



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

AUTOENSAMBLADO DE PARTÍCULAS COLOIDALES
BLANDAS EN SISTEMAS CONFINADOS
BIDIMENSIONALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ERIK JOVANY ROSAS FONSECA

TUTOR

DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2022



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.

Dedicado a todas las mujeres que luchan diariamente por un mejor mundo. A las que forman parte de mi familia y a las que la conformarán. En especial a mi madre, hermana y abuela.

Agradecimientos

Agradezco a mi mamá (Rosa Fonseca) por su arduo trabajo para formar el ambiente adecuado para mi crianza y educación, por sobreponer los valores ante todo entre mis hermanos y yo. A mis hermanos (Juan Manuel Rosas y Karla Rosas) que siempre cuidan de mí y guiaron mi niñez con su ejemplo. A mi abuelita (Marcelina Rodríguez) por tanta dedicación que puso en mí. A mis mascotas pues siempre fueron y son una buena compañía. A mi padre (Juan Rosas) en mis primeros años de vida y a su ausencia que me enseñó valentía.

A mis jefes por las oportunidades brindadas al creer en mis capacidades y en mí. Al Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz por darme una primera visión al mundo de la investigación científica, por hallarme un espacio de trabajo en este, por el tiempo de enseñanza y la confianza otorgada. También al Dr. Luis Gottdiener Gutmann que me permitió trabajar a su lado.

Gracias a mi novia (Jimena Vázquez) que me apoya y quiere, y estuvo conmigo durante la realización de esta tesis, en general por su compañía al ser ella misma.

A familia, amigos y conocidos, gracias por el tiempo compartido.

Agradezco el apoyo económico para la realización de esta tesis por parte del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca otorgada mediante el proyecto PAPIIT IN-103419 y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por las intermediantes.

Resumen

En el presente trabajo estudiamos el autoensamblado de partículas coloidales blandas interactuando mediante potenciales isotrópicos de tipo núcleo-corona en dos dimensiones y confinados en una caja circular usando simulaciones de Monte Carlo (MC), exploramos la variedad de estructuras que se forman a bajas temperaturas como función del número de partículas (N) y el tamaño de la caja de confinamiento y encontramos una vasta variedad de patrones que no se observan en el espacio plano no confinado. Para un número pequeño de partículas ($N \leq 6$), identificamos las configuraciones de mínima energía a temperatura cero con un tamaño de caja fijo. Para números de partículas grandes ($N \geq 100$), distinguimos diferentes regímenes en la formación de estructuras que aparecen conforme decrece el tamaño de caja. Estos regímenes están caracterizados por el número de puntos de ramificación y su número de coordinación. También, encontramos estructuras anisotrópicas abiertas con una inesperada variedad de simetrías rotacionales las cuales pueden ser controladas mediante un cambio en los parámetros del modelo. Incluso, algunas de las estructuras poseen quiralidad, a pesar de la isotropía de las interacciones y la caja de confinamiento. Para temperaturas arbitrarias, empleamos un método basado en integración de Monte Carlo para obtener la energía promedio y la entropía configuracional del sistema, la cual fue usada posteriormente para construir un diagrama de fases como función de la temperatura y el radio de la caja. Nuestros hallazgos muestran que el confinamiento de partículas núcleo-corona puede ser un sistema muy adecuado para ensamblar “partículas” con una estructura interna compleja que pueden servir a posteriori como bloques de construcción en procedimientos de ensamblado jerárquico.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	1
1.1. Autoensamblado	3
1.2. Sistemas coloidales	9
1.3. Fuerzas entre partículas coloidales	11
2. Metodología	14
2.1. MC en sistemas NVT	15
2.2. MC en sistemas NPT	19
3. Partículas blandas	21
4. Partículas blandas confinadas en una caja	26
5. Resultados	33
6. Conclusiones	52
A. Cálculo de radios de confinamiento	54

Capítulo 1

Introducción

Una de las metas actuales en la ciencia de los materiales es hallar materiales que presenten propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas; para su uso en muchas aplicaciones de distintas ramas de la medicina, biología, electrónica, entre otras. Un ejemplo de estos nuevos compuestos son los coloides, que tienen la capacidad de presentar transiciones vítreas, nucleación cristalina, etc. [1–4], que son comportamientos de fase importantes en los materiales. Para poder describir este comportamiento de transiciones de estados, se proponen modelos simples que permiten el estudio general de las estructuras, la termodinámica y la mecánica de estos sistemas.

Durante los últimos años se ha dado importancia a los materiales que presentan auto-organización espontánea, pues, implican una alternativa a las clásicas técnicas top-down de fabricación, cuyos costos y tiempo de producción son muy elevados. Dichos materiales se fabrican siguiendo procesos que se basan en técnicas bottom-up.

Las técnicas top-down de fabricación son procedimientos mediante los cuales se logra decrecer grandes cantidades de un material mediante mecanismos ultra-finos hasta llegar a la escala nanométrica. Mientras que las técnicas bottom-up de fabricación se basan en el crecimiento de materiales mediante las propiedades internas de sus componentes atómicos y moleculares y sin intervención externa, hasta alcanzar estructuras complejas a escala nanométrica.

En la figura 1.1 observamos algunos ejemplos de estructuras autoensambladas. El estudio de la auto-organización de las nanopartículas nos permitiría hallar la clave

para controlar y crear dispositivos a escala nanométrica con una mayor calidad y eficiencia, que a la vez, cumplan ciertas características dirigidas a un fin particular.

La enorme complejidad del estudio analítico de sistemas de muchos cuerpos sugiere que, aprovechando la era tecnológica actual, la investigación del autoensamblado de partículas coloidales se enfoque hacia el uso de métodos computacionales que describan la física de trasfondo. De manera concreta, uno de los métodos más utilizados en años recientes han sido las simulaciones numéricas.

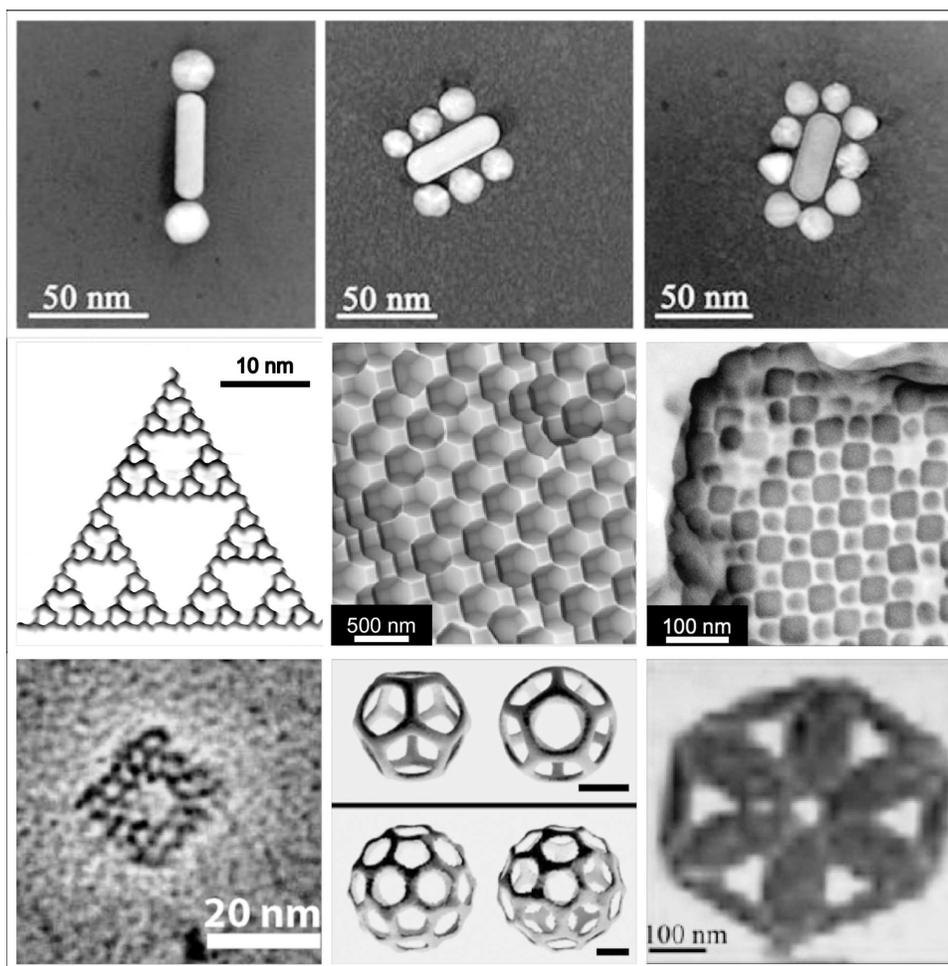


Figura 1.1: Ejemplos de estructuras autoensambladas. Gracias a los avances en el diseño de interacciones y forma de los componentes, ahora es posible programar la formación de agregados bien definidos, súper-redes de nanocristales, estructuras plegables de ADN y otros diseños complejos. Imagen adaptada de [5].

1.1. Autoensamblado

No es posible hallar una definición formal del término autoensamblado, una gran cantidad de definiciones han devenido en la mala utilización del termino a manera cliché. Consideremos nosotros lo escrito por un par de autores, el primero [6] nos dice que “*el autoensamblado es la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras sin intervención humana*” y de manera indirecta [5] define el autoensamblado como “*la organización espontánea de componentes desordenados para formar una estructura ordenada sin intervención externa*”. Concluimos nosotros que el autoensamblado es la organización espontánea de un sistema cuyos componentes pasan de un arreglo desordenado a uno ordenado como consecuencia de sus propiedades intrínsecas. Dicho sea que, los componentes pueden ser partículas atómicas, moléculas, polímeros, coloides, estructuras nanométricas, etc.

Ahora bien, la auto-organización espontánea se da como consecuencia de las interacciones entre componentes, ya sea de forma directa (interpartícula) o indirecta (a través del medio que los rodea). En cualquiera de ambas formas, la interacción se da como resultado de una combinación de fuerzas atractivas y repulsivas. Las fuerzas atractivas (como enlaces iónicos, covalentes, metálicos, etc.) que mantienen a los cuerpos unidos comienzan el proceso de autoensamblado pero, una vez que se acercan dentro de un cierto rango, las fuerzas de repulsión son responsables de balancear el proceso atractivo para posicionar cada unidad en un determinado espacio. Una combinación de este tipo de fuerzas atractivas y repulsivas se hallan en los coloides con los puentes de hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas hidrofóbicas, las interacciones de enlaces π , las fuerzas estéricas, las fuerzas de depleción, solvatación e hidratación, etc. [7]

Teóricamente, el autoensamblado se divide en dos tipos: estático y dinámico. El autoensamblado estático implica sistemas que se encuentran en un equilibrio global o local que no pierde energía (por ejemplo cristales moleculares), en cambio, el autoensamblado dinámico requiere energía para la formación de estructuras ordenadas (por ejemplo, de agitación) pero que una vez formadas son estables, es decir, requie-

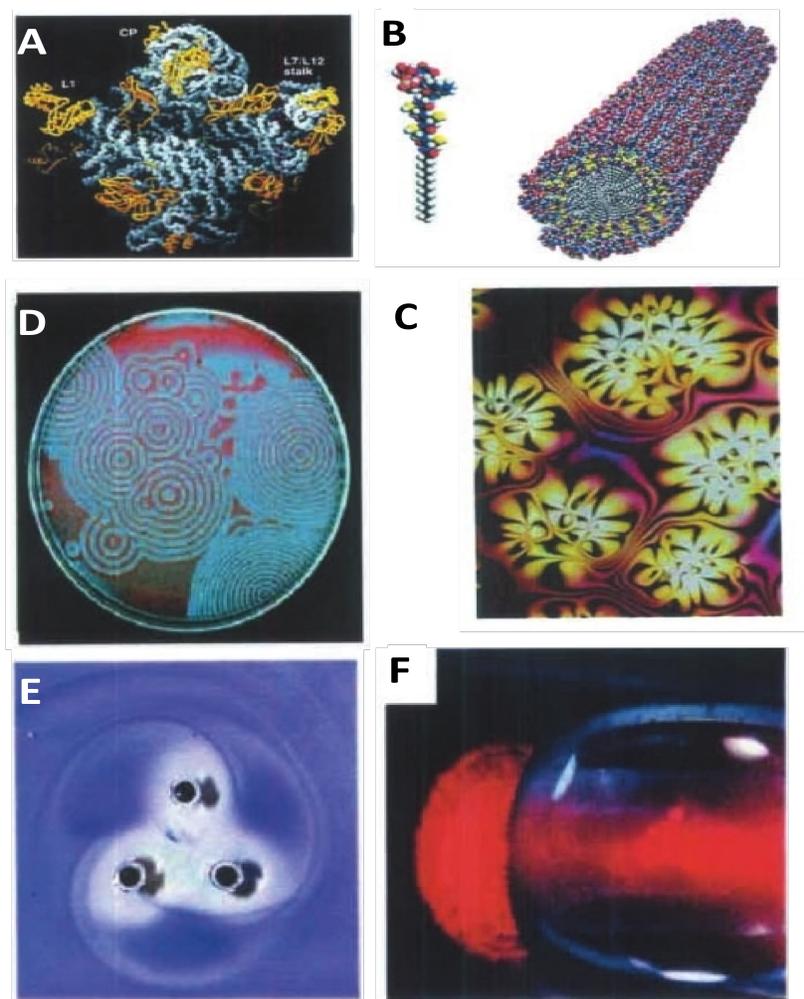


Figura 1.2: Ejemplos de autoensamblado. Estático: (A) estructura cristalina de un ribosoma, (B) nanofibras peptídicas-anfifílicas, (C) película delgada de un cristal líquido nemático en un sustrato isotrópico. Dinámico: (D) ondas de reacción-difusión en una reacción Belousov-Zabatinski, (E) agregado simple rotando, discos magnetizados que interactúan entre sí a través de interacciones vórtice-vórtice. Aplicación: (F) circuito electrónico tridimensional autoensamblado a partir de poliedros milimétricos con componentes electrónicos (LED) adheridos sobre sus caras. Imagen adaptada de [6].

ren un costo energético extra que se disipa en el proceso de ordenamiento. En la figura 1.2 se muestran ejemplos de autoensamblado estático y dinámico, hallados en la naturaleza y en procesos físicos; el último de estos ejemplos es una aplicación del autoensamblado.

La figura 1.3 muestra el perfil energético de un sistema como función de un parámetro de control de ensamblado, donde a y b son los puntos donde el sistema se halla auto-organizado mediante un proceso que disipa energía, y en los que permanece ordenado mientras dure el fenómeno dinámico que lo origina. En su defecto, el punto c es un estado de mínima energía en donde el sistema se encuentra en equilibrio debido a su proceso natural de ensamblado y en el cual se mantiene sin requerir costo energético alguno.

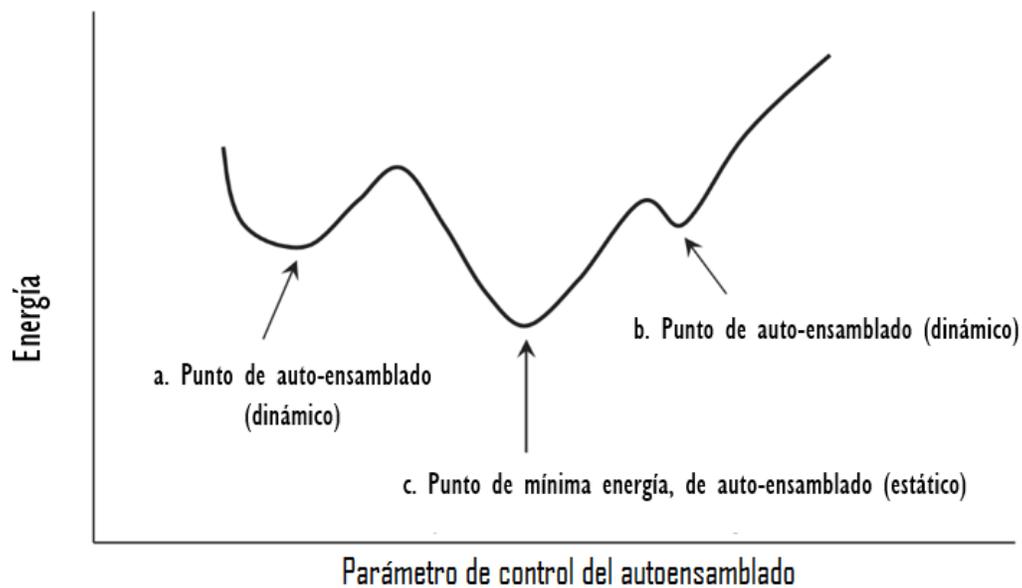


Figura 1.3: Curva de energía respecto a un parámetro de control de ensamblado de un sistema arbitrario. De aquí se pueden interpretar las dos clasificaciones del autoensamblado provenientes del balance de fuerzas.

