



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

AUTO ENSAMBLADO DE PARTÍCULAS
COLOIDALES SOBRE UNA SUPERFICIE ESFÉRICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

Pablo Andrés Gallegos Lozano

DIRECTOR DE TESIS:

Carlos Ignacio Mendoza Ruiz

Ciudad de México, 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Gallegos

Lozano

Pablo Andrés

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

413038481

2. Datos del tutor

Dr

Carlos Ignacio

Mendoza Ruiz

3. Datos del sinodal 1

Presidenta

Dra

Patricia

Goldstein Menache

4. Datos del sinodal 2

Vocal

Dr

Gerardo Jorge

Vazquez Fonseca

5. Datos del sinodal 3

Substituto 1

Dr

Jesús Enrique

Díaz Herrera

6. Datos del sinodal 4

Substituto 2

Dr

Daniel Ignacio

Salgado Blanco

7. Datos del trabajo escrito

Auto ensamblado de partículas coloidales sobre una superficie esférica

pages

2023

A mi papá, por su apoyo incondicional, por motivarme cuando lo necesitaba y por siempre confiar en mi.

Agradecimientos

A mis amigos, por estar ahí desde el día uno.

Gracias a Adrián, por todo el camino recorrido juntos, este trabajo termina en un momento importante para los dos, gracias ¡totales!. A Manu por la compañía bonita, por acompañarme cuando creí que no iba a pasar el examen de admisión. A los compañeros de carrera más reales que pude tener, Riccie y Ayan, se logró. A Xim Neri por enseñarme tanto sobre la amistad. A Xime Moreno porque entendimos que la distancia es relativa. A Angelito por tantas locuras. A Mich por la música y los conciertos. A Sammy por la compañía pandémica. A Bris por las reflexiones profundas. A Uriel por tanta comida y tantos chistes. A Clau por enseñarme la montaña y por compartir tantas cosas conmigo. A mis bajillenses, Boni y Miguel por ser la mejor compañía que pudiera pedir. Por último a Nelly Desu, por acompañarme en la parte final de este viaje.

Gracias a los profesores que inspiran. Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz por el tiempo y la confianza.

Gracias a la música, al cine y a los libros, porque yo no estaría aquí sin eso.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Pablo Andrés Gallegos Lozano. Ciudad de México, 2023

*Toma el tiempo que necesites
Nada se frenará
Todo el mundo seguirá deprisa
No tienes que competir*

El Tiempo Que Necesites.

Nsqk

Resumen/Abstract

En este trabajo de tesis estudiamos el auto ensamblado de partículas coloidales sobre una superficie esférica, esto mediante simulaciones numéricas por el método de Monte Carlo y el algoritmo de Metrópolis, haciendo uso de un potencial simplificado tipo núcleo - corona. Estudiamos los resultados para ciertos parámetros y hacemos comparativas para lo documentado en el ámbito experimental, haciendo la comparación entre teoría y práctica proponemos unos parámetros para poder armar algunas estructuras determinadas, también proponemos un modelo futuro para estudiar casos más complejos.

Índice general

Agradecimientos	VI
Abstract	XI
Índice de figuras	XIII
Introducción	1
1. Materia Condensada Blanda	4
1.1. Suspensiones Coloidales	4
1.1.1. Movimiento Browniano	4
1.1.2. Entendiendo la estabilidad de las soluciones coloidales por medio de nuestro coloide favorito: la leche	5
1.2. Auto-ensamblado	5
1.3. Polímeros	5
1.3.1. Polímeros estrella	6
2. Descripción Microscópica de la Materia: Elementos de Física Estadística	8
2.1. Fuerzas Intermoleculares	8
2.2. Ensamble Canónico (NVT)	9
2.3. El teorema de equipartición.	9
2.3.1. ¿Cómo puede el movimiento browniano de una partícula coloidal ser caracterizado mediante el teorema de equipartición?. Construyendo puentes entre la Materia Condensada Blanda y la Física Estadística	11
2.4. Hipótesis Ergódica	13
2.5. Energía Libre	15
2.6. Entropía	16
2.7. Integración por el método de Monte Carlo	16
3. Suspensiones de coloides blandos	18
3.1. Potenciales núcleo-corona	18
4. Suspensiones coloidales confinadas	21

4.1. Coloidosomas	21
4.2. Emulsiones Pickering	22
4.3. Problema Generalizado de Thomson	23
4.4. Auto-ensamblado de partículas poliméricas en una emulsión que se evapora	23
5. Sistemas de interés y metodología	25
5.1. Partículas núcleo-corona confinadas en una superficie esférica	25
5.2. Método de Monte Carlo	26
5.2.1. Variables aleatorias	27
5.2.2. Criterio de Metrópolis	27
5.3. Recocido simulado	29
5.4. Reescalamiento del radio de la superficie esférica	30
5.5. Diagrama de Flujo	31
6. Resultados	33
6.1. $N=2$	37
6.2. $N=3$	37
6.3. $N=4$	37
6.4. $N=5$	37
6.5. $N=6$	38
6.6. Energía configuracional y entropía para $N=4$	39
6.7. Comparación con arreglos experimentales	41
6.8. Auto-ensamblado pre-programado	43
6.9. Otros patrones interesantes	46
Conclusiones	51

Índice de figuras

1.1. Vista de algunas estructuras de polímeros estrella. A) Composición y distribución de la secuencia de los brazos. B) Brazos diferentes. C) Núcleos diferentes. D) Colocación de los grupos funcionales. Imagen tomada de [11]	7
---	---

3.1. Ilustración del Potencial	19
3.2. Gráfica del Potencial	19
3.3. Instantáneas de las configuraciones espaciales a densidad (a) $\rho = 0.1$, (b) $\rho = 0.15$, (c) $\rho = 0.227$, (d) $\rho = 0.1291$, (e) $\rho = 0.38$. Las cantidades están en las unidades reescaladas: $T = \epsilon/k\beta$ y $\rho = 1/\sigma_0^2$. Los círculos rellenos representan el núcleo duro de cada partícula.	19
4.1. Imagen de microscopia electrónica de un colidosoma compuesto por partículas de $0.9\mu m$ de diámetro de esferas de poliestireno. Sintetizadas a $105^\circ C$ durante 5 minutos. Imagen tomada de [19].	22
4.2. Diagrama de una emulsión	22
4.3. Ejemplo de una emulsión en la vida diaria: una vinagreta.	22
4.4. a) Fotografía de un tubo de ensayo que contiene una suspensión de clusters separados por centrifugación. Se puede observar un gradiente de densidad separado en 14 bandas, cada una representa una configuración específica de las partículas agregadas. b) Configuraciones obtenidas para n dada, imagen capturada por microscopia electrónica. c) Clusters con $n > 11$. Imagen tomada de [23].	23
5.1. Descripción del modelo. (a) La interacción entre un par de partículas modelado por un potencial núcleo-corona. (b) Una colección de partículas confinadas sobre una superficie esférica	26
6.1. Configuraciones representativas de las mínimas energías para partículas con $\lambda = 2$ y su diagrama de energía. (a) Configuraciones representativas más compactas para valores dados de la energía de interacción. (b) Conforme el tamaño de la esfera confinante es reducido, el número de superposiciones de las coronas aumenta, dando lugar a incrementos en la energía a manera de niveles. Las imágenes en la gráfica muestran la configuración más compacta para un valor dado de la energía, las barras que unen los núcleos ejemplifican las partículas que participan en una superposición de las coronas, entonces la cantidad de estos enlaces son equivalentes a la energía del sistema. Las esferas azules en las imágenes representan el núcleo de las partículas están dibujadas con un radio $\rho_0/5$ para fines de mayor claridad. Las coronas no son mostradas en las imágenes.	34
6.2. Influencia de los parámetros en la variedad de estructuras obtenidas para $N = 4$. a) Energía configuracional vs radio de la esfera confinante para distintos valores de λ . A medida de que el tamaño de la superficie confinante se reduce, incrementa la cantidad de superposiciones en la corona y la energía aumenta en forma de pasos. b) Diagrama fase del radio de la esfera confinante vs factor de multiplicación de la corona. Las zonas marcadas indican la energía de las estructuras formadas. Nótese que las estructuras con $E = 5\epsilon$ solo aparecen para $\lambda \leq 1.42$	35

6.3. Configuraciones de mínima energía para sistemas con un número pequeño de partículas $N \leq 6$ y $\lambda = 2$. El número de configuraciones aumenta a medida que el número de partículas incrementa. Las esferas azules representa el núcleo de las partículas son dibujadas con radio $\rho_0/5$. Los cilindros indican los pares de partículas que participan en una superposición de las coronas.	36
6.4. Confinamiento vs energía para diferentes valores de T en un sistema donde $N = 4$, $\lambda = 2$	39
6.5. Diagrama de fase temperatura T - radio de la esfera confinante R para un sistema con $N = 4$, $\lambda = 2$. La curva localiza el límite entre las fases desordenadas (sobre la curva) y las fases ordenadas (por debajo).	40
6.6. Resultados de la simulación comparados con el arreglo experimental para grupos coloidales de poliestireno para sistemas con una pequeña cantidad de partículas $N < 11$. (a) Las columnas a la izquierda con imágenes congeladas de los resultados de la simulación de MC y están comparadas con las micrografías electrónicas de barrido de los grupos coloidales de poliestireno confinados por gotas de líquido. También se muestran diagramas de las estructuras poliédricas. El caso para $N = 11$ no puede ser reproducido con nuestro modelo debido a la presencia de una partícula en el interior de la gota. Todas las simulaciones fueron obtenidas utilizando el parámetro: $\lambda = 1.2$. Para $N = 4$ a 10 los radios de la superficie confinante fueron $R = 0.6, 0.72, 0.71, 0.87, 0.9, 0.9$ y 0.99 respectivamente. (b) Esquemas de una forma propuesta de obtener los clusters finales a partir de los precursores obtenidos de las simulaciones para $N = 5$ y 7 . Las flechas rojas indican las fuerzas capilares que empujarían las partículas hacia el centro de la estructura y conducirían a los cúmulos colapsados finales bajo la reducción progresiva del alcance de la corona λ debido a la evaporación del aceite. Adaptado con permiso de V.N. Manoharan, <i>Solid State Communications</i> 139 , 557 (2006). Copyright 2006 Elsevier.	42
6.7. Patrones de hélice y anillo en un sistema con $N = 32$ y $\lambda = 2$. Se muestra una selección de estructuras altamente simétricas formadas en su mayoría por segmentos lineales. La mayoría de los patrones tienen naturaleza helicoidal aunque también se forman anillos. Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y se dibujan con un radio reducido para mayor claridad. Las barras indican el par de partículas que participan en una superposición de corona dada.	48
6.8. Instantáneas de partículas de núcleo-corona que se empaquetan en un plano y en una superficie esférica para $N = 400$. En el panel superior mostramos de izquierda a derecha ($\lambda = 1.38$ y $\rho = 0.61$), panel de abeja ($\lambda = 1.8$ y $\rho = 0.45$), y fase de rayas ($\lambda = 2$ y $\rho = 0.34$). Panel inferior de izquierda a derecha, cuadrado ($\lambda = 1.38$ y $R = 6.00$), panel de abeja ($\lambda = 1.8$ y $R = 7.18$), y fase de rayas ($\lambda = 2$ y $R = 8.58$). Las barras indican un par de partículas que participan en una superposición de corona dada y su longitud corresponde esencialmente al diámetro del núcleo. En el panel superior, indicamos las coronas de partículas con discos semitransparentes. Las juntas de las barras corresponden a la ubicación de las partículas. Para mayor claridad, en el panel inferior no se dibujaron las coronas.	49

6.9. Curvas de energía configuracional y ramificación para partículas con $\lambda = 2$. (a) A medida que se reduce el tamaño de la superficie de confinamiento, aumenta el número de superposiciones de corona y, por lo tanto, la energía aumenta por partes como consecuencia de la secuencia consecutiva de configuraciones progresivamente más densas y ramificadas (mayor número de superposiciones de corona). Los recuadros muestran configuraciones representativas de tres regiones diferentes. Los símbolos son resultados de simulación para $N = 100$ (azul), 200 (naranja), y 400 (verde). (b) Fracción de partículas con n superposiciones de corona. Solo los casos con $n = 0, 1, 2$, y 3 las superposiciones están etiquetadas. Los símbolos son resultados de simulación para $N = 100$ (círculos), 200 (triángulos), y 400 (diamantes). En los ejes normalizados utilizados, todos los casos se encuentran en las mismas curvas universales. 50

Introducción

El estudio de las partículas coloidales ha ganado importancia en la actualidad debido, entre otras cosas, a su propiedad para autoensamblarse. Al tener métodos para controlar el tamaño y forma de una nanopartícula, estas podrían ser utilizadas en varios campos de la industria. Por ejemplo, como vehículos para sustancias activas en medicina [1, 2], así como en máscaras o moldes para elementos tecnológicos, de hecho, IBM ya ha logrado auto-ensamblar transistores compuestos por nanotubos de carbono. [3]

En esta tesis se estudiará la forma en que se autoensamblan las partículas coloidales con potenciales del tipo núcleo-corona sobre una superficie esférica. Estas partículas constan de un núcleo duro que, debido al principio de exclusión de Pauli sería imposible que se superpusiera con el núcleo de otra partícula, mientras que las coronas que recubren estos núcleos sí pueden superponerse sobre otras coronas, esto con un coste energético para el sistema. Las configuraciones más estables son las que buscan el mínimo de superposiciones entre estas estructuras para $T = 0$ únicamente.

¿Por qué se utilizan estos potenciales?

Porque además de ser sencillos y fáciles de aplicar en términos computacionales, reproducen los comportamientos de algunas partículas poliméricas que consisten en un núcleo y ramificaciones adheridas al núcleo, usualmente cadenas poliméricas. A estas micropartículas poliméricas se les conoce como “polímeros estrella”.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar mediante el método de Monte Carlo el auto ensamblado de partículas coloidales que interactúan mediante potenciales núcleo-corona confinadas sobre una superficie esférica.

Objetivos específicos

- Obtener las configuraciones energéticas más estables para 3,4,5,...,12 partículas sobre una superficie esférica en un espectro de diferentes radios.
- Obtener el diagrama fase en términos de la temperatura, el número de partículas y el tamaño de la superficie esférica.
- Obtener algunos sólidos (platónicos y aristotélicos) con un esquema de preconfiguración de armado de estructuras..

El estudio de estos sistemas de partículas coloidales se hizo por medio de simulaciones numéricas usando el método de Monte Carlo (10^6 pasos). Con una aceptación de pasos basada en el criterio de Metrópolis para la colectividad canónica **NVT** con N número de partículas, V el volumen del sistema en nuestro caso dado por el radio de la superficie esférica y T la temperatura del sistema fijos en cada paso de MC. Es por medio de la variable T que nuestro método se conecta con un ciclo de recocido simulado. Una vez que el sistema es estable en términos de la energía potencial, se hace un reescalamiento del sistema en función de las distancias entre las partículas sobre la superficie esférica, modificando el radio de la misma.

Este trabajo de tesis se dividirá en siete capítulos. En el primero se define nuestro objeto de estudio, el auto ensamblado en las suspensiones coloidales, enmarcándolo dentro de la rama de la física conocida como materia condensada blanda.

En el segundo capítulo se hace una revisión de conceptos de física estadística, los cuáles serán útiles para entender las simulaciones numéricas desarrolladas. Se introducen conceptos fundamentales como el ensamble canónico, el teorema de equipartición y la hipótesis de ergodicidad. Por medio del teorema de equipartición se busca tender un puente entre la conceptualización física y nuestro objeto de estudio: los sistemas coloidales. Dentro de estos fundamentos también se introducen los conceptos de entropía y energía libre de Gibbs.

En el tercer capítulo de la tesis se presenta el potencial núcleo-corona.

En el cuarto capítulo se presentan algunas de las aplicaciones que presentan la geometría específica que se estudia en la tesis, la superficie esférica. Las aplicaciones que se presentan son los coloidosomas y las emulsiones Pickering. También se presenta el problema generalizado de Thomson que es un problema clásico de la física y que tiene relación con la geometría estudiada y con los potenciales de interacción por pares, así como el auto-ensamblado de partículas poliméricas en una emulsión que se evapora, siendo este nuestra principal fuente de comparaciones entre nuestro modelo teórico y un caso experimental.

En el quinto capítulo se presenta el método utilizado para hacer las simulaciones numéricas, empezando por una presentación didáctica del potencial utilizado en la simulación. En seguida se presenta el método computacional, conocido como método Monte Carlo, se hace un repaso por el concepto de variables aleatorias y se hace un estudio minucioso del criterio de Metrópolis, piedra angular de nuestro modelo ya que en base a este criterio se decide cuando aceptar o rechazar el paso de Monte Carlo ejecutado. Después se expone brevemente el algoritmo de recocido simulado

y la reducción del radio de la superficie esférica. Al final del capítulo de la metodología se incluye el diagrama de flujo utilizado por nuestro código.

El sexto capítulo presenta los resultados obtenidos para los sistemas $N = 3, \dots, 12$, incluyendo algunas estructuras interesantes que presentan las partículas al auto ensamblarse. También se presentan las gráficas del espacio fase en función de la temperatura, el número de partículas y el tamaño de la superficie esférica.

En el séptimo capítulo de la tesis se presentarán las conclusiones obtenidas en este trabajo.

Materia Condensada Blanda

En este capítulo se presentan las suspensiones coloidales y se presentan algunos de las motivaciones para su estudio dentro de la rama de la química y la farmacéutica, con el fin de poder sentar bases entre la comparación de algunos polímeros reales con el caso de estudio de este trabajo.

1.1. Suspensiones Coloidales

Una suspensión coloidal es un sistema heterogéneo en el cual partículas sólidas o gotas de un líquido con dimensiones del orden de $10\mu\text{m}$ o menos se encuentran dispersas en un medio que por lo general es otro líquido [4].

Las suspensiones coloidales se caracterizan por tener una área de interfase muy alta, por ejemplo si 1kg de polímero está disperso en agua en forma de esferas de $200\mu\text{m}$ de radio (esto es aproximadamente lo que una lata de 5 litros de pintura contiene), el área total de interfase entre el agua y el polímero es de 15000m^2 . Ligada a esta área existe una energía de interfase muy grande que tendería, en principio a desestabilizar el sistema. Aquí nos deberíamos preguntar entonces porque son estables las soluciones, ¿por qué los polímeros no se agregan para intentar reducir esta energía?.

1.1.1. Movimiento Browniano

En 1827, el botánico Robert Brown se encontraba observando polen con un microscopio, observó que el polen temblaba aleatoriamente en todas direcciones. Podemos pensar las partículas coloidales como si estas fueran “bombardeadas” constantemente por impactos aleatorios de las moléculas del solvente en cuestión. Al ser estas colisiones aleatorias, en el largo plazo la fuerza total que actúa sobre las partículas como resultado de las colisiones es cero, pero en un instante determinado habrá más colisiones en un lugar de la partícula que en otro, y el resultado es que existe una fuerza fluctuante neta actuando sobre las partículas coloidales. Es el movimiento de las partículas en respuesta a esta fuerza el que denominamos *Movimiento Browniano*.

