



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

AUTOENSAMBLADO DE MEZCLAS  
BINARIAS DE PARTÍCULAS COLOIDALES  
CONFINADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

PRESENTA:

José Mauricio Aguirre Sánchez



TUTOR:

DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ

Ciudad Universitaria, CD. MX. 2024



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

**1. Datos del Alumno.**

Aguirre  
Sánchez  
José  
Mauricio  
55 67 30 08 95  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
311069770

**2. Datos del asesor.**

Dr.  
Mendoza  
Ruiz  
Carlos Ignacio

**3. Datos del sinodal 1.**

Presidenta  
Dra.  
Goldstein  
Menache  
Patricia

**3. Datos del sinodal 2.**

Vocal  
Dr.  
Reyes  
Cervantes  
Juan Adrián

**3. Datos del sinodal 3.**

Suplente 1  
Dra.  
del Castillo  
Vázquez  
Roxana Mitzayé

**3. Datos del sinodal 4.**

Suplente 2  
Dra.  
Ramos  
Peña  
Estrella Angélica

**4. Datos de la tesis.**

Autoensamblado de mezclas binarias de partículas coloidales confinadas  
77 p.  
2024

*Dedicado con cariño a mi familia.*

# Agradecimientos

Me gustaría expresar mi profunda gratitud a mi asesor el Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, por su paciencia y la confianza que depositó en mí durante el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado, por sus sugerencias y críticas constructivas que me permitieron mejorar sustancialmente este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por darme la oportunidad de formarme académicamente y el otorgamiento de la beca por medio del Proyecto DGAPA IN109922.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por todas las herramientas y servicios que me brindó para llevar a cabo mi tesis.

# Resumen

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones computacionales mediante el método de Monte Carlo (MC) para analizar y comprender el proceso de autoensamblado en equilibrio de una mezcla binaria de partículas coloidales confinada dentro de una caja bidimensional. El sistema se estudia bajo el formalismo del ensamble canónico, es decir, para un número de partículas  $N$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$  constantes (simulaciones  $NVT$ ). Debido a que las interacciones entre las partículas coloidales pueden resultar muy complejas, se utiliza el modelo núcleo-corona que permite integrar de una manera simple el potencial efectivo de interacción entre las partículas coloidales. En este modelo, las partículas están formadas por un núcleo duro rodeado de una corona suave concéntrica.

Se observó que los sistemas compuestos por un número diferente de partículas originaron configuraciones simétricas con compartimentos que fueron aprovechados para romper moléculas coloidales y encapsularlas en los compartimentos que se forman. Por otra parte, si la mezcla era simétrica se observó que al aumentar la intensidad de interacción entre partículas de distinta especie, el sistema pasa de un estado desordenado a uno en el cual las partículas se separan en fases.

# Objetivos

1. Uno de nuestros principales objetivos se centrará en analizar la formación de nuevas estructuras, mediante el proceso de autoensamblado de una mezcla binaria de partículas coloidales que está restringida a moverse en el interior de una caja circular bidimensional.
2. Hacer uso de potenciales de interacción del tipo núcleo-corona para simplificar el estudio del proceso de autoensamblado de las partículas coloidales y evaluar la efectividad de usarlo como un modelo de nanoreactor.
3. Identificar las condiciones esenciales bajo las cuales se presenta autoensamblado de diversos sistemas, al cambiar las variables más relevantes como el radio de confinamiento, la temperatura, la cantidad de partículas, el tamaño y la magnitud de interacción entre ellas.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Objetivos</b>	<b>IV</b>
<b>1 Física de la materia blanda</b>	<b>1</b>
§1.1 Dispersiones coloidales . . . . .	2
§1.2 Características generales . . . . .	3
§1.3 Autoensamblado . . . . .	4
§1.4 Dos formas de autoensamblado . . . . .	15
§1.5 Aplicaciones . . . . .	16
<b>2 Interacciones entre partículas coloidales</b>	<b>19</b>
§2.1 Interacciones efectivas . . . . .	20
§2.2 Fuerzas de van der Waals . . . . .	21
§2.3 Fuerzas de repulsión . . . . .	23
§2.4 Teoría DLVO . . . . .	25
§2.5 Fuerza de depleción . . . . .	26
§2.6 Un balance de interacciones . . . . .	28
<b>3 Métodos de simulación molecular</b>	<b>29</b>
§3.1 Física Estadística . . . . .	30
§3.1.1 Transiciones de fase . . . . .	31
§3.2 Método de Monte Carlo . . . . .	32

§3.2.1	Integración Monte Carlo . . . . .	32
§3.2.2	Algoritmo de Metropolis-Hastings . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>36</b>
§4.1	Modelo núcleo-corona . . . . .	36
§4.2	Sistema binario de partículas . . . . .	40
§4.3	Sistema confinado en una caja circular . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Autoensamblado confinado como modelo de nanoreactor</b>	<b>44</b>
§5.1	Modelo . . . . .	44
§5.2	Metodología . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>49</b>
§6.1	Sistema binario confinado como modelo de nanoreactor . . . . .	49
§6.1.1	Poder de reacción máximo . . . . .	53
§6.1.2	Minimización del tamaño del nanoreactor . . . . .	55
§6.1.3	Diagrama de fases para el sistema $N_A = 3$ y $N_B = 2$ . . . . .	56
§6.1.4	Separación de fases en mezclas binarias . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>71</b>

# Capítulo 1

## Física de la materia blanda

Cuando estudiamos la estructura de los materiales, aprendimos que la mayoría de ellos podían clasificarse en alguno de los tres estados básicos de la materia: sólidos, líquidos y gases. Sin embargo, no es difícil darse cuenta de que estos conceptos no son lo suficientemente precisos para entender y describir la estructura de una gran cantidad de materiales que nos rodean y que forman parte de nuestra vida diaria, por ejemplo, los alimentos que consumimos (como la leche, el yogur, la gelatina, etc); productos de limpieza como detergentes, pegamentos, plásticos, pinturas y tintas, etc. Estos son algunos ejemplos de *materia blanda*.

La física de la materia condensada blanda tiene por objeto estudiar y comprender, en términos generales, los principios físicos que gobiernan el comportamiento de este tipo de sistemas que incluyen polímeros, geles, dispersiones coloidales, espumas, emulsiones, surfactantes, materiales granulares, cristales líquidos e inclusive tejidos biológicos. Los sistemas de materia suave son sistemas complejos que muestran muchos efectos no lineales bajo un estímulo externo o debido a fluctuaciones térmicas cercanas a la temperatura ambiente.

## 1.1. Dispersiones coloidales

Debido a la amplia gama de sistemas y materiales que estudia la materia blanda, centraremos nuestra atención principalmente en las *dispersiones coloidales*. Estos son sistemas heterogéneos que se encuentran conformados por dos o más fases, usualmente un medio de dispersión (*fase continua*) que se encuentra en estado sólido, líquido o gaseoso, y otra que se encuentra dispersa en ella de manera uniforme (*fase dispersa*). La fase discontinua (dispersa) está formada por diminutas partículas que se encuentran suspendidas (o atrapadas) cuyas dimensiones son del orden de  $1 \mu\text{m}$  o menos. Debido a su tamaño, los coloides pueden identificarse fácilmente ya que poseen las dimensiones suficiente para poder dispersar la luz (efecto Tyndall) pero no son lo demasiado grandes para sufrir los efectos de la gravedad y terminen por sedimentarse con el tiempo. En la siguiente Tabla 1.1 se pueden apreciar algunos ejemplos de sistemas coloidales con los que estamos familiarizados.

**Cuadro 1.1: DISPERSIONES COLOIDALES.** Ejemplos de sistemas coloidales más frecuentes. La fase dispersa sólida se encuentra en forma de partículas, la líquida en forma de gotas y la gaseosa en forma de pequeñas burbujas.

Fase Dispersa	Fase Continua	Nombre	Ejemplos
Sólido	Sólido	Sol sólido	Aleaciones, ópalo, plásticos con pigmento
Líquido	Sólido	Gel	Queso, gelatina
Gas	Sólido	Espuma sólida	Corcho, poliestireno expandido
Sólido	Líquido	Sol	Pinturas, tintas, condensados biomoleculares
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, crema, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma líquida	Espuma en bebidas: lattes, batidos, cerveza
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Nubes, neblina, latas de spray
Gas	Gas	Ninguno (Todos los gases son miscibles)	

Por ejemplo, la leche es un ejemplo clásico de un sistema coloidal que se encuentra formado básicamente por una emulsión de grasa en agua sobre la cual se encuentran dispersas partículas coloidales llamadas *micelas de caseína* [1]. El ópalo es una piedra preciosa muy apreciada en joyería debido a los hermosos colores iridiscentes que produce en su

superficie. Estos son causados en gran medida por la red altamente ordenada de coloides de sílice que son incoloros por sí mismos [2]. Las espumas presentes en bebidas calientes o gaseosas, son sistemas coloidales formados por pequeñas burbujas de diferente tamaño que atrapan vapor o gas en su interior y que están dispersas en un líquido.

Una de las principales cualidades de los sistemas coloidales se origina de su comportamiento colectivo, es decir, la capacidad que tienen para formar estructuras complejas. Al estudiar cómo se originan estos efectos colectivos, es posible entender cómo se organiza la materia, preguntas que son fundamentales para la física de la materia condensada, la ciencia de los materiales e incluso nuestra comprensión de la vida misma [3].

## 1.2. Características generales

Aunque pueden parecer muy distintos entre sí, todos ellos poseen propiedades estructurales y dinámicas muy similares que se encuentran entre los sólidos cristalinos y líquidos simples, además, comparten las siguientes características [4]:

- **Tamaño**

Las partículas coloidales<sup>1</sup> son los elementos constituyentes básicos que forman parte de estos sistemas, y se encuentran en la escala mesoscópica, es decir, tienen un rango aproximado de tamaño que oscila entre 1 *nm* y un 1 *μm*. Aunque pueden tener formas tridimensionales, bidimensionales o unidimensionales [1], solo es suficiente que una dimensión de la partícula se encuentre en este rango de longitud para designarla como partícula coloidal. Las estructuras que pueden formarse a partir de estos elementos, por ejemplo, bicapas lipídicas, liposomas, micelas o cadenas de polímeros, etc., también se encuentran en el mismo rango de longitud.

- **Movimiento Browniano**

Cuando se forma una dispersión coloidal, se crea una gran área de interfase entre las partículas y la fase continua. Esto indica que las partículas coloidales son gol-

---

<sup>1</sup>También nos referiremos a las partículas coloidales como *elementos constituyentes* o *componentes preexistentes*. Sin importar su naturaleza y forma, estos pueden ser «clusters» o moléculas coloidales, suprapartículas, moléculas anfifílicas, polímeros, micro/nanopartículas, etc.

peadas constantemente en todas las direcciones por las moléculas que forman la fase continua. En consecuencia, las partículas coloidales se desplazan sin una trayectoria específica, que cambia continuamente en dirección y velocidad debido a las fluctuaciones térmicas. Otro punto importante a tener en cuenta es el hecho de que las interacciones intermoleculares e interpartículas que mantienen unidas a las partículas coloidales por lo general son muy débiles y de corto alcance, esto se ve reflejado en el hecho de que los sistemas de materia blanda son muy sensibles a los estímulos externos, y por ende, su estructura mecánica puede ser alterada con relativa facilidad a bajas temperaturas y energías cercanas a  $k_B T$ .

#### ■ Autoensamblado

El autoensamblado consiste en la formación natural y *espontánea* de estructuras bien *ordenadas* a partir de elementos de construcción más pequeños que interactúan entre sí. En la siguiente sección se estudia con más detalle los aspectos fundamentales del proceso de autoensamblado.