Por otra parte, el autoensamblado nos habla de información decodificada (forma, propiedades de superficie, carga, polarizabilidad, dipolo magnético, masa, etc.) [6] tanto dentro de los componentes individuales que conforman la estructura, como

dentro de la estructura misma, cuyas diversas propiedades los llevan a ensamblarse y a mantener su estado autoensamblado. Las morfologías y patrones sumado a estas propiedades que muestran muchas veces los sistemas autoensamblados de nanopartículas son de gran utilidad en áreas como la nanoelectricidad, la nanolitografía [8], la microelectrónica (ver fig. 1.4), etc. para la creación de películas delgadas magnéticas, monocapas de lípidos, cristales líquidos, películas de polímeros, entre otras cosas.

Además de las interacciones entre las partículas componentes de un sistema, otro factor que se ha tenido a consideración durante los últimos años es cómo se ve afectado el autoensamblado de las nanopartículas bajo el confinamiento de sus componentes, pues una gran cantidad de fenómenos de distinta naturaleza involucran efectos de em-

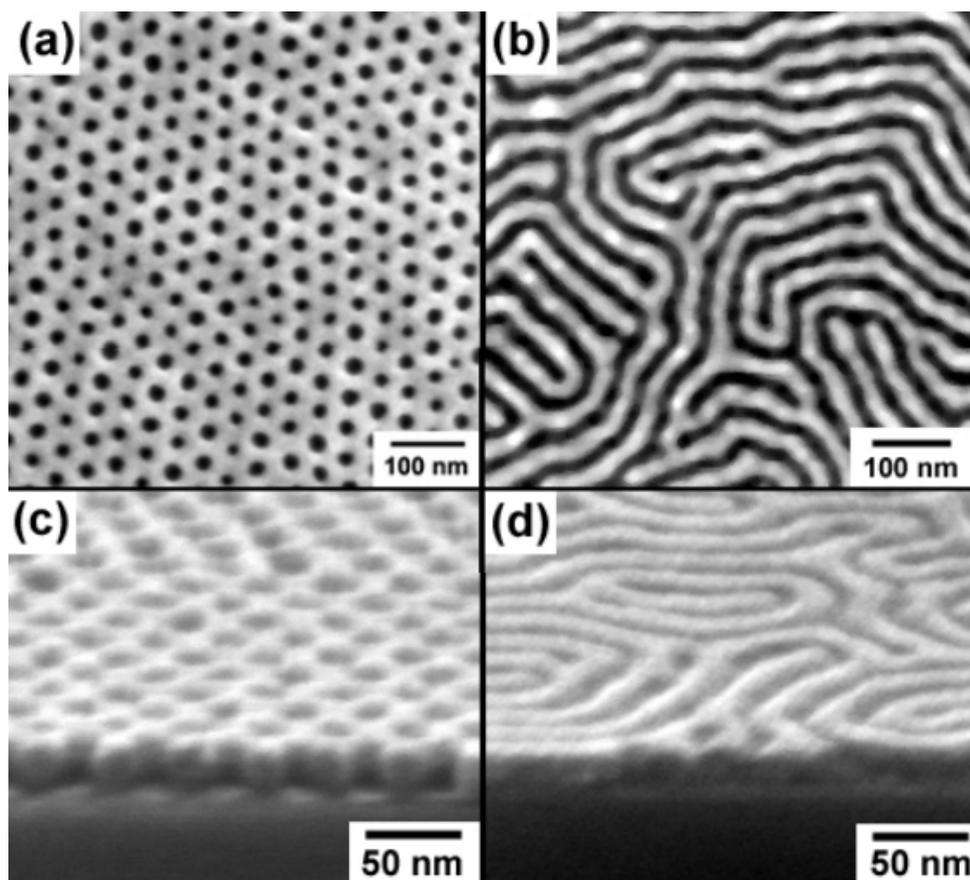


Figura 1.4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en (a) vista frontal y (c) lateral de una película delgada de copolímeros de dibloque de fase cilíndrica perpendicularmente orientadas e imágenes SEM (b) frontal y (d) lateral de película delgada de copolímeros orientados paralelamente. Imagen tomada de [9].

paquetamiento. Podemos mencionar por ejemplo el confinamiento en cavidades [10] pues existe una gran variedad de sistemas bajo confinamiento como el empaquetamiento de ADN en cápsides virales [11] (ver fig. 1.5), el amontonamiento de macromoléculas en células [12], los procesos de coagulación de la sangre [13] y la formación de patrones de las células en los órganos [14].

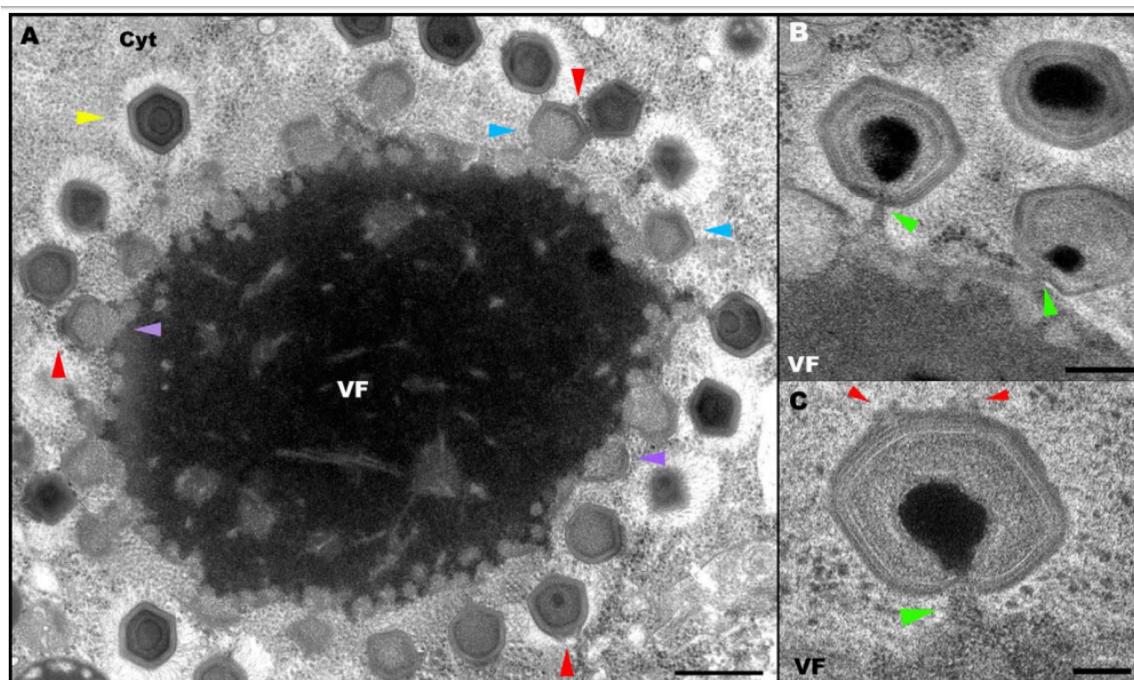


Figura 1.5: Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (A) fábricas virales intracelulares que son áreas donde se replican y ensamblan los virus, que, en (B) y (C) son sometidas a empaquetamiento de ADN. Imagen tomada de [15].

Basándonos en la idea de algunos autores [16,17] trataremos de considerar el efecto que causa el confinamiento en cuerpos que interactúan entre sí, para experimentar con las formas que se pueden generar en el autoensamblado de los coloides y así obtener, según los mismos, patrones simétricos, anillos concéntricos, espiras o hasta estructuras quirales.

Muchos de los cuerpos que se estudian a cualquier escala son naturalmente esféricos, y, su estudio, ha tenido como objetivo principal caracterizar la estructura interna que forman estos cuerpos a la hora de empaquetarse. A escala mesoscópica esto se traduce al empaquetamiento que producen las partículas coloidales esféricas, como se

ve en la figura 1.6. Si consideramos cuerpos interactuantes confinados, el empaquetamiento genera geometrías que pueden ser poliedros capaces de actuar como bloques de construcción para materiales más complejos. [18] Así, estudiar y conocer cada una de las estructuras formadas abre grandes posibilidades para sus usos en la fabricación de materiales mesoscópicos, cuyas aplicaciones están presentes en los campos de la catálisis [19], la fotónica [20], la electrónica [21], etc.

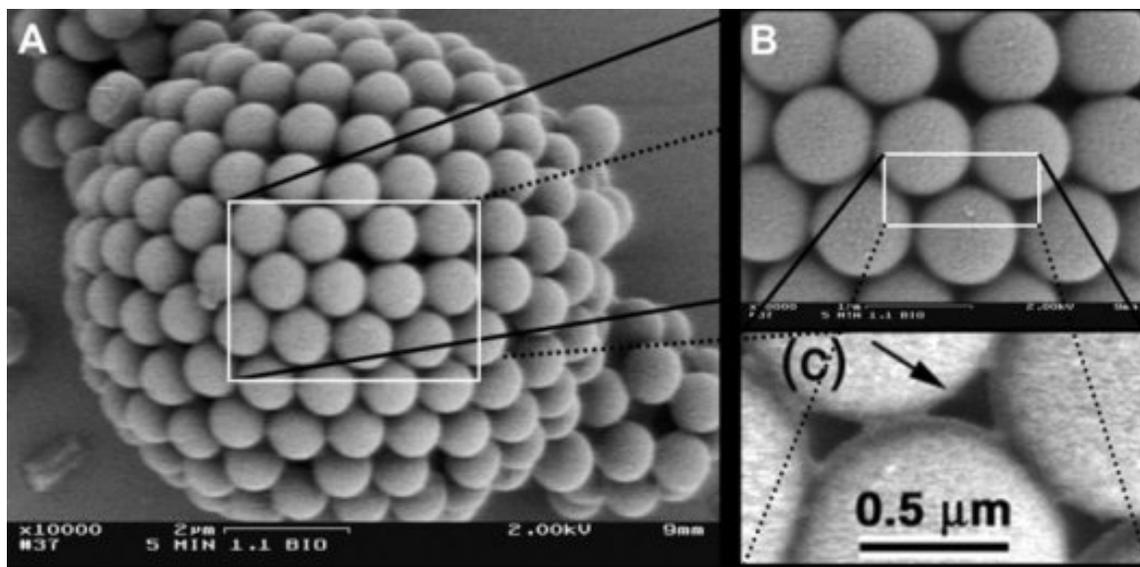


Figura 1.6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) (A) de un coloidosoma de $10\mu\text{m}$ de diámetro compuesto de esferas de poliestireno de $0.9\mu\text{m}$ de diámetro, (B y C) acercamientos. Imagen recuperada de [22].

La amplia diversidad de estructuras ensambladas compuestas por nanopartículas es determinada por el número de cuerpos involucrados. Como es de esperarse, es vasta la atención que se le da a sistemas de muchos cuerpos en confinamiento, pues son abundantes los ejemplos de estos sistemas en la naturaleza como los ya mencionados que involucran empaquetamiento de ADN, cápsides virales, entre otros. Sin embargo, también se ha dado gran importancia a los sistemas que involucran una muy pequeña cantidad de partículas pues estos dan lugar al autoensamblado de estructuras altamente simétricas. [18, 23]

El autoensamblado de redes abiertas tiene un interés peculiar en el campo de las aplicaciones, pues, el posicionamiento de poros puede ser usado para precisar la localización y el confinamiento de entidades huéspedes como moléculas o clusters, los

cuales pueden agregar funcionalidad a una red supramolecular. [24]

1.2. Sistemas coloidales

Una suspensión coloidal o coloide consiste en partículas sólidas suspendidas en un fluido, es decir es una mezcla de dos o más materiales en la que uno de ellos, conocido como fase dispersa, se encuentra disperso en el otro, denominado solvente. Las partículas tienen tamaño del orden de 1 nm (10^{-9} m) a 1 μm (10^{-6} m), de modo que se encuentra dentro del denominado tamaño supramolecular, referente a un tamaño por arriba de las moléculas normales y se encuentran disueltas en un medio líquido, gaseoso o sólido. La figura 1.7 es un ejemplo de un sistema coloidal de moléculas de TiO_2 en un solvente líquido preparado mediante una secuencia específica.

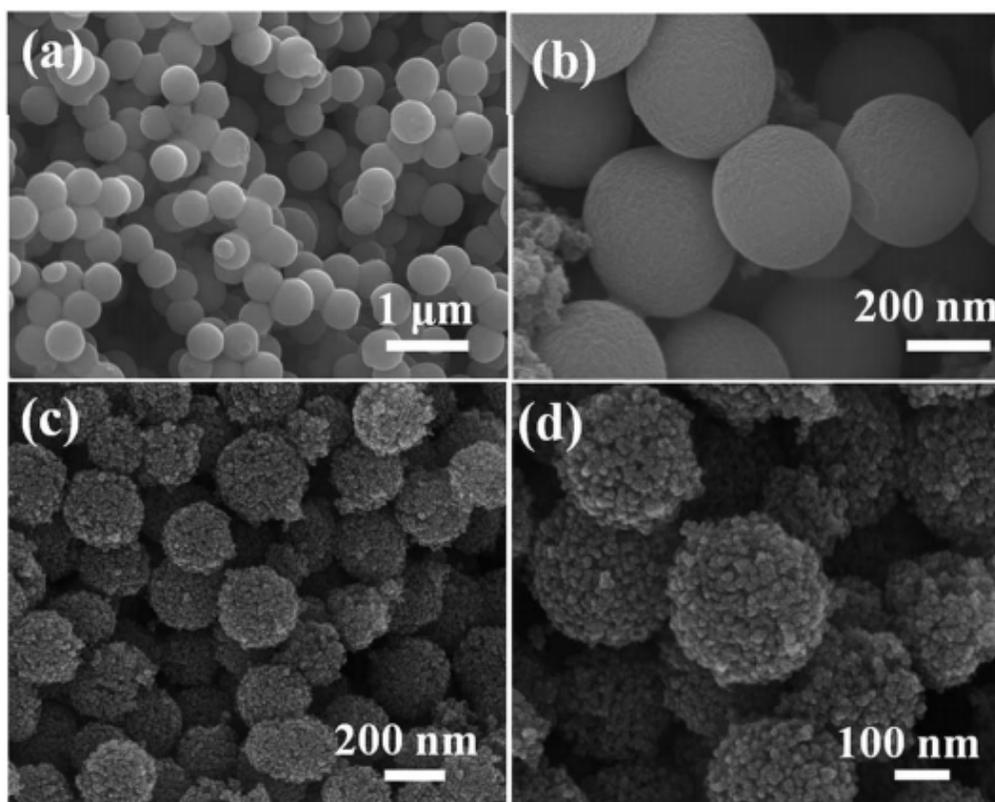


Figura 1.7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de coloides TiO_2 . Imagen adaptada de [25].

Fase dispersa	Fase dispersante	Nombre genérico	Ejemplos
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida, espuma de jabón, de cerveza
Gas	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómez, espuma de poliuretano, esponja, malvavisco
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, nubes, bruma
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa, leche, crema facial, aderezos
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Queso, mantequilla
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Polvo en el aire, humo, esmog
Sólido	Líquido	Sol y geles	Pinturas, gelatinas, almidón en agua, baroo, jaleas
Sólido	Sólido	Sol sólido	Aleaciones de acero, porcelanas, vidrio de colores

Tabla 1.1: Tipos de coloides compuestos por combinaciones de las tres diferentes fases sólido, líquido y gaseoso.

Los coloides aparecen en una gran cantidad de materiales como geles, emulsiones, comida, sistemas biológicos, etc. Pueden presentarse en diferentes formas resultado de la combinación entre partículas de un sólido, un líquido o un gas dispersas en un medio sólido, líquido o gaseoso también. Aparecen en forma de gases dispersos en líquidos y sólidos como espumas y de manera inversa en fases líquidas y sólidas disueltas en medios gaseosos como aerosoles, por mencionar algunos. De manera más específica algunos ejemplos de coloides son la leche, la sangre, la mayonesa, la gelatina, la pintura, las cremas, entre muchos otros materiales que se componen de partículas como grasas y proteínas o pigmentos diluidos en agua. [26] En la tabla 1.1 vemos algunos ejemplos (incluidos los ya mencionados) provenientes de las fases dispersas y dispersantes, así como el nombre general que recibe el coloide.