1.1.2. Entendiendo la estabilidad de las soluciones coloidales por medio de nuestro coloide favorito: la leche

Entender la estabilidad de una suspensión coloidal es un asunto de central importancia. En la leche, así como en cualquier otra suspensión coloidal, la gravedad actúa sobre las partículas, en esta caso las partículas coloidales son gotas pequeñas de grasa. Si estas partículas coloidales dispersas son menos densas que el disolvente estas tenderán a flotar hacia la superficie. A este proceso se le llama **acremado**, como lo hacen las gotas de grasa en la leche sin descremar (¡la nata!). Por el contrario, si la fase dispersa es más densa tenderá a sedimentarse. Oponiéndose siempre a estas dos tendencias está el movimiento browniano, a medida de que las partículas se van volviendo más pequeñas el tamaño de la fuerza gravitacional que actúa sobre ellas decrece hasta que es sobrepasada por el movimiento térmico aleatorio de las partículas.

¿Cómo se evita esto, industrialmente, en la leche?. Reduciendo el tamaño de las gotas de grasa. Haciéndolas pasar por una boquilla que homogeneiza el tamaño de las misma. Este proceso es conocido como *homogeneización*.

1.2. Auto-ensamblado

Siguiendo la definición de John A. Pelesko [5].

El auto-ensamblado se refiere a la formación espontánea de estructuras organizadas, a través de un proceso estocástico (no determinista) que involucre a los elementos iniciales, este proceso es reversible y se puede controlar mediante características propias de los componentes, el ambiente en el que se desarrolla y las interacciones que influyen en este proceso.

Algunos ejemplos de auto ensamblado en sistemas biológicos:

- Micelas
- Bicapas lipídicas
- Ácidos nucleicos
- Doblamiento de proteínas

1.3. Polímeros

La síntesis de nanopartículas poliméricas cuya interacción puede ser representada mediante potenciales tipo núcleo-corona ha sido estudiada ya en aplicaciones clínicas y tecnológicas, principalmente como transporte de sustancias activas en el campo de la medicina. [2, 6]

Este modelo puede ser usado para simular varios tipos de formaciones poliméricas como podrían ser copolímeros dibloque [7], así también la estructura de los potenciales tipo núcleo-corona

está presente en numerosos sistemas físicos como pueden ser polímeros dendríticos, polímeros hiperramificados y también materiales con polímeros adheridos a su superficie.

1.3.1. Polímeros estrella

Un polímero estrella consiste de al menos tres ramales poliméricos unidos a un punto de ramificación llamado núcleo. Estos polímeros se pueden clasificar según la composición de sus brazos poliméricos, según el tipo de brazo polimérico adherido al núcleo o de acuerdo a la estructura del núcleo mismo. En general, los sistemas de este tipo pueden ser clasificados en 12 grupos que están esquemáticamente representados en la [Figura 1.1](#) [8].

Los compuestos formados por polímeros estrella muestran propiedades estructurales y dinámicas que no ocurren en cadenas poliméricas lineales. Cabe mencionar que estudiar soluciones de polímeros tipo estrella agrega un grado más de complejidad, ya que las interacciones efectivas se llevan a cabo entre las ramificaciones de las estrellas; en particular estas interacciones se vuelven relevantes cuando la distancia \mathbf{r} entre dos centros de polímeros estrella es del orden del mencionado diámetro de la corona del potencial. [9]

El estudio de estos polímeros ha tomado importancia en la actualidad debido a que sus propiedades reológicas pueden ser moduladas, lo que encuentra aplicaciones en la medicina como vehículo para transportar fármacos, así como su baja complejidad para ser sintetizados [10].

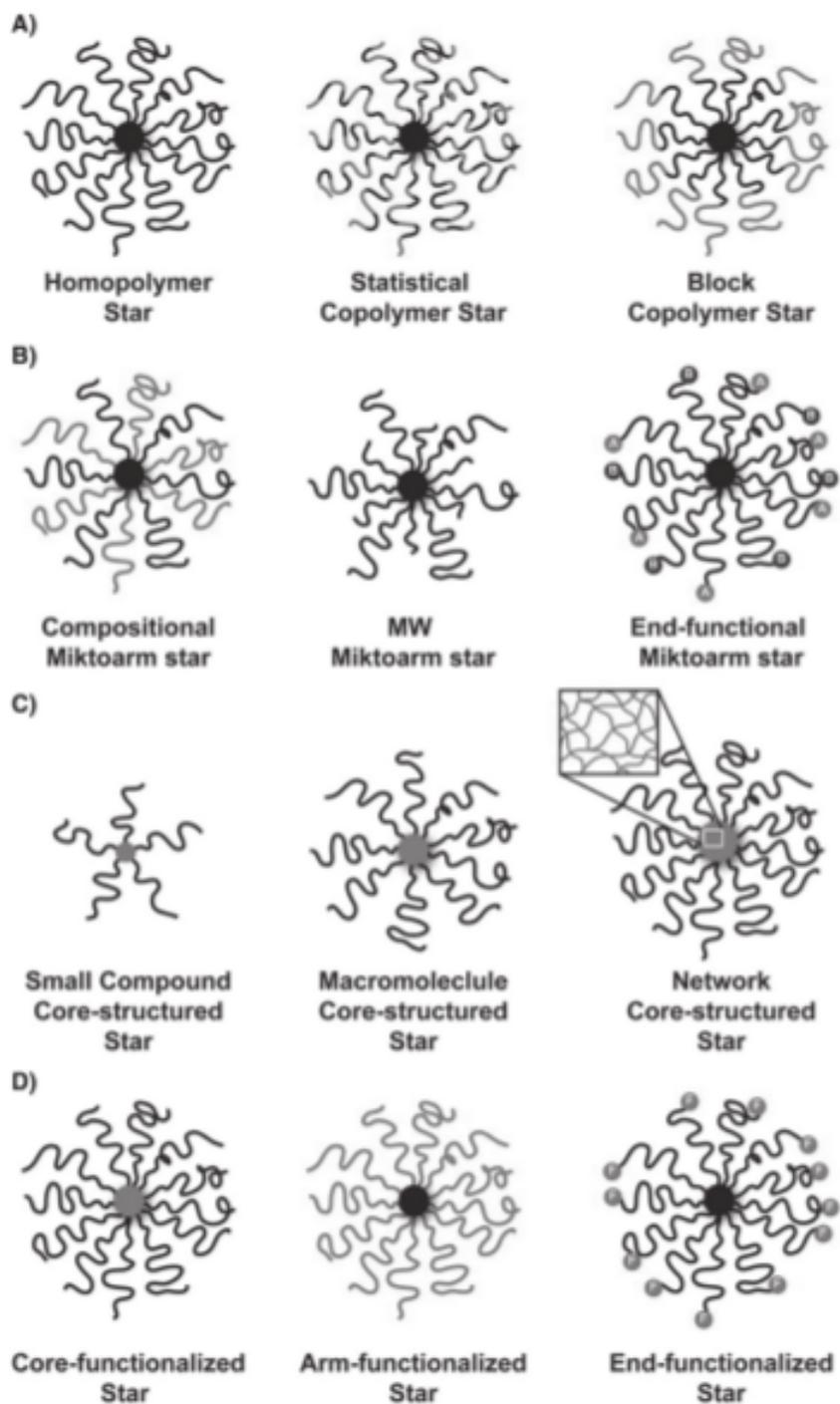


Fig. 1.1: Vista de algunas estructuras de polímeros estrella. A) Composición y distribución de la secuencia de los brazos. B) Brazos diferentes. C) Núcleos diferentes. D) Colocación de los grupos funcionales. Imagen tomada de [11]

Descripción Microscópica de la Materia: Elementos de Física Estadística

En el presente trabajo se emplearán las simulaciones computacionales para describir sistemas de partículas. Sin embargo, mientras en un estudio computacional se pueden obtener la posición exacta de cada partícula en cada instante del proceso, en un laboratorio no sería realista pretender conocer esto. Si deseamos comparar los resultados de una simulación con resultados obtenidos en un experimento de laboratorio, tenemos que usar una herramienta que nos hable de las características en conjunto de los sistemas de partículas. Esta herramienta es la *Física Estadística*.

A continuación describiremos algunos de los elementos que juegan un papel relevante en la descripción estadística de la materia.

2.1. Fuerzas Intermoleculares

Es de particular importancia en la Materia Condensada Blanda comparar el orden de magnitud de los enlaces entre las moléculas con el orden de magnitud de la energía térmica. Si la energía del enlace molecular es considerablemente mayor a la energía térmica $k_B T$ por partícula, la probabilidad de que se rompa el enlace y que este se reforme debido a la agitación térmica del sistema (movimiento browniano de las partículas coloidales) es muy pequeña; estos enlaces pueden ser pensados como enlaces **permanentes** o enlaces **químicos**. En contraste, si la energía del enlace es comparable a la energía térmica $k_B T$, existe una posibilidad de que el enlace se rompa y se reforme por la agitación térmica el sistema; estos enlaces pueden ser pensados como enlaces **temporales** o enlaces **físicos**.

El rango de alcance de estas fuerzas determina propiedades macroscópicas de la materia. Existe una relación directa entre la energía de los enlaces en las moléculas y la rigidez del material. En la materia blanda las moléculas no se encuentran en posiciones fijas, las posiciones relativas entre estas cambian en un determinado tiempo denominado *tiempo de relajación*, el cual está determinado por el movimiento aleatorio (browniano) este tiempo es modificado por las fuerzas intermoleculares. Es el tiempo de relajación lo que determina que tan fácilmente fluirá el material

cuando sea aplicado sobre este un esfuerzo.

2.2. Ensamble Canónico (NVT)

El ensamble canónico es un formalismo de la Física Estadística que nos permite hacer una descripción de los estados de un sistema macroscópico con un número de partículas (\mathbf{N}), un volumen (\mathbf{V}) y una temperatura (\mathbf{T}) fijos. Se considera que este ensamble está en contacto con un reservorio térmico cuya temperatura constante \mathbf{T} se equilibra con la del ensamble.

Para un sistema en el ensamble canónico tomamos la parte configuracional (es decir, la parte que solo depende de las posiciones) de la función de partición

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}, \quad (2.1)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. En la mayoría de los casos no estamos interesados en resolver esta parte configuracional de la función de partición, sino en conocer el valor promediado de ciertas cantidades de la forma:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} A(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}}. \quad (2.2)$$

La relación $\exp(-\beta u(\mathbf{r}^N))/\mathcal{Z}$ es la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, donde \mathbf{r}_i representa la posición de la partícula i . Denotemos esta densidad de probabilidad como:

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}}{\mathcal{Z}}. \quad (2.3)$$

2.3. El teorema de equipartición.

En la Física Estadística clásica, el teorema de equipartición es una fórmula general que relaciona la temperatura de un sistema con su energía media. De la aplicación de este teorema surgen algunas predicciones cuantitativas muy útiles, como los valores promedio de las componentes individuales de la energía [12].

La energía de un sistema está dada en función de las coordenadas generalizadas q_k y los momentos generalizados p_k para las n partículas del sistema:

$$E = E(q_1, \dots, q_k, p_1, \dots, p_k) \quad (2.4)$$

las siguientes dos condiciones ocurren con frecuencia, la primera es:

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, q_k), \quad (2.5)$$

donde ϵ_i representa la parte cinética de la energía de i -ésima partícula y depende únicamente de p_i y la parte restante de la energía E' no depende de p_i , esta es la energía potencial y depende únicamente de las coordenadas generalizadas del sistema, la segunda condición es que generalmente la función ϵ_i es cuadrática para p_i de la forma:

$$\epsilon_i(p_i) = bp_i^2. \quad (2.6)$$

La razón de esto es que usualmente la energía cinética es una función cuadrática de cada componente del momento, mientras que la energía potencial no depende del momento. ¿Cuál es el valor promedio de ϵ_i en equilibrio térmico si las condiciones 2.5 y 2.6 se satisfacen?

Si el sistema está en equilibrio térmico a la temperatura absoluta $T = 1/k_B\beta$ y de acuerdo a la distribución en el ensamble canónico 2.2 el valor promedio de ϵ_i es por definición:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_k)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_k)} dq_1 \dots dp_k}. \quad (2.7)$$

Debido a la condición 2.5 obtenemos:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_k} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_k}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_k}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Las últimas integrales tanto en el numerador como en el denominador son sobre todos los términos q y p excepto p_i , estas integrales son iguales y por lo tanto se cancelan, quedándonos únicamente las integrales dependientes de p_i

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i}, \quad (2.9)$$

esto puede simplificarse como:

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i} \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right).\end{aligned}\tag{2.10}$$

Si hacemos la sustitución 2.6 y hacemos el cambio de variable $y = \beta^{\frac{1}{2}} p_i$ tenemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy\tag{2.11}$$

y

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy.\tag{2.12}$$

Si sustituimos este resultado en el último renglón que obtuvimos en la Ec. 2.10 y tomamos en cuenta que la integral a la derecha en la Ec. 2.12 no depende explícitamente de β encontramos que:

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \right) = \frac{1}{2\beta}.\tag{2.13}$$

El resultado final del teorema de equipartición es:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} k_B T.\tag{2.14}$$

Este resultado nos dice que el valor promedio de la energía cinética de una partícula con un grado de libertad en un sistema de n partículas indistinguibles depende únicamente de la temperatura T del sistema. Esto quiere decir que tenemos caracterizado todo el comportamiento dinámico de las partículas en un sistema gracias a este teorema.

2.3.1. ¿Cómo puede el movimiento browniano de una partícula coloidal ser caracterizado mediante el teorema de equipartición?. Construyendo puentes entre la Materia Condensada Blanda y la Física Estadística

El movimiento browniano tiene un comportamiento similar a un *caminante aleatorio*. En tal caminata aleatoria la media de desplazamiento total es igual a cero, pero el desplazamiento cuadrático medio es proporcional al número de pasos y por consecuencia al tiempo. El desplazamiento cuadrático medio se puede considerar como una medida de la cantidad de sistema “explorado” por un caminante aleatorio. Si el vector de desplazamiento después de un tiempo t es $\mathbf{R}(t)$ entonces:

$$\langle (\mathbf{R}(t))^2 \rangle = \alpha t, \quad (2.15)$$

Podemos encontrar el valor de la constante α (que está relacionada con el coeficiente de difusión D). Para esto, describimos el movimiento de la partícula clásicamente de la forma siguiente:

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} + \xi \frac{d\mathbf{R}}{dt} = F_{aleatoria}, \quad (2.16)$$

tomando en cuenta los efectos del medio fluido en que están inmersas las partículas como una fuerza de “arrastre” que es proporcional a la velocidad de las partículas. Estos efectos los representamos con el coeficiente ξ . Para una esfera de radio a en un líquido de viscosidad η el coeficiente de arrastre está dado por la ley de Stokes:

$$\xi = 6\pi\eta a. \quad (2.17)$$

La fuerza aplicada es la fuerza aleatoria $F_{aleatoria}$ resultante de las colisiones con las moléculas del fluido en que están inmersas las partículas.

Como estas fuerzas son aleatorias, cada dimensión espacial se debe de comportar de la misma manera, si encontramos una expresión para el valor medio de x^2 las direcciones y y z se deben comportar de la misma manera: $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, entonces:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle \quad (2.18)$$

para encontrar el valor del coeficiente de difusión haremos uso de las siguientes igualdades matemáticas:

$$x \frac{d(x)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt} \quad x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2. \quad (2.19)$$

De la Ec. 2.16 para la dirección x y haciendo uso de la primera igualdad en 2.19 tenemos:

$$\frac{\xi}{2} \frac{d(x^2)}{dt} = x F_{aleatoria} - m x \frac{d^2 x}{dt^2}, \quad (2.20)$$

y haciendo uso de la segunda igualdad en 2.19 y tomando el valor promedio de cada término tenemos:

$$\frac{\xi}{2} \frac{d\langle(x^2)\rangle}{dt} = \langle x F_{aleatoria} \rangle - m \frac{d}{dt} \left\langle x \frac{dx}{dt} \right\rangle + m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle. \quad (2.21)$$

Debido a que la fuerza aleatoria no está relacionada con la posición de la partícula ni la posición de la misma está relacionada con su velocidad, los dos primeros términos del lado derecho de la Ec. 2.21 son iguales a cero. Podemos reescribir la ecuación haciendo uso del teorema de equipartición de la energía, Ec. 2.14, que nos dice que para un grado de libertad traslacional tenemos que:

$$\frac{mv_x^2}{2} = \frac{k_B T}{2}. \quad (2.22)$$

Sustituyendo esto en 2.21 obtenemos:

$$\frac{d\langle(x^2)\rangle}{dt} = 2\frac{k_B T}{\xi}, \quad (2.23)$$

y haciendo uso de el resultado obtenido en 2.18 obtenemos que el desplazamiento cuadrático medio es igual a:

$$\langle(\mathbf{R}(t))^2\rangle = \frac{6k_B T}{\xi}t. \quad (2.24)$$

El movimiento de la partícula es *difusivo*, con un coeficiente de difusión D dado por la fórmula de Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{\xi}. \quad (2.25)$$

2.4. Hipótesis Ergódica

Hasta el momento, la única suposición de carácter estadístico que nos hemos tomado la libertad de hacer sobre el sistema, es que cada estado con una energía determinada E tiene la misma posibilidad de ocurrir. Ahora tenemos que ponernos a pensar un poco en cómo se llevan a cabo las mediciones de las observables físicas en los laboratorios. En la mayoría de los experimentos se llevan a cabo varias mediciones sobre un intervalo de tiempo y se determina el promedio sobre estas medidas. Para tomar un ejemplo específico, consideremos un fluido compuesto por átomos y supongamos que deseamos calcular la densidad promedio del fluido a una distancia r de un átomo dado i , $\rho_i(r)$. La densidad instantánea dependerá del conjunto de coordenadas \mathbf{r}_j de todas las j partículas que integren el sistema. Conforme el tiempo avanza, las coordenadas de estas partículas cambiarán y de aquí que la densidad al rededor del i -ésimo átomo será distinta.

Dado que conocemos el estado inicial ($t = 0$) del sistema

$$(\mathbf{r}^N(t = 0), \mathbf{p}^N(t = 0)) \quad (2.26)$$

y conocemos también, en principio como evoluciona la densidad

$$\rho_i(r; \mathbf{r}^N(t = 0), \mathbf{p}^N(t = 0), t) \quad (2.27)$$

con el tiempo, entonces el promedio de la densidad en el tiempo t está dado como:

$$\overline{\rho_i(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \rho_i(r; t'). \quad (2.28)$$

En esta ecuación asumimos que, para un tiempo t muy grande el promedio de la densidad es independiente de las condiciones iniciales establecidas en 2.26. Siendo esto así, $\overline{\rho_i(r)}$ no cambiará si promediamos sobre muchas condiciones iniciales diferentes:

$$\overline{\rho_i(r)} = \frac{\sum_{c.i} \int_0^t dt' \rho_i(r; t')}{\text{número de condiciones iniciales posibles}}. \quad (2.29)$$

Considerando el caso límite en el cual promediamos sobre todas las configuraciones iniciales de la Ec. 2.26 que son compatibles con los valores impuestos de \mathbf{N} , \mathbf{V} y \mathbf{E} . En tal caso, podemos reemplazar la suma sobre las configuraciones iniciales por una integral:

$$\frac{\sum_{c.i} f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{\text{número de condiciones iniciales posibles}} \rightarrow \frac{\int_E d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{\Omega(N, V, E)}, \quad (2.30)$$

donde f denota una función arbitraria de las coordenadas iniciales $(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))$, mientras $\Omega(N, V, E) = \int_E d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ es el número de estados accesibles del sistema. La parte de la derecha corresponde a lo que llamamos como promedio del “espacio fase” y corresponde al límite clásico del promedio del conjunto. Denotamos este valor promedio como $\langle \dots \rangle$. Si en el anterior proceso invertimos el orden en el que se hacen los promedios sobre el tiempo y sobre las condiciones iniciales del sistema a partir del valor promedio del espacio fase obtenido en 2.28 tenemos:

$$\overline{\rho_i(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dt' \langle \rho_i(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') \rangle_{NVE} \quad (2.31)$$

El valor promedio del conjunto en la ecuación Ec. 2.31 no depende del tiempo t' . Esto es así porque existe una correspondencia biunívoca entre la configuración inicial del espacio fase de posiciones y momentos y las coordenadas del espacio fase después de un tiempo t' . Entonces promediar sobre todas las condiciones del espacio fase inicial es equivalente a promediar sobre la evolución temporal del espacio fase, es por esta razón que podemos dejar fuera el promedio sobre el tiempo en la Ec. 2.31 por lo que obtenemos:

$$\overline{\rho_i(r)} = \langle \rho_i(r) \rangle_{NVE}. \quad (2.32)$$

Esta ecuación manifiesta que, si deseamos calcular el valor promedio de una función de las coordenadas y momentos en un sistema de muchas partículas, podemos hacerlo de dos formas diferentes. Podemos hacer el promedio de ese valor en el tiempo, a eso se le llama aproximación de la Dinámica Molecular o podemos calcular el valor promedio en el conjunto termodinámico, esa es la aproximación estadística que nos ofrece el método de Monte Carlo.