## 1.3. Autoensamblado

Para poder entender el concepto de autoensamblado comencemos con la siguiente analogía [5]:

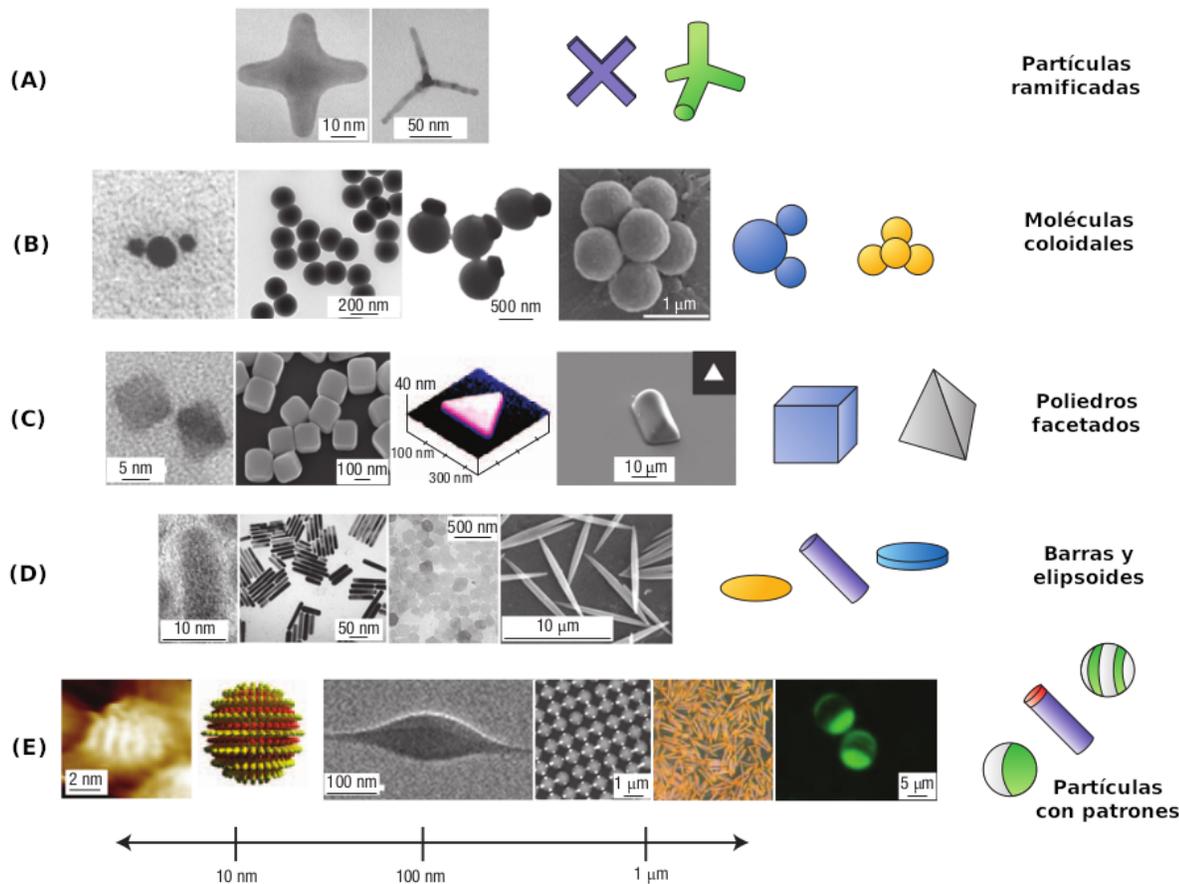
«Imagine colocar varios bloques de LEGO diferentes en una caja de cartón. Ahora agite esa caja durante un tiempo suficientemente largo. Finalmente, abra la caja para encontrar una estructura perfectamente ensamblada»

Aunque el proceso anterior puede parecer a primera vista «mágico», el autoensamblado es uno de los procesos más asombrosos e inesperados que podemos encontrar en la naturaleza. Proponer una definición adecuada es complicado ya que el término se ha usado en diversas áreas con una connotación diferente, pero en el famoso artículo de G. M. Whitesides y B. Grzybowski, lo definen como un «**proceso de organización autónomo de componentes en patrones o estructuras sin intervención humana**». Adicio-

nalmente, mencionan que es un fenómeno que **«involucra componentes preexistentes (partes separadas o distintas de una estructura desordenada), es reversible, y puede ser controlado por un diseño apropiado de los componentes»** [6].

El hecho de que este proceso tiene como característica que deba llevarse a cabo sin *intervención humana*, significa que en vez de sacudir la caja para obtener la estructura deseada, el proceso de autoensamblado aprovecha el movimiento browniano de los componentes elementales debido a las fluctuaciones térmicas del medio en el que se encuentran suspendidos y las interacciones que existen entre ellos. Si se les proporciona el tiempo suficiente para que se difundan libremente, se encontrarán el uno al otro y terminarán por ensamblarse para dar origen a una nano o microestructura. Si bien es cierto que una parte del proceso de autoensamblado es aleatorio, la gran variedad de las complejas estructuras que pueden originarse mediante el proceso de autoensamblado no pueden explicarse plenamente al considerar únicamente el equilibrio entre las interacciones entre las partículas (Capítulo 2) y la entropía.

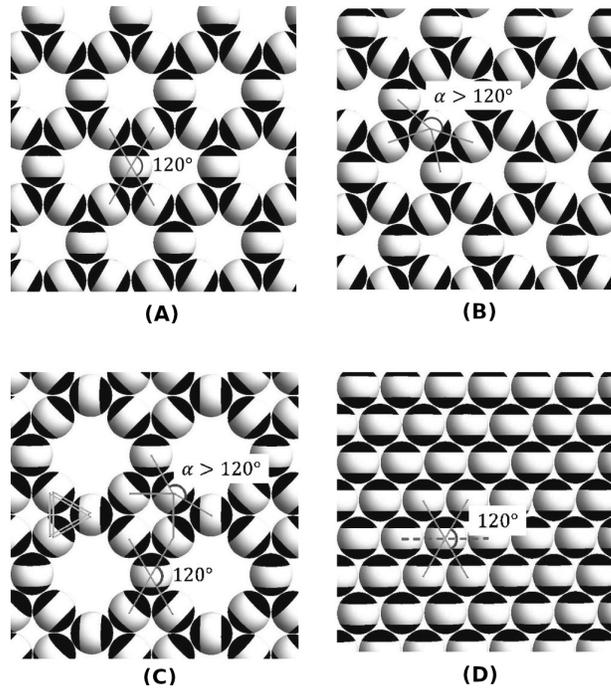
Con los avances de los últimos años en el proceso de fabricación y síntesis de nuevos nanomateriales, las partículas coloidales se han vuelto muy complejas y el proceso de autoensamblado ha adquirido una nueva apariencia que ha sido posible, en parte, a la gran cantidad de información que podemos *codificar* en los componentes individuales. En la actualidad, es posible diseñar las partículas coloidales con diferentes tamaños, formas y patrones, composición y con una gran variedad de propiedades superficiales físicas y químicas. De esta manera, es posible crear nuevas funcionalidades que surgen de las propiedades *anisotrópicas* de los elementos básicos. Esto nos permite proporcionar al autoensamblado un enfoque «preprogramado» y tener más control sobre la estructura final deseada, sus propiedades, y por supuesto, las aplicaciones que pueden desarrollarse [3] [6] [7].



**Figura 1.1: PARTÍCULAS COLOIDALES.** Ejemplos representativos de partículas anisotrópicas recientemente sintetizadas. Las partículas están clasificadas por filas por tipo de anisotropía y aumentan en tamaño de izquierda a derecha según la escala aproximada en la parte inferior. De izquierda a derecha, de arriba a abajo: (A) Las partículas ramificadas incluyen tetrápodos de oro y CdTe. (B) Los nanocristales de oro unidos con ADN (los nanocristales pequeños y grandes son de 5 nm y 10 nm, respectivamente), mancuernas de sílice, dímeros asimétricos y grupos fusionados forman moléculas coloidales. (C) Los cubos de PbSe y plata, así como los prismas triangulares de oro y polímero son ejemplos de partículas facetadas. (D) Se muestran barras y elipsoides de composición CdSe, oro, gibbsita y polímero de látex. (E) Algunos ejemplos de partículas con patrones incluyen esferas con bandas, barras bifásicas, esferas irregulares con «valencia», nanorods de Au y Pt (los diámetros de las barras son del orden de 200-300 nm), y partículas de Jano. Imagen tomada de [8]

En la Fig. 1.1 se puede apreciar la diversidad estructural y en composición con la que es posible fabricar las partículas coloidales. Como podemos observar algunas de ellas tienen formas muy simétricas; con forma esférica como las partículas de Jano, esferoides, poliedros con forma cubica, icosaedros, tetraedros, prismas y barras. Algunas poseen formas ramificadas más irregulares como tetrápodos, estrellas, con forma de X, trípodos, entre otras muchas estructuras [8] [9].

Un ejemplo de la posibilidad que nos ofrece este tipo de partículas para crear nuevos materiales y funciones de forma jerárquica lo provee el «tribloque de Jano». Este tipo de nanopartículas esféricas están compuestas por dos polos atractivos hidrófobos que se encuentran separados por una banda intermedia repulsiva cargada eléctricamente (Fig. 1.2). Dependiendo de la cantidad y del ancho angular de la sección hidrofóbica que se

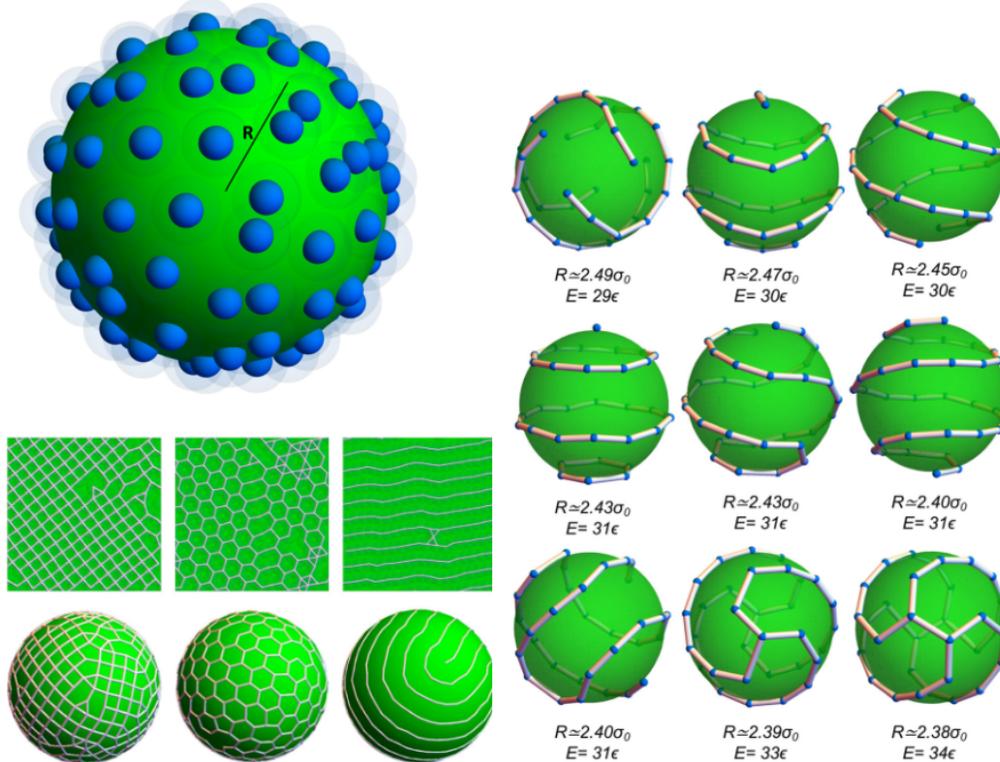


**Figura 1.2: TRIBLOQUE DE JANO.** El autoensamblado ocurre cuando la fuerza de la interacción entre los parches (representados en negro) es lo suficientemente grande como para superar las fuerzas aleatorias que surgen del movimiento térmico de las partículas. En este caso, conforme aumenta la densidad se cristalizan en una red de Kagomé o una red con un empaquetado cerrado triangular. Algunos ejemplos de posibles estructuras formadas por el tribloque de Jano son: (A) Red de Kagomé con un ángulo de enlace de  $120^\circ$ , (B) Red de Kagomé torcida con un ángulo de enlace mayor de  $120^\circ$ , (C) La red de mosaico romano consta de dos tipos de partículas con ángulos de enlace de  $120^\circ$  y  $150^\circ$  ( $90^\circ$  en el lado opuesto), y (D) Red hexagonal con un ángulo de enlace de  $120^\circ$  pero con contactos en un parche no atractivo (líneas discontinuas). Imagen adaptada de [10]

coloque sobre la superficie de la esfera se crean diferentes interacciones específicas. Esta metodología permite que los coloides se ensamblen en estructuras bien ordenadas para crear cristales coloidales debido a que las partículas se autoensamblan en forma de redes bidimensionales hexagonales, de Kagomé o en cadenas lineales [11] [12] [13].