A lo largo de la historia de la humanidad han aparecido muchos ejemplos de coloides usados por los hombres, uno de los más conocidos es la copa de Licurgo creada en el siglo IV en Roma, donde, se observa la distorsión de sus colores generada por

la turbidez de su material que se compone de coloides, pues, se observa de un color verdoso a luz ambiente, pero que cambia a rojizo cuando se ilumina por dentro. También, en la época medieval en Roma los artesanos aprovecharon este efecto para insertar en vidrios partículas metálicas de oro y plata de distintos tamaños nanométricos y crear vitrales sobre los cuales se vieran distintos colores (ver fig. 1.8 (a)). El conocimiento sobre las propiedades de las nanopartículas, también se difundió en los pueblos Mayas mesoamericanos, con el cual lograban algunas tonalidades específicas de pinturas usadas en sus murales (ver fig. 1.8 (b)).

En el ámbito científico, Michael Faraday realizó estudios de las propiedades ópticas de suspensiones coloidales de oro reportados en su Lectura Bakeriana de 1857. En 1926 Jean Perrin recibió el premio Nobel por sus estudios sobre la distribución de coloides en un fluido basado en el trabajo de Albert Einstein sobre el movimiento Browniano.

1.3. Fuerzas entre partículas coloidales

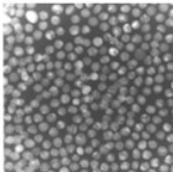
Uno de los factores importantes a considerar en sistemas de partículas coloidales es que presentan movimiento Browniano, dado su pequeño tamaño en un sistema mecánico de muchos cuerpos interactuantes. [27]

La principal contribución energética en coloides es la energía térmica $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann cuyo valor es $1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$ y T es la temperatura absoluta del sistema. Aunque existen muchas otras interacciones importantes que se asocian a energías mayores a la térmica, como las que se mencionan a continuación.

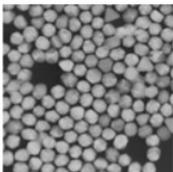
Las fuerzas de Vander Waals que engloban las interacciones de dipolo permanente - dipolo permanente, dipolo inducido - dipolo inducido y dipolo permanente - dipolo inducido son fuerzas atractivas de corto alcance que se dan entre pares de átomos neutros y se dan como origen de las fluctuaciones presentes dentro de los mismos átomos, las fluctuaciones de los electrones negativos en sus capas alrededor de un núcleo positivo genera dipolos fluctuantes que da lugar a fuerzas electromagnéticas atractivas. [28, 29]

También dos o más partículas coloidales pueden interactuar por fuerzas de de-

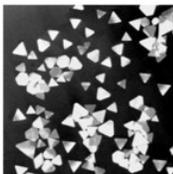
The color obtained on the stained glass windows varies with the particle shape (prism, sphere) and size.



Gold - spheres
Size: 50 nm
Reflected color: Yellowish green



Gold - spheres
Size: 100 nm
Reflected color: Coral



Silver - prisms
Size: 100 nm
Reflected color: Red



(a)



(b)

Figura 1.8: (a) Efecto que produce las nanopartículas en el color de los vitrales. (b) Mural Maya en Cacaxtla, México. El tono azul es obtenido a partir de un sustrato de silicato amorfo con incrustaciones de nanopartículas metálicas y nanopartículas de óxido en la superficie. Imágenes adaptadas de [30]

pleción, dispersión e hidrodinámicas. Las fuerzas de depleción son originadas por las interacciones de nanopartículas o polímeros cuando están restringidos por el espacio entre ellos. Las fuerzas de dispersión son resultado de las fluctuaciones en las nubes de electrones que rodean al átomo. Las interacciones hidrodinámicas son debidas a perturbaciones en el flujo de campo del fluido, resultado de la presencia de más partículas.

La fuerza de interacción efectiva entre pares de moléculas de la fase puede variar debido a las características del solvente, pues dependiendo de sus condiciones de temperatura o composición se pueden apantallar estas fuerzas, lo cual, puede inducir en conjunto varios ordenamientos (cristalinización, separación de fase, etc.) de moléculas. [31]

Capítulo 2

Metodología

Una de las aplicaciones más comunes de las simulaciones computacionales es predecir las propiedades de los materiales. [32]. Si estas actúan a escalas de tiempo corto se emplean métodos como Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y Dinámica Molecular (MD), pero si, las propiedades son perceptibles a escalas de tiempo mucho mayores se recurre al método de Monte Carlo (**MC**).

Las simulaciones bajo el método de Monte Carlo han sido una pieza fundamental para estudiar problemas de física estadística que involucran muchos cuerpos y a la vez variables físicas como la entropía, la temperatura, la energía interna, etc.

Monte Carlo es una técnica que se basa puramente en muestreos aleatorios para describir sistemas dinámicos dependientes del tiempo que involucran una cantidad de cuerpos (N), un volumen (V), una presión (P) y una temperatura (T), entre otras cantidades físicas. Es por esto que, es posible aplicarlo en sistemas descritos por ensambles canónicos los cuales mantienen constante el número de partículas, el volumen y la temperatura. Sin embargo, muchos otros experimentos que se llevan a cabo en condiciones controladas de laboratorio se desarrollan con un determinado número de partículas, a presión constante (en lugar de volumen constante) y temperatura fija, denominándose sistemas NPT constantes, o a potencial químico (μ), V y T constantes e incluso a N , V y energía interna (E) constantes.

A su vez MC se complementa con el criterio de Metrópolis que basa su técnica en determinar las condiciones óptimas de energía dentro del sistema.

Los estados termodinámicos de un sistema hidrostático son descritos de manera general por P , V y T la temperatura absoluta, además, del número de partículas N que implica. La función de energía libre de Helmholtz es uno de los potenciales termodinámicos que describe el sistema en términos de estas variables, se expresa mediante la ecuación:

$$F = E - TS, \quad (2.1)$$

donde E corresponde a la energía interna del sistema y S a la entropía. Desde la visión estadística de Boltzmann la entropía puede encontrarse si se determinan los microestados accesibles del sistema según la relación:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2.2)$$

con Ω el número de microestados accesibles del sistema, correspondientes a una configuración energética de propiedades termodinámicas N , V , P , T (macroestado).

2.1. MC en sistemas NVT

En el caso de un ensamble canónico donde no hay variación en el número de partículas, el volumen ni la temperatura, la probabilidad de que un sistema se encuentre en el estado i -ésimo Φ_i es igual al número de estados asociados, dividido por el número total de estados:

$$p_i = \frac{\Omega(E_i)}{\sum_j \Omega(E_j)} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}, \quad (2.3)$$

esta función es llamada distribución de probabilidad de Boltzmann y nos dice la probabilidad de que un estado particular del sistema se encuentre ocupado. El denominador Z es llamado *función de partición* y esta dado por la suma de todos los posibles estados j del sistema:

$$Z = \sum_j e^{-E_j/k_B T}. \quad (2.4)$$

Notemos de la ecuación (2.3) que a bajas temperaturas solamente los estados de baja energía son ocupados; a medida que la temperatura incrementa, los estados de mayor energía comienzan a tener una probabilidad significativa de ser ocupados. [33]

Se puede obtener también la energía interna promedio como la suma de la energía de los estados disponibles del sistema por su probabilidad de ocurrir, es decir:

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j p_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-E_j/k_B T}. \quad (2.5)$$

Una forma alternativa de escribir las ecuaciones (2.4) y (2.5) es si existen n_s estados con la misma energía E_i , entonces Z puede escribirse como:

$$Z = \sum_i n_s(E_i) e^{-E_i/k_B T}, \quad (2.6)$$

donde la suma corre sobre todos los diferentes niveles energéticos del sistema. Por su parte la energía interna promedio considerando degeneraciones de estado se convierte en:

$$\langle E \rangle = \sum_i n_s(E_i) E_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i n_s(E_i) E_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (2.7)$$

La función de partición Z es más que solamente una constante de normalización para obtener la suma de probabilidades igual a uno. También, nos permite crear una conexión directa entre los (micro)estados del sistema y sus (macro)propiedades termodinámicas como la energía libre, la presión y la entropía. [33]

Es muy complejo obtener de manera analítica cantidades promedio como la dada por la ec. 2.7 en sistemas de muchos cuerpos con interacciones arbitrarias. Por esta razón se recurre a las simulaciones numéricas.

Por otra parte es imposible ocultar los factores cuánticos en sistemas de este tipo. En mecánica cuántica, los estados físicos de un sistema son descritos en términos de un operador hamiltoniano H adecuado, expresado por $H = K + U$, donde K representa el operador de energía cinética y U el operador de energía potencial.

Dicho hamiltoniano, que depende de las coordenadas de posiciones y momentos de las N partículas, describe los eigenvalores de energía total del sistema.

Para poder encontrar una conexión entre la mecánica estadística que se basan en nuestras simulaciones y la mecánica cuántica, recurrimos al valor esperado de cualquier observable en algún estado cuántico $\langle i|A|i \rangle$:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N dp^N A(r^N, p^N) \exp[-H(x^N, p^N)/k_B T]}{\int dr^N dp^N \exp[-H(r^N, p^N)/k_B T]}, \quad (2.8)$$

que toma valores sobre todo el espacio fase del sistema, pero como solo pocos sistemas pueden evaluar analíticamente estas integrales multidimensionales sobre las coordenadas de tantas partículas, se recurre al cálculo numérico.

La idea básica del método de Monte Carlo es calcular la integral en el espacio fase numéricamente. Comúnmente, las rutinas de integración numérica trabajan bajo cuadratura, es decir, aproximan la integral $I = \int_a^b dx f(x)$ con la suma de un número finito de términos: $\sum_{\nu} f(x_{\nu}) \Delta x_{\nu}$, siempre que la suma de los segmentos Δx_{ν} sea igual al segmento total de integración ($b - a$). El grado de partición del segmento de integración o muestreo que se elige determina una mejor evaluación del promedio de la función $f(x)$. En MC se debe recurrir a la elección de una partición aleatoria sobre todo el espacio de integración. Con esto, el cálculo (de una integral) con una muestra aleatoria de puntos se vuelve en el método de Monte Carlo en su estilo más simplista. [34]

Por otra parte, tampoco es recomendable aplicar procesos de cuadratura a integrales del tipo (2.8), pues requieren mucho cómputo para evaluar puntos donde $\exp[-E_i/k_B T]$ (el factor de Boltzmann) es despreciable. Siguiendo la idea de que es preferible considerar los puntos donde el factor de Boltzmann es significativo, se introduce el criterio de **Metropolis**, que es un algoritmo basado en la idea de la importancia del muestreo. En el caso de una muestra de M puntos x_{ν} en el espacio fase se pondera un factor de peso $P(x_{\nu})$, que es una densidad de probabilidad asociada a cada punto. Entonces (2.8) se aproxima con:

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \sum_N \frac{\sum_{\nu=1}^M A(x_{\nu}^N) P^{-1}(x_{\nu}^N) \exp[-H_N(x_{\nu}^N)/k_B T]}{\sum_{\nu=1}^M P^{-1}(x_{\nu}^N) \exp[-H_N(x_{\nu}^N)/k_B T]}, \quad (2.9)$$

donde hemos considerado un ejemplo uni-dimensional con una configuración espacial.

Las secuencias de estados x_ν se puede considerar como una cadena de Markov, que es un proceso estocástico (proceso que describe la evolución temporal de un fenómeno aleatorio o con variables aleatorias) discreto en el tiempo, en el que la probabilidad de que se observe un estado depende únicamente del estado anterior observado.

El movimiento Browniano es el ejemplo típico de un proceso tipo Markov.

En este proceso se pretende que la probabilidad de cada estado tienda a una probabilidad igualitaria sobre todo el conjunto de estados cuando los puntos de partición crezcan a infinito ($P(\{x_\nu\}) \rightarrow P_{eq}(\{x_\nu\})$ cuando $M \rightarrow \infty$). La cadena de Markov se define especificando una probabilidad de transición entre estados $W(x_\nu \rightarrow x_{\nu'})$, que funciona para imponer la condición de balance:

$$P_{eq}(x_\nu)W(x_\nu \rightarrow x_{\nu'}) = P_{eq}(x_{\nu'})W(x_{\nu'} \rightarrow x_\nu), \quad (2.10)$$

lo cual significa que en equilibrio, el número de movimientos de un estado a otro se cancela con exactamente la misma cantidad de movimientos en reversa.

Retomando (2.3) para las probabilidades en la condición de balance (2.10), obtenemos que la probabilidad de transición depende del cambio de energía como:

$$\frac{W(x_\nu \rightarrow x_{\nu'})}{W(x_{\nu'} \rightarrow x_\nu)} = \frac{P_{eq}(x_{\nu'})}{P_{eq}(x_\nu)} = \exp\{-\beta[E(x_{\nu'}) - E(x_\nu)]\}, \quad (2.11)$$

con $\beta = 1/(k_B T)$.

A grandes rasgos lo que se tratará de hacer en una simulación MC de un ensemble canónico es seguir este proceso: calcular la energía del sistema $E(o)$ en una configuración “o” (old), y posteriormente elegir una partícula al azar para realizar un desplazamiento aleatorio dentro de una vecindad alrededor del punto en el que se encuentra, para luego obtener una configuración “n” (new) con energía $E(n)$ que se evalúa de acuerdo al criterio de aceptación siguiente:

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{P_{eq}(n)}{P_{eq}(o)}\right) = \min\left(1, \exp\{-\beta[E(n) - E(o)]\}\right), \quad (2.12)$$

se acepta el movimiento si este implica un aumento en la energía total del sistema.

2.2. MC en sistemas NPT

Como parte complementaria de este trabajo, se realizó el mismo método de simulaciones de Monte Carlo en sistemas isobáricos e isotérmicos (NPT) pues muchos de los experimentos realizados en laboratorio se llevan a cabo bajo condiciones controladas de presión y temperatura. La mecánica estadística y el método de programación de estos sistemas se explica en [32].

En este ensamble, la probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado o de energía E con número de partículas N , presión P y temperatura T fijas es:

$$P_{N,P,T}(o) \propto \exp\{-\beta\{E(o) + PV(o) - N\beta^{-1}\ln[V(o)]\}\}, \quad (2.13)$$

donde V es el volumen al que se encuentra el sistema, que de hecho, fluctúa y como consecuencia modifica los estados de las configuraciones.

Esta densidad de probabilidad causa una probabilidad de transición de estados que sigue la regla de aceptación:

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta\{E(n) - E(o) + P[V(n) - V(o)] - N\beta^{-1}\ln[\frac{V(n)}{V(o)}]\}\}). \quad (2.14)$$

Dado que el comportamiento de sistemas coloidales reales involucra muchos cuerpos que interaccionan unos con otros de manera compleja la manera en que se ha estudiado es justamente mediante simulaciones que se basan en el método de Monte Carlo. Aquí usaremos simulaciones computacionales para investigar el auto-ensamblado en dos dimensiones de partículas que consisten de un núcleo duro rodeado de una corona suave que se encuentran confinadas en una caja circular. Utilizaremos también el confinamiento como una posible herramienta para controlar las estructuras finales de autoensamblado, tentativamente para obtener arreglos abiertos y diseñar partículas compuestas con una estructura interna no trivial. Dichas supra-partículas de empaquetamiento no cerrado pueden ser usadas para generar una macro-estructura homogénea o directamente como un componente funcional para aplicaciones a nanoescala. Se aplicarán también procesos de recocido, en los cuales se lleva a los sistemas

desde altas temperaturas a temperaturas cercanas al cero absoluto, con el motivo de reducir los defectos estructurales. Y se realizarán dos métodos basados en sistemas NVT y NPT para tratar de obtener las mismas estructuras que corroboren el fenómeno de autoensamblado.

A pesar de que solo consideraremos sistemas bidimensionales, se puede especular que sistemas tridimensionales de nanopartículas núcleo-corona confinadas en una caja esférica también puedan generar estructuras autoensambladas.