A la Ec. 2.32 se le suele llamar “hipótesis ergódica” y aunque no siempre se cumple, se aplica a los sistemas que se estudian en simulaciones computarizadas [13].

2.5. Energía Libre

Para extraer información termodinámica del sistema macroscópico en términos del análisis estadístico del ensamble canónico, se utiliza la **energía libre de Helmholtz**.

$$F(N, V, T) = E - TS. \quad (2.33)$$

De esta ecuación se puede obtener la ecuación de estado:

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad (2.34)$$

y según las Ec. 2.33 y 2.34 esto puede escribirse como:

$$\begin{aligned} E = F + TS &= F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \\ &= -T^2 \left[-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \right] = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_{V,N}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Esto se conecta con el estudio estadístico calculando el promedio de la energía con ayuda de la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en alguna configuración dada, haciendo uso de la Ec. 2.3:

$$\langle u(\mathbf{r}^N) \rangle = \sum_{\mathbf{r}^N} u(\mathbf{r}^N) \mathcal{P}(\mathbf{r}^N) = \frac{\sum_{\mathbf{r}^N} u(\mathbf{r}^N) e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}}{\sum_{\mathbf{r}^N} e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{\mathbf{r}^N} e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \quad (2.36)$$

igualando los resultados en 2.35 y 2.36:

$$-T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \quad (2.37)$$

obtenemos la energía libre de Helmholtz:

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (2.38)$$

Esto nos dice que al conocer la temperatura y la función de partición del sistema en el ensamble canónico conocemos la energía libre del sistema.

2.6. Entropía

Partiendo de la suposición fundamental de que la mecánica de un sistema físico conformado por muchas partículas es compatible con la hipótesis ergódica (Sección 2.4) encontramos que algunas cantidades macroscópicas pueden ser derivadas.

Boltzmann definió la **entropía** como una medida del número posible de estados microscópicos (microestados) de un sistema en equilibrio termodinámico, relacionada también con las propiedades termodinámicas macroscópicas, las cuáles pueden describir el macroestado de un sistema físico mediante la siguiente fórmula:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.39)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y Ω es el número de configuraciones posibles. El principio de Boltzmann es visto como pieza clave en la mecánica estadística.

Haciendo uso de la Ecuación 2.3 que es la probabilidad de encontrar, en la colectividad canónica, el sistema en el estado configuracional \mathbf{r}^N , la entropía configuracional, dada por la fórmula de Gibbs, queda definida por:

$$S = -k_B \sum_{\mathcal{P}(\mathbf{r}^N)} \mathcal{P}(\mathbf{r}^N) \ln[\mathcal{P}(\mathbf{r}^N)] \quad (2.40)$$

2.7. Integración por el método de Monte Carlo

La configuración de equilibrio de un sistema en el ensamble canónico se obtiene de la minimización de la energía libre Ecuación 2.33. Para temperaturas grandes, el movimiento térmico es el responsable de la energía interna del sistema, por lo que la energía que aparece en la ecuación de la energía libre es el promedio de la energía $\langle E \rangle$. En esta expresión, la entropía S de las partículas corresponde a la entropía configuracional, esta entropía está asociada con las posiciones de las partículas. Por otro lado, debajo de una temperatura crítica T_c , el sistema se autoensambla en una configuración con energía fija igual a E_{min} y con una entropía configuracional asociada S_{min} . Esto quiere decir que podemos obtener la temperatura a la que ocurre el autoensamblado (T_c) de la siguiente manera [14] :

$$\langle E \rangle - T_c S = E_{min} - T_c S_{min} \quad (2.41)$$

Las cantidades que aparecen en la Ecuación 2.41 se calculan utilizando la **Integración**

de Monte Carlo.

Para llevar a cabo esta integración, se coloca aleatoriamente una partícula sobre la superficie de la esfera confinante, después se coloca una segunda partícula sobre la superficie. Si el núcleo de la segunda partícula no se superpone con el núcleo de la tercer partícula, entonces se intenta colocar una tercer partícula aleatoriamente. Este proceso continúa hasta que el número N de partículas es alcanzado. Si en algún momento del proceso, al lanzar una partícula nueva, su núcleo se superpone con el núcleo de una partícula previamente colocada, se inicia de nuevo. Si el número de partículas N es colocado con éxito, entonces el contador de casos exitosos n_s ahora será $n_s + 1$. Hacemos un total de $n_{tot} = 10^{10}$ intentos para cada configuración de radio R . Además, el número de éxitos por energía (sobreposiciones de coronas en un momento dado) está dado por $n_s(E_i)$ tal que:

$$n_s = \sum n_s(E_i) \quad (2.42)$$

Con la suma sobre todas las posibles superposiciones. Entonces la entropía para temperaturas mucho mayores al estado de equilibrio $T > T_c$ está dada por la expresión de la [Ecuación 2.40](#) y para temperaturas menores a la temperatura de equilibrio ($T < T_c$), donde el sistema ya se autoensambló y por solo hay una configuración posible está dada por:

$$S_{min} = -k_B P_{min} \ln P_{min} \quad (2.43)$$

Donde P_i es la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración i específica, esta densidad es equivalente a la expuesta en la [Ecuación 2.3](#)

Esta expresión también se puede ver como $P_i = n_s(E_i)/n_{tot}$ que representa probabilidad de tener una configuración con energía E_i , $(n_s(E_i)/n_{tot})$ multiplicada por la probabilidad de tener cualquier configuración, (n_s/n_{tot}) , y $P_{min} = n_s(E_{min})/n_{tot}$, es la probabilidad de tener una configuración con energía E_{min} , $n_s(E_{min}/n_s)$ multiplicada por la probabilidad de tener una configuración cualquiera n_s/n_{tot} .

Basándonos en la [Ecuación 2.2](#), la energía promedio $\langle E \rangle$ en T_c está dada por

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i n_s(E_i) E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T_c}} \quad (2.44)$$

con la suma corriendo sobre todos las posibles enlaces de las coronas y de la [Ecuación 2.1](#) tenemos:

$$Z = \sum_i n_s(E_i) e^{-\frac{E_i}{k_B T_c}} \quad (2.45)$$

Suspensiones de coloides blandos

En este capítulo de la tesis se exponen los sistemas coloidales y el motivo por el cual se usaron potenciales suaves, así como también se expone el contexto básico en el que se encuentra el estado del arte de algunos sistemas coloidales comunes, que cuentan con algunas aplicaciones ya comprobadas en la ciencia materiales blandos.

3.1. Potenciales núcleo-corona

Las interacciones de los polímeros estrella, ya sea neutros o con alguna carga, los dendrímeros o microgeles, [9, 15, 16], no se pueden representar con un modelo de grano grueso donde se fuerce a usar un potencial meramente repulsivo.

Las estructuras periódicas en la naturaleza son a menudo el resultado de la competencia entre diferentes interacciones. Una forma sutil de interacciones competitivas es la que presentan los potenciales de núcleo duro y corona suave. Estos se caracterizan por un componente repulsivo que consta de una región de exclusión más un hombro finito y, por lo tanto, poseen dos escalas de longitud repulsivas en competencia. El hombro finito reproduce el comportamiento de las cadenas poliméricas adheridas a los núcleos.

Entonces, nuestro sistema se conforma por partículas que interactúan mediante un potencial radial, es decir, este depende de la distancia (\mathbf{r}) que separa el centro de un par de partículas y está dado matemáticamente de la siguiente manera:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & \text{si } \mathbf{r} \leq \sigma_0 \\ \epsilon & \text{si } \sigma_0 < \mathbf{r} \leq \lambda\sigma_0 \\ 0 & \text{si } \mathbf{r} > \lambda\sigma_0 \end{cases} \quad (3.1)$$

donde σ_0 representa el diámetro del núcleo, λ y ϵ son, respectivamente el ancho y el alto del potencial de la corona ilustrado en [Figura 3.1](#).

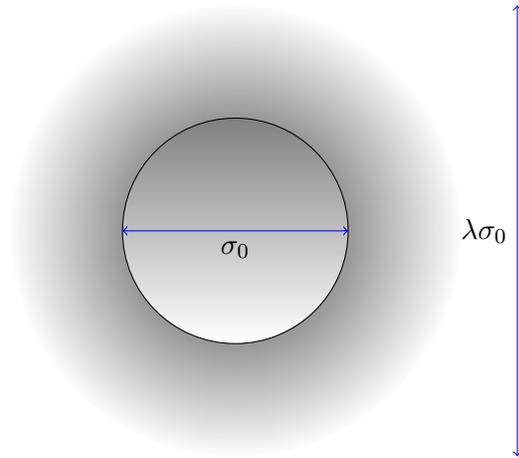


Fig. 3.1: Ilustración del Potencial

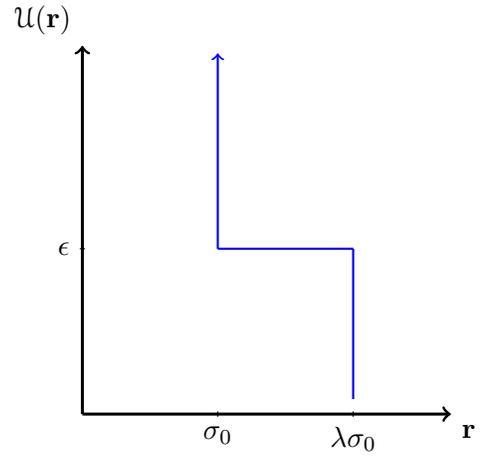


Fig. 3.2: Gráfica del Potencial

La forma funcional simple del potencial de interacción no solo captura las características esenciales de las partículas coloidales con estructuras núcleo-corona, sino que también ofrece muchas ventajas computacionales y permite entender la estrategia de auto ensamblado del sistema usando consideraciones geométricas simples.

Al relajar la restricción de la impenetrabilidad mutua e isotrópica de las partículas componentes tenemos acceso a muchas estructuras no triviales distintas a las estructuras cristalinas de empaquetamiento cerrado. Algunas de estas estructuras no triviales permiten incluso la sobreposición entre algunos componentes de las partículas.

Las simulaciones numéricas han demostrado que los potenciales de núcleo duro-corona blanda pueden dar lugar a un comportamiento de fase que es definitivamente inusual para los sistemas de una componente. Un aspecto muy interesante de las suspensiones de partículas que interactúan mediante este tipo de potencial es que dan lugar a “fases de tira” como se muestra en la [Figura 3.3](#). [17]

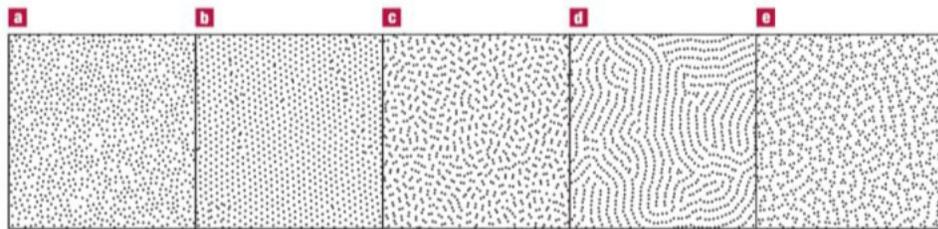


Fig. 3.3: Instantáneas de las configuraciones espaciales a densidad (a) $\rho = 0.1$, (b) $\rho = 0.15$, (c) $\rho = 0.227$, (d) $\rho = 0.1291$, (e) $\rho = 0.38$. Las cantidades están en las unidades reescaladas: $T = \epsilon/k\beta$ y $\rho = 1/\sigma_0^2$. Los círculos rellenos representan el núcleo duro de cada partícula.

La configuración espacial para un sistema bidimensional en el que $\lambda = 2.5$ se muestra en la [Figura 3.3](#) a diferentes densidades para una temperatura fija ($T = 0.1$ en unidades de $\epsilon/k_B\beta$, siendo k_B la constante de Boltzmann). A medida que aumenta la densidad, el sistema pasa rápidamente de la configuración desordenada de la [Figura 3.3](#) (a) a una red triangular con pocos defectos, donde las partículas simplemente se tocan entre sí con sus coronas [Figura 3.3](#) (b). En la siguiente densidad considerada [Figura 3.3](#) (c), el sistema está compuesto principalmente de dímeros (es decir, pares de partículas con núcleos duros en contacto o a distancias mucho más pequeñas que las dimensiones de las partículas) y unas pocas cadenas lineales cortas. Por contradictorio que pueda parecer, la formación de dímeros es consecuencia de la presencia del hombro repulsivo. De hecho, si se inserta una partícula adicional en el centro de una celda de una red lo suficientemente densa, su hombro se superpone parcialmente con los hombros de todos sus vecinos más cercanos, mientras que si su núcleo duro toca el de una partícula de la red, su hombro se superpone con el hombro de una sola partícula (siempre que la densidad no sea demasiado alta). El segundo arreglo tiene un costo energético menor para el sistema y será el preferido. Con el aumento de la densidad, los dímeros y las partículas se alinean en filamentos similares a gusanos y eventualmente forman patrones de dominio de rayas [Figura 3.3](#) (d) similares a los de sistemas 2D reales. La alineación de las partículas permite el menor número de solapamientos y, en consecuencia, el menor costo energético de la configuración. En esta fase, las coronas actúan como espaciadores eficientes entre las franjas, estableciendo la periodicidad del patrón, pero no entre partículas en la misma franja. Así, a pesar de la naturaleza isotrópica del potencial del par de interacción, la interacción efectiva en la fase de la franja es anisotrópica, lo que permite la penetración del núcleo blando a lo largo de la franja pero no ortogonalmente a ella. A densidades más altas, otras configuraciones espaciales pueden ser más eficientes que las franjas para minimizar la energía libre. En particular, en la densidad más alta considerada, encontramos que el sistema está compuesto principalmente de agregados sueltos de tres o más partículas [Figura 3.3](#) (e).

Suspensiones coloidales confinadas

En este capítulo se presentan algunos ejemplos y aplicaciones relacionadas con suspensiones coloidales bajo distintos tipos de confinamiento, en particular sobre una región esférica.

Las aplicaciones presentadas en este capítulo son tres, los coloidosomas, las emulsiones Pickering y los polímeros que se ensamblan en una emulsión que se evapora. También se introduce el problema generalizado de Thomson, problema que se relaciona con nuestro caso de estudio debido a que involucra los potenciales de interacción por pares y el confinamiento en una superficie esférica.

4.1. Coloidosomas

Los coloidosomas son microcápsulas cuyo revestimiento está compuesto de partículas coloidales. El nombre “coloidosomas” proviene de una analogía con los liposomas, que son cápsulas compuestas de bicapas fosfolípidas.

En los últimos años su estudio ha llamado la atención en el área de la microencapsulación. La microencapsulación permite la liberación controlada de ingredientes activos en varios sectores de la industria. Estos sectores son tan amplios como: la medicina, la ingeniería en alimentos, así como en la industria agronómica, los cosméticos y el cuidado personal, habilitando la liberación de un amplio rango de sustancias activas como fármacos, pesticidas y fragancias [18].

Un método eficiente para poder sintetizar coloidosomas debería proveernos de una manera precisa de poder controlar variables estructurales tales como: tamaño, permeabilidad, fuerza mecánica y compatibilidad. El control del tamaño permite flexibilidad en las aplicaciones así como libertad al momento de elegir los materiales encapsulables, controlar la permeabilidad nos permite seleccionar los modos y tiempos de liberación de los agentes activos, poder controlar la mecánica de la cápsula nos permite habilitar la liberación debido a cambios en los esfuerzos sobre las mismas y controlar la compatibilidad permite el encapsulamiento de activos frágiles como biomoléculas y células. Idealmente sería una excelente idea poder construir coloidosomas con materiales de diversos orígenes para poder amplificar sus aplicaciones [19].

En la [Figura 4.1](#) podemos observar el ejemplo de un coloidosoma compuesto por partículas de poliestireno sinterizadas en un medio acuoso compuesto por aceite y tolueno.

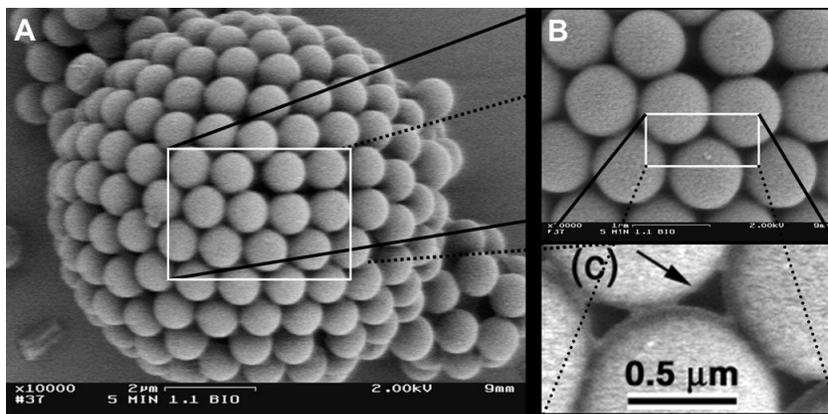


Fig. 4.1: Imagen de microscopía electrónica de un coloidosoma compuesto por partículas de $0.9\mu\text{m}$ de diámetro de esferas de poliestireno. Sintetizadas a 105°C durante 5 minutos. Imagen tomada de [19]

4.2. Emulsiones Pickering

Una emulsión está compuesta por dos líquidos que no se pueden mezclar [Figura 4.2](#), en esta solución se dice que un líquido está disperso en el otro, en la cocina tenemos buenos ejemplos de emulsiones como lo son: vinagretas, aderezos y mayonesas [Figura 4.3](#) compuestos en su mayoría por aceites que no son solubles en otros líquidos. Debido a que en una emulsión hay una alta energía de superficie debido a la alta área de contacto entre los dos líquidos, se considera que estos sistemas no están en equilibrio termodinámico. Debido a esto las emulsiones se llevan a cabo en presencia de surfactantes tales como activos químicos o partículas sólidas. Entre estas dos opciones es la última la de las partículas sólidas la que da lugar a las llamadas emulsiones Pickering. Al ser emulsificantes libres de agentes químicos es privilegiado su uso en la investigación científica debido a su baja toxicidad, bajo costo y a que las características originales de la emulsión se pueden recuperar fácilmente eliminando las partículas sólidas mediante métodos físicos [20].