### 1.3. AUTOENSAMBLADO

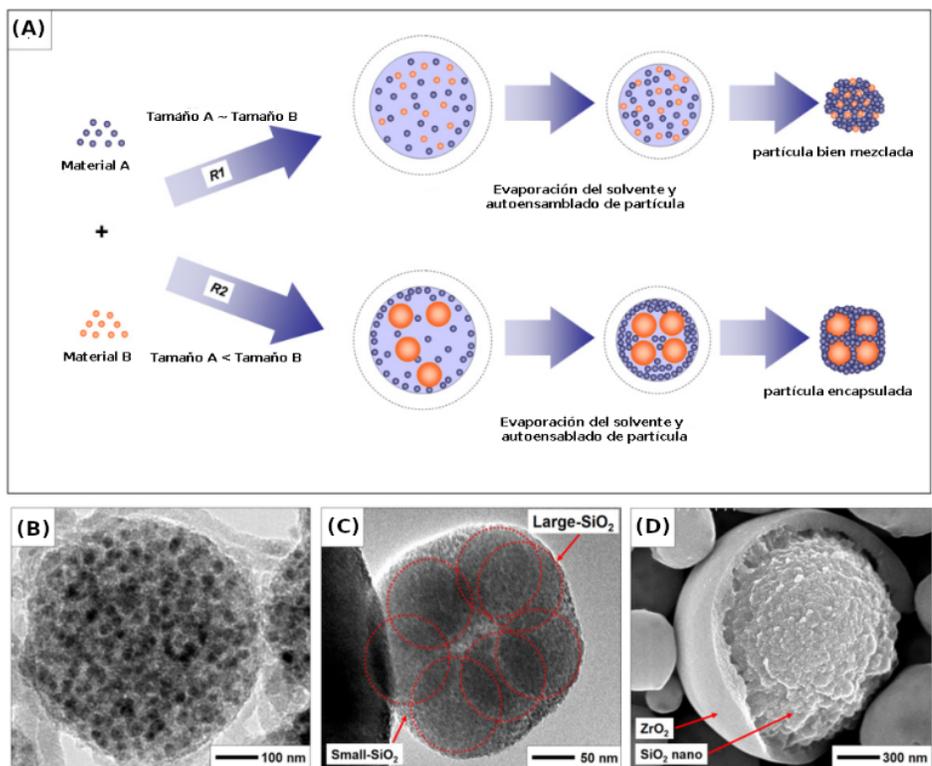
Debido a que el proceso de autoensamblado está muy influenciado por los medios de *confinamiento* que se imponen al movimiento de las partículas coloidales, en el transcurso de las últimas décadas se han desarrollado técnicas para confinar sistemas coloidales por medio de restricciones geométricas-espaciales o interacciones externas. En consecuencia, la gran cantidad de estructuras autoensambladas que puede crear la materia coloidal se entiende en términos de la interacción entre las restricciones de empaquetamiento, las interacciones entre partículas y la libertad de movimiento de las partículas; en otras palabras, su entropía [3]. En este mismo sentido, las interfaces y superficies (Fig. 1.3) se han convertido en medios usuales para llevar a cabo el proceso de autoensamblado porque la libertad de movimiento de los coloides y las interacciones que existen entre ellos se ven alteradas significativamente.



**Figura 1.3: AUTOENSAMBLADO EN UNA SUPERFICIE.** Confinamiento de partículas núcleo-corona sobre una superficie esférica. Como se observa se obtienen redes cuadradas, panal y franjas para  $N = 400$  partículas. Además, se consiguen patrones de hélice y anillo para un sistema con  $N = 32$  partículas. Imagen adaptada de [14]

### 1.3. AUTOENSAMBLADO

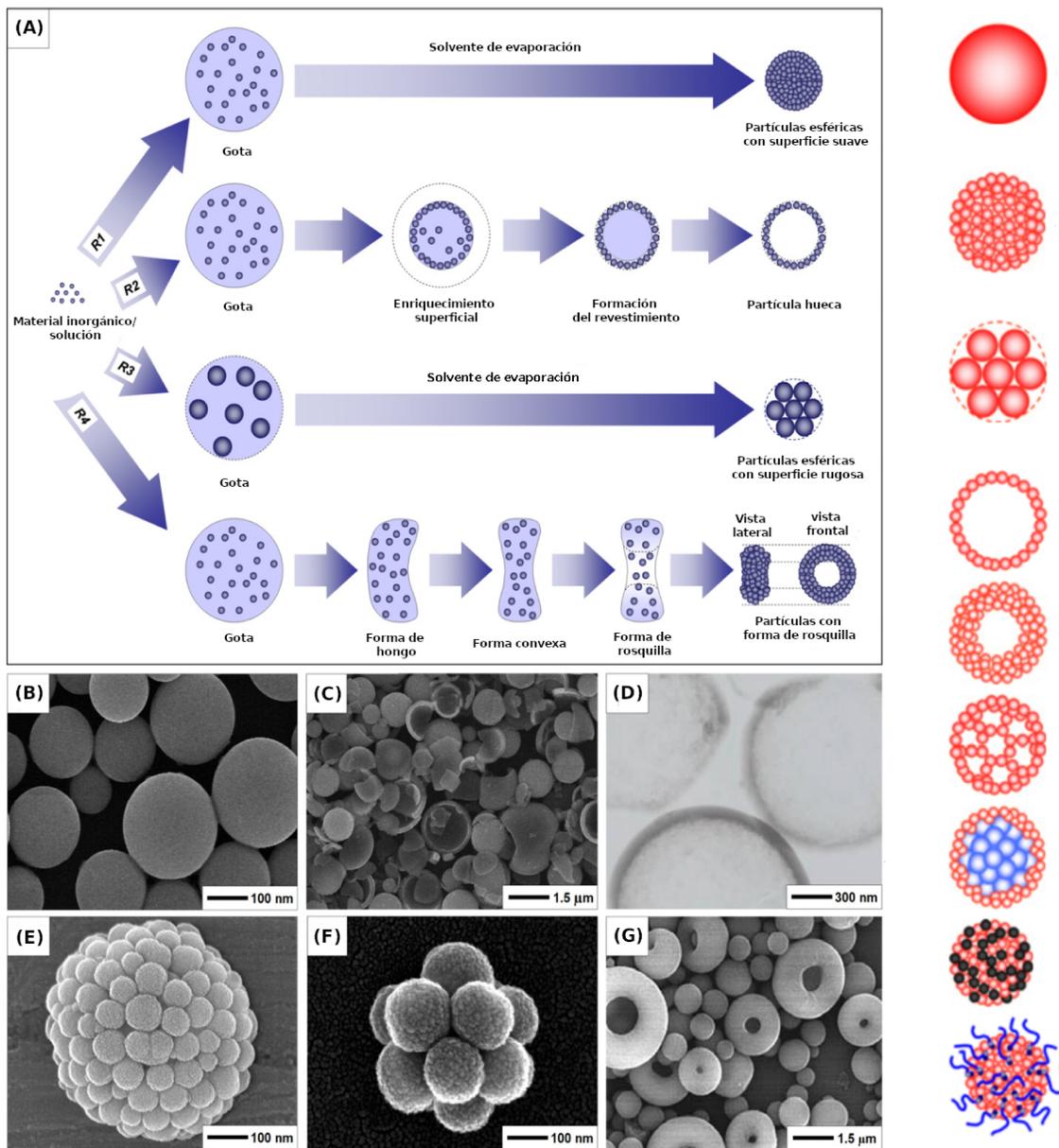
Uno de los medios de confinamiento más simples que podemos considerar para llevar a la práctica el autoensamblado de partículas es dentro de una esfera de solvente. Con este tipo de restricción es posible autoensamblar partículas coloidales al confinarlas dentro de gotas, al emplear esta metodología es posible crear nanopartículas y controlar la gran variedad de morfologías que se originan (partículas solidas, porosas, huecas, «peludas», con forma de rosquilla, rugosas, etc.). En la Fig. 1.4 se muestra, de manera esquemática, el proceso de elaboración de partículas con el método de secado por aspersión, como se aprecia es posible usar dos o más tipos de materiales/especies de nanopartículas para crear partículas compuestas. Si los dos tipos de materiales se mezclan en las mismas proporciones, es posible crear nanopartículas bien mezcladas. Sin embargo, cuando el sistema no es simétrico, es decir, con componentes de diferente tamaño y en diferente proporción, se originan nanopartículas encapsuladas en donde los elementos más pequeños tienden a formar un recubrimiento.



**Figura 1.4: PARTÍCULAS COMPUESTAS.** Partículas compuestas preparadas por el método de secado por aspersión: (A) Mecanismo; (B) Partículas bien mezclada; (C) Partículas microencapsuladas utilizando nanopartículas de sílice de 109 y 6 nm; (D) Partículas microencapsuladas utilizando alúcido. Imagen adaptada de [15]

### 1.3. AUTOENSAMBLADO

En la Fig. 1.5 se muestra el proceso de formación de partículas esféricas sólidas; huecas, en forma de «frambuesa» con diferentes grado se rugosidad en su superficie y en forma de «rosquilla».

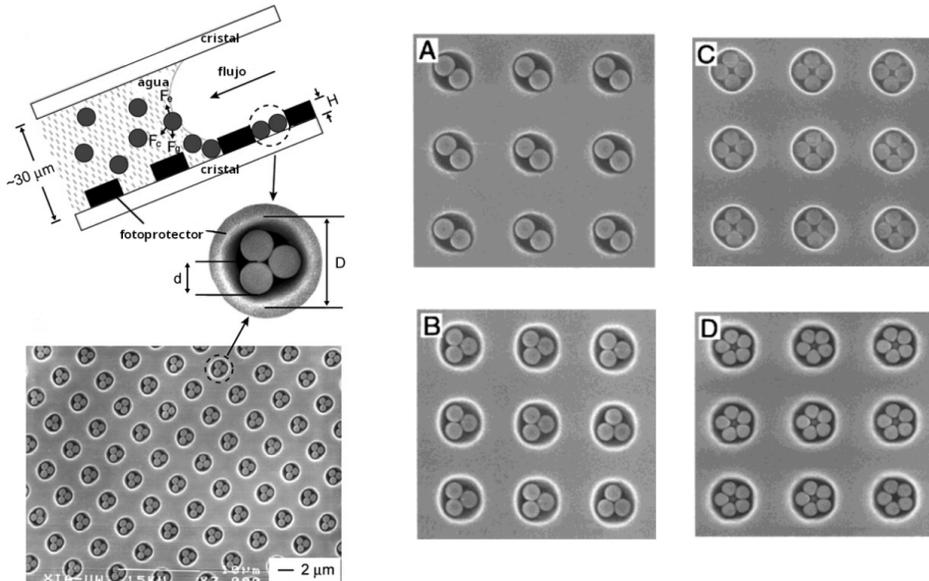


**Figura 1.5: DIVERSAS MORFOLOGÍAS.** (A) Mecanismo de formación; (B) Partículas esféricas con superficie lisa producidas a partir de alcóxido; (C) Imagen SEM de partículas huecas de  $ZrO_2$  rotas; (D) Imagen TEM de partículas huecas de  $ZrO_2$ ; (E) Partículas esféricas preparadas a partir de nanopartículas de sílice de 70 nm; (F) Partículas esféricas preparadas a partir de nanopartículas de sílice de 120 nm; y, (G) Partículas preparadas de sílice con forma de rosquilla que surgen al cambiar parámetros específicos. Imagen adaptada de [15].