Capítulo 3

Partículas blandas

Así como se conoce una gran variedad de ejemplos modelados por sistemas coloidales que constan de partículas esféricas rígidas (partículas metálicas coloidales, por ejemplo), la cantidad de cuerpos reales que pueden ser modelados por un sistema simple de partículas blandas es muy variada: copolímeros de bloque, polímeros dendríticos, cepillos poliméricos, polímeros estrella hiper-ramificados, partículas coloidales con copolímeros de bloque unidos a su superficie, son solo algunos ejemplos en donde la arquitectura molecular se caracteriza por un núcleo denso y una corona suave. De hecho, en [35] se demuestra mediante estudios de campo autoconsistentes que estas interacciones se aproximan adecuadamente mediante potenciales de alcance finito. Pues bien, una partícula blanda se compone de una partícula dura cuyo potencial de interacción consiste únicamente de una barrera infinita (núcleo) complementada de una región blanda con potencial repulsivo finito de corto alcance (corona).

Entonces, consideremos un ensamble bidimensional de partículas que consisten de un núcleo duro rodeado de una corona suave, la forma más sutil de aproximar o representar ambas interacciones competitivas es la que representan los potenciales de núcleo blando, un solo componente repulsivo que consiste en una región de exclusión más un hombro finito y que se observa como dos escalas de longitud repulsivas competitivas. Tal como lo vemos en la figura 3.1 un sistema 2D de partículas que interactúan a través de un par de potenciales radialmente simétricos que consiste de un núcleo duro impenetrable de radio σ_0 más un hombro cuadrado repulsivo que se

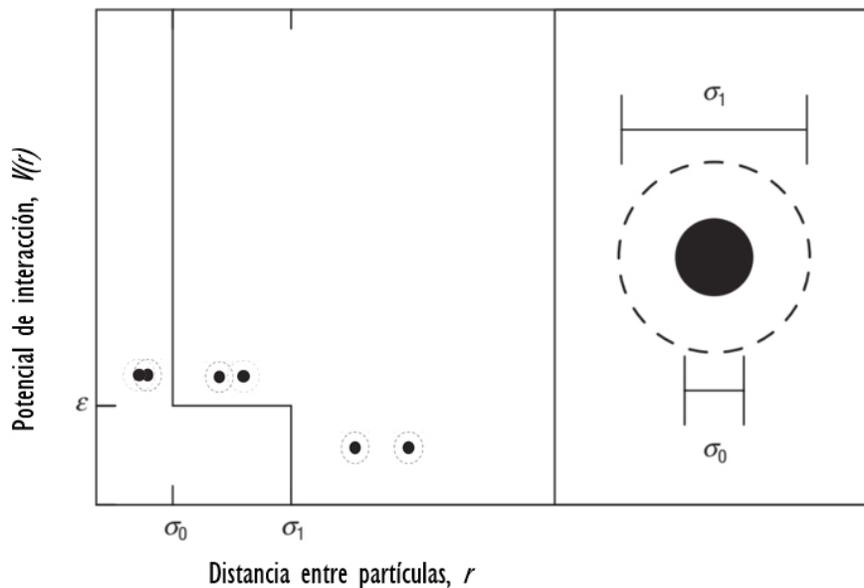


Figura 3.1: Descripción del modelo seguido por Malescio & Pellicane [36, 37], que se compone de partículas blandas de disco duro y corona suave. Entre pares de partículas el potencial de interacción es de tipo escalón, a distancias mayores que σ_1 la interacción es nula, a distancias entre σ_0 y σ_1 las coronas se traslapan y el potencial de repulsión efectivo es ϵ , a distancias menores que σ_0 los núcleos duros se repelen fuertemente y la repulsión es infinita.

extiende hasta $r = \sigma_1$. Por lo tanto, las partículas son discos duros rodeados por una corona circular suave.

La arquitectura que asemeja micelas núcleo-corona incita a un potencial que consta de tres regímenes de interacción entre pares de partículas: uno a largas distancias cuando la interacción se desvanece, otro cuando las distancias favorecen los traslapes entre coronas y se provoca la repulsión efectiva suave de las micelas y, por último, uno a cortas distancias donde el traslape entre núcleos no es favorable para el sistema y se origina una repulsión de disco duro. [36]

En sistemas como los estudiados por Malescio & Pellicane [36, 37] donde se simula el proceso de autoensamblado mediante simulaciones MC en ensambles NVT o NPT, es común observar que las geometrías que se obtienen están lideradas por las formaciones espontáneas de dímeros (pares de monómeros que traslapan sus coronas y rozan sus núcleos), trímeros (conjuntos de tres monómeros donde la corona blanda de cada uno está en contacto con las coronas de los monómeros adyacentes) y polí-

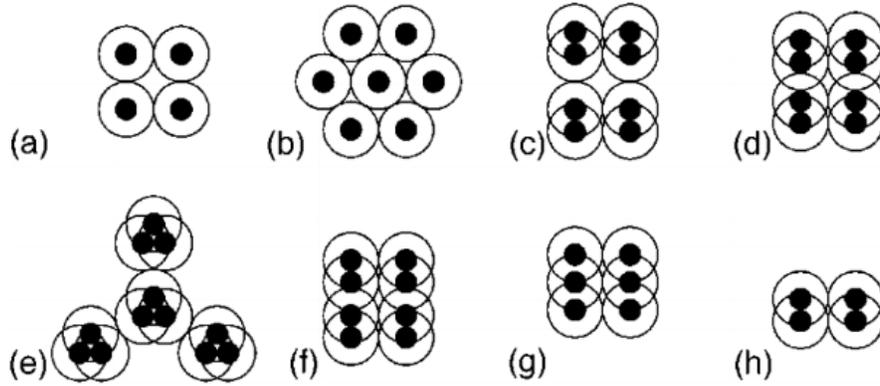


Figura 3.2: Sistemas de partículas blandas que adoptan diferentes arreglos geométricos, algunos de ellos conformados por monómeros como en (a) y (b), dímeros como en (c), (d), (f) y (h), por trímeros como en (e) y por polímeros como en (g). Imagen tomada de [36].

meros (secuencias de partículas en forma de filas que traslapan sus coronas y rozan sus núcleos) que contraintuitivamente a lo que puede parecer, estas formaciones son consecuencia directa de la presencia de los hombros repulsivos. Estos conjuntos de partículas a su vez pueden formar arreglos como los que se observan en la figura 3.2.

Cuando el núcleo duro está revestido con un hombro blando, como en nuestro caso, el sistema tiene que obedecer, junto con la regla de máxima entropía, también un requerimiento de energía mínima. De hecho, cuando las partículas están lo suficientemente cerca, los hombros suaves se traslapan; esto implica un costo energético que el sistema intenta minimizar. Si la densidad es baja, el sistema puede satisfacer ambos, la regla de entropía máxima y de energía mínima, simplemente arreglando las partículas en una malla ordenada, en la cual, cada partícula se encuentra a una distancia de las otras tal que no se traslapan los hombros, como se observa en la figura 3.2 (b). El alineamiento de las partículas permite minimizar el número de traslapes, y por consiguiente, el costo energético de la configuración. En estas condiciones, el arreglo espacial de las partículas de este tipo de modelos se determina por un juego entre dos requerimientos incompatibles, maximizar la entropía y minimizar la energía.

En sistemas de bajas densidades (y temperaturas) las coronas escasamente se penetran y el sistema se comporta como un ensamble de discos duros de diámetro

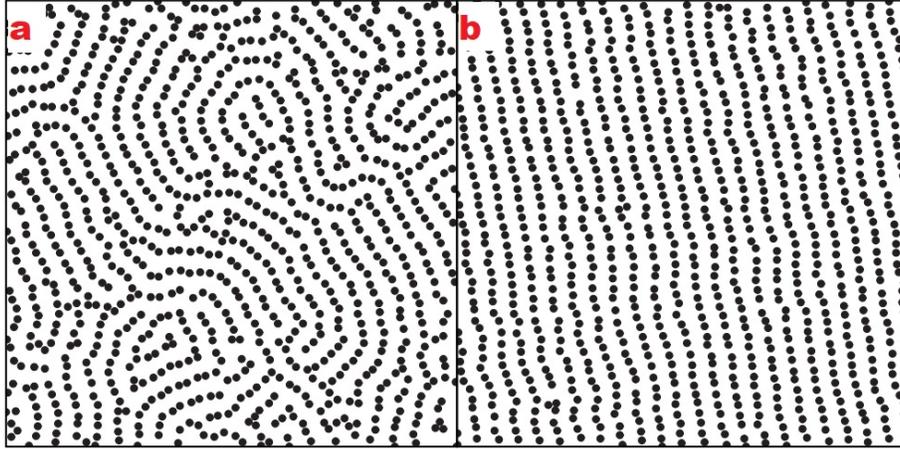


Figura 3.3: Obtención de una fase de rayas tomada de Malescio & Pellicane en [37], en donde el sistema pasa de una fase laberíntica a la alineación en patrones de rayas.

efectivo σ_1 . En contraste, a muy altas densidades, la presencia de los hombros carece de importancia y el sistema se parece a un ensamble de discos duros de diámetro efectivo σ_0 .

Además también existe la formación de patrones de rayas, cadenas de partículas traslapadas que se separan entre filas por la distancia de sus hombros. Lo cual llama la atención porque a pesar de la naturaleza isotrópica del par de potenciales de interacción, la interacción efectiva en la fase de rayas es anisotrópica, pues permite la penetración del núcleo suave a lo largo de una raya pero no ortogonal a esta. La importancia de estudiar la formación de estas fases de rayas radica en que es un resultado de la auto-organización que frecuentemente podemos observar en sistemas bidimensionales. Materiales que muestran este comportamiento son: monocapas de Langmuir, capas magnéticas, capas de lípidos, cristales líquidos, capas poliméricas, etc. La formación de rayas usualmente se atribuye a la competencia entre fuerzas atractivas de corto alcance y de repulsiones de largo alcance originadas de las interacciones de los dipolos. Sin embargo, esto demuestra mediante simulaciones numéricas que, estas fases de rayas pueden ser originadas en presencia de únicamente interacciones repulsivas de corto alcance con dos distancias características correspondientes a las longitudes del núcleo y la corona de partículas blandas.

En la figura 3.3 se observan las dos transiciones abruptas que sufre el sistema,

inicialmente pasa de un estado completamente desordenado a una fase lamelar como la que se observa en (a), y, que posteriormente pasa a la formación de rayas paralelas derechas que terminan por abarcar todo el sistema como se observa en (b).

Estos hallazgos dependen débilmente de la elección de los parámetros específicos del modelo lo cual mejora la relevancia de este tipo de estudios para sistemas reales y abren la posibilidad de que una nueva clase de materiales pueda ser ocupada para el autoensamblaje de estructuras a nanoescala.

Capítulo 4

Partículas blandas confinadas en una caja

En este capítulo analizaremos el efecto que una caja de confinamiento tiene sobre el autoensamblado de partículas del tipo núcleo-corona.

Consideremos una pequeña parte cualquiera de un coloide homogéneo e isotrópico, como en los capítulos anteriores, modelaremos el potencial de interacción entre cada par de nanopartículas suaves mediante una función de la forma:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma_0 \\ \epsilon, & \text{si } \sigma_0 \leq r \leq \lambda\sigma_0 \\ 0, & \text{si } r > \lambda\sigma_0, \end{cases} \quad (4.1)$$

es decir, un par de potenciales isotrópicos que modelan las interacciones de repulsión infinita del núcleo duro e impenetrable de radio σ_0 y de una repulsión suave que representa un hombro adyacente al núcleo de rango $\lambda\sigma_0$. Con r la distancia entre pares.

El modelo pretende representar la interacción de los copolímeros de bloque como los que se describen en [35]. A grandes distancias las partículas no se traslapan y la interacción se desvanece, cuando la distancia entre las partículas se encuentra dentro del rango del hombro repulsivo, este modela la repulsión estérica entre bloques debido al traslape de las coronas. Finalmente, a distancias pequeñas entre centros no se

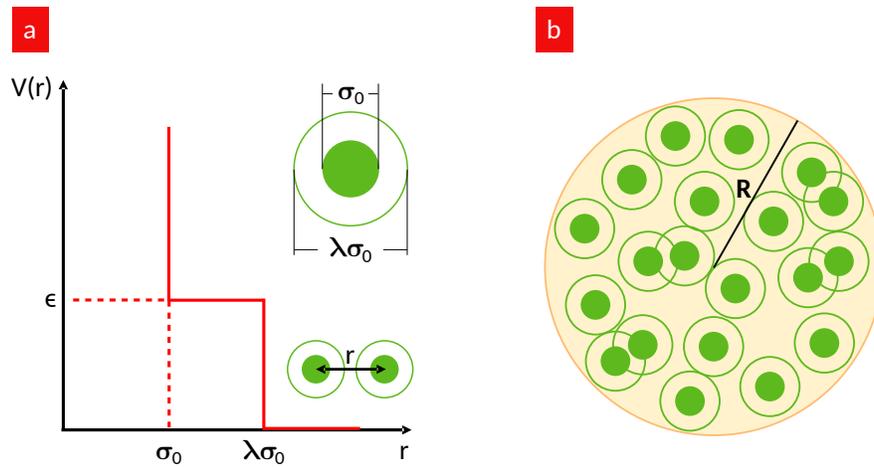


Figura 4.1: Descripción del modelo de un sistema compuesto por partículas coloidales blandas confinadas. Se muestra en (a) cada par de partículas interactúan mediante un potencial de tipo escalón compuesto, de una repulsión infinita si chocan los núcleos duros y una repulsión de hombro suave si se traslapan las coronas. Mientras que en (b) se observa el confinamiento de tipo circular que engloba a todas las partículas.

favorece la penetración de partículas y se da lugar a la repulsión de núcleo duro.

Los potenciales escalón más infinito se pueden englobar en un potencial como el que se muestra en la figura 4.1 (a). De esta forma interactúan cada par de nanopartículas.

Lo que aquí se considera es un sistema confinado de partículas suaves restringidas a moverse en el espacio bidimensional de una caja circular de radio R que contiene por completo a todas y cada una de las partículas, en otros términos, esto quiere decir que el tipo de interacción existente entre las partículas y la caja circular es también del estilo de un potencial infinito que esta vez simula un muro impenetrable. Dicha pared de potencial infinito actúa cuando la distancia d entre el centro de cualquier

partícula interna y el muro es:

$$d \leq \frac{1}{2} \lambda \sigma_0, \quad (4.2)$$

con la finalidad de que las partículas, incluyendo sus coronas, están completamente contenidas dentro de la caja, como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1(b).

Nuestro objetivo es estudiar la influencia que tiene el tamaño de la caja de confinamiento circular en el autoensamblado de las partículas, cuando estas son restringidas a moverse en el interior de la caja de confinamiento.

Una vez modelada la geometría de las partículas blandas y la caja de confinamiento circular que engloban al sistema, se procedió a realizar el tipo de tareas que componen una simulación de Monte Carlo usando el criterio de Metropolis, en este caso utilizando un ensamble canónico (NVT). Se utilizaron σ_0 y ϵ como unidades de longitud y energía respectivamente. También se tomó $\lambda = 2$. La exploración de las estructuras obtenidas se llevó a cabo mediante variaciones de $R^* \equiv R/\sigma_0$, temperatura $T^* \equiv k_B T/\epsilon$, donde k_B es la constante de Boltzmann, y N que es el número de partículas involucradas en el sistema.

El procedimiento que se siguió para la obtención final de simulaciones MC-Metropolis en sistemas coloidales autoensamblantes fue:

1. Se realizó un programa que coloca de manera aleatoria una cantidad indicada de partículas dentro de una caja de confinamiento circular de radio R , que cumple las condiciones de los potenciales de interacción partícula-partícula y partícula-caja. Es decir, se encontró la manera de colocar las partículas sin traslapar sus núcleos y sin posicionarlas fuera de los límites de la caja ni total ni parcialmente. Además, se programó una manera de hallar la energía total del sistema.
2. Se programaron los pasos de Monte Carlo, en los cuales las partículas tienen la libertad de moverse aleatoriamente en dirección radial a su centro una distancia entre $(0, 0.2\sigma_0)$, siguiendo el criterio de aceptación de movimiento. Todo esto sin romper las condiciones impuestas en el primer paso.
3. Se creó un proceso de recocido mediante un ciclo de reducción de temperatura

absoluta a partir de una $T^* = 1$ y hasta $T^* = 0.01$, en pasos de 0.01.