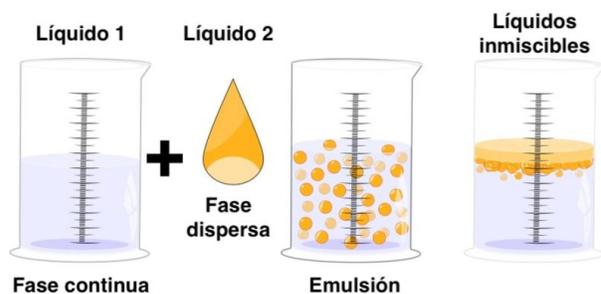


Fig. 4.2: Diagrama de una emulsión



Fig. 4.3: Ejemplo de una emulsión en la vida diaria: una vinagreta.

4.3. Problema Generalizado de Thomson

El problema de Thomson consiste en determinar el estado base de electrones clásicos interactuando con un potencial coulombiano repulsivo en la superficie de una esfera [21]. Extendiendo este problema uno puede preguntarse sobre los estados base cristalinos para partículas interactuando bajo potenciales arbitrarios, tal cuestionamiento es conocido como *problema generalizado de Thomson*.

El problema generalizado de Thomson surge, por ejemplo al determinar el arreglo de las unidades proteínicas que conforman las cápsides esféricas de los virus. Otra forma del problema generalizado de Thomson surge al estudiar los arreglos regulares en los coloidosomas, (véase la Figura 4.1), estructuras propuestas para encapsular sustancias activas como fármacos, nutrientes o células vivas. También se ha indagado en el problema de Thomson generalizado para poder estudiar las estructuras de carbón conocidas como fullerenos [22].

En nuestro caso de estudio observaremos, para $N \leq 12$ cómo se acomodan las partículas coloidales sobre la superficie esférica y compararemos los resultados con los ya obtenidos previamente para otros potenciales de interacción sobre el problema generalizado de Thomson.

4.4. Auto-ensamblado de partículas poliméricas en una emulsión que se evapora

El resultado expuesto teóricamente en la tesis es comparable a los resultados obtenidos por Manoharan et al [23]. Ellos lograron producir experimentalmente un sistema similar al nuestro, partículas coloidales confinadas sobre una superficie esférica.

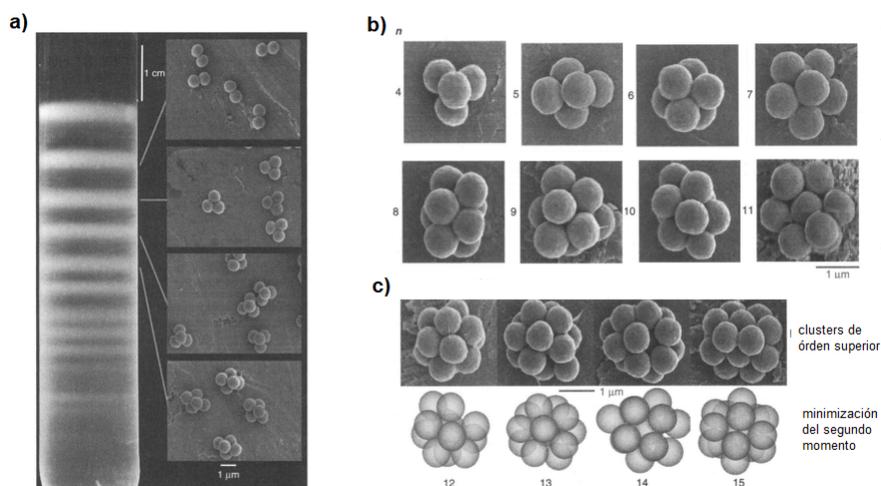


Fig. 4.4: a) Fotografía de un tubo de ensayo que contiene una suspensión de clusters separados por centrifugación. Se puede observar un gradiente de densidad separado en 14 bandas, cada una representa una configuración específica de las partículas agregadas. b) Configuraciones obtenidas para n dada, imagen capturada por microscopía electrónica. c) Clusters con $n > 11$. Imagen tomada de [23]

El experimento de Manoharan consiste en adjuntar partículas de poliestireno de $844nm$ de diámetro en una solución heterogénea consistente de agua y tolueno, al emulsionar la solución las partículas de poliestireno se adhieren a la superficie esférica de la gota de tolueno variando entre $1\mu m$ y $10\mu m$ el diámetro de las mismas. Las partículas se encuentran fuertemente unidas a la superficie esférica debido a la tensión superficial.

El siguiente paso es remover el tolueno de la solución, mientras esto ocurre, las partículas de poliestireno se acomodan de forma que optimizan alguna cantidad física aún desconocida, al remover en su totalidad el tolueno las partículas no se pueden mover más y se pegan las unas a las otras como consecuencia de interacciones de van der Waals, alcanzando su configuración final como un agregado fijo de partículas de poliestireno.

Nótese que la configuración final del agregado depende únicamente del número n de partículas coloidales adheridas a la superficie de la gota emulsiva y este número, a su vez, depende solamente del tamaño inicial de la superficie.

Si pensamos el centro de cada una de las partículas coloidales como un vértice, las configuraciones obtenidas son las siguientes: segmento de línea ($n=2$), triángulo ($n=3$), tetraedro ($n=4$), bpirámide triangular ($n=5$) y octaedro ($n=6$).

Esta forma única de empaquetamiento en los agregados sugiere que estos se configuran por la minimización de alguna cantidad física. El primer candidato que salta para ser la cantidad física minimizable de estos arreglos sería la energía que surge por las interacciones del potencial, dado que el único potencial en juego es la energía potencial de Van der Waals que es la encargada de que las partículas se adhieran entre ellas, pero de ser este potencial la cantidad física que se minimiza en los agregados, se configurarían según el potencial de Lennard - Jones, lo que no pasa para $n > 7$.

Al no encontrar coincidencia entre las interacciones atractivas y al no ser capaces de dar una definición precisa de la densidad se examina la siguiente cantidad más sencilla como candidata a ser la cantidad física que se minimiza en las configuraciones encontradas, esta cantidad es el segundo momento de distribución de la masa:

$$M_2 = \sum_{i=1}^n |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0|^2 \quad (4.1)$$

Donde \mathbf{r}_i es la coordenada del centro de la i -ésima esfera y \mathbf{r}_0 es el centro de masa del agregado. Usando técnicas de optimización *Sloane et al* [24] han calculado los empaquetamientos que han de minimizar M_2 . Estas conclusiones teóricas tienen correspondencia exacta con aquellas que encontramos en nuestros empaquetamientos, podemos encontrar comparaciones entre los resultados obtenidos por Manoharan [23] y resultados teóricos para la minimización de esta cantidad física [Figura 4.4c](#))

Aunque la cantidad que se minimiza es bastante fundamental, no se conocen este tipo de arreglos en la naturaleza.

Sistemas de interés y metodología

En este capítulo presentamos el sistema a estudiar, consistente en una suspensión coloidal de partículas con núcleo duro y corona blanda confinadas a moverse en la superficie de una esfera. Además, se aborda la metodología utilizada para su estudio. Se presentará teóricamente el método estadístico utilizado para llevar a cabo la simulación computacional. Al final del capítulo se presenta un diagrama de flujo donde se expone el algoritmo utilizado para llevar a cabo las simulaciones.

5.1. Partículas núcleo-corona confinadas en una superficie esférica

Consideramos una suspensión de partículas que interaccionan mediante potenciales núcleo-corona como se indicó en la [Sección 3.1](#). El centro de las nanopartículas está confinado a moverse sobre la superficie de una esfera de radio R , como se muestra en [Figura 5.1](#). La idea es encontrar las configuraciones de equilibrio para este sistema como función del radio de la esfera confinante, la temperatura y los parámetros geométricos, en particular el rango de la corona repulsiva. Simulaciones estándar de Monte Carlo (MC) basadas en el conjunto canónico (simulaciones NVT) en una esfera de radio R se han llevado a cabo utilizando el algoritmo Metropolis [[13](#)] como se detalla a continuación.

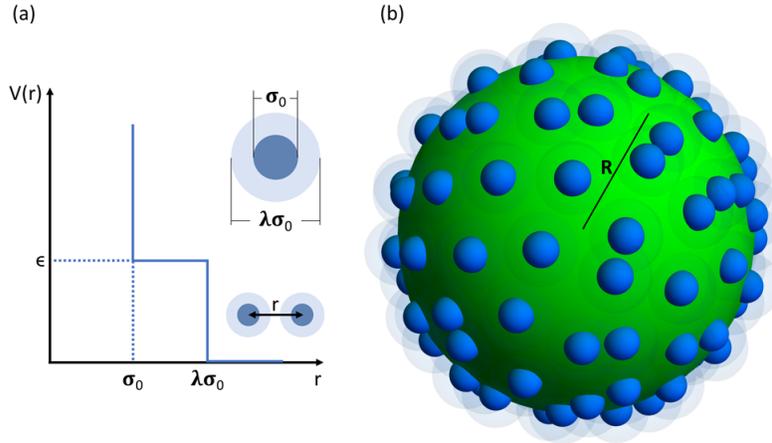


Fig. 5.1: Descripción del modelo. (a) La interacción entre un par de partículas modelado por un potencial núcleo-corona. (b) Una colección de partículas confinadas sobre una superficie esférica

5.2. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método numérico que se utiliza para resolver problemas matemáticos por medio de la simulación de *variables aleatorias*.

El método de simulación numérica de Monte Carlo es una técnica de cálculo que se utiliza para estimar el comportamiento de sistemas complejos que no se pueden resolver de manera analítica. Este método se basa en la generación de números aleatorios para simular el comportamiento de un sistema y así obtener resultados estadísticos. El método se llama Monte Carlo en honor a la famosa ciudad de juegos de azar, ya que utiliza la aleatoriedad y la probabilidad para simular situaciones y obtener resultados. El método de Monte Carlo se puede aplicar a muchas áreas, como la física, la estadística, la ingeniería y la economía, entre otras. En general, el método consiste en los siguientes pasos:

1. Definir un modelo matemático que describa el comportamiento del sistema que se quiere estudiar. En nuestro caso es la geometría definida por la superficie esférica y el potencial de interacción entre las partículas (núcleo-corona).
2. Identificar las variables que influyen en el modelo y establecer sus valores iniciales. En nuestro caso, las variables que influyen en nuestro modelo, al ser el potencial dependiente únicamente de las distancias entre los centros de las partículas son las posiciones de estas sobre la superficie esférica.
3. Generar números aleatorios para simular las variaciones de estas variables. En nuestro caso se elige una partícula al azar y se desplaza en un ángulo aleatorio una distancia determinada.
4. Ejecutar el modelo con los valores de las variables simuladas y registrar los resultados. En este caso calculamos la energía resultante de la configuración entre las interacciones después del paso de Monte Carlo.
5. Repetir los pasos 3 y 4 muchas veces para obtener una distribución de probabilidad de los resultados.

6. Analizar la distribución de probabilidad para obtener información sobre el comportamiento del sistema.

El método de Monte Carlo es particularmente útil cuando se trata de sistemas muy complejos y no lineales, donde los modelos matemáticos son difíciles de obtener y los cálculos analíticos son imposibles. La técnica se puede aplicar para estimar probabilidades, valores esperados, varianzas y otros parámetros estadísticos.

Es importante destacar que la precisión de los resultados obtenidos con el método de Monte Carlo depende de la cantidad de simulaciones realizadas. Cuanto mayor sea la cantidad de simulaciones, más precisos serán los resultados. Por lo tanto, este método puede requerir una gran cantidad de cálculos y tiempo de procesamiento.

5.2.1. Variables aleatorias

En el lenguaje coloquial, el término “variables aleatorias” significa que uno no puede conocer el valor que tiene una determinada variable. Mientras que en el lenguaje matemático el término “variable aleatoria” tiene un significado concreto, aunque no conozcamos el valor preciso de estas variables en un caso dado, sabemos que valores pueden asumir esas variables y con que probabilidades. Los resultados de una sola prueba asociada a esta variable aleatoria no puede ser determinada por estos valores, pero se puede predecir con cierta certeza el resultado para un número grande de pruebas. Mientras más pruebas haya (más grande la muestra) más acertada será la predicción [25].

Entonces, para definir una variable aleatoria, debemos indicar los posibles valores que puede tomar y las probabilidades.

5.2.2. Criterio de Metrópolis

Para empezar el algoritmo de Metrópolis inicializamos el sistema en una configuración \mathbf{r}^N aleatoria, cuya densidad de probabilidad para esta configuración inicial estará dada por la Ecuación 2.3 [13].

$$\mathcal{P}(u(i)) = \frac{e^{-\beta u(i)}}{\mathcal{Z}}, \quad (5.1)$$

y la caracterizaremos por la letra i (inicial), en nuestro caso la condición para tener esta primera configuración inicial es únicamente que los núcleos no se superpongan. El siguiente paso es hacer un pequeño desplazamiento Δ , esto generará una nueva configuración de prueba \mathbf{r}'^N cuya densidad de probabilidad caracterizada por la letra f (final) será:

$$\mathcal{P}(u(f)) = \frac{e^{-\beta u(f)}}{\mathcal{Z}}. \quad (5.2)$$

Derivaremos ahora la condición para saber si se acepta o se rechaza este cambio en la configuración del sistema.

Tenemos que asumir que la probabilidad de que el estado pase de de la configuración inicial a la final, así como la probabilidad de que el estado transicione de la configuración final a la inicial es la misma:

$$\mathcal{P}(i)\pi(i \rightarrow f) = \mathcal{P}(f)\pi(f \rightarrow i), \quad (5.3)$$

donde $\pi(i \rightarrow f)$ es la probabilidad de que el estado pase del estado inicial i al estado final f y esta probabilidad está construida de la siguiente forma:

$$\pi(i \rightarrow f) = \alpha(i \rightarrow f) \times ace(i \rightarrow f). \quad (5.4)$$

La Ec. 5.4 representa un paso de Monte Carlo que consiste en dos partes. La primera denotada por $\alpha(i \rightarrow f)$ representa el elemento de la matriz de transición (una matriz de transición contiene las probabilidades de llevar a cabo transiciones entre pasos consecutivos en una cadena de Markov) asociada a un estado inicial y a un estado final, esto quiere decir, es la probabilidad de que el desplazamiento específicamente de este estado inicial i a específicamente este estado final f se lleve a cabo, mientras que la segunda parte, $ace(i \rightarrow f)$ es la probabilidad de que este desplazamiento sea aceptado o rechazado.

Si tomamos en cuenta que la posibilidad de ir de un estado inicial a un estado final es simétrica, es decir los elementos $\alpha(i \rightarrow f)$ de la matriz de transición son simétricos, podemos reescribir la ecuación 5.3 de la siguiente manera:

$$\mathcal{P}(i) \times ace(i \rightarrow f) = \mathcal{P}(f) \times ace(f \rightarrow i). \quad (5.5)$$

Si sustituimos la Ec. 5.1 y la 5.2 en la Ec. 5.5 y operamos tenemos que:

$$\frac{ace(i \rightarrow f)}{ace(f \rightarrow i)} = \frac{\mathcal{P}(f)}{\mathcal{P}(i)} = e^{-\beta[\mathcal{U}(f) - \mathcal{U}(i)]}. \quad (5.6)$$

¿Cómo decidimos cuando aceptar o rechazar el desplazamiento?. Supongamos que se genera una transición del estado i al estado f que cumpla con $\mathcal{U}(f) > \mathcal{U}(i)$. De acuerdo con la Ecuación 5.6 este desplazamiento debe ser aceptado con una probabilidad:

$$ace(i \rightarrow f) = e^{-\beta[\mathcal{U}(f) - \mathcal{U}(i)]} < 1. \quad (5.7)$$

Para decidir cuando aceptar o rechazar un paso de Monte Carlo se genera un número aleatorio, que será denotado por $Ranf$. Este número aleatorio será generado en una distribución uniforme en un intervalo $[0, 1]$. La probabilidad de que $Ranf$ sea menor que $ace(i \rightarrow f)$ es igual a $ace(i \rightarrow f)$, por lo que:

Criterio de Metrópolis

$$\text{Ranf}_{[0,1]} < \exp\{-\beta[\mathcal{U}(f) - \mathcal{U}(i)]\}. \quad (5.8)$$

Hace falta aclarar que la probabilidad de que el sistema pase del estado inicial i al estado final f debe cumplir con la hipótesis ergódica explicada en la [Sección 2.4](#). Esto quiere decir que cualquier punto en el espacio de configuración $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ es accesible desde cualquier otro punto del espacio de configuración en un número finito de pasos de Monte Carlo.

Este proceso se repite un número determinado de veces (10^6), de esta forma se asegura que el sistema ha llegado a estados de equilibrio termodinámico. Posteriormente se procede a disminuir la temperatura en lo que se conoce como: **recocido simulado**. Este proceso se abordará a detalle en la sección siguiente.

Para simular la evolución hacia el equilibrio térmico de un sistema para un valor fijo de la temperatura \mathbf{T} , Metrópolis propuso un Método de Monte Carlo el cual genera una secuencia de estados del sistema, cada uno de estos estados es un “paso” de Monte Carlo caracterizado por las posiciones de las partículas.

En cada paso de Monte Carlo se genera una perturbación de una partícula al azar. Estas perturbaciones en nuestro sistema son pequeños desplazamientos de la partícula que generaran un cambio en la energía total del sistema representado por $\Delta E = \mathcal{U}_f - \mathcal{U}_i$. Es decir que por cada desplazamiento se realiza un cálculo de la energía total del sistema y se diferencia respecto a la energía total del sistema antes de la perturbación. Si $\Delta E > 0$ el paso de Monte Carlo es aceptado ya que quiere decir que la nueva configuración tiene una energía más baja que la anterior y eso nos dice que el sistema es más estable ahora, también en términos del criterio de Metrópolis ([Subsección 5.2.2](#)) tenemos que en la Ec. 5.8 para $\Delta E > 0$ siempre se cumple la igualdad en 5.8. En cambio si $\Delta E \leq 0$ quiere decir que la energía total del sistema no bajó por lo cual el sistema no se hizo más estable, en este caso sí tendremos que usar la parte aleatoria del criterio de Metrópolis para saber si aceptar o rechazar este paso de Monte Carlo.

5.3. Recocido simulado

El proceso de recocido consiste en elevar rápidamente la temperatura del material por medio de un reservorio térmico y luego enfriarlo lentamente para reducir la posibilidad de que haya defectos en la estructura. Se busca que la estructura del material sea lo más uniforme posible.

Se utiliza una técnica probabilística que mimetiza numéricamente el proceso de elevar la temperatura de un sistema y reducirla lentamente con el fin de hacer un sistema lo más estable posible, o con el fin de optimizar una función en específico.

Es parte clave del método que mientras se va disminuyendo el parámetro de control (la temperatura en este caso) también va disminuyendo la probabilidad de aceptar configuraciones que no sean favorables para la estabilidad del sistema. Esto debido a que si $T \rightarrow 0$ entonces $\exp(-(\mathcal{U}_f - \mathcal{U}_i)/k_B T) \rightarrow 0$. Siguiendo este criterio el sistema eventualmente evoluciona hacia el

equilibrio térmico. La solución “congelada” es tomada como solución del problema [26].

Vale la pena mencionar que en nuestro trabajo se hizo uso de la temperatura reducida y adimensional dada por:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (5.9)$$

donde el valor de la constante de Boltzmann $k_B = 1$ y el valor constante del traslape entre las coronas $\epsilon = 1$

Cabe mencionar que las temperaturas usadas están en el orden de magnitud de la energía del solapamiento entre las coronas, o lo que vendría siendo la energía que aporta un “enlace” al sistema.

