras encontradas en este trabajo.

# Bibliografía

- [1] Bartosz A. Grzybowski, Christopher E. Wilmer, Jiwon Kim, Kevin P. Browne, Kyle J. M. Bishop, *Self-assembly: from crystals to cells*, *Soft Matter*, 5, 1110-1128 (2009).
- [2] Younjin Min, Musfata Akbulut, Kai Kristiansen, Yuval Golan, Jacob Israelachvili, *The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly*, *Nature Materials*, Vol 7, (2008).
- [3] Jacob N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Elsevier Inc., USA, third edition 2011).
- [4] Yoon S. Lee, *Self-Assembly and Nanotechnology Systems: Design, Characterization and Applications* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2012).
- [5] Shuguang Zhang, *Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly*, *Nature Biotechnology*, Vol 21, 1171-1178 (2003).
- [6] G. Bai, J. Wang, H. Yan, Z. Li and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 3105-3108.
- [7] Siowling Soh, Kyle J. M. Bishop, Bartosz A. Grzybowski, *Dynamic Self-Assembly in Ensembles of Camphor Boats*, *J. Phys. Chem. B* 112, 10848-10853 (2008).
- [8] George M. Whitesides, Bartosz A. Grzybowski, *Self-Assembly at All Scales*, *Science*, vol 295 (2002).
- [9] Timothy M. Lohman, Keith P. Bjornson, *Mechanisms of helicase-catalyzed DNA unwinding*, *Annu. Rev. Biochem.* 65, 169-214 (1996).
- [10] Kellar Autumn, Yiching A. Liang, S. Tonia Hsieh, Wolfgang Zesch, Wai Pang Chan, Thomas W. Kenny, Roland Fearing, Robert J. Full, *Adhesive force of a single gecko foot-hair*, *Nature* 405, 681-685 (2000).

- [11] Stephen Mann, *Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions*, Nature Materials, Vol 8, (2009).
- [12] Mohamed Daoud, Claudine E. Williams, *Soft Matter Physics* (Springer, Germany, 1999).
- [13] Richard A. L. Jones, *Soft Condensed Matter* (OXFORD University Press 2002).
- [14] Ian W. Hamley, *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials* (John Wiley & Sons, England, 2007).
- [15] Maurice Kleman, Oleg D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [16] Henk N. W. Lekkerkerker, Remco Tuinier, *Colloids and the Depletion Interaction* (Springer, Germany, 2011).
- [17] Gleb B. Sukhorukov, Alexei A. Antipov, Andreas Voigt, Edwin Donath, Helmuth Möhwald, *pH Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules*, Macromol. Rapid Communications 22, 44-46 (2001).
- [18] Ruths M., *Friction of Mixed and Single-Component Aromatic Monolayers in Contacts of Different Adhesive Strength*, J. Phys. Chem. B 110, 2209-2218 (2006).
- [19] Anna R. Godfrey Alig, Mustafa Akbulut, Yuval Golan, Jacob Israelachvili, *Forces Between Surfactant-Coated ZnS Nanoparticles in Dodecane: Effect of Water*, Adv. Funct. Mater. (2006).
- [20] Genady S. Lazarov, Nikolai D. Denkov, Orlin D. Velev, Peter A. Kraichevsky, Kuniaki Nagayama, *Formation of Two-dimensional Structures from Colloidal Particles on Fluorinated Oil Substrate*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90(14), 2077-2083 (1994).
- [21] R. W. Carpick, N. Agrait, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Variation of the Interfacial Shear Strength and Adhesion of a Nanometer-Sized Contact*, Langmuir, 3334-3340 (1996).
- [22] Daan Frenkel, Berend Smit, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications* (Academic Press, USA, 2002).

- [23] David P. Landau, Kurt Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, England, 2005).
- [24] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, USA, 1991).
- [25] Gianpietro Malescio, Giuseppe Pellicane, *Stripe phases from isotropic repulsive interactions*, Nature Materials, Vol 2, 97-100 (2003).
- [26] K. Binder, A. Milchev, J. Baschnagel, *Simulation studies on the dynamics of polymers at interfaces*, Annu. Rev. Mater. Sci. 26: 107-34 (1996).
- [27] Mendoza Carlos, Marques Carlos, *Fluctuating diffusion-limited aggregates*, Physic A 335, 305-313 (2004).
- [28] Richard J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures* (Wiley, England, 2006).
- [29] Daniel Salgado Blanco, Carlos I. Mendoza, *Self-assembly of anisotropic soft particles in two dimensions*, The European Physical Journal E 36:38 (2013).
- [30] Daniel Salgado Blanco, Tesis Doctoral: *Auto-ensamblado de partículas coloidales*, IIM-UNAM, 2014
- [31] Kaylie L. Young, Matthew R. Jones, Jian Zhang, Robert J. Macfarlane, Raúl Esquivel-Sirvent, Rikkert J. Nap, Jinsong Wu, George C. Schatz, Byeongdu Lee, Chad A. Mirkin, *Assembly of reconFig.ble one-dimensional colloidal superlattices due to a synergy of fundamental nanoscale forces*, PNAS, Vol. 109, 2240-2245 (2012).
- [32] John Y. Walz, Amber Sharma, *Effect of long range interactions on the depletion force between colloidal particles*, J. Colloid Interface Science 168, 485-496 (1994).
- [33] T. G. Mason, *Osmotically driven shape-dependent colloidal separations*, Physical Review E 66, 060402(R) (2002).
- [34] R. Esquivel-Sirvent, George C. Schatz, *Van der Waals Torque Coupling between Slabs Composed of Planar Arrays of Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 5492-5496 (2013).
- [35] Disponible en: [http://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f\\_src/geometry/geometry.html](http://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f_src/geometry/geometry.html)

- [36] Nie ZH, Petukhova A, Kumacheva E, *Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles*, Nat Nanotechnol 5:15–25 ,(2010).
- [37] Sttefen Fischer, Alexander Exner, Kathrin Zielske, Jan Perlich, Sofia Deloudi, Walter Steurer, Peter Lindner, Stephan Förster, *Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symetry*, PNAS, 1810-1814 (2011).