4. Las simulaciones se eligieron a radio R^* fijo o variable. En este último caso, las partículas fueron colocadas en una caja de gran tamaño donde nos aseguramos de que no existieran traslapes de coronas, y posteriormente se realizó un ciclo de reducción a pasos del tamaño de la caja. Este proceso complementó los ciclos anteriores de pasos de MC y de recocido, sin violar las dos condiciones impuestas en el primer paso.

En todos los casos inicialmente los sistemas se encuentran desordenados a la mayor temperatura y a cada paso de reducción de radio de confinamiento hay un ciclo de recocido preciso en donde se alcanza una temperatura mínima y hasta que se llega a un radio mínimo en el cual el sistema ya no puede compactarse más.

Para lograr que las partículas no se salgan total ni parcialmente de la caja de confinamiento se requirió un potencial de interacción auxiliar entre la caja y las partículas, que es de la forma:

$$V_{box}(r) = \frac{\epsilon}{(R/\sigma_0 - \lambda/2 - r/\sigma_0)^2} \Theta(0.002 + r/\sigma_0 - R/\sigma_0 + \lambda/2), \quad (4.3)$$

donde la función $\Theta(x)$ es la función escalón de Heaviside que depende de R^* que cambia a cada paso de reducción de la caja en donde las partículas se encuentran dentro. En este caso r se refiere a la distancia de las partículas al centro de la caja, es decir, considerando el origen del sistema coordenado como el centro de la pared circular. Este potencial incrementa de manera abrupta cuando la partícula se encuentra muy cerca del muro y decae a cero a $r = R/\sigma_0 - \lambda/2 - 0.002$.

Llamamos auxiliar a este potencial ya que si no se utilizara, los pasos de reducción de radio deberían ser sumamente pequeños cuidando que ninguna de las partículas deje la caja o se traslape parcialmente con esta, lo cual implica una enorme cantidad de tiempo de computo. Aún así los parámetros de este potencial fueron elegidos para que actuara sumamente cerca de la caja, cuidando que no se observaran cambios en las configuraciones finales de equilibrio para un dado R^* comparado con su correspondiente simulación al mismo radio fijo.

Un ciclo de equilibrio consiste en por lo menos 10^6 pasos de MC para cada paso de temperatura, cada paso representa en promedio un intento de movimiento al azar de una partícula aleatoria. Un paso de MC es la elección de una partícula, entre todas, que intenta desplazarse exitosamente una longitud menor que $0.2\sigma_0$ de su centro.

Para un mejor estudio de los fenómenos físicos que presentan estos sistemas, se recurrió a construir diagramas de fase de temperatura contra radio de caja de confinamiento obtenidos mediante un proceso basado en integraciones de Monte Carlo. Así, la configuración de equilibrio del sistema es obtenida al minimizar la energía libre $F = E - TS$, vista en (2.1). A temperaturas grandes, el movimiento térmico de las partículas es responsable de las continuas fluctuaciones en el número de traslapes de las coronas para un determinado tamaño de caja. Por lo que es preciso considerar la energía interna del sistema de la ec. (2.1) como el promedio de las energías $\langle E \rangle$.

Ahora bien, la entropía considerada en (2.2) es la entropía configuracional, asociada a la posición de las partículas y se calcula usando argumentos de volumen (o área) libre.

Por otra parte por debajo de una temperatura crítica T_c el sistema se autoensambla en una configuración de mínima energía E_{min} (que se puede obtener a través de las simulaciones de Monte Carlo) y que tiene una entropía configuracional asociada S_{min} . La condición para obtener la temperatura crítica donde ocurre el auto-ensamblado es:

$$\langle E \rangle - T_c S = E_{min} - T S_{min}. \quad (4.4)$$

Las cantidades que aparecen en la ecuación (4.4) pueden ser calculadas mediante integración de Monte Carlo la cual consiste en lo siguiente:

1. Se coloca la caja de confinamiento circular dentro de un cuadrado de lado R^* .
2. Se coloca aleatoriamente una de las partículas dentro de la caja cuadrada.
3. Si la partícula es colocada por completo dentro de la cavidad circular se posiciona al azar una segunda partícula.
4. Si la segunda partícula cumple con no salirse de la caja circular ni traslaparse con

la partícula colocada anteriormente, entonces, se agrega una tercera partícula.

5. Se continua el proceso hasta alcanzar un número N de partículas.
6. Si en algún intento de posicionar una partícula esta cae fuera de la cavidad circular o traslapa su núcleo con alguna de las partículas previamente posicionadas, se interrumpe e inicia el proceso desde el comienzo.

Si la cantidad de partículas deseada es alcanzada exitosamente, entonces el número de sucesos exitosos n_s incrementa en uno. En total nosotros hemos corrido una cantidad total de intentos (tanto buenos como fallidos) de $n_{tot} = 10^{10}$ para cada radio de caja R^* .

Lo que se realizó a continuación fue contar el número de casos en los cuales el sistema configuracional poseía la misma energía, es decir, el número de sucesos con un determinado número de traslapes de coronas $n_s(E_i)$, tales que $n_s = \sum_i n_s(E_i)$, donde el índice corre sobre todos los posibles traslapes.

En nuestro caso podemos hallar un análogo también a la expresión de la entropía de (2.2), considerando las probabilidades de los estados energéticos posibles a los que nuestro sistema puede acceder. La forma correcta de hacer esto es mediante la expresión:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i), \quad (4.5)$$

pues $P_i = n_s(E_i)/n_{tot}$ es, la probabilidad de encontrar un sistema configuracional con energía E_i . Formalmente es un producto de probabilidades del término $n_s(E_i)/n_s$ que es la probabilidad de obtener la configuración del estado i -ésimo de entre todas las configuraciones posibles, por n_s/n_{tot} la probabilidad de obtener estados correctamente dentro de la caja circular.

Para el caso de la configuración de mínima energía donde $T \leq T_c$ se sigue que la entropía es:

$$S_{min} = -k_B P_{min} \ln(P_{min}), \quad (4.6)$$

donde $P_{min} = n_s(E_{min})/n_{tot}$ es la probabilidad de tener una configuración con energía E_{min} por la probabilidad de tener cualquier configuración n_s/n_{tot} .

Finalmente, nuestro sistema se puede ordenar en diferentes estados energéticos en los cuales la expresión de energía promedio para T_c se puede escribir como en (2.7), $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i n_s(E_i) E_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$, que se deriva de la función de partición (2.6) que considera dichos niveles, con $Z = \sum_i n_s(E_i) e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$.

La temperatura crítica T_c se puede obtener mediante la solución numérica de la ecuación (4.4).

Con los datos obtenidos a cada configuración, es posible hacer un análisis de las transiciones de fase de sistemas tipo figura 4.1, que son sometidos a procesos como los mencionados previamente de reducción de temperatura y área de confinamiento.

Capítulo 5

Resultados

Como vimos en el capítulo 3, en espacio libre no confinado los sistemas núcleo-corona forman una plétora de mesofases. Así que, es de esperar que al confinar el sistema obtengamos una gran variedad de estructuras interesantes. En la figura 5.1, se exhiben algunas cuantas estructuras para un sistema confinado con un número muy reducido de partículas $N = 4$, $\lambda = 2$ y diferentes tamaños de caja de confinamiento, como se indica. Se observan las representaciones gráficas de los casos más compactos para cada energía posible. Cada configuración es el resultado de que el sistema minimice su energía libre y difieren entre ellos por el número de traslapes entre coronas.

Para el tamaño de caja más grande se observa que las cuatro partículas adoptan una configuración en la que no se traslapan sus coronas, así, la energía libre a $T^* = 0$ es $E = 0$. Conforme decrece el radio de confinamiento, el sistema no puede evitar más algún traslape y adopta la configuración o configuraciones que minimizan el número de coronas traslapadas. La segunda configuración es un arreglo en el cual hay solamente un traslape de coronas por lo cual $E = \epsilon$. Esta configuración persiste durante un cierto periodo de reducciones de la caja de confinamiento hasta el punto en que no puede mantenerse el estado energético y una nueva configuración con dos traslapes aparece, como el tercer caso de la figura 5.1. Así, disminuciones posteriores del tamaño de caja generan configuraciones que evolucionan progresivamente con tres, cuatro y seis traslapes. El caso con cinco traslapes es imposible debido a que la geometría impone

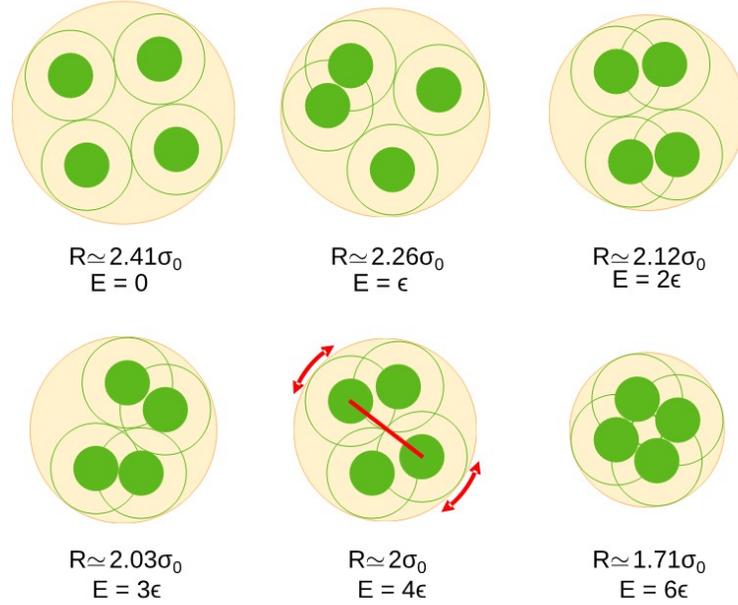


Figura 5.1: Representación de las configuraciones de mínima energía para un sistema con cuatro partículas ($N = 4$) y $\lambda = 2$. Las figuras son las configuraciones más compactas para cada caso de energía de interacción. Todas las estructuras son rígidas, excepto el caso con $E = 4\epsilon$ el cual contiene un par de dímeros rígidos que pueden rotar por separado dentro de una cierta región del espacio de confinamiento. Uno de estos dímeros fue remarcado con una línea roja que une por los centros al par de partículas que lo conforman. Las flechas rojas indican el movimiento del dímero elegido respecto al otro.

esta restricción al sistema con cuatro cuerpos y $\lambda = 2$, pues, una reducción de radio en la configuración crítica con cuatro traslapes lleva directamente a una configuración con seis traslapes.

Observemos que todas las configuraciones obtenidas son estrictamente rígidas, en sentido de que, excluyendo la rotación simultánea de las cuatro partículas sobre el centro de la caja, las partículas no pueden moverse sin modificar su estado energético característico en ningún sistema de referencia. A excepción del caso con $E = 4\epsilon$ que consiste de dos dímeros rígidos, cada uno compuesto de un par de partículas localizadas en lados opuestos de la caja que apenas tocan sus coronas. En esta configuración,

cada dímero puede moverse (rotando) independientemente dentro de un espacio delimitado por el otro dímero. La cantidad que rota cada dímero está restringida por la repulsión estérica entre núcleos de partículas contiguas. Esto se muestra en el quinto caso de la figura 5.1. Una línea roja une las partículas que forman un dímero y las flechas del mismo color indican el movimiento relativo con respecto al otro dímero. La presencia de estos “cascabeles” a una temperatura cerca de $T^* = 0$ puede depender de los parámetros geométricos del sistema, N , λ y R , y, son el resultado de la falta de vínculos o uniones que mantengan la rigidez de su configuración, tal como requiere el criterio de Maxwell.

El criterio de Maxwell es una relación global que estipula que el número de modos (distintas formas de moverse) n_m presentes en una estructura mecánica arbitraria esta determinado por la diferencia del número de grados de libertad menos el número de constricciones independientes. [38] Para un sistema con N partículas en d dimensiones sujeto a N_c restricciones, el criterio de Maxwell se escribe como:

$$n_m - n_{ss} = dN - N_c, \quad (5.1)$$

donde n_{ss} es el número de restricciones redundantes o estados de auto-estrés. Por ejemplo, las estructuras con $E = 0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$ y 6ϵ en la figura 5.1 tienen $N_c = 5$ constricciones y ninguna restricción redundante $n_{ss} = 0$. La cantidad total de restricciones son, cuatro de las interacciones directas entre las partículas y una más de la condición por la cual las partículas se encuentran confinadas tocando el borde interno de la misma caja circular. Esto da como resultado de acuerdo al criterio de Maxwell $n_m = 3$ que corresponde a los tres modos triviales de movimiento: dos de traslaciones independientes y uno de rotación global. Si, adicionalmente consideramos fijar la posición de la caja de confinamiento, el único modo trivial que sobrevive es la rotación global del sistema respecto al centro del círculo, y se justifica lo deducido visualmente que todas estas estructuras son rígidas.

De igual forma, también podemos justificar el comportamiento de la quinta representación. Esta estructura con $E = 4\epsilon$ tiene $N_c = 4$ constricciones, dos debidas a

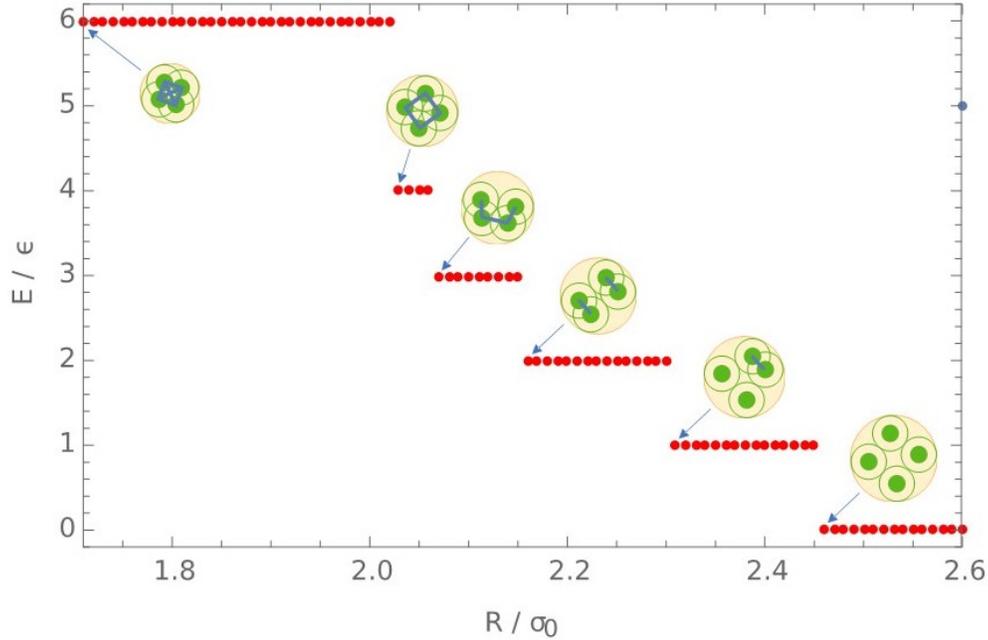


Figura 5.2: Diagrama de energía para el sistema confinado de $N = 4$ y $\lambda = 2$. El comportamiento escalonado está determinado por la discretización del número de traslapes. Conforme se reduce el tamaño de la caja de confinamiento, el número de traslapes de coronas incrementa de manera gradual. Las figuras insertadas muestran las configuraciones más compactas para su valor correspondiente en la curva de energía. Las líneas azules dentro de las imágenes resaltan los pares de partículas que participan en un traslape de corona. Así, el número de líneas es la cantidad de energía del sistema. Ninguna configuración con cinco traslapes es posible en este caso.

las uniones internas de partículas que forman el par de dímeros idénticos y dos más debidas a que el centro de los dímeros está localizado y coincide, como resultado de hallarse en la misma caja. Como resultado del criterio de Maxwell $n_m = 4$, de los cuales tres corresponden a los modos triviales ya mencionados y uno más a un modo no trivial que identificamos como la rotación relativa de un dímerno con respecto a otro como se indica con las flechas verdes en la figura.

Aunque las configuraciones que se muestran en la figura 5.1 corresponden a las representaciones más compactas para una energía dada, existen otras configuraciones con la misma energía, transcendentales por ser una degeneración configuracional dentro del mismo nivel energético.

La figura 5.2 muestra la energía libre a temperatura cero para diferentes valores

del tamaño de la caja. La curva de energía libre muestra escalones que corresponden al número de traslapes entre coronas para un dado radio de caja de confinamiento. Las configuraciones que representan las más compactas para cada energía se muestran en las figuras insertadas señaladas con flechas. Las líneas azules en las configuraciones resaltan las partículas que traslapan sus coronas.