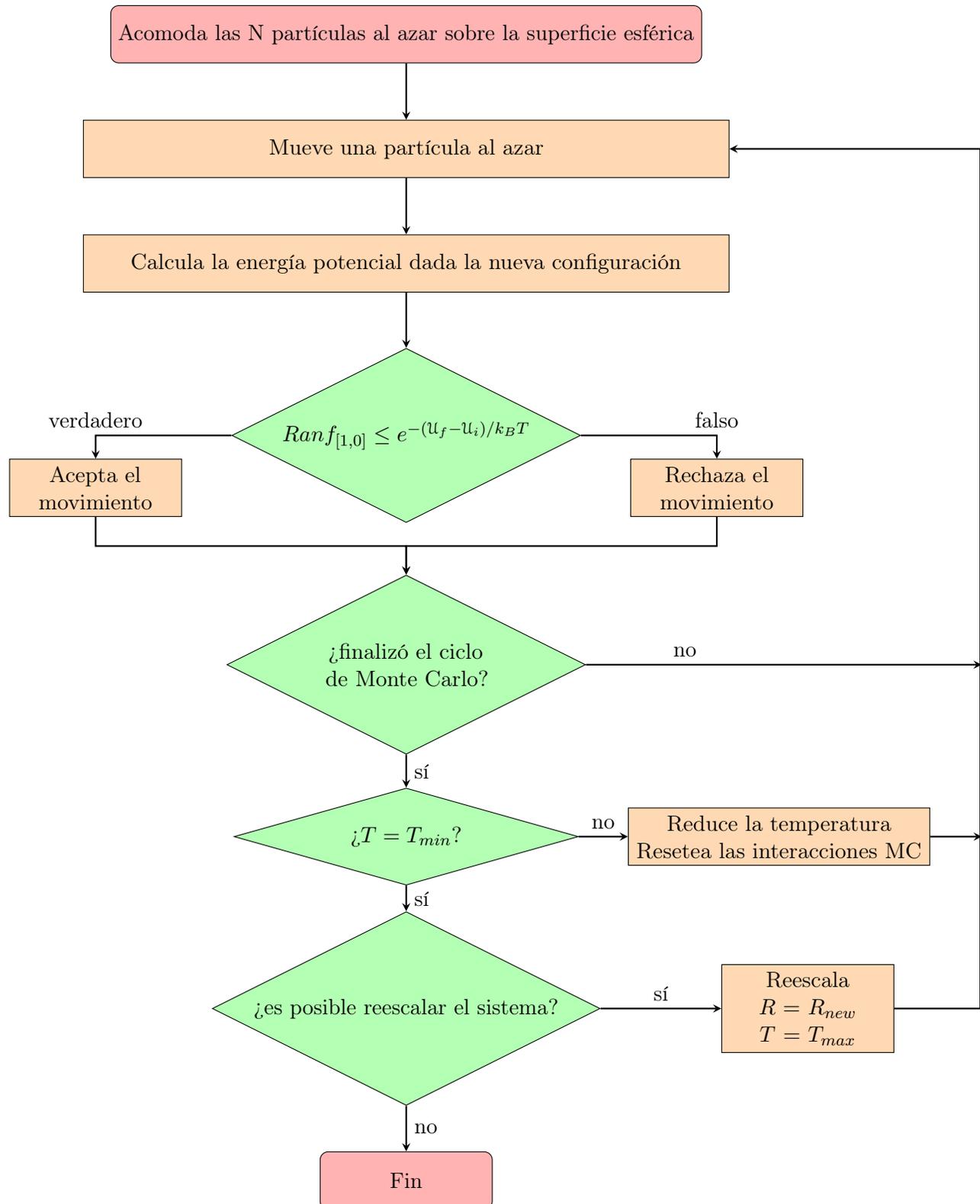
5.4. Reescalamiento del radio de la superficie esférica

Al termino del ciclo de recocido simulado (esto ocurre cuando $T = 0.01$) y cuando tenemos la función de energía potencial en equilibrio se procede a hacer el reescalamiento del sistema.

Este proceso de escalamiento consiste en reducir el radio de la superficie esférica en δr o en un factor de escalamiento que es dependiente de la distancia menor entre las partículas. Una vez obtenido el radio nuevo de la superficie esférica se reescala todo el modelo a este nuevo parámetro.

Este ciclo de reescalamiento y nuestra simulación numérica termina cuando ya no se puede escalar más el sistema. Esto ocurre cuando la mínima distancia de separación entre los centros de las partículas es igual al diámetro del núcleo duro de las partículas coloidales. Por lo que en caso de seguir escalando el sistema se tendrían que traslapar algunos núcleos, lo cual no es permitido por nuestro potencial.

5.5. Diagrama de Flujo



Resultados

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos para el sistema de partículas coloidales interactuando mediante potenciales núcleo-corona y que se encuentran confinadas en la superficie de una esfera.

Para temperaturas bajas, se obtienen configuraciones interesantes como resultado del modelo expuesto en la [Figura 6.1](#). Aquí mostramos algunas configuraciones para un sistema confinado donde $N = 4$ con una relación corona/núcleo $\lambda = 2$ y para distintos tamaños de la esfera confinante, como es indicado en (b). Cada configuración es el resultado del sistema minimizando su energía libre y difiere de las demás por el número de superposiciones de las coronas. Para el tamaño más grande de la esfera confinante mostrada, las cuatro partículas adoptan una configuración determinada por las partículas tocándose sin sobreponer las coronas, entonces en esta configuración la energía libre es $E = 0$. Conforme el tamaño de la esfera confinante decrece, el sistema no puede evitar la superposición de las coronas y adoptará la configuración que minimice el número de superposiciones de las coronas. La segunda configuración corresponde a un arreglo en donde hay solamente una superposición de las coronas por lo que $E = \epsilon$. Esta configuración con una sola superposición persiste durante el encogimiento progresivo de la esfera confinante hasta el punto en que esta configuración no puede ser mantenida y entonces aparece un arreglo con dos superposiciones. Un mayor decremento de la esfera confinante producirá progresivamente configuraciones con tres, cuatro y seis superposiciones. El caso con 5 superposiciones es imposible debido a restricciones geométricas, sin embargo un cambio en los parámetros puede permitir la presencia de ese nivel energético, tal como es mostrado en la [Figura 6.2](#) donde se muestran los niveles de la energía libre a temperatura cero para diferentes valores de la esfera confinante y diferentes valores del diámetro de la corona λ . Para $\lambda = 1.7, 2.0$ y 2.3 , el nivel energético $E = 5\epsilon$ no está presente pero aparece para valores más pequeños de λ . Aunque las configuraciones mostradas en la [Figura 6.2](#) corresponden a las representaciones más compactas para una energía dada, otras configuraciones con la misma energía no pueden ser excluidas.

En la [Figura 6.3](#) se muestran configuraciones representativas de los mínimos de energía para sistemas tales que $N \leq 6$ y $\lambda = 2$. Mientras que en algunos casos los centros geométricos de las partículas coinciden con las configuraciones obtenidas en el problema clásico de Thomson, algunas otras son específicas del potencial núcleo-corona con los parámetros especificados.

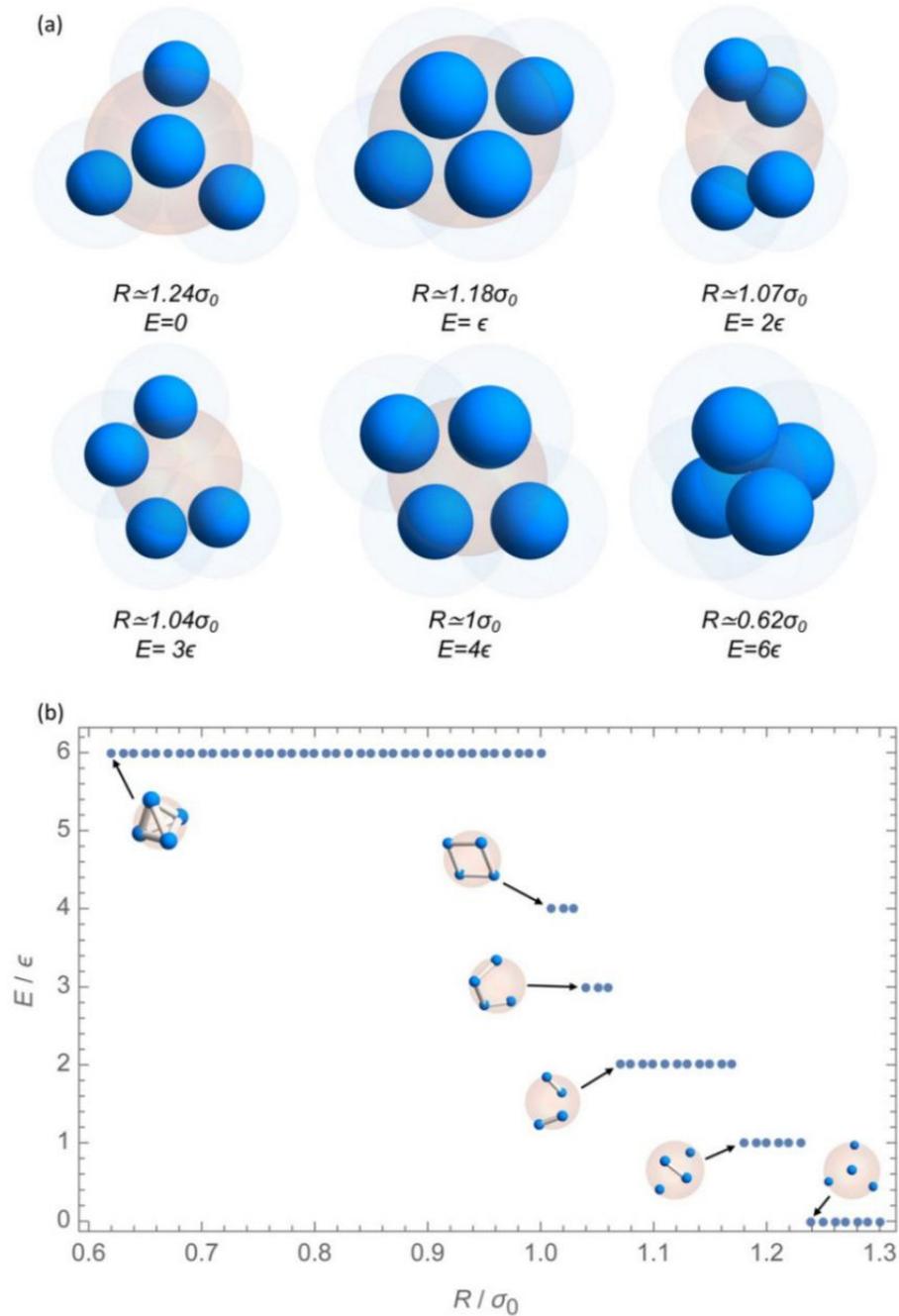


Fig. 6.1: Configuraciones representativas de las mínimas energías para partículas con $\lambda = 2$ y su diagrama de energía. (a) Configuraciones representativas más compactas para valores dados de la energía de interacción. (b) Conforme el tamaño de la esfera confinante es reducido, el número de sobreposiciones de las coronas aumenta, dando lugar a incrementos en la energía a manera de niveles. Las imágenes en la gráfica muestran la configuración más compacta para un valor dado de la energía, las barras que unen los núcleos ejemplifican las partículas que participan en una sobreposición de las coronas, entonces la cantidad de estos enlaces son equivalentes a la energía del sistema. Las esferas azules en las imágenes representan el núcleo de las partículas están dibujadas con un radio $\rho_0/5$ para fines de mayor claridad. Las coronas no son mostradas en las imágenes.

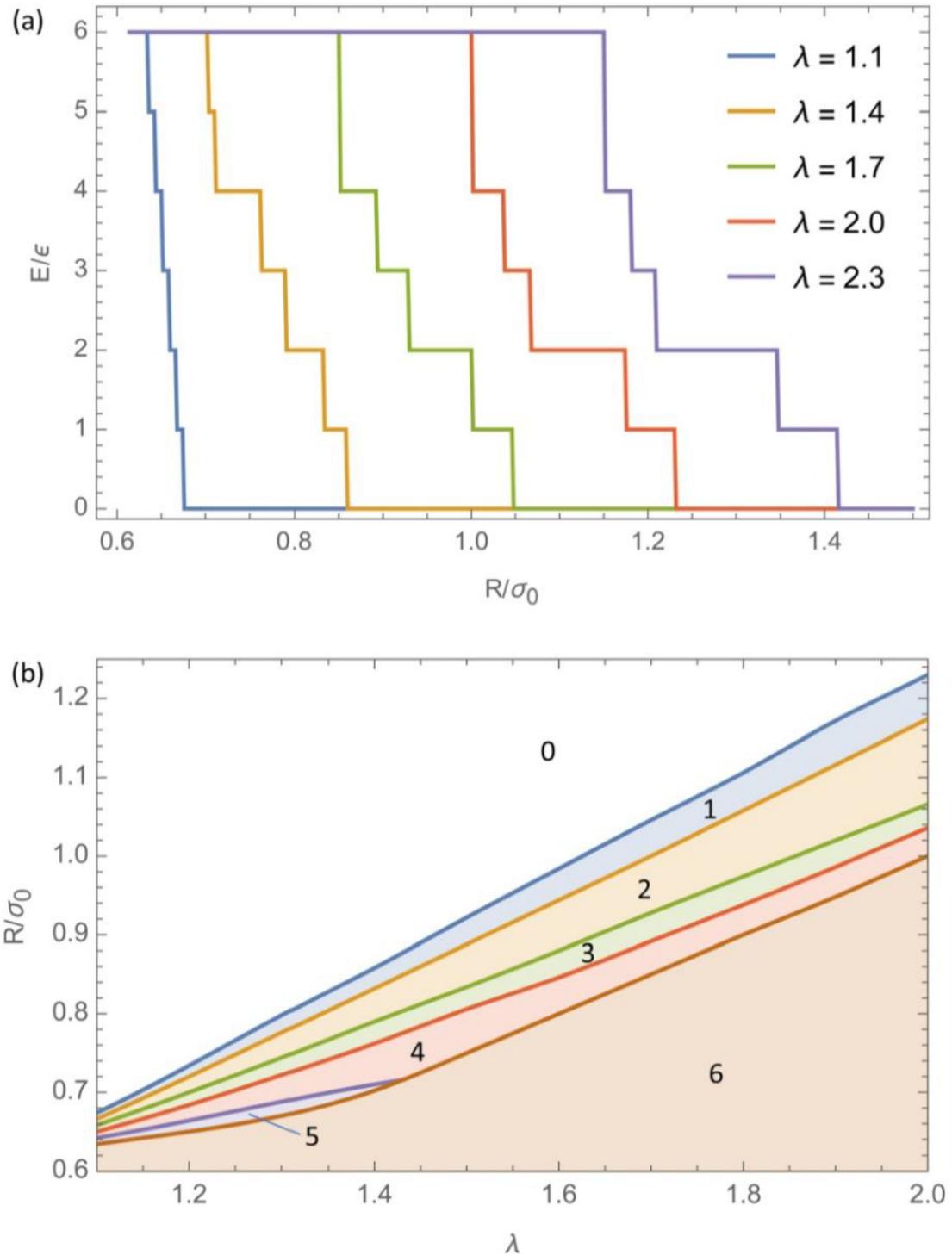


Fig. 6.2: Influencia de los parámetros en la variedad de estructuras obtenidas para $N = 4$. a) Energía configuracional vs radio de la esfera confinante para distintos valores de λ . A medida de que el tamaño de la superficie confinante se reduce, incrementa la cantidad de superposiciones en la corona y la energía aumenta en forma de pasos. b) Diagrama fase del radio de la esfera confinante vs factor de multiplicación de la corona. Las zonas marcadas indican la energía de las estructuras formadas. Nótese que las estructuras con $E = 5\epsilon$ solo aparecen para $\lambda \leq 1.42$.

6. RESULTADOS

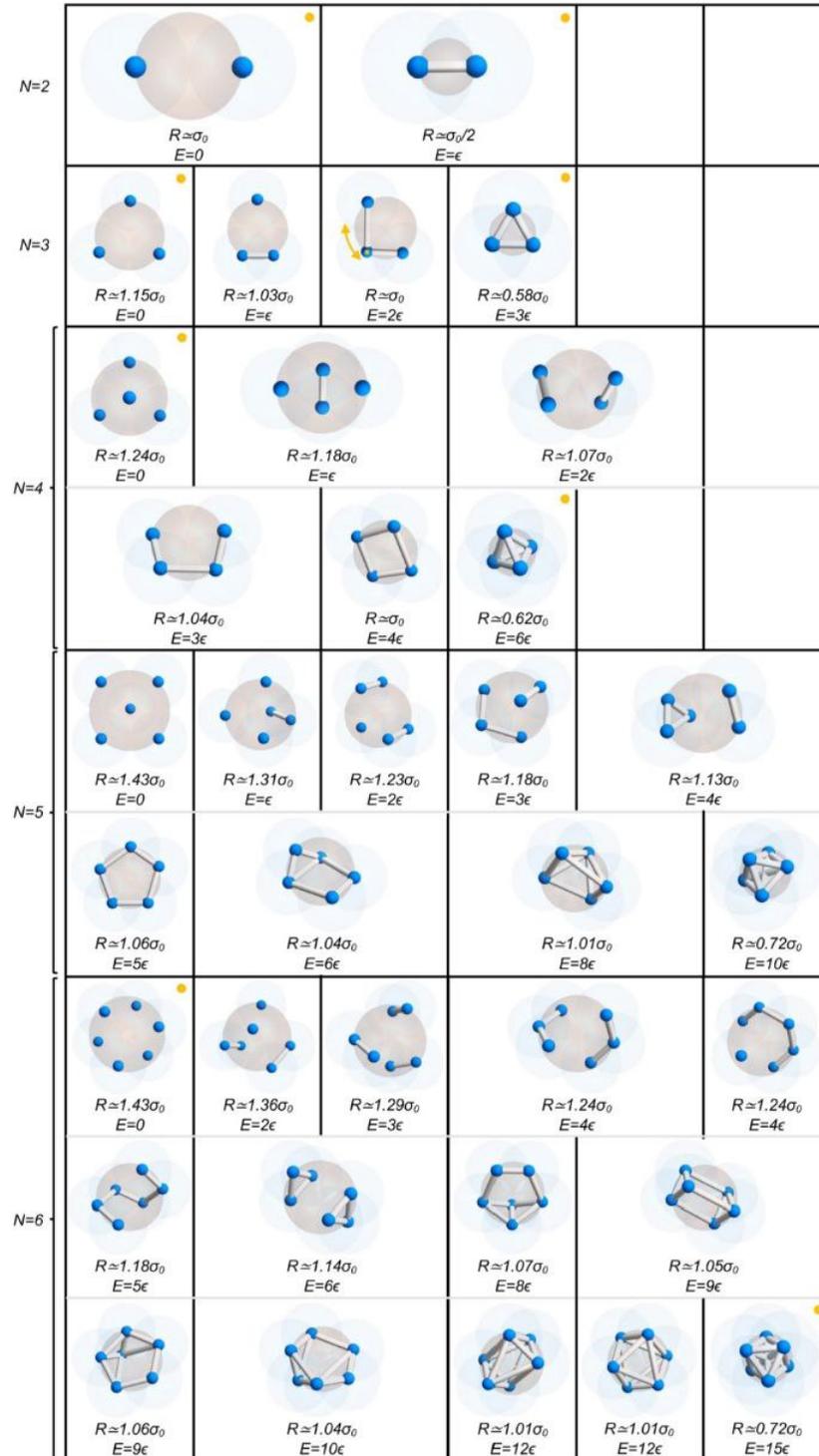


Fig. 6.3: Configuraciones de mínima energía para sistemas con un número pequeño de partículas $N \leq 6$ y $\lambda = 2$. El número de configuraciones aumenta a medida que el número de partículas incrementa. Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y son dibujadas con radio $\rho_0/5$. Los cilindros indican los pares de partículas que participan en una superposición de las coronas.