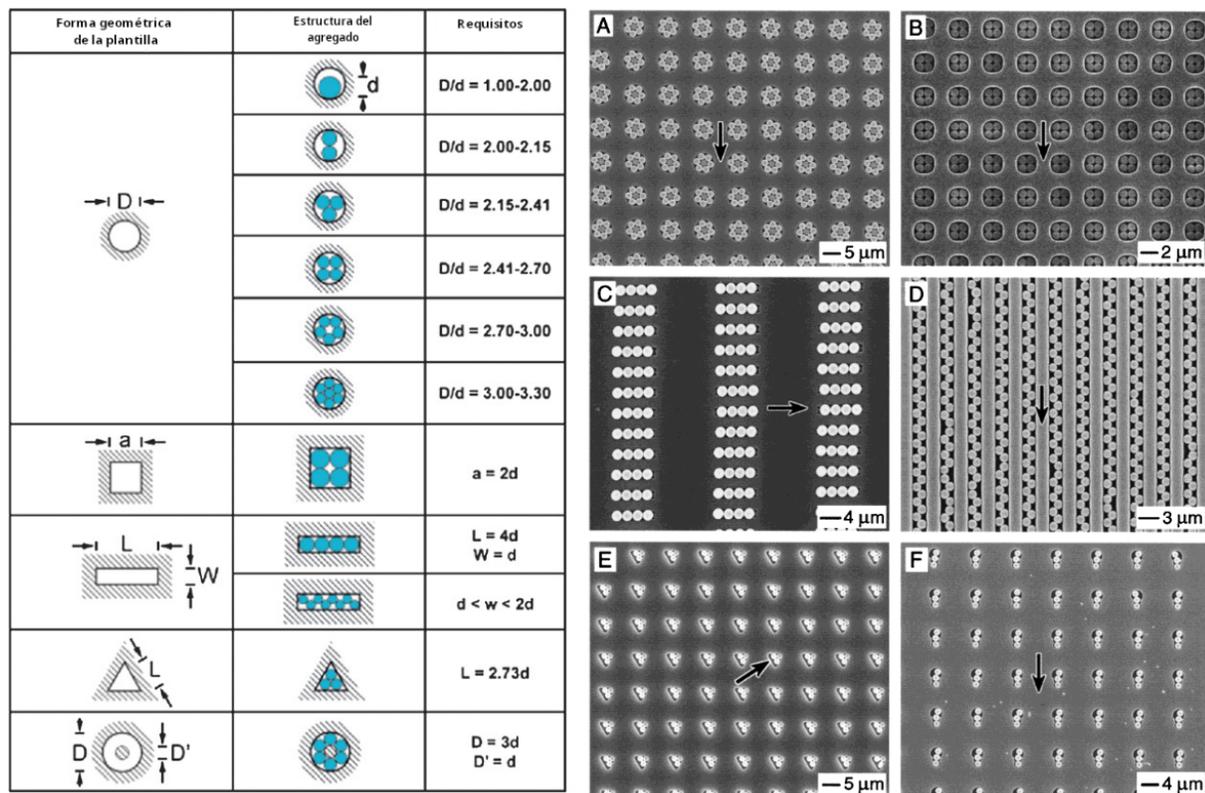
Adicionalmente, la formación de *suprapartículas* se ha llevado a cabo en sistemas compuestos por líquidos inmiscibles (por ejemplo, de nanopartículas confinadas en gotas de agua dispersas en aceite), la formación de estas estructuras es favorable para pequeños ángulos de contacto entre las nanopartículas y ambas interfaces, de esta manera, se evita que se queden adheridos al interior de la gota. Aprovechando esta idea se pueden fabricar *coloidosomas*, cuya estructura se forma cuando las partículas coloidales se unen sobre la superficie esférica de la gota, de esta manera, se forma una especie de revestimiento. Como podemos apreciar, estas partículas permiten la combinación de diferentes elementos manométricos en una sola entidad, no solamente heredan las propiedades de sus componentes básicos, sino que pueden exhibir propiedades funcionales adicionales que permiten dotarlas de una estructura interna, como el uso de multicompartimentos para «atrapar» a otras partículas en su interior. La aplicaciones que pueden ofrecer el uso nanopartículas es amplio, por esta razón idea ha recibido un amplio interés en las nanociencias y nanotecnología [16].

### 1.3. AUTOENSAMBLADO

Otro ejemplo notable es el autoensamblado asistido por plantillas, este enfoque nos permite confinar las partículas y obtener una gran variedad de agregados coloidales. En el trabajo de Yin *et al.* [2] presentan una colección de resultados experimentales que muestran la diversidad y el alcance que posee esta técnica para generar agregados que de otra manera serían difíciles de crear por medio de otras técnicas. Dependiendo de la forma geométrica de la plantilla, como se muestra en la Fig. 1.6, se obtiene una gran variedad de agregados coloidales que varían en tamaño, forma y estructura. Para esto se utilizan partículas de sílice y poliestireno (con dimensiones aproximadamente de 150nm a 1  $\mu\text{m}$ ) que se autoensamblan para crear clusters poligonales o poliédricos, cadenas lineales, en zig-zag, así como anillos circulares.



**Figura 1.6: AGREGADOS POLIGONALES.** (izq.) Esquema que ilustra la celda fluidica utilizada en un proceso de autoensamblado asistido por plantillas. La profundidad del orificio de la plantilla se indica mediante  $H$ , el diámetro de la plantilla es  $D$  y el diámetro de las esferas coloidales es  $d$ . Las posibles fuerzas que pueden ejercerse sobre una esfera coloidal junto al borde posterior del líquido son la fuerza capilar ( $F_c$ ), la fuerza gravitacional ( $F_g$ ) y la fuerza electrostática ( $F_e$ ) y se ilustran arriba. (der.) Las imágenes SEM de algunos ejemplos típicos de agregados poligonales que se formaron mediante plantillas con arreglos en 2D de agujeros cilíndricos con esferas de poliestireno monodispersado. Los orificios cilíndricos usados en todos los experimentos tienen  $\sim 2 \mu\text{m}$  de diámetro. (A) Formación en 2D de dímeros a partir de esferas de  $10 \mu\text{m}$ ; (B) Trímeros con esferas de  $0.9 \mu\text{m}$ ; (C) Tetrámeros cuadrados con esferas de  $0.8 \mu\text{m}$ ; (D) Pentágonos con esferas de  $0.7 \mu\text{m}$ . El enfoque de autoensamblado asistido por plantillas permite generar agregados para todas las configuraciones que se muestran en la izquierda de la Fig. 1.7. Imágenes tomadas de [17] y [2], respectivamente.



**Figura 1.7: DIVERSOS AGREGADOS.** (izq.) Control sobre la estructura de los agregados mediante el uso de plantillas con otras formas geométricas. (der.) Las imágenes SEM de algunos ejemplos típicos de agregados poligonales que se formaron mediante plantillas con arreglos en 2D diferentes de los agujeros cilíndricos con esferas de poliestireno monodispersado (PS). La flecha indica la dirección del flujo. (A) Orificios cilíndricos ( $6 \mu\text{m}$  de diámetro) con postes de  $2 \mu\text{m}$  en su centro, y esferas PS de  $2 \mu\text{m}$ ; (B) Plantillas cuadradas de  $2 \mu\text{m}$  de lado y esferas PS de  $1 \mu\text{m}$ ; (C) Plantillas rectangulares con dimensiones laterales de  $8 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , y esferas PS de  $2 \mu\text{m}$ ; (D) Surcos de  $2 \mu\text{m}$  de ancho y  $2 \text{cm}$  de largo, y esferas PS de  $1.3 \mu\text{m}$ ; (E) Plantilla triangular con dimensiones laterales de  $5 \mu\text{m}$ , y esferas de sílice de  $1.75 \mu\text{m}$ ; y (F) Plantillas compuestas por dos agujeros cilíndricos conectados de  $2$  y  $3 \mu\text{m}$  de diámetro, y esferas de sílice de  $1.75 \mu\text{m}$ . Tenga en cuenta que el uso de patrones no circulares como plantillas también permitió controlar la orientación espacial del agregado coloidal en el plano del sustrato. Imágenes tomadas de [17] y [2], respectivamente.

Sistemas coloidales con fronteras repulsivas pueden usarse para inducir el confinamiento de partículas coloidales cargadas. Un ejemplo de sistema con este tipo de fronteras puede obtenerse por medio de un par placas de vidrio cargadas. Si las partículas coloidales (esferas de poliestireno) se cargan eléctricamente con la misma carga de las placas, se crean interacciones repulsivas entre las placas y las partículas de tal manera que se forma una delgada capa central entre ambas fronteras. De esta manera, es posible confinar un cristal coloidal tridimensional en una capa muy delgada. Desde luego, si se ajusta la repulsión

entre las fronteras es posible obtener estructuras cristalinas ordenadas en forma de monocapas, bicapas, tricapas o multicapas [18] [19]. El confinamiento de coloides también puede llevarse a cabo con campos electromagnéticos. Algunos métodos como los descritos en [20] revelan que es posible confinar sistemas de partículas coloidales por medio de campos eléctricos o magnéticos.

En definitiva, las técnicas de confinamiento de sistemas coloidales nos permiten entender algunos principios generales sobre cómo se autoorganiza la materia, para crear estructuras complejas cuando el movimiento de las partículas se encuentra influenciado por agentes externos o constricciones espaciales. De acuerdo con la geometría de confinamiento, esta metodología nos permite obtener un procedimiento adicional para crear estructuras autoensambladas con morfologías ordenadas e inclusive podría revelarnos una amplia gama de aplicaciones en varias ramas de la ciencia.

Se necesitan nuevos marcos para predecir cómo todas estas variables (confinamiento, actividad e interacciones específicas) interactúan con las restricciones de empaque para gobernar tanto la estructura como la dinámica. Tales marcos no solo revelarían los principios generales del autoensamblaje, sino que también nos permitirían diseñar partículas coloidales que se empaqueten de manera prescrita, tanto a nivel local como global, lo que permitiría el autoensamblaje de nuevos materiales [3].

Como se ha visto someramente, el término de autoensamblado involucra una gran variedad de elementos de construcción con base en el tamaño o su naturaleza, y las técnicas para guiar su ensamblado. Todas estas características desempeñan un papel muy importante, ya que dirigen el proceso de autoensamblado de las partículas de una manera exitosa, ya que nos permite manipularlas desde la escala nanométrica hasta la macroscópica para obtener un amplio rango de materiales funcionales con propiedades físicas y químicas específicas. Aunque el autoensamblado puede apreciarse a diferentes escalas, que van desde el orden atómico, molecular hasta llegar a la escala coloidal (mesoscópica), es importante mencionar, después de todo, que es un fenómeno que se presenta **en todas las escalas** [6] [21].

## 1.4. Dos formas de autoensamblado

Las estructuras y patrones con un alto grado de orden que se forman durante el proceso de autoensamblado pueden ser estables o metaestables, dependiendo de la ruta termodinámica que sigan. Por lo general, suele clasificarse de dos maneras diferentes: *estático* y *dinámico*.

- **Autoensamblado estático.**- El proceso de autoensamblado estático, ocurre en aquellos sistemas que se encuentran en un estado de *equilibrio termodinámico* y que se caracteriza por tener una máximo (local o global) en su entropía [22]. La estructura final correspondiente no cambia en el tiempo, así que el sistema no requiere que se le suministre energía para mantener las estructuras ordenadas.

El autoensamblado estático constituye el caso que mejor se ha estudiado y se han desarrollado diversos métodos para llevarlo a cabo, por ejemplo, en gran variedad de coloidales, cristales líquidos, ensamblajes de copolímeros en bloque, estructuras supramoleculares y autoensamblado capilar, etc. En el Cuadro 1.2 de la Sección 1.5 se muestran más ejemplos de este tipo de autoensamblado.

- **Autoensamblado dinámico.**- A diferencia del caso estático, en el proceso de autoensamblado dinámico el sistema no alcanza un mínimo en su energía libre, sino que requiere un suministro constante de energía externa para poder equilibrar las interacciones que se presentan entre los elementos que lo conforman y, de esta manera, poder mantener un *equilibrio termodinámico metaestable* que se conservará hasta que se deje de proveer energía. Este tipo de sistemas también se caracterizan por ser sensibles a pequeños cambios locales, perturbaciones entre los mismo componentes constituyentes y la energía externa suministrada. Por lo tanto, suele ser más complicado de comprender que el caso estático [23].

Los sistemas donde ocurre autoensamblado dinámico suelen ser, por lo general, en la naturaleza y en los sistemas biológicos; la *materia activa* suele ser el paradigma de este tipo de sistemas colectivos que se encuentran fuera del equilibrio. Sistemas como colonias bacterianas, cardúmenes de peces y bandadas de pájaros forman patrones y estructuras dinámicas

muy complejas, que surgen del comportamiento colectivo (como si fueran un solo ente) y adaptativo que les permite adquirir diferentes estrategias para poder sobrevivir [24]. Algunos ejemplos de materia activa «sin vida», son las reacciones oscilantes, sistemas de reacción-difusión, reacciones químicas como la de Belousov-Zhabotinsky, Briggs–Rauscher y sistemas de partículas coloidales autopropulsadas. Aunque todavía no se conoce lo suficiente del proceso de autoensamblado dinámico, los esfuerzos para alcanzar una comprensión fundamental de los sistemas que operan lejos del equilibrio termodinámico, nos abrirá un mundo de posibilidades: adaptabilidad, autoreplicación y autoreparación. Los sistemas de autoensamblaje dinámico crean oportunidades interesantes para la síntesis de nuevos materiales y estructuras «inteligentes» [22].