Notemos que ciertos niveles energéticos perduran más que otros ante los pasos de reducción de R . Lo cual no significa una ventaja para hallar más configuraciones con la misma energía, pues esto más bien depende de las restricciones geométricas que el sistema imponga. Veamos el caso de $E = 2\epsilon$ donde existe la configuración más compacta mostrada y una más en donde tres partículas forman una cadena, dejando una partícula en solitario, este nivel posee una configuración más que el caso con $E = 6\epsilon$ en donde la configuración más compacta es la única posible en que los cuerpos se pueden ordenar para lograr seis traslapes.

En la figura 5.3 se muestran las configuraciones más compactas para cada caso de energía posible para sistemas con $\lambda = 2$ y $N \leq 6$. En cada caso se especifica la energía correspondiente y el radio teórico, calculado mediante consideraciones geométricas de su representación más compacta. En este caso como es de esperarse, las configuraciones se diversifican conforme se incrementa el número N , aumentado así, su complejidad estructural.

Algunas de estas configuraciones presentan rigidez y algunas otras “cascabeleo”, un comportamiento de movimientos oscilatorios en alguna o varias partículas parecido al de una sonaja. El tipo de estructuras sonaja poseen dentro de su configuración interna partículas cascabeles que pueden oscilar relativamente respecto a otras partículas a pesar de ser estas las configuraciones más compactas de cada energía. Por mencionar algunas de estas estructuras no rígidas, para $N = 3$ la tercera configuración es de tipo sonaja y también para $N = 6$ las configuraciones primera, tercera, cuarta, décima y undécima son de este tipo. Los puntos rojos indican las partículas que son el cascabel de la estructura sonaja (o una línea roja en el caso de los dímeros) y los paneles azules resaltan las estructuras no rígidas.

Podemos notar que, las configuraciones con $E = 0$ son un análogo a las configu-

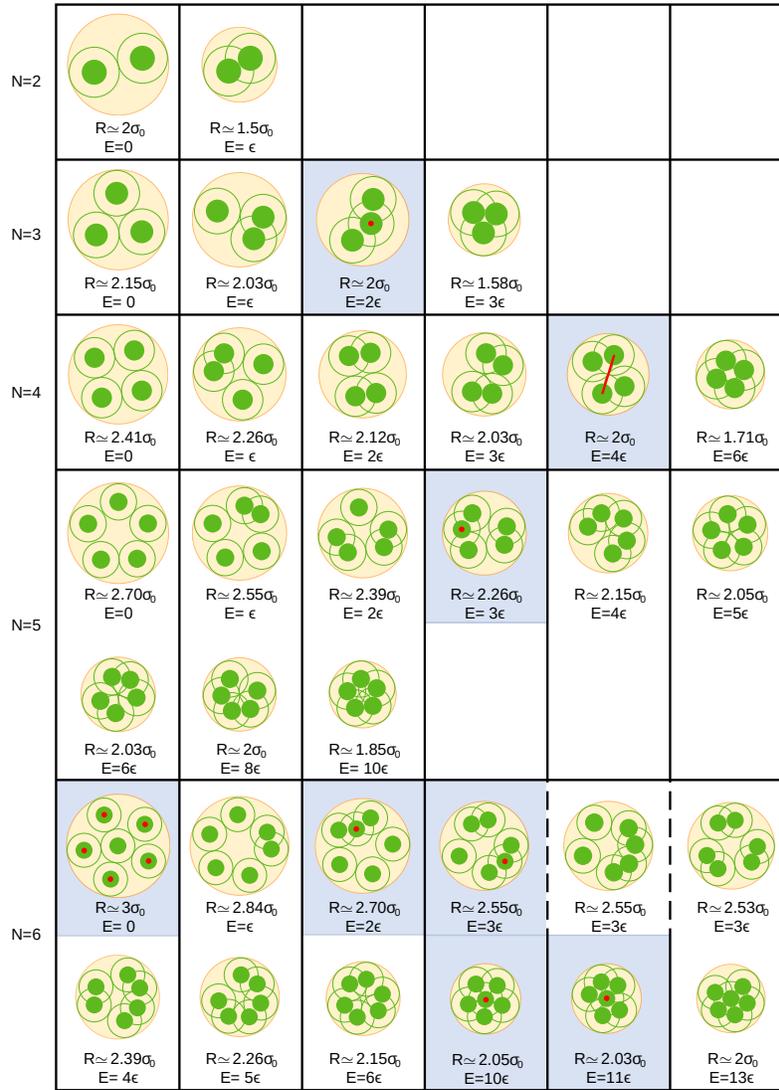


Figura 5.3: Esquemas de las configuraciones energéticas más compactas para sistemas con bajo número de partículas, con $\lambda = 2$ desde $N = 2$ hasta $N = 6$. La cantidad de configuraciones resultantes crece conforme el número de partículas se incrementa, pues aumenta la disponibilidad de energías que el sistema puede adoptar. Los paneles en azul remarcan las estructuras no rígidas y se destacan con un punto rojo (o línea) los cuerpos que tienen libertad de movimiento. Los paneles separados por líneas punteadas son un conjunto de configuraciones distintas pertenecientes a una misma energía.

raciones que se obtendrían para el caso de discos duros con diámetro $\lambda\sigma_0$ confinados por caja circular. De igual forma se puede esperar una analogía de comportamiento generalizado entre las estructuras más compactas y sistemas confinados de discos duros con radio σ_0 . Lo cual se verifica para los casos con $N = 1$ a 5 pero para el caso con $N = 6$ la configuración más compacta no tiene símil con el caso de discos duros. Esto se debe al hecho de que las coronas de las partículas que se localizan en lados opuestos de la caja de confinamiento proveen de restricciones extra que no permiten a los discos de la periferia rotar en contraste con el caso de $N = 6$ y $E = 0$.

La configuración que representa a la más compacta en el caso con $N = 6$ y $E = 3\epsilon$ de la fig. 5.3, es aquella con $R \simeq 2.53\sigma_0$, pero, también se incluyen otras configuraciones halladas con la misma energía pero para un radio ligeramente mayor $R \simeq 2.55\sigma_0$, como ejemplo de que más de una configuración de mínima energía es posible. Aquí, es importante notar como alrededor de ciertos estados de equilibrio existe más de una configuración estable de diferente estructura, rigidez y hasta simetría, manteniendo su energía interna.

En la figura 5.4 se presentan unas pocas de las estructuras interesantes para valores de N más grandes que seis, en cada caso se especifica su valor. Los radios de las cajas de confinamiento fueron obtenidos directamente de las simulaciones, así como su energía configuracional. En particular, las representaciones con $N = 12$ y 16 son estructuras interesantes porque presentan un eje de simetría de reflexión, señalado por una línea punteada roja.

Para $N = 100$ se puede observar en la figura 5.4 la formación de capas concéntricas, que son, cadenas circulares de coronas traslapadas una tras otra. Este comportamiento es similar a la formación de capas concéntricas en el caso de partículas repulsivas suaves confinadas en una caja esférica que interactúan mediante un potencial con factor inverso. [39] Conforme decrece el radio de confinamiento, estas capas se intercalan con partículas con una distribución aproximadamente uniforme, como se ve en la última figura en la parte inferior. Se observa ruido residual en esta figura, pero queda claro la capacidad de ordenamiento de los sistemas. Una línea punteada azul sirve de guía al ojo para seguir los anillos y secciones halladas. La importancia de

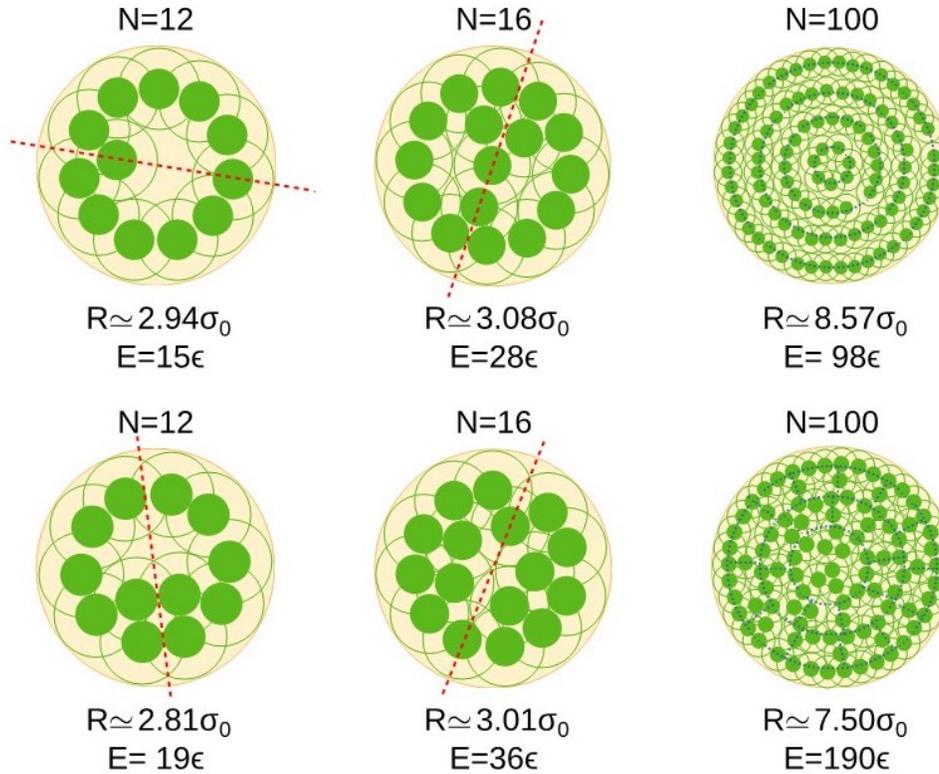


Figura 5.4: Ensamblajes interesantes hallados para sistemas con $\lambda = 2$ y diferentes números de partículas. Las distribuciones de partículas para estructuras con $N = 12$ y $N = 16$ muestran una simetría de reflexión respecto al eje de simetría señalado con una línea punteada roja. Las configuraciones con $N = 100$ muestran anillos concéntricos que al decrecer el radio se intercalan con partículas distribuidas casi uniformemente. En este caso, una línea punteada azul sirve como una guía al ojo.

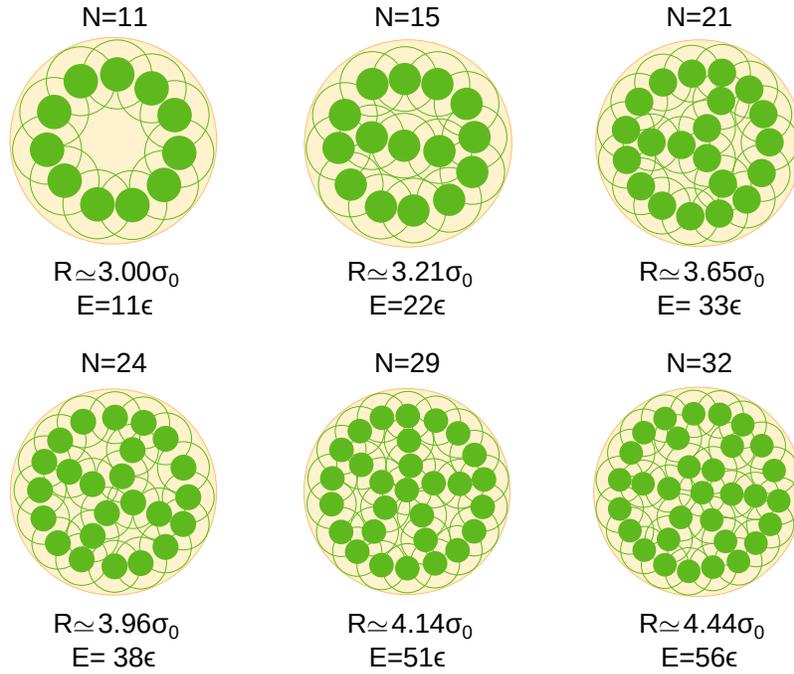


Figura 5.5: Estructuras de micropartículas con un sucesivo número de compartimentos, desde 1 hasta 6. Estas configuraciones se obtuvieron mediante una estimación del número de cuerpos involucrados.

los patrones formados radica en que puede llegar a ser de utilidad en redes formadas por unidades de estas estructuras, para la formación de senderos libres y caminos de partículas, que, por ejemplo, permitan la conducción de información electrónica u óptica.

En cierta medida es posible controlar la estructura resultante mediante una apropiada elección del número de partículas, el ancho de corona y el radio de la caja de confinamiento como se muestra en la figura 5.5. Aquí los parámetros fueron elegidos especialmente para poder obtener una secuencia de configuraciones con diferente simetría rotacional o, de manera más precisa, con una secuencia ascendente de número de compartimentos, desde uno hasta seis. Las configuraciones se hallaron en sistemas cuyo número de partículas N se estimó considerando la cantidad deseada de

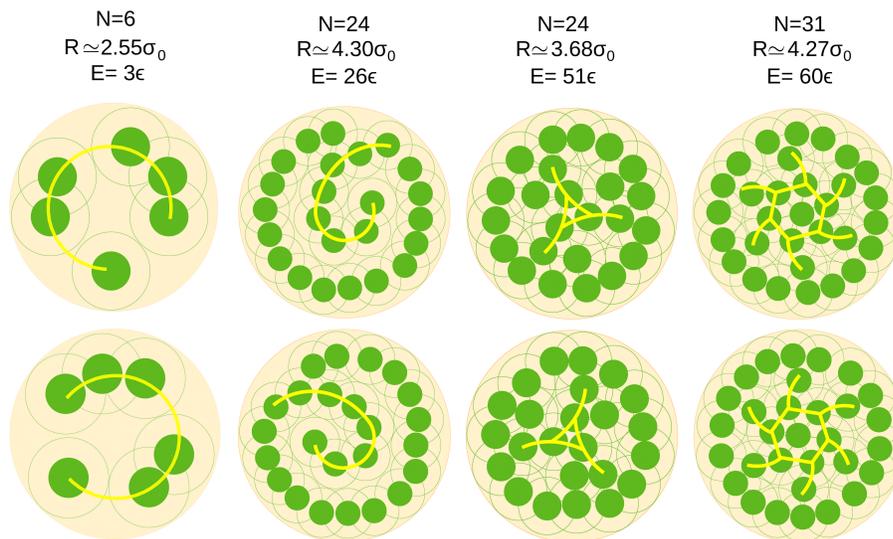


Figura 5.6: Estructuras quirales para sistemas con $\lambda = 2$. Cuatro ejemplos diferentes de estructuras quirales (fila superior) y sus correspondientes enantiómeros (fila inferior). La estructura con menor número de partículas y de menor tamaño es el caso con $N = 6$ y $E/\epsilon = 3$ de la fig. 5.3, a la vez es la estructura de menor complejidad. Su enantiómero se encontró en otra simulación de un caso similar. Las líneas en transparencia amarilla son guías visuales.

compartimentos.