6.1. N=2

Las dos configuraciones obtenidas consisten en las dos partículas posicionadas en las antípodas de la esfera confinante, tal como en el caso de Thomson.

6.2. N=3

En este caso la energía más pequeña ($E = 0$) y la energía más grande ($E = 3\epsilon$) corresponden a las partículas localizadas en los vértices de un triángulo equilátero, estas configuraciones también están en concordancia con el caso para tres partículas en el modelo de Thomson. Los otros dos ensambles con energías $E = \epsilon$ y $E = 2\epsilon$ no se encuentran en el problema clásico de Thomson porque estos surgen de la interacción entre las coronas y los núcleos de las partículas, interacción que no es tomada en cuenta en el problema clásico.

6.3. N=4

Para este caso, las configuraciones con menor ($E = 0$) y mayor energía ($E = 6\epsilon$) coinciden con el tetraedro obtenido en el problema de Thomson. Para $E = \epsilon$ tenemos una superposición de dos coronas que se encuentran en los extremos opuestos mientras que las otras dos partículas se sitúan también en extremos opuestos pero sus coronas no interactúan con las demás. Para $E = 2\epsilon$ las coronas interactúan por pares evitando a las demás, en el caso $E = 3\epsilon$ hay un par de partículas casi en extremos opuestos que no interactúan, mientras están unidas en una especie de cadena, esta cadena se termina de cerrar en el caso $E = 4\epsilon$ donde las partículas se acomodan formando un cuadro que las equidista entre ellas.

6.4. N=5

En este caso ninguna de las estructuras formadas coincide con con la bipirámide triangular que es la estructura obtenida en el problema de Thomson. Para $E = \epsilon$ tenemos a dos partículas superponiendo sus coronas y a las otras tres alejándose de ellas lo más posible, para el caso $E = 2\epsilon$ tenemos dos pares de partículas que superponen sus coronas y a una partícula alejada de estas, en el caso $E = 3\epsilon$ se empiezan a formar cadenas, se forma una cadena donde de manera continua se enlazan tres coronas y en otro extremo de la superficie esférica se enlaza un par más que está evitando superponerse con las otras tres coronas, con $N = 4\epsilon$ la configuración obtenida es un triángulo en una extremo de la superficie y opuesto a este un par de partículas cuyas coronas evitan las que conforman el triángulo, en el caso en el que la energía es $E = 5\epsilon$ se forma un pentágono, esta misma configuración pero con uno de los vértices más cercano a otro vértice opuesto tiene como resultado un nivel de energía $E = 6\epsilon$. Para $E = 8\epsilon$ la configuración obtenida es una pirámide cuadrangular donde cuatro enlaces se forman en una cadena cuadrangular y los otros cuatro enlaces se forman entre las esquinas de la base con el vértice en la punta de la

pirámide, esta misma configuración con la salvedad de que hay dos enlaces más entre las esquinas opuestas de la base de la pirámide dan como resultado un sistema con energía $E = 10\epsilon$ siendo esta la configuración más compacta posible.

6.5. $N=6$

Tanto en la configuración menos compacta y en la más compacta que al mismo tiempo son la menos y la más energética, la configuración resultante es el octaedro, coincidiendo con la configuración obtenida en el problema de Thomson. En los ensamblados menos energéticos, únicamente las coronas son responsables de la configuración final. Mientras que en las configuraciones más compactas los ensamblados están determinados únicamente por los núcleos

Podemos observar que para esta configuración no existe un ensamblado donde la energía sea igual a $E = \epsilon$, lo que quiere decir es que para esta proporción entre el radio de la superficie esférica y el radio de las coronas, las partículas se pueden acomodar sobre la superficie antes de formar un solo enlace, por lo que el primer nivel energético permitido es $E = 2\epsilon$, en cambio el nivel energético $E = 4\epsilon$ está degenerado, ya que se observan al menos dos configuraciones posibles, en una de ellas se forma una larga cadena de cinco partículas en la superficie esférica, quedando lo más alejadas posibles de una partícula cuya corona queda aislada y no interactúa con las demás, mientras que la otra configuración que comparte este nivel energético, se forman dos cadenas en extremos opuestos de la superficie esférica, que evitan entrar en contacto entre ellas, cada una de estas cadenas aporta dos enlaces al sistema. Algunas otras configuraciones interesantes: para $E = 5\epsilon$ se forma una cadena sobre la superficie que enlaza las seis partículas sobre la misma, para $E = 6\epsilon$ tenemos dos triángulos equiláteros en extremos opuestos de la superficie, los triángulos presentan entre ellos una rotación de 180 grados, con la finalidad de que las coronas de un triángulo no interactúen con las coronas que se encuentran en el extremo opuesto de la superficie esférica, para $E = 8\epsilon$ tenemos una cadena pentagonal donde tres de sus vértices están enlazados a la sexta partícula que se encuentra fuera de la cadena pentagonal, para $E = 9\epsilon$ encontramos dos ensamblados estables, uno muy similar a la obtenida para $E = 6\epsilon$ con los dos triángulos equiláteros en los extremos de la superficie, pero los vértices de cada triángulo sí interactúan con su contraparte en el otro extremo de la superficie, dando lugar a un prisma triangular, la otra configuración se asemeja a la obtenida para $E = 8\epsilon$ con la excepción de que son cuatro y no tres los vértices que se enlazan a la partícula que se encuentra fuera de la cadena, la configuración con $E = 12\epsilon$ consiste en una cadena de cuatro partículas aproximadamente en el ecuador de la superficie y dos partículas hacia los extremos libres de la superficie, lo que dan como resultado cuatro enlaces en la cadena y ocho enlaces resultantes de la interacción de cada vértice de la cadena cuadrangular con cada una de las partículas en los extremos, para la configuración más energética y más compacta con $E = 15\epsilon$ surgen de la configuración pasada tres enlaces más, dos que surgen de las diagonales del cuadrado en el ecuador y uno más que surge de la interacción de las coronas de las partículas que antes eran las más aisladas, en esta configuración cada una de las partículas está enlazada con las otras cinco, por lo que sabemos que no puede existir configuración más compacta que esta.

De estas configuraciones de energías mínimas podemos señalar algunas que son quirales, por ejemplo, para el caso $N = 6$ y $E = 5\epsilon$ donde observamos una cadena espiral sobre la superficie

esférica. En comparación directa con las estructuras obtenidas para un sistema de partículas coloidales interactuando mediante un potencial de Hertz [16] muestra que para los parámetros usados, la variedad de configuraciones en equilibrio es mayor en el caso núcleo-corona.

De esto podemos concluir que las estructuras menos compactas son producto de la interacción entre las coronas, mientras que las mas compactas y estables son resultado únicamente de las interacciones entre los núcleos.

6.6. Energía configuracional y entropía para $N=4$

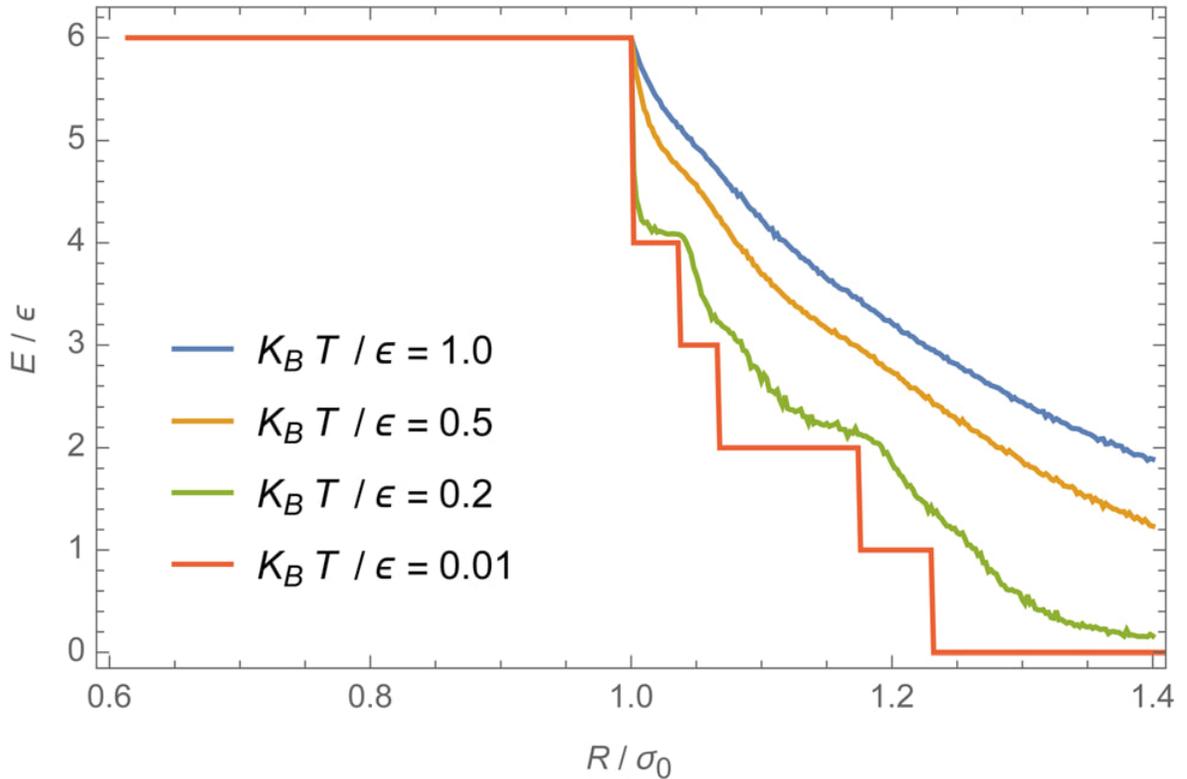


Fig. 6.4: Confinamiento vs energía para diferentes valores de T en un sistema donde $N = 4$, $\lambda = 2$

En la [Figura 6.4](#) podemos ver las curvas de energía contra confinamiento para un sistema $N = 4$, $\lambda = 2$, radio de la esfera confinante R y diferentes valores para la temperatura T . Como podemos observar, mientras mayor es T las curvas son funciones decrecientes de R . Las energías siempre son mayores a T mayor debido a un incremento en el número promedio de superposiciones de las coronas debido a un mayor movimiento aleatorio de las partículas. Conforme la temperatura cae, las curvas comienzan a desarrollar las estructuras que convergen en las mesetas que corresponden a los diagramas en $T = 0$ que se muestran en la [Figura 6.1](#).

Las configuraciones de equilibrio del sistema son obtenidas a partir de la minimización de la energía libre $F = E - TS$. En esta expresión, la entropía S de las partículas sobre la superficie

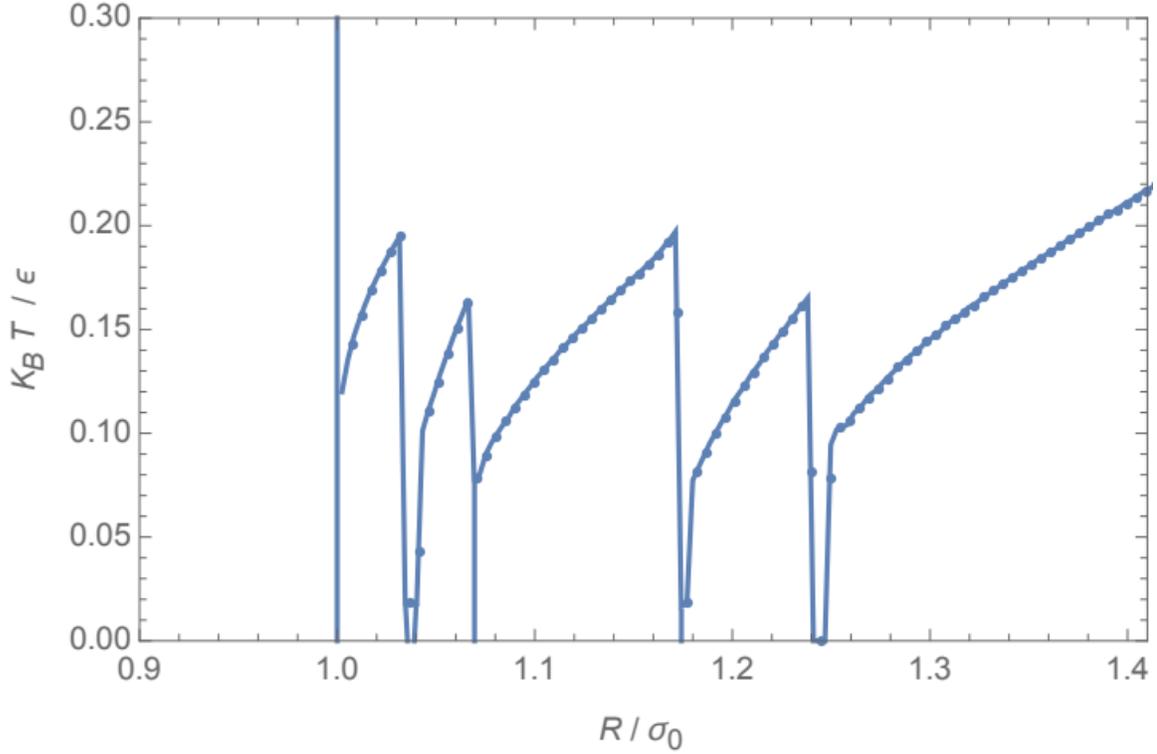


Fig. 6.5: Diagrama de fase temperatura T - radio de la esfera confinante R para un sistema con $N = 4$, $\lambda = 2$. La curva localiza el límite entre las fases desordenadas (sobre la curva) y las fases ordenadas (por debajo).

esférica corresponde únicamente a la entropía configuracional, esto quiere decir que la entropía está dada por la posición de las partículas sobre la superficie. También sabemos que, por debajo de la temperatura crítica T_c , el sistema se auto-ensambla en una configuración con energía fija E_{min} con una entropía asociada S_{min} .

La entropía configuracional como función del radio de confinamiento R se muestra en la [Figura 6.5](#). Los puntos azules corresponden a la entropía obtenida de todas las posibles configuraciones, independientemente de su energía, [Ecuación 2.40](#). Por otro lado, los puntos amarillos corresponden a la entropía obtenida considerando únicamente las configuraciones donde la energía es mínima, [Ecuación 2.43](#). En este último caso, observamos un comportamiento no monótono, esto se debe a las transiciones entre las configuraciones con diferente número de superposiciones de la corona. Para $R/\sigma_0 < 1$ ambos casos (azul y amarillo) se corresponden porque esta situación corresponde a la situación en la que la superficie confinante es tan reducida que solo configuraciones con el mismo número (máximo) de configuraciones son permitidas. Entonces, todas las configuraciones corresponden a configuraciones con la energía mínima.

El comportamiento no monótono de la entropía configuracional para las configuraciones más compactas surge del hecho de que, a medida de que la superficie confinante se reduce, el número de superposiciones de coronas aumenta de manera escalonada, como se muestra en la [Figura 6.4](#).

Cuando se alcanza el número de superposiciones de las coronas que minimiza la energía, la superficie se puede reducir sin aumentar el número de superposiciones, decreciendo la entropía

debido a la reducción del radio, llegando al punto donde ya no es posible seguir reduciendo la superficie confinante, obtenemos la configuración más compacta para una energía dada con un valor mínimo correspondiente de la entropía configuracional. Al seguir reduciendo R se incrementa la energía debido a que habría un mayor número de superposiciones de coronas, en este punto el comportamiento descrito anteriormente se repite.

En la [Figura 6.5](#) podemos observar el diagrama de fase para la temperatura T y el radio de la esfera confinante R . La línea de la transición de fase donde $T = T_c$, delimita la región desordenada (arriba) de la región ordenada (abajo). Para una temperatura dada, los incrementos en el tamaño de la superficie confinante llevan al sistema a transitar de un estado ordenado a un estado desordenado.

6.7. Comparación con arreglos experimentales

Con este potencial simple y una apropiada elección de parámetros. seríamos capaces de reproducir estructuras poliédricas similares a las obtenidas en un sistema experimental que consiste en microesferas coloidales sobre la superficie sobre la superficie de unas gotas en una emulsión de agua y aceite. [[23](#), [27](#), [28](#)]

Siguiendo el método explicado en [Sección 4.3](#) la compresión de las partículas de poliestireno lleva a figuras como las mostradas en la [Figura 6.6](#). El rango de estructuras preferidas varía desde poliédros familiares como lo son: el tetraedro, bipirámides triangulares, y octaedros, a poliédros menos comunes que tampoco habían sido observados en potenciales de Lennard-Jones ni en otros sistemas con potenciales atractivos. En particular, encontramos que la mayoría de estas configuraciones no corresponden a empaquetamientos esféricos de partículas duras. Sin embargo, un modelo que considera las partículas como esferas duras rodeadas por un potencial electrostático de Yukawa es capaz de reproducir las configuraciones finales.[[29](#)].

En lugar de considerar las partículas poliméricas como esferas duras, aquí las modelamos como partículas con potenciales núcleo-corona donde las coronas representan la repulsión estérica entre las partículas poliméricas a corta distancia. Aunque algunas de estas estructuras pueden ser obtenidas por el empaquetamiento de esferas duras, casos donde $N = 4$ y 6 , algunas otras pueden ser obtenidas únicamente si un potencial tipo hombro cuadrado repulsivo, como el potencial de la corona, es utilizado. La presencia de estos repulsores sirve para estabilizar las configuraciones que de otra forma serían difíciles de obtener. Las similitudes entre los resultados numéricos y experimentales son notables, particularmente cuando el número de partículas en el sistema es pequeño ($N < 10$) ya que en este caso los centros de las partículas coloidales se encuentran cerca de la superficie de la esfera. Sin embargo, existen algunas diferencias menores que surgen del hecho de que en la simulación las partículas se encuentran siempre en la superficie de la esfera confinante, mientras que en el experimento los cúmulos colapsan durante el proceso de secado, lo que los conduce a estructuras donde los centros de las partículas no se encuentran forzosamente localizadas sobre la superficie de la esfera. Así pues, las estructuras obtenidas en las simulaciones pueden ser consideradas como precursoras o intermediarias de los cúmulos finales, estas figuras corresponden al punto de empaquetamiento esférico, que es antes de que la gota colapse. Este punto intermedio está mayormente determinado por las interacciones repulsivas, modeladas con

6. RESULTADOS

el potencial núcleo-corona, mientras que las fuerzas de atracción son las que causan la posterior reestructura y consolidación de los cúmulos. Al menos para los casos considerados ($N \leq 10$), las simetrías finales de los cúmulos experimentales están fuertemente determinadas por este paso intermedio. Para un número mayor de partículas (como en el caso de $N = 11$) el modelo no es capaz de aproximar bien los resultados experimentales porque en estos casos pueden haber partículas que ya se hayan movido hacia el interior de la esfera, lo que hace la configuración final diferente al paso intermedio de empaquetamiento esférico.