### 1.5. Aplicaciones

Como hemos mencionado antes, el autoensamblado es un fenómeno que se presenta en un amplio rango de escalas, y las estructuras que se pueden crear poseen nuevas propiedades. En consecuencia, las aplicaciones del autoensamblado pueden ser abundantes y ofrecer nuevas oportunidades en diversas áreas como la física, química, biología y la ciencias de materiales. Algunos usos que se le pueden (o podrían) dar al autoensamblado se encuentran en el ámbito de las [6] [25] [26]:

1. Nanociencias.- En la actualidad, el autoensamblado se ha vuelto una parte fundamental en el ámbito de las nanociencias, pues visto como una herramienta, ofrece un gran potencial, especialmente porque se ha convertido en una alternativa más viable al enfoque usual «top-down» para la micro/nanofabricación, el diseño de nuevos dispositivos y materiales en 2D y 3D. Esto se debe principalmente porque permite evitar el uso de costosa instrumentación y procesos complejos de fabricación. Como beneficio esto se ve reflejado en una reducción del tiempo y, al tener más control sobre la estructura final deseada, permite reducir en lo posible los defectos de fabricación. En consecuencia, la fabricación por medio del autoensamblado puede llevarse a cabo de manera jerárquica para crear nanoestructuras a partir de nanopartículas, como por ejemplo, nanotubos, nanorods y nanohilos.

2. Robótica y nano/microfabricación.- En este sector, el autoensamblado puede utilizarse para la creación de sistemas microelectromecánicos (MEMS), es decir, la fabricación de diminutos dispositivos o sistemas (ya sean mecánicos o no) con funcionalidades propias. De esta forma, se han podido crear micromotores, engranajes, válvulas, acelerómetros, sensores, etc.
3. Microelectrónica.- La mayor parte de los métodos de litografía que se usan en la industria de la electrónica se basa en la idea de implantar un patrón predeterminado en 2D sobre un sustrato semiconductor. Aunque este proceso puede aplicarse de manera secuencial (capa a capa) para generar dispositivos microelectrónicos en 3D, el autoensamblado se ha convertido en una propuesta innovadora y eficiente para la fabricación de estos dispositivos al ofrecer la posibilidad de reducir el número de interconexiones y hacer un uso más eficiente del volumen.
4. Estructuras cristalinas.- Es posible utilizar coloides esféricos para formar arreglos compactos (y no compactos) de cristales cúbicos centrados en las caras (fcc), cristales hexagonales compactos (hcp). De esta manera, se han podido crear cristales fotónicos mediante diferentes materiales como esferas de poliestireno o látex. Además, como se mencionó antes, al controlar diversos factores como su geometría, tamaño, anisotropía, etc., se pueden crear estructuras bidimensionales en forma de redes coloidales. Un ejemplo de esto es el uso de nanopartículas de diferentes metales, semiconductores y los materiales magnéticos que pueden autoensamblarse a partir de soluciones coloidales en superredes cuasicristalinas [27].

En el Cuadro 1.2 se pueden observar algunas posibles aplicaciones del autoensamblado estático y dinámico.

**Cuadro 1.2: APLICACIONES.** Se muestran algunos ejemplos más representativos del de los dos tipos de autoensamblado. El cuadro se ha tomado de [6] donde citan los artículos correspondientes a cada tipo de aplicación.

Sistema	Tipo	Aplicación/importancia
Cristales atómicos, iónicos y moleculares	Estático	Materiales y optoelectrónica
Polímeros estratificados iónicos y de fase separada	Estático	***
Monocapas autoensambladas	Estático, Plantilla	Microfabricación, sensores y nanoelectrónica
Bicapas lipídicas	Estático	Biomembranas y emulsiones
Cristales líquidos	Estático	Pantallas de dispositivos
Cristales coloidales	Estático	Materiales <i>band gap</i> , tamiz molecular
Balsa de burbujas	Estático	Modelos de propagación de grietas
Estructuras macro/mesoscópicas	Estático, Plantilla, Dinámico	Circuitos electrónicos
Autoensamblado fluidoico	Estático, Plantilla	Microfabricación
Materia con luz	Dinámico, Plantilla	***
Reacciones oscilantes y reacción-difusión	Dinámico	Oscilaciones biológicas
Colonias de bacterias	Dinámico	***
Cardúmenes, bandadas (estorninos)	Dinámico	Nuevos modelos de computación
Patrones de tiempo	Dinámico	***
Galaxias y sistemas solares	Dinámico	***

# Capítulo 2

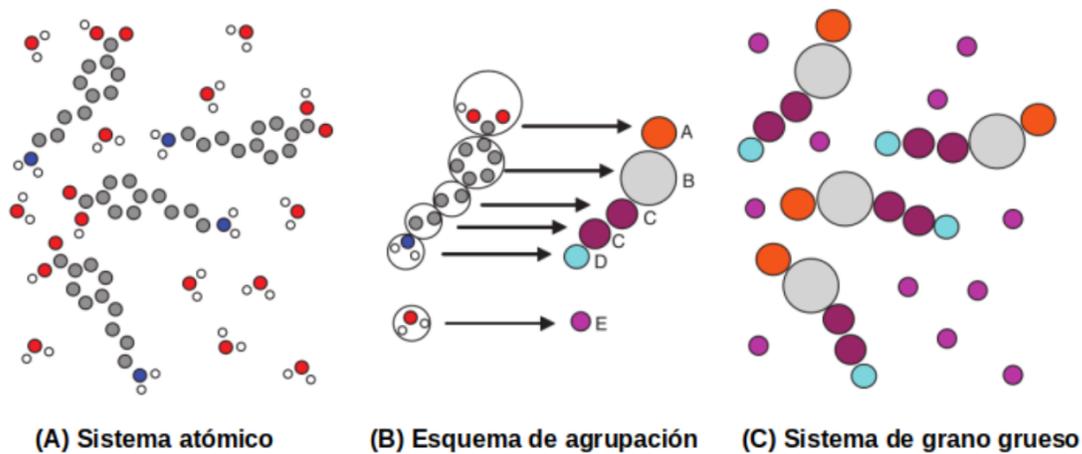
## Interacciones entre partículas coloidales

Para entender los factores que determinan la estructura de los diferentes tipos de materia blanda, debemos entender los tipos de fuerzas que se originan entre los átomos y moléculas. Aunque las interacciones entre partículas e intermoleculares son de origen electrostático esta interacción puede manifestarse de diversas maneras [4]. Por lo general, suelen dividirse en dos clases diferentes: *enlaces químicos* o *fuerzas de corto alcance* (estos pueden ser enlaces metálicos, iónicos, covalentes) que se originan al compartir o ceder electrones entre los átomos y determinan las propiedades químicas de la materia. Por otro lado, tenemos las *interacciones intermoleculares* o *fuerzas de largo alcance*, que son considerablemente más débiles que las del primer tipo y son las encargadas de determinar las propiedades física de la materia.

Aunque el proceso de autoensamblado se basa en un balance entre las interacciones intermoleculares atractivas y repulsiva; ya sea entre las mismas partículas coloidales del sistema o con las moléculas de la fase continua, es evidente que actúan muchas interacciones simultáneamente que lo convierte en un problema de muchos cuerpos. Para reducir la complejidad y predecir su comportamiento, se usan modelos de grano grueso para considerar que las partículas interactúan por pares.

## 2.1. Interacciones efectivas

Como ya hemos mencionado, las propiedades de los sistemas de materia blanda surgen como resultado del comportamiento colectivo de una gran cantidad de componentes (esto los convierte en sistemas que están formados por muchos grados de libertad). Este comportamiento complejo causa que sea difícil o imposible tratar, todas estas interacciones a un nivel microscópico (a primeros principios). Una metodología que suele adoptarse para poder estudiar estos sistemas consiste en recurrir a enfoques en los que se promedian la interacciones de los componentes, para generar un modelo efectivo con un número reducido de variables que sea más sencillo de estudiar [28]. Los modelos de grano grueso (coarse-grained) nos permiten eliminar los grados de libertad del sistema en los que no estemos interesados al considerar el sistema sólo por encima de una cierta escala de longitud y tiempo, de esta manera, todos los grados de libertad que se encuentren por debajo de este valor no se consideran (Fig. 2.1). Al promediar estas interacciones de grano grueso se obtiene un *potencial efectivo de interacción* y es, de esta manera, que surgen las **interacciones efectivas** entre las partículas que forman el sistema.



**Figura 2.1: MODELO DE GRANO GRUESO.** (A) Se muestra la representación de un sistema atomístico que está formado por muchos grados de libertad. (B) Agrupamos los átomos del sistema atomístico en sitios de grano grueso para reducir el número de grados de libertad y poder generar un potencial efectivo entre estos sitios. (C) El objetivo de las técnicas de grano grueso es determinar los potenciales de interacción efectivos entre los sitios de granularidad gruesa de tal modo que la simulación del sistema de grano grueso produzca propiedades que se comparan favorablemente con las del correspondiente sistema atómico. Imagen adaptada de [29]

Para reducir al efectivo de un solo componente, C. N. Likos [30] hace un desarrollo en que se supone un sistema cuyo Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  contiene  $M$  grados de libertad «pequeños» que deseamos eliminar y  $N$  grados de libertad que tendrán más peso en nuestra descripción. Sea  $\Phi_{11}(\mathbf{r}^N)$  el potencial de interacción entre los grados de libertad más grandes;  $\Phi_{22}(\mathbf{r}^M)$  para los más pequeños y  $\Phi_{12}(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^M)$  para las interacciones cruzadas, donde  $\{\mathbf{r}^N\}$  y  $\{\mathbf{r}^M\}$  representan las coordenadas generalizadas de las partículas grande y pequeñas.

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{s}^M \exp\{-\beta[\Phi_{11}(\mathbf{r}^N) + \Phi_{22}(\mathbf{s}^M) + \Phi_{12}(\mathbf{r}^N, \mathbf{s}^M)]\} \\ &= \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\Phi_{11}(\mathbf{r}^N)] \int d\mathbf{s}^M \exp\{-\beta[\Phi_{22}(\mathbf{s}^M) + \Phi_{12}(\mathbf{r}^N, \mathbf{s}^M)]\} \\ &= \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\Phi_{11}(\mathbf{r}^N)] \hat{\mathcal{Z}}(\mathbf{r}^N), \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $\hat{\mathcal{Z}}(\mathbf{r}^N)$  la función de partición restringida a las partículas pequeñas bajo una configuración  $\{\mathbf{r}^N\}$  de las partículas más grandes. La energía libre asociada a esta función de partición es  $\hat{F}(\mathbf{r}^N) = -k_B T \ln(\hat{\mathcal{Z}}(\mathbf{r}^N))$  y al definir el *potencial efectivo de interacción* como

$$\Phi_{eff}(\mathbf{r}^N) = \Phi_{11}(\mathbf{r}^N) + \hat{F}(\mathbf{r}^N), \quad (2.2)$$

puede apreciarse que el potencial efectivo resulta de considerar únicamente las interacciones entre las partículas [31].

## 2.2. Fuerzas de van der Waals

Las interacciones o fuerzas de van der Waals (vdW) son probablemente el tipo más básico de interacción que pueden existir entre átomos, iones, moléculas o superficies (independientemente de que se encuentren cargadas o sean neutras), que causan que éstas se atraigan o se repelan. Como un átomo es eléctricamente neutro debido a que su distribución de carga es esféricamente simétrica, los campos electrostáticos producidos por el núcleo y los electrones se cancelan mutuamente. Sin embargo, es posible inducir un dipolo en molécula o átomo al producir desplazamiento de los centros de carga, que origina una

fuerza atractiva entre cualquier par moléculas que se encuentren lo suficientemente cerca, esta interacción es conocida como **fuerza de van der Waals**. Los tres tipos básicos de interacciones atractivas de van der Waals son aditivos y decae como  $r^{-6}$  donde  $r$  es la separación entre los dipolos:

- **Fuerzas de Keesom.-**

Esta fuerza se origina de la atracción electrostática entre dos moléculas polares, iones moleculares, cuadrupolos y, en general, entre dipolos permanentes. También se conoce como *interacción dipolo permanente - dipolo permanente* y es la más fuerte de los tres tipos de interacciones de van der Waals. Como caso especial de este tipo de interacciones, tenemos el *punte de hidrógeno*, que se produce cuando un átomo de hidrógeno se une covalentemente a elementos muy electronegativos.