Un interesante conjunto de ensambles se muestra en la figura 5.6, donde se exhiben estructuras quirales junto con sus enantiómeros. El concepto de quiralidad que aquí se entiende es el acuñado por el físico norirlandés, “cualquier figura geométrica, o conjunto de puntos, diré que es quiral y que presenta quiralidad, si su imagen en un espejo plano, idealmente realizada, no puede ser superpuesta con ella misma”. Y hace referencia a los objetos con forma izquierda o derecha que son el uno la imagen especular del otro y que sin embargo no se pueden superponer mediante rotaciones ni traslaciones. [40]

La quiralidad que poseen estas configuraciones salta a la vista, pues, aunque es muy claro que una es el reflejo de su enantiómero, no se pueden obtener una de la otra ni rotando la hoja del espacio donde viven. Su sentido izquierdo o derecho se remarca

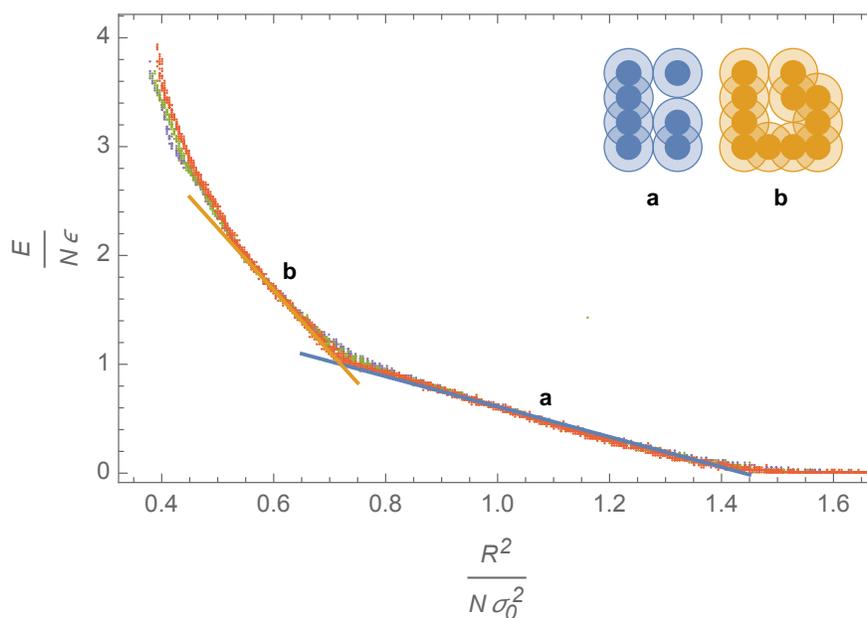


Figura 5.7: Comportamiento energético al variar el radio de confinamiento. Conforme el tamaño de la caja se reduce, el número de traslapes entre coronas incrementa y por lo tanto la energía incrementa de forma gradual por intervalos, como consecuencia del aumento progresivo de la densidad y las ramificaciones en las configuraciones. Un modelo de las dos primeras configuraciones secuenciales que considera traslapes simples (a) y dobles (b) se ha insertado en la gráfica. Los puntos son el resultado de las simulaciones con $N = 100$ (en naranja), $N = 200$ (verde) y $N = 400$ (morado). Las líneas son el resultado de los modelos dados por la ecuación (5.6) (en azul) y (5.9) (amarillo).

mediante las líneas amarilla. La complejidad de estas estructuras quirales aumenta conforme incrementa el tamaño de caja.

Veamos que la primera de estas estructuras se halla en el primer caso de $N = 6$ y $E/\epsilon = 3$ que se muestra en la fig. 5.3, siendo esta la estructura quiral más pequeña encontrada con los parámetros de modelo usados hasta ahora. Aquí, hay un orden creciente en sentido de las manecillas de reloj del número de traslapes.

Hasta este punto hemos estudiado sistemas con pocas partículas, a continuación consideraremos casos con un gran número de cuerpos en confinamiento.

La figura 5.7 muestra la energía libre contra el tamaño de caja para sistemas

grandes con $N = 100, 200$ y 400 . Los puntos representan resultados obtenidos de las simulaciones. Notemos que en estos ejes todas las curvas colapsan en una sola curva universal que presenta un comportamiento por partes con secciones aproximadamente lineales. Las distintas regiones corresponden a distintos arreglos de las partículas. Por ejemplo, para R grande, la caja es muy grande también por lo que no existen traslapes entre coronas así que la energía del sistema es cero. Posteriormente, a $R^2/(N\sigma_0^2) \simeq 1.44$ el número de traslapes entre coronas comienza a incrementar progresivamente conforme R decrece. La etiqueta puesta en (a) muestra el esquema de un grupo de partículas, algunas de ellas se traslapan con sus vecinos más cercanos y algunas no muestran traslapes, de modo que forman líneas similares a las mostradas en el caso de $N = 100$ y $E = 98\epsilon$ de la figura 5.4.

Se puede proponer un modelo simple para describir el comportamiento en este régimen. Imaginemos que las partículas forman una línea recta de longitud $L = N_0\lambda\sigma_0 + N_1\sigma_0$ y ancho $W = \lambda\sigma_0$, donde N_0 es el número de partículas que no se traslapan y N_1 el número de partículas que se traslapan con sus vecinos. La cantidad total de partículas en el sistema es entonces la suma de las que se traslapan más las que no se traslapan, es decir, $N = N_0 + N_1$. La fila de partículas está entonces adentro de una caja de confinamiento rectangular con lados W y L , considerando que esta abarca por completo el tamaño de las coronas de los extremos. La fracción de área $\phi_1(N_1)$, de discos con diámetro $\lambda\sigma_0$ en un rectángulo de área WL , es:

$$\phi_1(N_1) = \frac{N \frac{\pi\lambda^2\sigma_0^2}{4}}{\alpha WL} = \frac{N\pi\lambda}{4\alpha[\lambda N + (1-\lambda)N_1]}, \quad (5.2)$$

donde α es un factor que conecta la geometría circular actual de las simulaciones con la geometría ideal del sistema rectangular propuesto para la ecuación (5.2).

En un inicio, la fracción es $\phi_1(N_1 = 0) \equiv \phi_0$, con ϕ_0 el empaquetamiento máximo de discos sin traslaparse. En la geometría circular, esta cantidad es:

$$\phi_0 = \frac{N \frac{\pi\lambda^2\sigma_0^2}{4}}{\pi R_0^2}, \quad (5.3)$$

donde R_0 es el radio de confinamiento de la caja cuando los traslapes comienzan a ocurrir.

Usando las ecuaciones (5.2) y (5.3) se obtiene que:

$$\phi_1(N_1) = \frac{N^2 \lambda^3 \sigma_0^2}{4R_0^2[\lambda N + (1 - \lambda)N_1]}. \quad (5.4)$$

Por otro lado, conocemos esta misma fracción de área en la geometría circular:

$$\phi_1(N_1) = \frac{N \frac{\pi \lambda^2 \sigma_0^2}{4}}{\pi R^2}. \quad (5.5)$$

Usando las ecuaciones (5.4) y (5.5), si consideramos que la energía está determinada por la configuración del sistema como $E = N_1 \epsilon$, entonces:

$$\frac{E}{N \epsilon} = \frac{\lambda}{\lambda - 1} \left(1 - \frac{R^2}{R_0^2}\right), \quad (5.6)$$

donde se considera la proporción núcleo-corona $\lambda \leq 2$.

El comportamiento de este régimen termina en R_1 cuando $N_1 = N$, y donde todas las partículas se encuentran traslapadas. Radios de caja más pequeños generan configuraciones más compactas como líneas con torceduras o puntos de ramificación como se muestra en el esquema (b).

De la ecuación (5.6) obtenemos que, si $\lambda = 2$, $R_1 = R_0/\sqrt{2}$. Los resultados de las simulaciones dan $R_0^2/(N\sigma_0^2) \simeq 1.44$. Si insertamos estos valores en el modelo dado por la ecuación (5.6) y especificamos $\lambda = 2$, obtenemos la línea azul de la figura 5.7. Así, el modelo reproduce correctamente los resultados obtenidos de las simulaciones.

El siguiente régimen de la curva consiste en N_1 partículas que se traslapan con sus siguientes vecinos en línea y N_2 puntos de torcedura o ramificaciones que tienen un traslape adicional como se muestra en el recuadro (b) de la figura 5.7. El número total de partículas en este caso es $N = N_1 + N_2$. Notemos que hasta este punto ya no se consideran casos donde sobrevivan partículas sin traslaparse, sin embargo, no quiere decir que por fluctuaciones térmicas no existan en las simulaciones, generando discrepancias entre curva y modelo.

Procediendo de la misma forma, asumamos que las partículas están contenidas en una región rectangular de longitud $L = N_1\sigma_0 + \mu\sigma_0N_2$ y ancho $W = \lambda\sigma_0$, con μ un parámetro de ajuste que se introduce ya que las torceduras contribuyen menos a la longitud del rectángulo, de modo que $\mu < 1$. De manera similar, la fracción de área $\phi_2(N_2)$ de los discos en el rectángulo de área WL es:

$$\phi_2(N_2) = \frac{N\pi\lambda^2\sigma_0^2}{4\alpha_2WL} = \frac{N\pi\lambda}{4\alpha_2[N + (\mu - 1)N_2]}, \quad (5.7)$$

donde nuevamente α_2 es el factor que hace la conexión entre la geometría rectangular con la geometría circular. De la condición $\phi_2(N_2 = 0) = \phi_1(N)$ se obtiene como es de esperarse que $\alpha_2 = \alpha$, y:

$$\phi_2(N_2) = \frac{N^2\lambda\sigma_0^2}{[N + (\mu - 1)N_2]R_0^2}. \quad (5.8)$$

Esta vez la energía libre del sistema es $E = (N_1 + 2N_2)\epsilon = (N + N_2)\epsilon$, y usando la ecuación (5.5) y la ecuación (5.8) se obtiene que:

$$\frac{E}{N\epsilon} = 1 + \frac{1}{1 - \mu} \left(1 - \frac{4R^2}{\lambda R_0^2}\right), \quad (5.9)$$

donde nuevamente se asume que $\lambda \leq 2$.

En la figura 5.7 se muestra con la línea amarilla (b) el comportamiento predicho de la ecuación (5.9) con $R_0^2/(N\sigma_0^2) \simeq 1.44$, $\lambda = 2$, y el parámetro de ajuste $\mu \simeq 0.76$.

El resto de la curva crece rápidamente debido al incremento de la cantidad y del número de coordinación de los puntos de ramificación conforme se reduce el tamaño de la caja.

Las tres curvas obtenidas mediante las diferentes simulaciones para $N = 100, 200$ y 400 presentan discrepancias de comportamiento hacia la parte final de estas (R 's pequeños). Esto se debe a fluctuaciones en la cantidad de traslapes que presentan los sistemas. Realizar un mejor muestreo estadístico ayudaría a disminuir la dispersión de los puntos y englobar adecuadamente su comportamiento en una sola curva.

Hasta aquí nos hemos restringido a un análisis en el límite de temperatura $T^* =$

0. En lo que sigue, se estudiará el comportamiento de los sistemas a temperaturas diferentes a cero. De acuerdo a la ecuación (2.1) la contribución energética de los sistemas ya no será únicamente debido a la energía interna, sino que, comenzará a contribuir en mayor cantidad la energía entrópica TS .

En el panel superior de la figura 5.8 se grafica la energía promedio $\langle E \rangle$ obtenida de las simulaciones MC y también de la integración MC usando la ecuación (2.7) para $N = 4$ y diferentes valores de temperatura. Como se puede observar, las curvas que son funciones continuas decrecientes de R para grandes valores de T , comienzan a mostrar segmentos convexos que eventualmente convergen a los escalones morados que corresponden al diagrama de temperatura cero mostrado en la figura 5.1. Al bajar la temperatura se observa como es el acoplamiento que presenta el sistema hacia estados energéticos preferentes. Donde al llegar al límite de $T^* = 0$ las configuraciones posibles de un determinado radio tienen todas la misma energía.

El panel inferior muestra el promedio de energía como función de la temperatura para distintos valores del radio de caja. Las curvas de $\langle E \rangle$ vs T calculadas usando el método de integración de Monte Carlo a radio de caja fijo que se muestran con una línea sólida corresponden a los radios de los bordes derechos de las mesetas que se muestran en la gráfica del panel de superior. Los símbolos corresponden a los resultados obtenidos de las simulaciones NVT para el mismo radio, mostrando una gran concordancia que indica que ambos procedimientos son consistentes. Se presenta también con una línea negra punteada, una curva para un radio de caja que no se encuentra en los bordes derechos de las superficies. Esta, corresponde al radio señalado con una línea punteada vertical del panel superior. Esta curva que cae dentro de la región naranja, colapsa a la energía $E = 3\epsilon$ a temperatura cero, su correspondiente línea recta vertical $\langle E \rangle$ vs R corrobora su comportamiento, pues, recorre sus correspondientes energías dentro de las diferentes curvas a temperaturas fijas, hasta llegar al punto negro de $E/\epsilon = 3$ en el escalón de temperatura cero. El radio correspondiente es $R = 2.079\sigma_0$. La línea en color morado es una asíntota a las demás curvas, si siguiéramos su comportamiento a temperaturas mayores que $0.4\epsilon/k_B$. Podemos generalizar de las cinco curvas mostradas que, las configuraciones

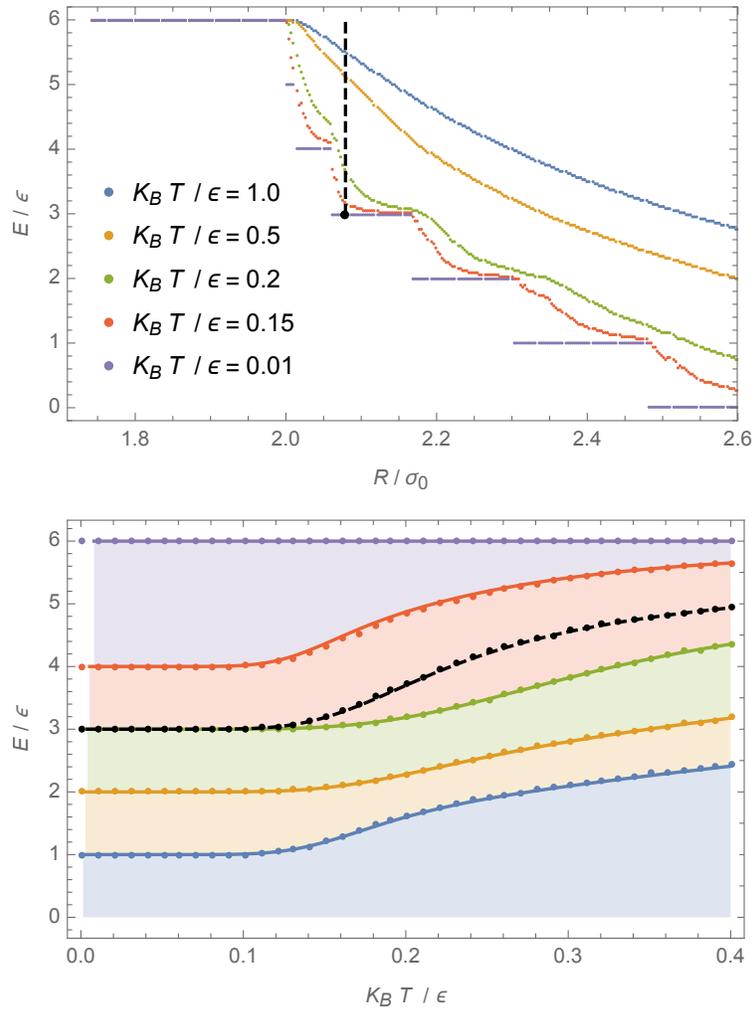


Figura 5.8: Curvas de energía promedio. El panel superior muestra el promedio de energía contra radio de caja para diferentes temperaturas fijas de sistemas con $N = 4$ y $\lambda = 2$. El panel inferior posee la curva de energía promedio contra temperatura para diferentes radios de caja del mismo sistema. Las líneas fueron calculadas con integración MC para un radio de caja dado como se describe en el texto. Los símbolos son el resultado de las simulaciones de MC. Las regiones azul, amarilla, verde, naranja y morada corresponden a los radios cuya energía promedio a temperatura T igual a cero colapsa a $E/\epsilon = 0, 1, 2, 3$ y 4 , respectivamente. La línea punteada en negro corresponde al radio $R \simeq 2.079\sigma_0$, indicado con una línea vertical punteada en el panel superior.

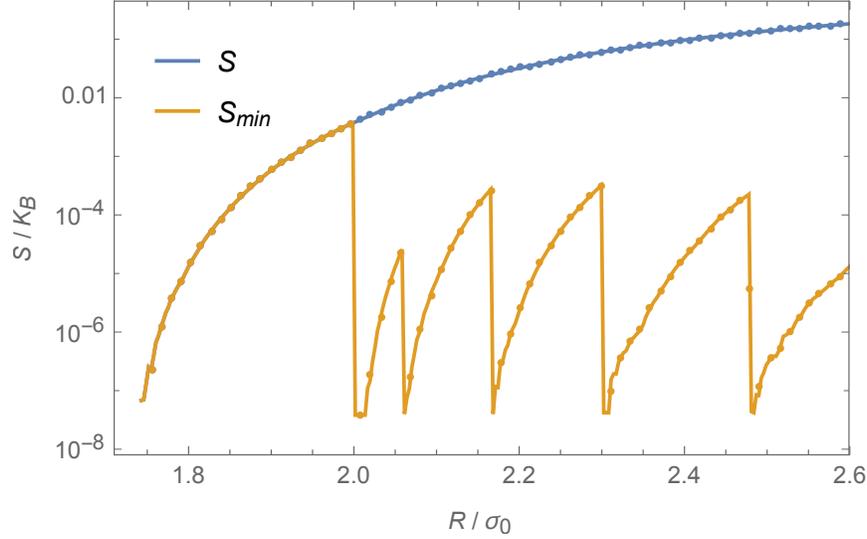


Figura 5.9: Entropía configuracional contra radio de caja para un sistema con cuatro partículas y $\lambda = 2$. Los símbolos en azul corresponden a las entropías de todas las posibles configuraciones con $T > T_c$, mientras que los símbolos amarillos corresponden a la entropía de las configuraciones con $T \leq T_c$ (para determinados radios). Las líneas del mismo color guían el comportamiento de cada caso. Las curvas fueron obtenidas mediante integración de MC.

que han llegado a una temperatura $T = 0.1\epsilon/k_B$ o menor mediante un proceso de recocido son estructuras autoensambladas de mínima energía.