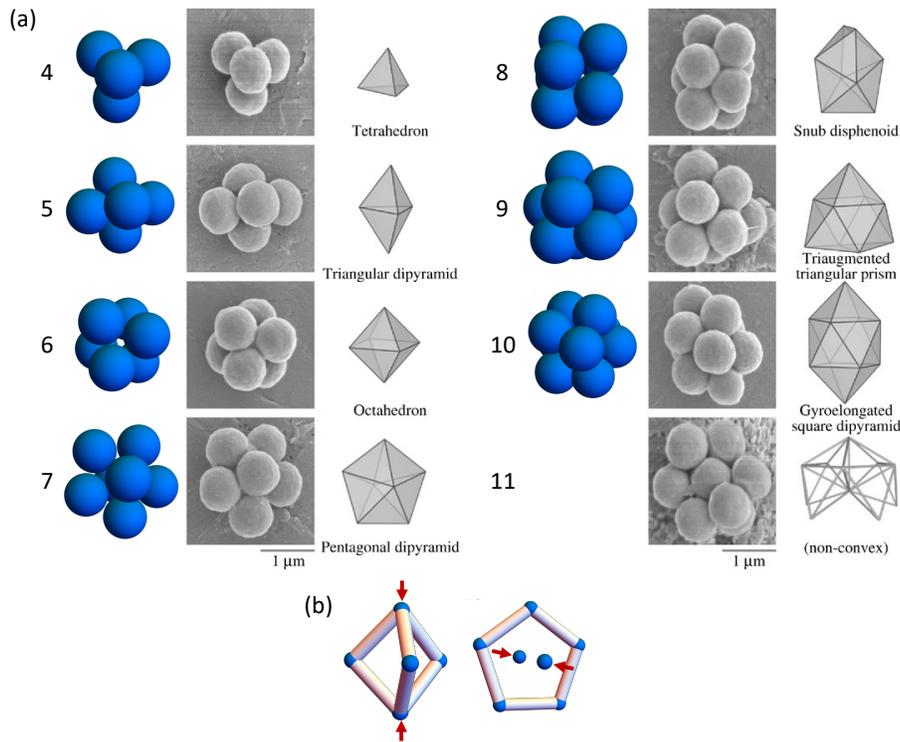


Fig. 6.6: Resultados de la simulación comparados con el arreglo experimental para grupos coloidales de poliestireno para sistemas con una pequeña cantidad de partículas $N < 11$. (a) Las columnas a la izquierda con imágenes congeladas de los resultados de la simulación de MC y están comparadas con las micrografías electrónicas de barrido de los grupos coloidales de poliestireno confinados por gotas de líquido. También se muestran diagramas de las estructuras poliédricas. El caso para $N = 11$ no puede ser reproducido con nuestro modelo debido a la presencia de una partícula en el interior de la gota. Todas las simulaciones fueron obtenidas utilizando el parámetro: $\lambda = 1.2$. Para $N = 4$ a 10 los radios de la superficie confinante fueron $R = 0.6, 0.72, 0.71, 0.87, 0.9, 0.9$ y 0.99 respectivamente. (b) Esquemas de una forma propuesta de obtener los clusters finales a partir de los precursores obtenidos de las simulaciones para $N = 5$ y 7 . Las flechas rojas indican las fuerzas capilares que empujarían las partículas hacia el centro de la estructura y conducirían a los cúmulos colapsados finales bajo la reducción progresiva del alcance de la corona λ debido a la evaporación del aceite. Adaptado con permiso de V.N. Manoharan, *Solid State Communications* **139**, 557 (2006). Copyright 2006 Elsevier.

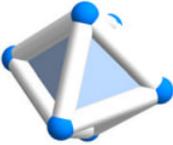
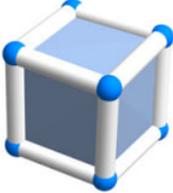
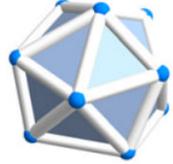
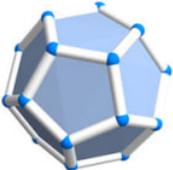
No obstante, se podría proponer un mecanismo que simule la deformación de la gota debida a la remoción del aceite y que genera las fuerzas capilares anisotrópicas así como la contracción de la corona que generaría las configuraciones experimentales finales. Esto sería logrado mediante una reducción progresiva de las coronas y una fuerza compresiva aplicada que simulara las fuerzas capilares. Este proceso se ejemplifica en la [Figura 6.6\(b\)](#) donde se muestran las configuraciones obtenidas en las simulaciones para $N = 5$ y 7 , los cilindros representan las superposiciones de

las coronas de las partículas que, para la superficie esférica confinante considerada los núcleos se encuentran en contacto (en la figura los núcleos se encuentran escalados para mayor claridad visual). Las partículas cuyas coronas no se traslapan se encuentran fijas en su posición para evitar que las coronas se toquen. Si consideramos que las partículas cuyos núcleos ya se están tocando son mantenidas a una distancia fija debido a las fuerzas atractivas de van der Waals, entonces las fuerzas compresivas que son consecuencia de las fuerzas capilares (flechas rojas en [Figura 6.6\(b\)](#)) son dirigidas hacia el centro del agregado debido a la simetría de los cúmulos. Adicionalmente, las coronas se reducen progresivamente debido a la evaporación de el aceite que es un buen solvente de las partículas. Entonces, las configuraciones se arreglarían como las estructuras experimentales finales. En resumen, considerando las partículas como partículas blandas que interactúan a través de un potencial núcleo-corona, la formación de estructuras precursoras o intermedias (empaques esféricos) notablemente similares a los cúmulos observados experimentalmente, puede explicarse en términos de configuraciones de energía mínima. El colapso posterior debido a las fuerzas capilares anisotrópicas conduce a estructuras que satisfacen otros principios matemáticos, tal como la minimización del segundo momento de la distribución de masa [Ecuación 4.1](#).

6.8. Auto-ensamblado pre-programado

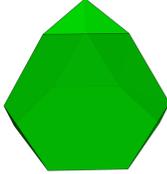
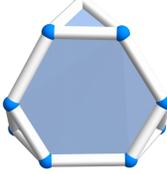
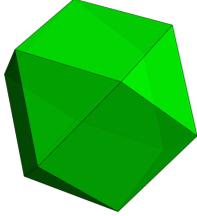
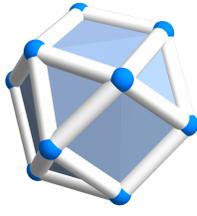
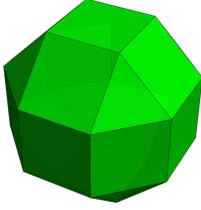
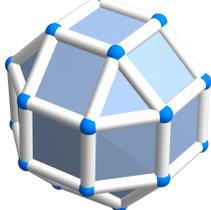
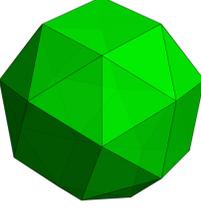
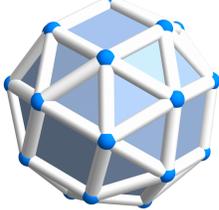
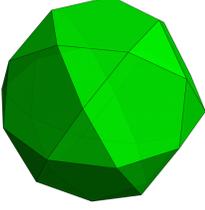
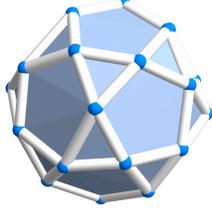
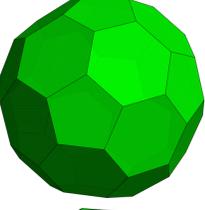
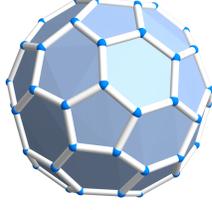
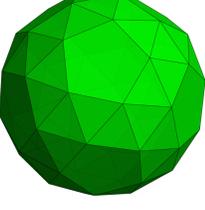
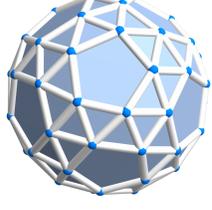
Una característica que podemos aprovechar del potencial de interacción propuesto es que, en muchos casos, permite elegir de manera simple los parámetros geométricos necesarios para obtener una estructura objetivo. Sería interesante auto-ensamblar un dodecaedro debido a que el ensamblaje en tres dimensiones de un dodecaedro puede ser considerado el equivalente de un mosaico de Penrose y es una forma conocida de un cuasicristal en 3D [\[30\]](#). También podemos encontrar un dodecaedro casi perfecto en los hidratos de clatrato [\[31\]](#). Tal figura geométrica formada por moléculas de agua ha sido identificada en experimentos con haces moleculares [\[32\]](#) y por lo tanto, puede tomarse como una prueba de que las moléculas de agua tienen una tendencia inherente a formar estructuras de cavidad dodecaédrica [\[33\]](#). La idea sería entonces localizar las partículas interactuantes en los vértices de un dodecaedro. Esta estructura geométrica se estabiliza si la distancia entre los vecinos más cercanos está dada por el diámetro de los núcleos mientras que la distancia entre los segundos vecinos está aproximadamente dada por el diámetro de la corona tal que para el dodecaedro $\lambda \approx 1.6$. El resto de los sólidos platónicos pueden ser construidos de forma similar. En la [Tabla 6.1](#) se enlistan los parámetros usados para ensamblar los sólidos platónicos. El caso $N = 12$ es de particular interés debido a que la simetría icosaédrica se encuentra presente en las cápsidas virales [\[33\]](#), y corresponde a los mínimos de energía potencial que ocurren para números mágicos de, por ejemplo, $N = 12, 32$ y 72 cuyo ensamble tiene exactamente el número mínimo de doce defectos quintuples [\[34\]](#). Esta estructura no es exclusiva del potencial núcleo-corona ya que también aparece en el problema de Thomson y en el de Tammes y es una consecuencia de la topología de la esfera confinante. De forma análoga, se pueden construir otros poliedros complejos. En la [Tabla 6.2](#) se muestran los sólidos de Arquímedes que pueden ser empaquetados usando el mismo principio simple utilizado para los sólidos platónicos. Estos poliedros han sido exitosamente ensamblados con los parámetros que se muestran en la tabla.

Tabla 6.1: Sólidos platónicos autoensamblados. Elección de un diámetro de corona normalizado λ similar al tamaño de la diagonal de las tejas cuadradas o pentagonales, entonces se ensamblan los sólidos platónicos. En el caso del octaedro y el icosaedro, la energía depende de λ . Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y se dibujan con un radio reducido para mayor claridad. Las barras indican el par de partículas que participan en una superposición de corona dada.

Poliedro	Simulación	N	λ	R/σ_0	E/ϵ
Tetraedro		4	Cualquiera	0.61	6
Octaedro		6	Cualquiera	0.71	12-15
Cubo		8	1.41	0.87	12
Icosaedro		12	Cualquiera	0.95	30-66
Dodecaedro		20	1.62	1.40	30

6.8 Auto-ensamblado pre-programado

Tabla 6.2: Sólidos de Arquímedes autoensamblados. La misma regla utilizada para ensamblar sólidos platónicos permite ensamblar algunos de los sólidos de Arquímedes, como se muestra en los casos anteriores. Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y se dibujan con un radio reducido para mayor claridad. Las barras indican el par de partículas que participan en una superposición de coronas.

	Poliedro	Simulación	N	λ	R/σ_0	E/ϵ
			12	2.00	1.36	18
			12	1.40	1.02	24
			24	1.40	1.43	48
			24	1.40	1.36	60
			30	1.62	1.74	60
			60	1.60	2.57	90
			60	1.80	2.33	150

6.9. Otros patrones interesantes

Una serie de interesantes patrones con franjas son mostrados en la [Figura 6.7](#) para $N = 32$ y $\lambda = 2$. Observamos rayas que se asemejan a hélices de hebras simples, dobles, triples y cuádruples, así como patrones de anillo. Los patrones anillados pueden estar doblados como en el tercer caso mostrado en la [Figura 6.7](#) o pueden estar planos como en el sexto caso mostrado en la misma figura. Conforme la superficie confinante es menor, comienzan a surgir puntos donde se ramifican las cadenas sobre la superficie tal como en los dos últimos dos casos mostrados en la figura, donde hay patrones que dividen la superficie en tres y en cuatro secciones inconexas, respectivamente.

La formación de anillos y cadenas helicoidales es una característica común presente incluso en sistemas con N pequeñas (ver [Figura 6.3](#)) para $\lambda = 2$. El espacio entre las distintas cadenas que forman los anillos está dictado por el diámetro de las coronas. Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y están dibujados de forma reducida por claridad visual. Para un sistema con un mayor número de partículas ($N \gtrsim 100$) observamos que los mismos patrones que se obtienen en un sistema en dos dimensiones a densidades comparables, también se desarrollan en las áreas grandes del cascarón esférico, dejando a un lado los defectos debidos a la curvatura de la superficie esférica, como se muestra en la [Figura 6.8](#) para $N = 400$. Los parámetros fueron elegidos para obtener fases mayormente cuadradas, hexagonales y con franjas en dos dimensiones. El panel superior de la [Figura 6.8](#) muestra el caso bidimensional con la densidad, $\rho = N\pi\sigma_0^2/(4L^2)$ donde L el lado del área del cuadrado que contiene a las N partículas. Los patrones obtenidos sobre la esfera tienen una densidad comparable, $\rho = N\sigma_0^2/(16R^2)$.

La [Figura 6.9](#) muestra la gráfica de la energía libre comparada con el radio de la superficie confinante para sistemas grandes ($N = 100$, $N = 200$ y $N = 400$) sobre los ejes escalados (y normalizados) $E/(N\epsilon)$ vs $R^2/(N\sigma_0^2)$. Los símbolos corresponden al resultado de la simulación. Usando estos ejes, todas las curvas caen en una sola curva universal que presenta un comportamiento por partes con algunas secciones aproximadamente lineales que están relacionadas con el número de superposiciones de corona por partícula [14], como se muestra en el panel (b), donde mostramos el número fraccional de partículas con un número dado de superposiciones de corona por partícula.

En la primera región (la que corresponde a los valores más grandes de R), solo hay partículas cuyas coronas no se superponen, en otras palabras, monómeros aislados. La siguiente región (con R más pequeña) contiene progresivamente más partículas con solo una superposición de coronas con una correspondiente reducción en el número de partículas sin superposición, lo que tenemos aquí es una colección de dímeros en coexistencia con los monómeros restantes. Nótese que en la zona donde la curva etiquetada con el número 1 presenta un pico, también hay una cantidad no despreciable de monómeros (curva etiquetada con el número 0) y segmentos lineales (cadenas) de distinta longitud, cuyos monómeros componentes tienen dos superposiciones de corona (una por lado), estos se muestran en la curva etiquetada con el número 2.

Bajo una nueva disminución de R , la longitud de las cadenas aumenta, como se muestra en el recuadro (a) de la [Figura 6.9](#) y el número de monómeros disminuye. Curiosamente la curva de los segmentos lineales de distintas longitudes etiquetada con el número 2 en el recuadro (b) muestra un pico en una región donde las demás curvas tienen valores poco significativos. Para $\lambda = 2$, las partículas con dos superposiciones de corona pertenecen a cadenas, por lo que un pequeño número

de segmentos lineales largos se ensamblan sin coexistir con partículas con diferente número de superposiciones, de acuerdo con el resultado obtenido en el último caso de la [Figura 6.9](#) donde se ensambla una cadena lineal larga y solo los extremos de la cadena corresponden a partículas con una sola superposición. La región siguiente (con R aún más pequeña) muestra un incremento en el número de partículas con tres superposiciones de coronas, con una correspondiente disminución del número de partículas con menos superposiciones, y así sucesivamente. Esto corresponde al crecimiento de regiones con partículas que tienen puntos de ramificación como se muestra en el segundo recuadro del panel (a). Si se sigue reduciendo el valor de R empiezan a aparecer estructuras de red ya bien definidas, como se muestra en el tercer recuadro del panel (a). El hecho de que el conjunto de curvas en el panel (b) sea independiente de N (asumiendo que es grande) significa que la fracción de partículas con un número dado de ramificaciones es independiente del número de partículas del sistema, y solo depende del radio de la esfera confinante. Por lo tanto, la fracción de área ocupada por regiones con un patrón dado, para un radio de superficie de confinamiento dado, es independiente del número de partículas.

Esta figura también ayuda a explicar el surgimiento de los patrones lineales en la [Figura 6.7](#). Para el valor escogido $\lambda = 2$, cerca de la transición entre la región con segmentos lineales y la región donde empiezan a aparecer los puntos de ramificación (tres coronas superpuestas), la mayoría de las pequeñas cadenas lineales se han fusionado y solo quedan unas pocas cadenas lineales largas con una gran longitud de persistencia. Estas cadenas lineales pueden ser colocadas en la superficie confinante solo si forman anillos o estructuras helicoidales donde el espacio entre líneas esté dado por el diámetro de las coronas, como se muestra en la [Figura 6.7](#) para $N = 32$. La causa de la persistencia de la longitud de los segmentos lineales es que el diámetro de la corona ($\lambda = 2$), es lo suficientemente grande como para evitar el doblamiento abrupto de los segmentos lineales ya que esto sumaría superposiciones de corona entre partículas cercanas en la misma cadena, y por lo tanto, un aumento en la energía del sistema. Sin embargo, para valores más pequeños de λ , como por ejemplo, $\lambda = 1.3$, los segmentos lineales son pequeños y pueden presentar grandes ondulaciones ya que la flexión abrupta no necesariamente aumenta el número de superposiciones de corona entre partículas vecinas de la misma cadena.

Además, es posible que una partícula pueda participar en puntos de ramificación incluso a bajas densidades porque habría espacio para la ramificación sin el costo energético adicional. Por ejemplo, una partícula añadida en el extremo de una cadena lineal aporta lo mismo a la energía que si estuviera unida a alguna partícula intermedia de la cadena, formando una ramificación. En este caso no se observan patrones helicoidales o anulares, sino solo agrupaciones de partículas locales lineales cortas y también ramificadas cortas.