- **Fuerzas de Debye.-**

Cuando una molécula polar con un dipolo permanente se acerca lo suficiente a moléculas apolares, la nube de electrones de esta ultima se distorsiona. La reordenación de la carga neta de la molécula da lugar a la formación temporal de un dipolo y esta es la causa de que se creen interacciones atractivas. También se conoce como *interacción dipolo permanente - dipolo inducido*.

- **Fuerzas de dispersión de London.-**

Esta interacción únicamente se originan entre moléculas apolares y se crea debido al movimiento de los electrones que causa que se forme una distribución asimétrica de carga (es decir, forma un dipolo), de esta manera, origina un dipolo instantáneo en otras moléculas. Esta fuerza es de las más débiles de las fuerzas de van der Waals y depende de la polarizabilidad de la molécula. Se les conocen como *interacción dipolo inducido - dipolo inducido*.

La fuerza de van der Waals es la suma de las cuatro interacciones que hemos descrito y puede expresarse por medio de la ecuación Ec. (2.3),

$$\Phi_{vdW}^A(r) = \Phi_K^A + \Phi_D^A + \Phi_L^A + \Phi_H^A, \quad (2.3)$$

### 2.3. FUERZAS DE REPULSIÓN

---

en donde el superíndice  $A$  indica que son interacciones atractivas, mientras que  $K$ ,  $D$ ,  $L$ , y  $H$  son los efectos debidos a las fuerzas de Keesom, Debye, London y de puente de hidrógeno, respectivamente.

Para dos partículas esféricas de radio  $R_1$  y  $R_2$  que se encuentran separadas por una distancia  $r$ , es posible deducir un potencial efectivo de van der Waals (esta deducción solo es valida cuando las partículas están lo suficientemente cerca para poder evitar el *efecto de retardación*) que puede expresarse mediante la Ec. (2.4),

$$\Phi_{vdW}^A(r) = -\frac{H}{3} \left[ \frac{R_1 R_2}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{R_1 R_2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left( \frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right], \quad (2.4)$$

en donde  $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$  es la constante de Hamaker que indica la intensidad de la fuerza de van der Waals entre las partículas;  $C$  es el coeficiente de London y  $\rho_1, \rho_2$  son los números de densidad de los dos tipos de partículas que interactúan [32].

Puesto que las fuerzas de van der Waals siempre están presentes y son atractivas, para evitar que las partículas terminen por juntarse es necesario contar con una fuerza contraria entre las partículas coloidales para mantenerlas suspendidas en la fase continua. En la siguiente Sección 2.3 se presentan dos formas de evitar que las partículas coloidales se queden adheridas.

### 2.3. Fuerzas de repulsión

Como se ha mencionado en el Capítulo 1, las partículas coloidales se mueven con una trayectoria aleatoria dentro de la solución, y en ausencia de una fuerza repulsiva entre ellas que las mantengan alejadas, se producirá una distribución no homogénea ya que quedarán adheridas y esto favorecerá la formación de agregados que terminarán por sedimentarse. En consecuencia, entender el balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas nos permiten explicar la *estabilidad* de las suspensiones coloidales. La estabilización coloidal requiere uno o más mecanismos para proporcionar las fuerzas repulsivas para contrarrestar las interacciones atractivas [33]. Generalmente hay dos formas de estabilización coloidal:

### ■ **Estabilización electrostática.-**

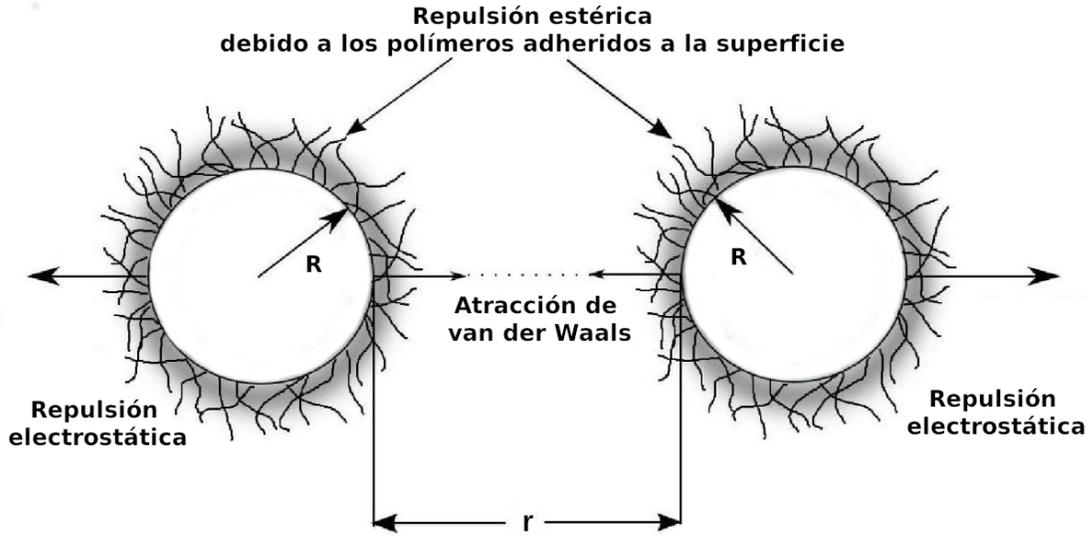
Cuando una partícula coloidal cargada eléctricamente se coloca en una solución con iones disueltos, la superficie de la partícula afectará la distribución de cualquier ion en las inmediaciones del fluido. Por ejemplo, si la partícula posee carga negativa y se introduce en una solución que contenga cationes y aniones (iones positivos y negativos, respectivamente), la superficie de la partícula atraerá en mayor medida a los iones positivos y se formará una capa de carga eléctrica opuesta alrededor de la superficie del coloide. Esta capa que se encuentra más cerca de la superficie de la partícula se le conoce como *capa de Stern*.

A su vez, los iones con el mismo tipo de carga superficial que la partícula coloidal son repelidos, y en consecuencia, aumenta su densidad lejos de la superficie. Evidentemente, conforme nos alejamos de la superficie del coloide la densidad de carga disminuye gradualmente formando un halo o capa difusa de iones positivos y negativos que se encuentran mezclados. Estas dos capas son lo que se conoce como *doble capa eléctrica* son las responsables de la repulsión entre dos o más partículas coloidales [34].

### ■ **Estabilización estérica.-**

Otra posibilidad que nos permite controlar las interacciones de atracción entre las partículas coloidales es mediante la modificación estérica de su superficie. Para llevar a cabo este mecanismo es necesario que las superficie de las partículas se recubran con moléculas de polímero, esto se hace para asegurar que cuando dos coloides están lo suficientemente próximos, experimentarán una barrera de energía entrópica que evitan que esas cadenas se enlacen y los coloides se acerquen (Fig. 2.2).

En la superficie de las dos partículas que se aproximan, las largas cadenas de polímeros fluctúan térmicamente y varían en conformación. Estas cadenas exhiben un radio efectivo de giro (la cadena no está completamente libre porque está anclada en un extremo de la partícula). En consecuencia, una espesa capa de polímeros que recubre la superficie de las partículas coloidales dará como resultado cadenas extendidas



**Figura 2.2: REPULSIÓN ESTÉRICA.** En un sistema coloidal pueden actuar diversas fuerzas, en este ejemplo, se muestran dos partículas esféricas separadas una distancia  $r$  que experimentan atracción mediante fuerzas de van der Waals, y fuerzas de repulsión a través de la estabilización electrostática y estética. La repulsión estética surge cuando las cadenas de polímeros se superponen dando origen a un repulsión de origen entrópico que evita que las partículas se junten. Imagen adaptada de [35]

que terminaran por formar una configuración de «cepillo» debido a las interacción laterales entre otras cadenas de polímeros.

## 2.4. Teoría DLVO

La teoría DLVO (desarrolla por Derjaguin, Landau, Verwey y Dverbeek ) es una descripción teórica en la que utiliza un solo potencial para explicar la estabilidad electrostática y el balance de las dispersiones coloidales. Al combinar los dos tipos de interacciones que actúan sobre las partículas coloidales cargadas que se encuentran suspendidas de manera estable en una solución iónica. La energía potencial total de interacción se puede expresar de forma aditiva de la siguiente manera,

$$\Phi_{DLVO}(r) = \Phi_{vdW}^A + \Phi_E^R, \quad (2.5)$$

donde los dos factores de mayor peso que controlan la estabilidad de las dispersiones coloidales son:

- El potencial atractivo debido la fuerza de van der Waals  $\Phi_{vdW}^A$
- El potencial de repulsión que se origina de la fuerza electrostática de doble capa  $\Phi_E^R$

Como podemos apreciar, esta formulación nos permite tratar ambos tipos de interacciones, ya sean de largo alcance como las fuerzas de van der Waals o fuerzas de corto alcance como la repulsión electrostáticas de doble capa. Conforme las partículas se aproximan, se observa un mínimo secundario atractivo seguido por un máximo repulsivo cuya intensidad puede controlarse. Así, para partículas coloidales cargadas que se encuentren en una solución con bajas concentraciones de iones (es posible agregar sales que permitan la formación de iones), experimentarán una fuerza de repulsión coulombiana para evitar que se acerquen lo suficiente como para quedarse adheridas, como consecuencia, tendremos una suspensión coloidal estable ya que se evitan los procesos de floculación-coagulación.

## 2.5. Fuerza de depleción

Las fuerzas de atracción van der Waals no es el único tipo interacción que nos puede conducir a la formación de agregados de partículas coloidales. En la Fig. 2.3 se muestra, esquemáticamente, como se puede generar una fuerza de atracción entre partículas coloidales esféricas de radio  $R$ . Al agregar un segundo tipo de partículas<sup>2</sup> que sean de un tamaño intermedio (de diámetro  $d \ll R$ ), entre las partículas coloidales y las moléculas del medio de dispersión (fase continua). Puesto que las moléculas de tamaño intermedio colisionan con las partículas coloidales desde todas las direcciones, se producirá una fuerza neta isotrópica sobre ellas. De esta manera, el movimiento aleatorio es transmitido a las partículas coloides más grandes hasta que en algún momento pasan a estar lo suficientemente cerca unas de otras. Por consiguiente, conforme la distancia entre ellas se va haciendo cada vez menor hasta llegar a una distancia del orden del diámetro de las partículas intermedias ( $0 < h < d$ ), las zonas de depleción de las partículas comienzan a superponerse de tal manera que dejan de existir partículas que se interpongan y empujen a los coloides en

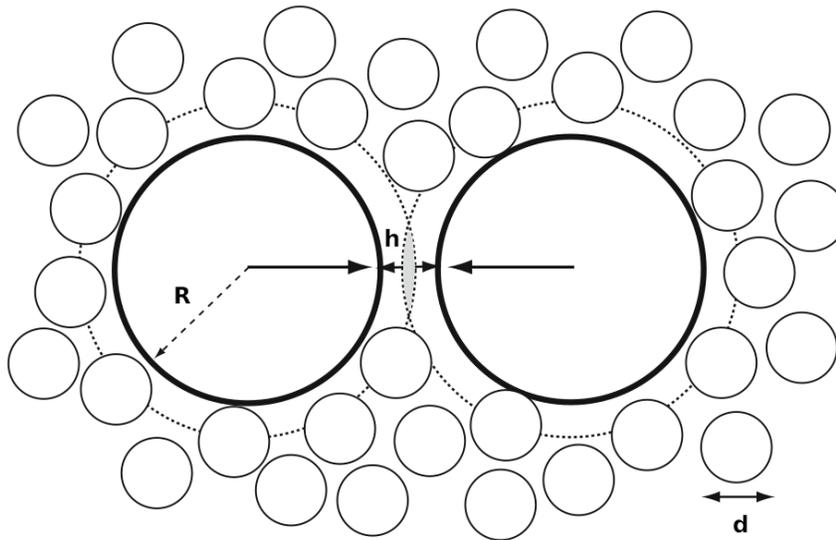
---

<sup>2</sup>Pueden ser otras partículas coloidales esféricas más pequeñas o micelas; aunque el caso más común ocurre cuando la suspensión contiene polímero disuelto que no se absorbe sobre la superficie de las partículas y causan una *zona de depleción* de ancho  $h$  donde el polímero es excluido de la superficie [4].