En la figura 5.9, se muestran dos comportamientos de la entropía configuracional: a temperaturas mayores a T_c y a temperaturas menores o iguales a T_c , basados en las ecuaciones (4.5) y (4.6) respectivamente.

En la curva a $T > T_c$ (o de energías superiores a la energía mínima), la entropía S incrementa monótonamente conforme incrementa el radio de la caja debido a que aumenta el área libre que las partículas pueden explorar. Por otra parte, en la curva S_{min} a temperaturas $T \leq T_c$ (de energía mínima) observamos que el comportamiento es idéntico al de S hasta $R = 2\sigma_0$ debido a que, en esta región se puede acceder a todas las configuraciones independientemente de la temperatura a la que se encuentre el sistema. A partir de $R = 2\sigma_0$, la curva decrece abruptamente hasta casi cero correspondiendo con el borde izquierdo de la meseta con $E/\epsilon = 4$ del panel superior de la figura 5.8, para nuevamente aumentar su entropía de manera gradual dentro de la región correspondiente a esa meseta, hasta que nuevamente cae a $S_{min} \simeq 0$ en el

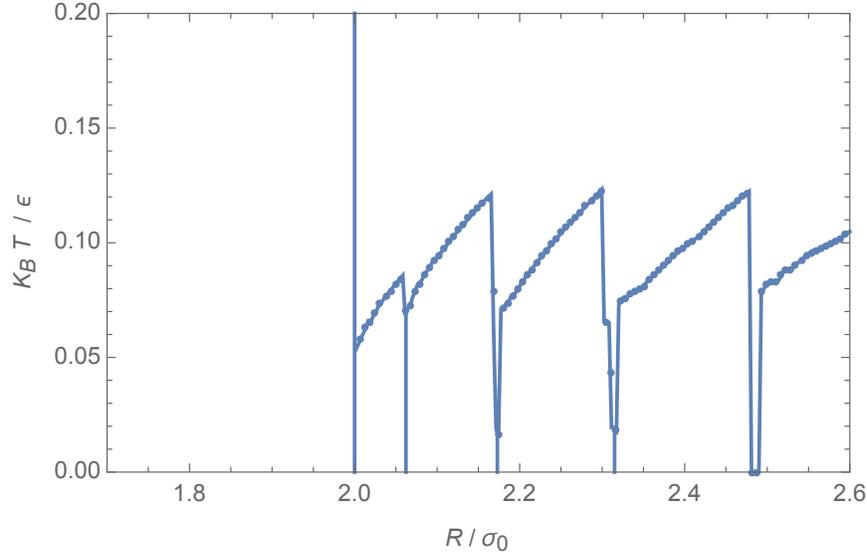


Figura 5.10: Diagrama de fase de temperatura contra radio de caja para un sistema de cuatro partículas y $\lambda = 2$. La curva ubica las transiciones de temperatura entre una fase desordenada (por encima de la curva) y fases donde las partículas adoptan configuraciones de mayor orden (debajo de la curva).

borde izquierdo de la meseta con $E/\epsilon = 3$ y repite su comportamiento a través de todos los escalones.

El incremento de entropía en cada región de la curva *S_{min}* es debido al aumento de área libre que las partículas pueden explorar cuando el valor de radio de caja sube, desde cero para las configuraciones rígidas o casi cero para configuraciones con cascabeles que se mueven en una área finita.

En la figura 5.10 se muestra un diagrama de fase en el plano temperatura contra radio de caja de confinamiento. Este diagrama muestra como a altas temperaturas las partículas se mueven dentro de la caja aleatoriamente sin adoptar una estructura particular, excepto a R 's pequeñas ($R \leq 2\sigma_0$). Conforme T disminuye, el sistema abruptamente adopta su estructura final autoensamblada para la cual su energía se mantiene constante ante enfriamientos posteriores.

Notemos que, existen pequeñas regiones que indican una fusión reentrante, alrededor de $k_B T/\epsilon \simeq 0.10$, para las cuales un incremento en R puede conducir a una transición de una estructura ordenada a otra, pasando por una fase de tipo fluido. En el ejemplo que se muestra, ocurre que a tamaños de $R \leq 2\sigma_0$ la energía permanece

constante ya que no es posible cambiar en el número de traslapes de coronas bajo ninguna temperatura para estos tamaños de caja. Esto es un efecto remanente del comportamiento atómico de los discos duros.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis exploramos, usando simulaciones de MC, el comportamiento de fase de un modelo de partículas coloidales interactuando mediante un potencial de tipo núcleo-corona dentro de una caja circular. Específicamente, analizamos como la diversidad de estructuras depende del tamaño de la caja de confinamiento para un caso particular de parámetros del potencial. Para un número pequeño de partículas ($N \leq 6$), identificamos las configuraciones estableciendo un mínimo de energía global. Mostramos que el sistema de núcleo-corona presenta más de una configuración mínima global, dependiendo del radio de la caja de confinamiento. En algunos casos las configuraciones de energía mínima contienen cascabeles, que son, partículas que pueden moverse libremente dentro de una región restringida sin cambiar el mínimo de energía global. También, encontramos que la presencia de las coronas, otorga estabilidad a configuraciones que no son asequibles para discos duros. De manera interesante, obtuvimos una gran variedad de estructuras abiertas anisotrópicas cuyo grado de simetría rotacional puede ser controlado a voluntad variando los parámetros del sistema. Además, algunos ensambles presentan quiralidad, a pesar de la isotropía de las interacciones y la caja de confinamiento.

Para grandes cantidades de partículas, la curva de energía contra radio de caja muestra la presencia de regímenes bien definidos que se caracterizan por la aparición gradual de puntos de ramificación. Las cajas de confinamiento grandes pueden posicionar a las partículas sin traslapar sus hombros. A medida que el tamaño de caja

disminuye, comienzan a aparecer pequeñas cuerdas hasta el punto en que llegan a formar anillos concéntricos sin ramificaciones. En un cierto punto, la caja es tan pequeña que no se pueden reubicar las partículas sin que aparezcan torceduras o puntos de ramificación. El número de los puntos de ramificación y los traslapes de coronas incrementan conforme se reduce el tamaño de caja hasta que finalmente alcanza el empaquetamiento más compacto posible donde todas las partículas forman parte de los puntos de ramificación.

Usando una técnica de la integración de MC, obtuvimos las entropía configuracional de los ensambles, las curvas de energía contra radio para diferentes temperaturas y un diagrama de energía contra temperatura para diferentes radios. Finalmente, se obtuvo un diagrama de fase de temperatura contra radio de caja que muestra las fases reentrantes.

Los ensambles resultantes pueden ser considerados como partículas micro estructuradas con un grado variable de complejidad. Tales micro configuraciones ordenadas pueden ser usadas como un molde para diseñar macro superficies o directamente como componentes funcionales para estructuras más complejas.

En un trabajo a futuro podríamos explorar la posibilidad de que el confinamiento pueda generar inestabilidades mecánicas y su influencia en las propiedades elásticas del sistema.

Apéndice A

Cálculo de radios de confinamiento

Los radios de máximo confinamiento que se aprecian en la fig. 5.3 se calcularon a partir de la geometría que adoptan estas estructuras. Aquí se muestra el desarrollo realizado para la estructura con $N = 4$, $\lambda = 2$ y $E = 3\epsilon$. Consideremos el ensamble hallado en la fig. A.1 y supongamos que no hay variaciones en su estructura pues es la más compacta. En ese caso sabemos que, la distancia entre los centros de las partículas es $\overline{AB} = 2$, $\overline{BC} = \overline{DA} = 1$ y $\overline{CD} = 1.5$. Consideramos el centro de la caja que las contiene en O y tracemos cuatro radios que intersecten los centros de las partículas A , B , C y D , como en la figura A.1.

Nombremos los ángulos internos que forman los radios trazados $\angle BOC = \angle DOA \equiv \alpha$, $\angle AOB \equiv \beta$ y $\angle COD \equiv \gamma$. Y describamos la ley de cosenos para cada ángulo:

$$1^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos \alpha, \quad (\text{A.1})$$

$$2^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos \beta, \quad (\text{A.2})$$

$$1.5^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos \gamma. \quad (\text{A.3})$$

Además, la suma de estos da como resultado:

$$\alpha + \beta + \alpha + \gamma = 2\pi. \quad (\text{A.4})$$

Consideremos x como la distancia de los centros de las partículas al centro de la

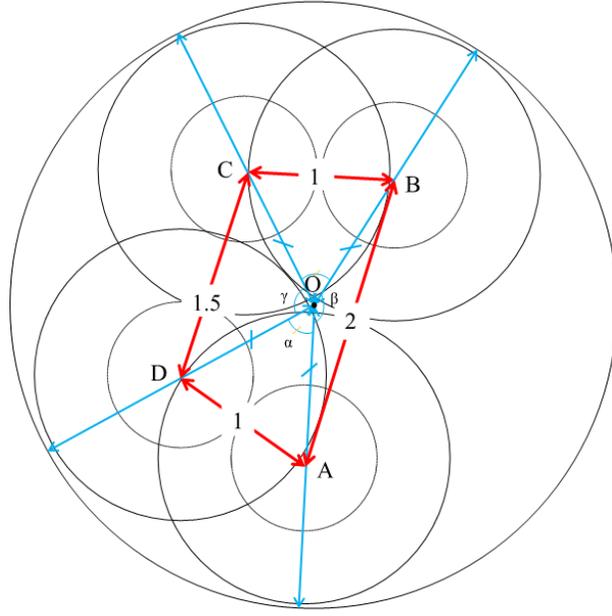


Figura A.1: Diagrama de la estructura con $N = 4$, $\lambda = 2$ y $E = 3\epsilon$ que se muestra en la figura 5.3. El centro de la caja se halla indicado con O , y los de cada partículas con A , B , C y D .

caja.

Estas ecuaciones se pueden reescribir de forma reducida como:

$$1^2 = 2x^2(1 - \cos\alpha), \quad (\text{A.5})$$

$$2^2 = 2x^2(1 - \cos\beta), \quad (\text{A.6})$$

$$1.5^2 = 2x^2(1 - \cos\gamma), \quad (\text{A.7})$$

$$2\alpha + \beta + \gamma = 2\pi. \quad (\text{A.8})$$

Con estas cuatro ecuaciones tenemos lo necesario para hallar el valor de las cuatro incógnitas, en especial, de x que es la variable que nos determina el valor del radio de la caja externa al sumar $R = x + 1$, el valor del tamaño de la corona.

Bibliografía

- [1] Yethiraj A. (2003). *A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar*. Nature 421, 513-517.
- [2] Kegel W. (2000). *Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions*. Science 287, 290–293.
- [3] Gasser U. (2001). *Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization*. Science 292, 258–262.
- [4] Dhont J. (1992). *A a Sphericallytime resolved static light-scattering study on nucleation and crystallization in a colloidal system*. J. Colloid Interf. Sci. 152, 386–401.
- [5] Mendoza C. (2019). *Pre-programmed self-assembly*, en *21st century nanoscience: a handbook / editado por Klaus D. Sattler*. New York, U.S.A.: Taylor Francis Group.
- [6] Whitesides G. (2002). *Self-assembly at all scales*. Science 295, 2418–2421.
- [7] Lee Y. (2012). *Self-assembly and nanotechnology systems : design, characterization, and applications*. New Jersey, U.S.A.: John Wiley Sons, Inc.
- [8] Rechtsman M. (2006). *Designed interaction potentials via inverse methods for self-assembly*. Physical Review E73, 011406.
- [9] Black C. (2005). *Integration of self assembly for semiconductor microelectronics*. Proceedings of the IEE 2005 Custom Integrated Circuits Conference, 2005., 87-91.
- [10] Wan D. (2018). *Shapes within shapes: how particles arrange inside a cavity*. Soft Matter 14 3012.

- [11] Marenduzzo D, Micheletti C and Orlandini E. (2010) *Biopolymer organization upon confinement*. J. Phys.: Condens. Matter 22 283102.
- [12] Ellis R. (2001). *Macromolecular crowding: obvious but underappreciated Trends Biochem. Sci.* 26 597.
- [13] Cines D. (2014). *Clot contraction: compression of erythrocytes into tightly packed polyhedra and redistribution of platelets and fibrin*. Blood 123 1596.
- [14] Hayashi T. (2004). *Surface mechanics mediate pattern formation in the developing retina*. Nature 431 647.
- [15] Zauberman N. (2008). *Distinct DNA Exit and Packaging Portals in the Virus Acanthamoeba polyphaga mimivirus*. PLoS biology. 6. e114, 1104-1114.
- [16] Choi H. (2017). *Nanoscale spirals by directed self-assembly*. Nano Futures 1 015001.
- [17] Pekalski J. (2019). *Self-assembly of spiral patterns in confined systems with competing interactions*. Soft Matter 15, 7715-7721.
- [18] Manoharan V. (2004). *Building materials by packing spheres*. MRS Bulletin February 2004, 91-95.
- [19] Stein A. (2001). *Sphere templating methods for periodic porous solids*. Microporous Mesoporous Mater. 44 227.
- [20] Galisteo-López J. (2011). *Self-assembled photonic structures* Adv. Mater. 23 30.
- [21] Sanchez C. (2012). *Hierarchically Structured Porous Materials*. Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science vol 55129. New York: Wiley.
- [22] Dinsmore A. (2002). *Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles*. Science. 298, 1006-1009.
- [23] Teich E. (2016). *Clusters of polyhedra in spherical confinement*. Proc. Natl Acad. Sci. 113 E669.

- [24] Madueno R. (2008). *Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers*. Nature 454 618-621.
- [25] Liu Q. (2017). *Integration of nanosized ZIF-8 particles onto mesoporous TiO₂ nanobeads for enhanced photocatalytic activity*. RSC Adv. 7, 8004-8010.
- [26] Mewis J. (2012). *Colloidal suspension rheology*. New York, U.S.A.: Cambridge University Press.
- [27] Henk L. (2011). *Colloids and the depletion interaction*. New York. U.S.A.: Springer.
- [28] Jones R. (2002). *Soft condensed matter*. New York, U.S.A.: Oxford University Press.
- [29] Daoud M. (1999). *Soft matter physics*. New York, U.S.A.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [30] Mohan B. (2018). *Chapter 1 - Nanotechnology: The Science of the Invisible. Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Woodhead Publishing, 1-18.
- [31] Doi M. (2013). *Soft matter physics*. New York, U.S.A.: Oxford University Press.
- [32] Frenkel D. (2002). *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. 2a edición. UK & U.S.A.: Academic Press.
- [33] Bowley R. (1999). *Introductory statistical mechanics*. 2a edición. New York, U.S.A.: Oxford University Press
- [34] Binder K. (1979). *Monte Carlo methods in statistical physics*. Berlin, Germany: Springer-Verlag.
- [35] Norizoe Y. (2005). *Monte Carlo simulation of string-like colloidal assembly*. Europhys. Lett. 72 583.
- [36] Malescio G. (2004). *Stripe patterns in two-dimensional systems with core-corona molecular architecture*. Phys. Rev. E 70 021202.

- [37] Malessio G. (2003). *Stripe phases from isotropic repulsive interactions*. Nat. Mater. 2 97.
- [38] Maxwell J. (1864). *On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames*. Phil. Mag. 27 294.
- [39] Mughal A. (2014). *Packing of Softly Repulsive Particles in a Spherical Box —A Generalised Thomson Problem*. Forma, 29, 13-19.
- [40] Lord Kelvin W. (1904). *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*. Londons, England: C. J. Clay and Sons, Cambridge University Press Warehouse.