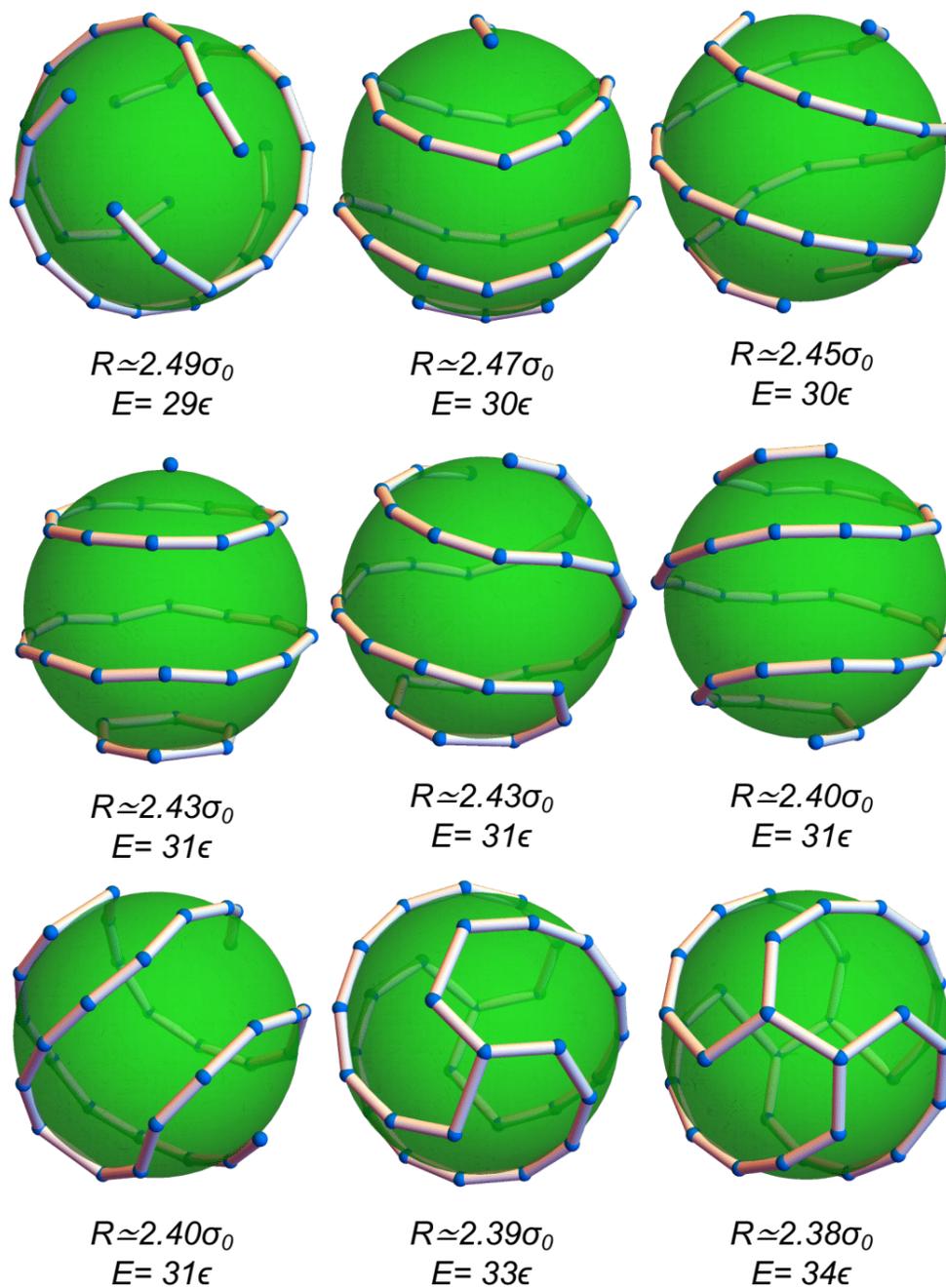


Fig. 6.7: Patrones de hélice y anillo en un sistema con $N = 32$ y $\lambda = 2$. Se muestra una selección de estructuras altamente simétricas formadas en su mayoría por segmentos lineales. La mayoría de los patrones tienen naturaleza helicoidal aunque también se forman anillos. Las esferas azules representan el núcleo de las partículas y se dibujan con un radio reducido para mayor claridad. Las barras indican el par de partículas que participan en una superposición de corona dada.

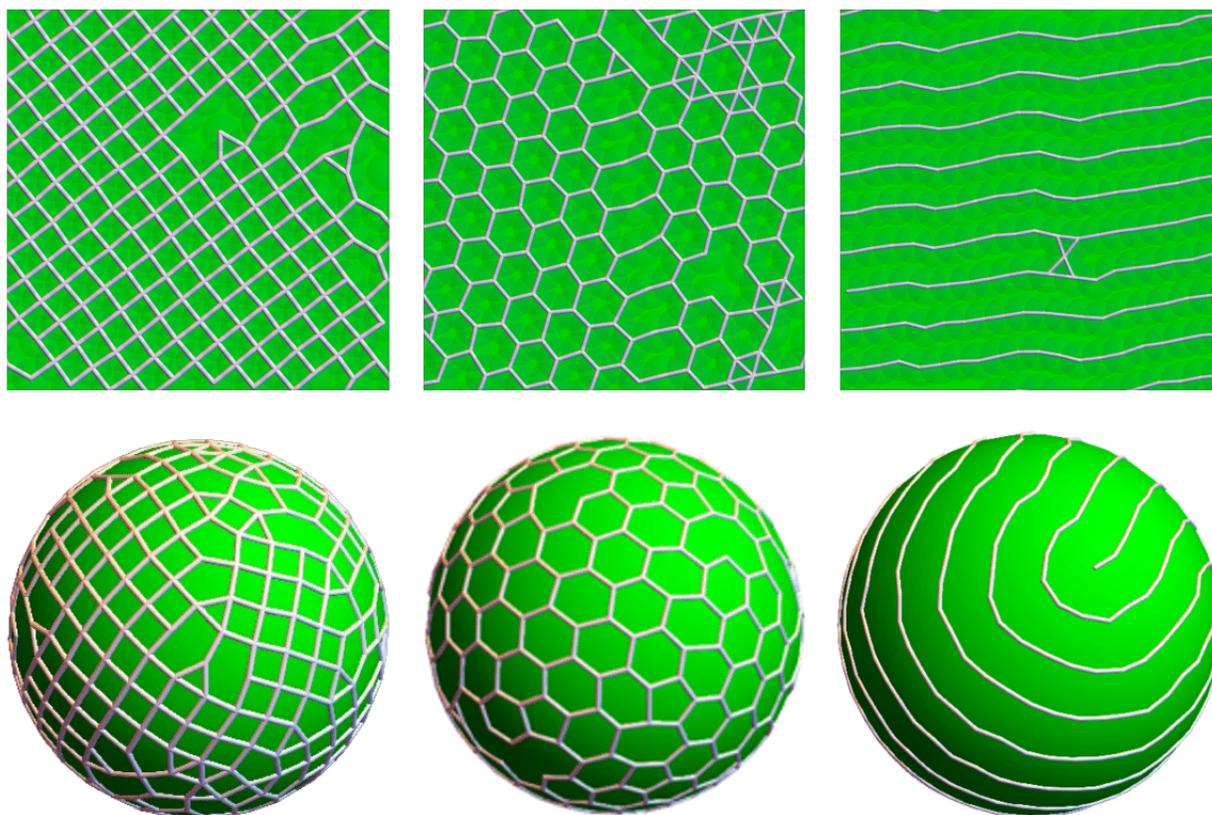


Fig. 6.8: Instantáneas de partículas de núcleo-corona que se empaquetan en un plano y en una superficie esférica para $N = 400$. En el panel superior mostramos de izquierda a derecha ($\lambda = 1.38$ y $\rho = 0.61$), panel de abeja ($\lambda = 1.8$ y $\rho = 0.45$), y fase de rayas ($\lambda = 2$ y $\rho = 0.34$). Panel inferior de izquierda a derecha, cuadrado ($\lambda = 1.38$ y $R = 6.00$), panel de abeja ($\lambda = 1.8$ y $R = 7.18$), y fase de rayas ($\lambda = 2$ y $R = 8.58$). Las barras indican un par de partículas que participan en una superposición de corona dada y su longitud corresponde esencialmente al diámetro del núcleo. En el panel superior, indicamos las coronas de partículas con discos semitransparentes. Las juntas de las barras corresponden a la ubicación de las partículas. Para mayor claridad, en el panel inferior no se dibujaron las coronas.

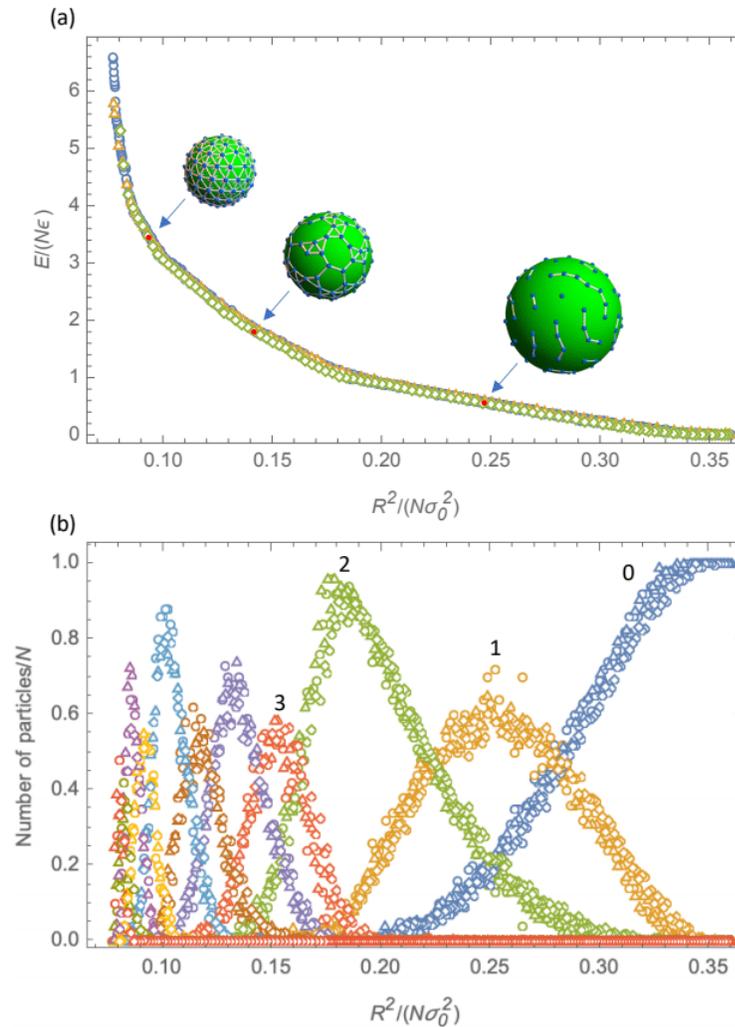


Fig. 6.9: Curvas de energía configuracional y ramificación para partículas con $\lambda = 2$. (a) A medida que se reduce el tamaño de la superficie de confinamiento, aumenta el número de superposiciones de corona y, por lo tanto, la energía aumenta por partes como consecuencia de la secuencia consecutiva de configuraciones progresivamente más densas y ramificadas (mayor número de superposiciones de corona). Los recuadros muestran configuraciones representativas de tres regiones diferentes. Los símbolos son resultados de simulación para $N = 100$ (azul), 200 (naranja), y 400 (verde). (b) Fracción de partículas con n superposiciones de corona. Solo los casos con $n = 0, 1, 2$, y 3 las superposiciones están etiquetadas. Los símbolos son resultados de simulación para $N = 100$ (círculos), 200 (triángulos), y 400 (diamantes). En los ejes normalizados utilizados, todos los casos se encuentran en las mismas curvas universales.

Conclusiones

En este trabajo, se investigó, mediante el método de simulaciones de Monte Carlo, las estructuras de energía mínima que surgen como resultado del confinamiento de partículas coloidales con un potencial núcleo-corona sobre la superficie de una esfera. El sistema núcleo-corona presenta más de una configuración global mínima, esto debido a que la presencia de la corona confiere estabilidad a configuraciones que no son posibles de ensamblar en el modelo de partículas duras ni en el caso electrostático. La variedad de estructuras obtenidas depende del radio de la superficie confinante y del alcance de la corona. Se ha observado que algunos ensambles presentan quiralidad, esto, a pesar de la isotropía en el potencial de interacción y de la región confinante. También se exploró, mediante integración de Monte Carlo, el comportamiento de las fases como función de la temperatura y del radio de la superficie confinante y se encontró que el sistema presenta fases reentrantes. Se demostró que con reglas simples basadas en algunos parámetros básicos del sistema se pueden ensamblar algunas estructuras predeterminadas y se ha usado esta idea para ensamblar sólidos Platónicos y algunos sólidos de Arquímedes. También se ha discutido el surgimiento de estructuras helicoidales y anilladas cuando el diámetro de la corona es grande, dando lugar a estructuras lineales de gran longitud de persistencia. Para un número grande de partículas ($N \geq 100$) se observan las mismas fases que las observadas en una superficie plana para densidades comparables, con la salvedad de la presencia de defectos debido a la curvatura de la superficie esférica. Curiosamente, el sistema presentado es capaz de ensamblar cúmulos coloidales similares a los obtenidos en el arreglo experimental que consta de partículas coloidales confinadas en la superficie de las gotas de emulsión que se evaporan, al menos para sistemas pequeños ($N \leq 10$), ya que cúmulos más grandes contendrían partículas que se han movido al interior de la esfera y nuestro modelo propuesto no es capaz de simular esto, por lo que los cúmulos finales pueden ser diferentes de los intermedios consistentes de empaquetamientos esféricos. Tales empaquetamientos esféricos son obtenidos mediante la minimización de la energía de partículas coloidales que interactúan mediante un potencial repulsivo núcleo-corona, incluso si la estructura ensamblada final satisface un criterio matemático diferente, como podría ser la minimización del segundo momento de la distribución de masa. Es así que se encontró que los grupos con la simetría mostrada por las configuraciones finales obtenidas experimentalmente pueden recrearse modelando la repulsión estérica de las partículas de polímero con una corona repulsiva. Esto quiere decir que la suavidad de las partículas juega un papel importante para poder explicar la simetría de las estructuras de empaquetamiento obtenidas experimentalmente. Aunque en el presente trabajo se ha utilizado una forma potencial muy simple como lo es el potencial núcleo-corona, la complejidad y variedad de los cúmulos obtenidos, así como la similitud de las estructuras obtenidas con aquellas con las de sistemas experimentales relacionados de partículas coloidales, hacen que su estudio sea interesante, aún si se necesita una descripción más realista del potencial

6. RESULTADOS

de interacción entre partículas coloidales para poder tener una comparación más precisa con los modelos experimentales.

Bibliografía

- [1] D. Duchêne y R. Gref. Small is beautiful: surprising nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, **502**(1-2):219-231, 2016.
- [2] S. Yadav, A. K. Sharma y P. Kumar. Nanoscale self-assembly for therapeutic delivery. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **8**:127, 2020.
- [3] G. S. Tulevski, J. Hannon, A. Afzali, Z. Chen, P. Avouris y C. R. Kagan. Chemically assisted directed assembly of carbon nanotubes for the fabrication of large-scale device arrays. *Journal of the American Chemical Society*, **129**(39):11964-11968, 2007.
- [4] R. A. L. Jones, R. A. Jones, R. Jones y col. *Soft condensed matter*, volumen 6. Oxford University Press, 2002.
- [5] J. A. Pelesko. *Self assembly: the science of things that put themselves together*. CRC Press, 2007.
- [6] T. Akagi, M. Baba y M. Akashi. Preparation of nanoparticles by the self-organization of polymers consisting of hydrophobic and hydrophilic segments: potential applications. *Polymer*, **48**(23):6729-6747, 2007.
- [7] C. I. Mendoza y E. Batta. Self-assembly of binary nanoparticle dispersions: from square arrays and stripe phases to colloidal corrals. *EPL (Europhysics Letters)*, **85**(5):56004, 2009.
- [8] L Kotrčová, L Kostka y T Etrych. Drug carriers with star polymer structures. *Physiological Research*, **67**:S293-S303, 2018.
- [9] C. Likos, H Löwen, M Watzlawek, B Abbas, O Jucknischke, J Allgaier y D Richter. Star polymers viewed as ultrasoft colloidal particles. *Physical review letters*, **80**(20):4450, 1998.
- [10] D.-P. Yang, M. N. N. L. Oo, G. R. Deen, Z. Li y X. J. Loh. Nano-star-shaped polymers for drug delivery applications. *Macromolecular rapid communications*, **38**(21):1700410, 2017.
- [11] J. M. Ren, T. G. McKenzie, Q. Fu, E. H. Wong, J. Xu, Z. An, S. Shanmugam, T. P. Davis, C. Boyer y G. G. Qiao. Star polymers. *Chemical reviews*, **116**(12):6743-6836, 2016.
- [12] F Reif. Fundamentals of statistical and thermal physics. 1965. **445**.
- [13] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volumen 1. Elsevier, 2001.
- [14] E. R. Fonseca y C. I. Mendoza. Self-assembly of core-corona particles confined in a circular box. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **32**(1):015101, 2019.
- [15] S. Franzini, L. Reatto y D. Pini. Formation of cluster crystals in an ultra-soft potential model on a spherical surface. *Soft matter*, **14**(43):8724-8739, 2018.
- [16] W. L. Miller y A. Cacciuto. Two-dimensional packing of soft particles and the soft generalized thomson problem. *Soft Matter*, **7**(16):7552-7559, 2011.

- [17] G. Malescio y G. Pellicane. Stripe phases from isotropic repulsive interactions. *Nature materials*, **2**(2):97-100, 2003.
- [18] K. L. Thompson, M. Williams y S. P. Armes. Colloidosomes: synthesis, properties and applications. *Journal of colloid and interface science*, **447**:217-228, 2015.
- [19] A. Dinsmore, M. F. Hsu, M. Nikolaides, M. Marquez, A. Bausch y D. Weitz. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, **298**(5595):1006-1009, 2002.
- [20] L. E. Low, S. P. Siva, Y. K. Ho, E. S. Chan y B. T. Tey. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of pickering emulsion. *Advances in colloid and interface science*, **277**:102117, 2020.
- [21] J. J. Thomson. Xxiv. on the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **7**(39):237-265, 1904.
- [22] M. Bowick, A. Cacciuto, D. R. Nelson y A. Travesset. Crystalline order on a sphere and the generalized thomson problem. *Physical Review Letters*, **89**(18):185502, 2002.
- [23] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser y D. J. Pine. Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres. *Science*, **301**(5632):483-487, 2003.
- [24] N. J. Sloane, R. H. Hardin, T. Duff y J. H. Conway. Minimal-energy clusters of hard spheres. *Discrete & Computational Geometry*, **14**(3):237-259, 1995.
- [25] I. M. Sobol. *A primer for the Monte Carlo method*. CRC press, 1994.
- [26] P. J. Van Laarhoven y E. H. Aarts. *Simulated annealing: Theory and applications*. Springer, 1987, página 43.
- [27] V. N. Manoharan y D. J. Pine. Building materials by packing spheres. *Mrs Bulletin*, **29**(2):91-95, 2004.
- [28] V. N. Manoharan. Colloidal spheres confined by liquid droplets: geometry, physics, and physical chemistry. *Solid state communications*, **139**(11-12):557-561, 2006.
- [29] I. Schwarz, A. Fortini, C. S. Wagner, A. Wittemann y M. Schmidt. Monte carlo computer simulations and electron microscopy of colloidal cluster formation via emulsion droplet evaporation. *The Journal of chemical physics*, **135**(24):244501, 2011.
- [30] I. Fisher, K. Cheon, A. Panchula, P. Canfield, M. Chernikov, H. Ott y K Dennis. Magnetic and transport properties of single-grain r- m g- z n icosahedral quasicrystals [r= y,(y 1- x gd x),(y 1- x tb x), tb, dy, ho, and er]. *Physical Review B*, **59**(1):308, 1999.
- [31] G. Jeffrey y R. McMullan. The clathrate hydrates. *Progress in inorganic chemistry*:43-108, 1967.
- [32] X Zhang y A. Castleman Jr. Evidence for the formation of clathrate structures of protonated water-methanol clusters at thermal energy. *The Journal of chemical physics*, **101**(2):1157-1164, 1994.
- [33] R. Zandi, D. Reguera, R. F. Bruinsma, W. M. Gelbart y J. Rudnick. Origin of icosahedral symmetry in viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **101**(44):15556-15560, 2004.
- [34] S. Paquay, H. Kusumaatmaja, D. J. Wales, R. Zandi y P. van der Schoot. Energetically favoured defects in dense packings of particles on spherical surfaces. *Soft Matter*, **12**(26):5708-5717, 2016.