## 2.5. FUERZA DE DEPLECIÓN

---

direcciones opuestas para separarlos. En esta situación, la fuerza que experimentan las partículas coloidales deja de estar balanceada ya que hay más partículas de tamaño intermedio que están empujando y evitando que se separen. Esta fuerza atractiva entre las partículas coloidales es lo que se conoce como **fuerza de depleción**.



**Figura 2.3: FUERZA DE DEPLECIÓN.** Cuando dos partículas del sistema coloidal se aproximan lo suficiente a una distancia  $h < d$ , se produce una región de baja concentración de partículas entre los coloides. Esto conduce a una diferencia en la presión osmótica que junta a las partículas coloidales. Imagen adaptada de [36]

El origen de estas interacciones de atracción entre los coloides se explica por medio de la *presión osmótica*  $\Pi$  y, como ya se ha mencionado, de las fluctuaciones térmicas de las partículas más pequeñas del sistema coloidal que empujan sucesivamente a las partículas intermedias. Aunque la fuerza de depleción nunca es muy grande, siempre es atractiva, y la profundidad del potencial puede ser comparable a  $k_B T$ ; por lo tanto, al incrementar la fuerza de depleción por medio de la adición de polímero puede llevar a separación de fase o agregación en sistemas coloidales [4].

## 2.6. Un balance de interacciones

Como se ha mencionado, en el proceso de autoensamblado pueden actuar muchas interacciones simultáneamente de tal manera que las descripciones teóricas que se elaboran de estas interacciones fundamentales se basan esencialmente en potenciales moleculares aditivos por pares (por supuesto esto no es necesariamente cierto). De esta manera, si un sistema se encuentra bajo diversas interacciones ya sean *internas* como los que se han descrito más arriba o *externas* mediante el uso de campos eléctricos y magnéticos o de algún otro tipo, entonces la energía potencial de interacción total  $U$  de un sistema de  $N$  partículas estará dada por la suma,

$$U = U_{int} + U_{ext}, \quad (2.6)$$

donde

$$U_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.7)$$

con  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  la distancia entre las partículas,  $\Phi_{ij}$  un potencial efectivo por pares y,

$$U_{ext} = \sum_{i=1}^N \Phi_i^{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (2.8)$$

es la energía debido a las interacciones externas. En el supuesto de que  $U_{ext} = 0$ ,

$$U = \Phi_{vdW}^A + \Phi_{elec}^R + \Phi_{esté.}^R + \Phi_{dep.}^A, \quad (2.9)$$

es una expresión suficiente para la energía potencial del sistema. Nótese que no se han considerado fuerzas *capilares* muy presentes en el proceso de autoensamblado en interfaces u otros tipos de interacciones que no satisfacen las predicciones de la teoría DLVO (razón por la cual se conocen como fuerzas no-DLVO) como las fuerzas atractivas/repulsivas de *solvatación*; *hidrofóbicas*, repulsión de *hidratación*. Además, hay que tener en cuenta las interacciones que no actúan por pares como las fuerzas *hidrodinámicas*, *boyantes*, de *gravedad*, etcétera.

# Capítulo 3

## Métodos de simulación molecular

Después de la Segunda Guerra Mundial, las computadoras comenzaron gradualmente a convertirse en herramientas usuales en los centros de investigación para resolver problemas de índole no militar, marcando con ello el nacimiento de la disciplina conocida como simulación por computadora [37].

En las últimas décadas, a medida que aumenta nuestra potencia computacional, también crece la cantidad de problemas que podemos considerar para resolver. Por consiguiente, el modelado por computadora está teniendo un profundo impacto en muchas áreas de la investigación científica. Aunque muchos de los procesos, con frecuencia son tan complejos que simplemente es imposible llevarlos a cabo en el mundo real, otros pueden consumir demasiado tiempo o ser muy costosos.

Sin embargo, ahora pueden elaborarse modelos climáticos, plegamiento de proteínas, desarrollo de nuevos medicamentos, tratar grandes cantidades de datos, simulaciones de terremotos, o bien, realizar simulaciones moleculares con millones de partículas, solo por mencionar algunos ejemplos. De las dos técnicas más fundamentales y ampliamente utilizadas: simulaciones de **dinámica molecular** y simulaciones por el **método de Monte Carlo**, enfocaremos nuestra atención en esta última metodología.

### 3.1. Física Estadística

El formalismo matemático que usaremos para describir nuestro sistema de partículas, será el **ensamble canónico**. En este son constantes el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . Su función de partición está dada por la Ec. (3.1),

$$\mathcal{Z}_{NVT} = \left( \frac{1}{h^{3N} N!} \right) \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)], \quad (3.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{U}$  es el operador Hamiltoniano del sistema que se representa como la suma de los operadores de energía y potencial, respectivamente. Por otra parte,  $\mathbf{r}^N$  y  $\mathbf{p}^N$  son las  $3N$  coordenadas de la posición y el momento de las  $N$  partículas idénticas que componen el sistema coloidal.

La energía libre Helmholtz  $F \equiv U - TS$  donde  $U$  representa la energía interna del sistema,  $T$  la temperatura absoluta y  $S$  la entropía, esencialmente se refiere a la cantidad máxima de energía disponible en el sistema que se puede convertir en trabajo. Con la energía libre de Helmholtz  $F \equiv U - TS = -k_B T \ln(\mathcal{Z}_{NVT})$ , podemos obtener todas las relaciones termodinámicas que nos proveen un conocimiento completo del sistema. Para la presión, la entropía y el potencial químico tenemos las siguientes ecuaciones, respectivamente

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (3.2)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (3.3)$$

$$\mu = - \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}, \quad (3.4)$$

La razón de que ocurra el proceso de autoensamblado y surja un ordenamiento espontáneo, es que este procesos resulta del equilibrio entre la energía que se origina entre las interacciones (de corto y largo alcance) que existen entre los elementos constituyentes y

la entropía. Además, como en cualquier otro proceso espontáneo, el autoensamblaje está impulsado por la minimización de la energía libre del sistema [38].

El cambio en la energía libre de Helmholtz ( $\Delta F$ ) de un sistema ( $NVT$ ), a temperatura  $T$ , volumen  $V$  y con un número de partículas  $N$  constantes, se define mediante la Ec. (3.5),

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (3.5)$$

donde  $\Delta U$  representa el cambio en la energía interna del sistema y  $\Delta S$  define el cambio en su entropía. Por otro lado, si el proceso de autoensamblado se lleva a cabo en un sistema  $NPT$  a presión, temperatura y con un número de partículas constante, la energía libre de Gibbs definida como  $G \equiv U + PV - TS$ , nos permite tener en cuenta los cambios de volumen en el sistema termodinámico, como  $\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$ . En términos de la entalpía  $H \equiv U + PV$ , esto se expresa como

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.6)$$

Como la segunda ley de la termodinámica, afirma que todo estado de equilibrio es un estado de entropía máxima, esto será importante en el proceso de autoensamblado estático ya que un sistema puede reducir su energía libre ya sea disminuyendo la energía interna o aumentando la entropía, pero también puede deberse a efectos entálpicos [39].

El sistema que estaremos estudiando será el ( $NVT$ ), y consideraremos que  $T \approx 0$  de tal manera que las Ecs. (3.5, 3.6) pueden expresarse únicamente en términos del cambio en la energía interna del sistema o de la entalpía.

#### 3.1.1. Transiciones de fase

Una de las principales características que presentan los sistemas coloidales y de las estructuras manométricas que pueden formarse (ya sean en equilibrio o fuera de él), es que su origen es esencialmente el resultado de *transiciones de fase*. La idea general detrás de una transición de fase, es que por lo regular siempre está involucrado un cambio en un sistema de un estado menos ordenado a uno con mayor orden (y viceversa) [4].

Usualmente en las escalas atómicas y moleculares, los sistemas coloidales pueden formar estructuras cristalinas y gran una variedad de arreglos que los dotan de nuevas propiedades. Además, su capacidad para formar espontáneamente fases que se ordenan en la escala de longitudes de onda visibles hace que los coloides sean útiles para construir materiales ópticos como los cristales fotónicos.

## 3.2. Método de Monte Carlo

Los métodos Monte Carlo pueden considerarse como una colección de herramientas computacionales para la solución aproximada de problemas estadísticos por medio de muestras aleatorias. El método Monte Carlo fue inventado por el matemático Stanislaw Ulam, quien trabajaba en la solución de problemas de física nuclear para el desarrollo de armas nucleares en el Laboratorio Nacional de Los Álamos. En 1946 Ulam compartió su idea con uno de sus colegas, John von Neumann, y ambos trabajaron para refinar el método de Monte Carlo para implementarlo en las nuevas computadoras.

### 3.2.1. Integración Monte Carlo

En la Sección 4.1 podemos apreciar que las cantidades que nos interesan calcular están involucradas integrales multidimensionales,

$$I = \int_{\Gamma} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.7)$$

en donde la región de integración  $\Gamma \subset \mathbb{R}^n$  posee un hipervolumen  $V$ .

Es posible encontrar el valor aproximado este tipo de integrales ya que puede ser evaluada por alguno de los métodos numéricos (deterministas) que ya existen sobre una cuadrícula regular. El problema que surge con este enfoque es que si se requiere una correcta estimación del valor de la integral, es necesario considerar una gran cantidad de puntos de la cuadrícula.

Sin embargo, si el sistema está compuesto por una gran cantidad de partículas  $N$  debemos resolver numéricamente demasiadas integrales lo cual, evidentemente, resulta im-

posible computacionalmente. Además, la contribución al valor de la integral se ve afectada por el factor de Boltzmann que depende de las coordenadas de las partículas de tal forma que no todos los puntos contribuyen de la misma manera al valor final de la integral [37].

#### Muestreo de importancia:

Si la integral fuera en 1D la idea central de la metodología Monte Carlo consiste en tomar una partición aleatoria de  $L$  puntos del segmento de integración  $[a,b]$ . Una forma de evitar los puntos que no contribuyen al valor de la integral y, de esta manera, mejorar la eficiencia de las simulaciones de Monte Carlo es por medio del *muestreo de importancia*. Si consideramos una densidad de probabilidad  $\omega(x)$  tal que  $u'(x) = \omega(x)$  donde  $u(x)$  es una función creciente positiva con condiciones de frontera  $u(a) = a$  y  $u(b) = b$

$$I = \int_a^b dx f(x) = \int_a^b dx \omega(x) \frac{f(x)}{\omega(x)} = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{\omega(x(u))} \quad (3.8)$$

como tenemos  $L$  puntos uniformemente distribuidos del intervalo  $[a,b]$ , la Ec. (3.8) puede aproximarse de la siguiente manera [37],

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{j=1}^L \frac{f(x(u_j))}{\omega(x(u_j))} \quad (3.9)$$

Donde se han tomado  $L$  puntos aleatorios  $u_j$  uniformemente distribuidos en el intervalo de integración  $[a,b]$ .

Dado que el principal objetivo de una simulación Monte Carlo de un sistema térmico, consiste en encontrar el *valor esperado* del observable  $\mathcal{A}$ , podemos usar la expresión clásica dada por la Ec. (3.10),

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \mathcal{A}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]} \quad (3.10)$$

Las integrales que surgen en esta expresión son muy difíciles de resolver de manera exacta sobre todo el espacio fase, y por otro lado es imposible llevar acabo el cálculo numérico de las integrales de la Ec. (3.10) por medio de métodos simples de cuadratura. En consecuencia, es necesario usar otra metodología que nos permita resolver este problema

que son analíticamente intratables.

Para el caso multidimensional se denotará la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración alrededor de  $\mathbf{r}^N$  de la siguiente manera,

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]} \quad (3.11)$$

en consecuencia, el número de puntos generados  $n_j$  por unidad de hipervolumen en una vecindad de  $\mathbf{r}_j^N$  será  $n_j = L\mathcal{N}(\mathbf{r}_j^N)$ .

Siguiendo esta idea para deducir la Ec. (3.9), estamos interesados en resolver de manera aproximada,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N \mathcal{A}(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]} \approx \frac{1}{L} \sum_{j=1}^L n_j \mathcal{A}(\mathbf{r}_j^N) \quad (3.12)$$

### 3.2.2. Algoritmo de Metropolis-Hastings

El algoritmo de Metropolis-Hastings consiste en los siguientes pasos:

1. Para generar los puntos en el espacio de configuración con probabilidad relativa proporcional al factor de Boltzmann, se comienza preparando al sistema físico que deseamos estudiar en una *configuración inicial*  $\mathbf{r}_i^N$  que se denotará por  $\mathbf{i}$  cuya energía potencial será  $\mathcal{U}(\mathbf{i})$  y en donde el factor de Boltzmann  $\exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{i})]$  con  $\beta = 1/k_B T$  sea diferente de cero.
2. Se genera una *configuración de prueba* del sistema  $\mathbf{r}_p^N$  que se denotará por  $\mathbf{p}$ , mediante la elección arbitraria de una partícula del sistema que se encuentra en  $\mathbf{a}$  y le proporcionamos un movimiento aleatorio  $\Delta$  de tal manera que su nueva posición en el sistema sea  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \Delta$
3. Ahora se debe calcular la nueva energía potencial del sistema  $\mathcal{U}(\mathbf{p})$  en esta nueva configuración y decidir si se acepta o no el movimiento.
4. Si la energía potencial de la nueva configuración de prueba es menor que la energía que posee la configuración inicial  $\mathcal{U}(\mathbf{p}) \leq \mathcal{U}(\mathbf{i})$  se acepta el movimiento de la partícula. De esta manera, se le asigna esa nueva posición  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \Delta$ .

### 3.2. MÉTODO DE MONTE CARLO

---

5. En caso contrario, si  $\mathcal{U}(\mathbf{p}) > \mathcal{U}(\mathbf{i})$  aceptamos el movimiento de la partícula que se encontraba en  $\mathbf{a}$  a la nueva posición  $\mathbf{b}$  con probabilidad  $\mathcal{P} = \exp[-\beta(\mathcal{U}(\mathbf{p}) - \mathcal{U}(\mathbf{i}))]$  conforme al *criterio de Metropolis*:

Se escoge un número aleatorio uniforme  $\alpha$  tal que  $0 \leq \alpha \leq 1$ , luego

- Si  $\mathcal{P} \leq \alpha$ , se acepta el movimiento  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \Delta$
- Si  $\mathcal{P} > \alpha$ , se rechaza el movimiento  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$

# Capítulo 4

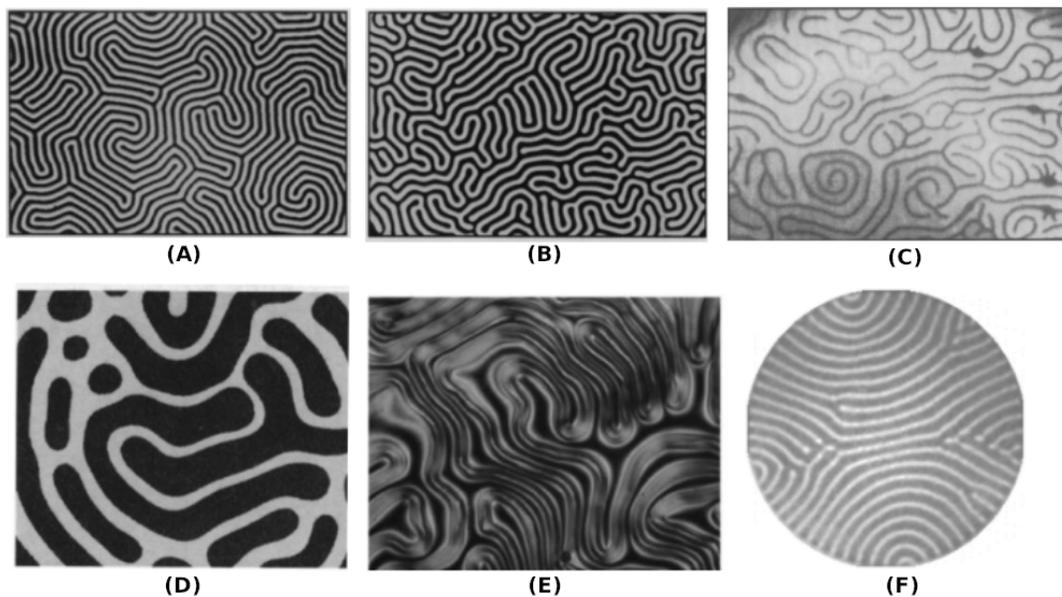
## Antecedentes

Como hemos visto en los Capítulos 1 y 2, la morfología y las fuerzas entre partículas coloidales pueden ser muy complejas, sin embargo, es posible hacer ciertas simplificaciones y estudiar un caso más sencillo que nos permita tener una comprensión más clara del proceso de autoensamblado. En este capítulo resumiremos tres trabajos que han servido de fundamento para desarrollar esta tesis. En la Sección 4.1 se describe el trabajo llevado a cabo por G. Malescio y G. Pellicane [26], cuyo modelo núcleo-corona nos servirá como base para describir de una manera más simple, las interacciones entre las partículas coloidales. En la Sección 4.2 se presentan algunos resultados del artículo publicado por C. I. Mendoza y E. Batta [40], en el cual se muestra que es posible utilizar este modelo para analizar el comportamiento de mezclas binarias de partículas coloidales, en el cual se obtienen nuevos resultados que no se habían observado en el trabajo anterior. Por último, en la Sección 4.3 C. I. Mendoza y Erik R. Fonseca, estudiaron el autoensamblado cuando las partículas se someten a una restricción en su movimiento por medio de una caja circular [41].

### 4.1. Modelo núcleo-corona

Los asombrosos y cautivadores patrones que se originan de manera regular en la naturaleza, han despertado el interés de la comunidad científica para comprender la física que subyace en la formación de patrones, y de esta manera, aprovechar las posibles aplicaciones que puedan surgir. Este fenómeno se ha observado en sistemas físicos, químicos y biológi-

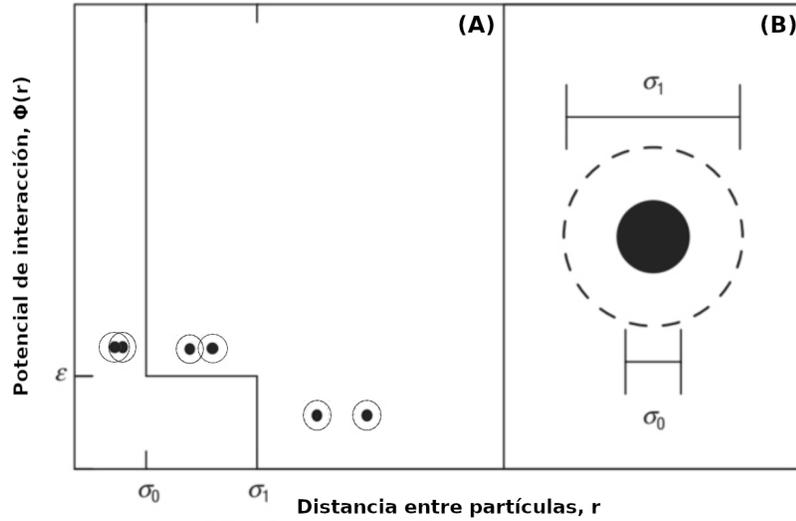
cos dentro un amplio rango de escalas. En algunos sistemas físicos y biológicos, se forman patrones con cierta regularidad, por ejemplo, en las marcas de algunos animales y colonias bacterianas; algunos casos muy representativos los encontramos en la solidificación dendrítica en forma de copos de nieve o cristales de aleaciones metálicas; también se ha observado la formación de patrones en sistemas hidrodinámicos por medio de convección de fluidos (convección de Rayleigh-Bénard), ondas superficiales en interfaces, fluidos giratorios (flujo de Taylor-Couette) o que reaccionan químicamente (patrones de Turing); por otra parte, mediante el uso de campos electromagnéticos, los cristales líquidos también pueden ordenarse para formar patrones. Algunos sistemas físico-químicos bidimensionales forman



**Figura 4.1: SISTEMAS CON FRANJAS** (A) Fase de franjas en una película de granate ferromagnético (gadolinio galio) de  $13 \mu\text{m}$  de grosor hecho visible por el efecto Faraday. (B) Estado laberíntico de un ferrofluido confinado entre dos placas horizontales de vidrio con el campo magnético normal a la capa del fluido. Conforme aumenta la magnitud del campo magnético el fluido se alarga y ramifica entre las placas en el patrón que se muestra. (C) Fase de franjas en una película de Langmuir confinada a una interfase aire-agua. (D) Patrón estable en la reacción química de ferrocianuro-yodato-sulfito. (E) Textura de franjas formadas por un cristal líquido birrefringente compuesto de nanopartículas de oro. (F) La formación de patrones de franjas y espirales es frecuente en sistemas granulares. Imágenes adaptadas de [42], [43], [44] y [45]

patrones que se encuentran constituidos por franjas (Fig. 4.1), y que usualmente se encuentran en una gran variedad materiales: monocapas de Langmuir-Blodgett, películas de ferrofluidos y magnéticas, monocapas lipídicas, cristales líquidos y películas de polímeros,

solo por mencionar algunos ejemplos [46]. El modelo núcleo-corona nos permite observar de forma sencilla una de las características más importantes del proceso de autoensamblado la: **formación de patrones**. Para esto se considera un sistema bidimensional con condiciones periódicas de frontera, con volumen  $V$  y a temperatura  $T$  constante. El sistema está formado por un número fijo  $N$  de partículas coloidales circulares sin restricciones en su movimiento. Las partículas están compuestas por un *núcleo duro* impenetrable que se encuentra rodeado por una *corona suave* concéntrica. La interacción entre los coloides del sistema se lleva acabo por medio de un potencial isotrópico radialmente simétrico cuando las coronas se traslapan con las de otras partículas (Fig. 4.2).

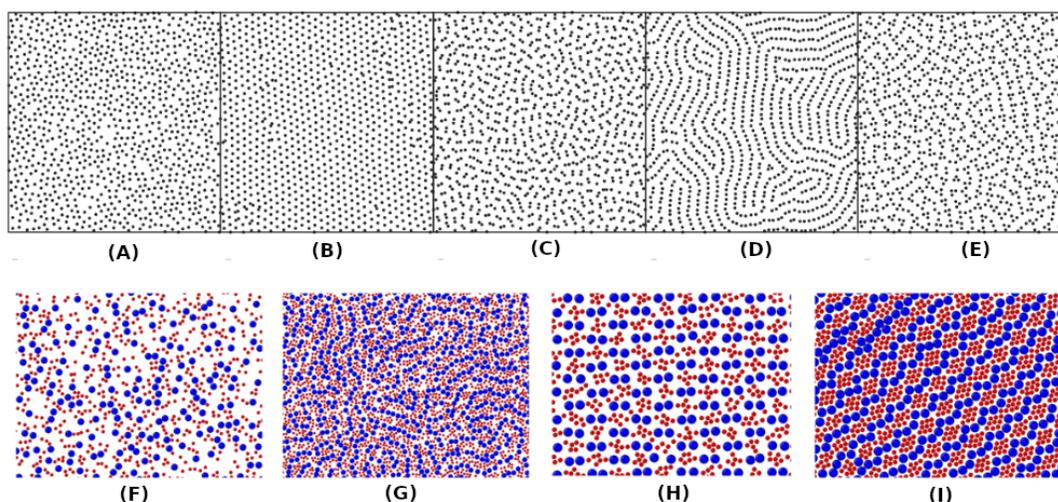


**Figura 4.2: DESCRIPCIÓN DEL MODELO.** (A) Potencial  $\Phi(r)$  como función de la distancia  $r$  entre dos partículas. (B) Bosquejo de la partícula.  $\sigma_0$  es el diámetro del núcleo duro,  $\sigma_1$  es el diámetro del núcleo suave,  $\epsilon$  es la energía repulsiva. El círculo relleno representa el núcleo duro y la circunferencia discontinua es el borde externo del núcleo blando. Imagen adaptada de [26]

Al disminuir gradualmente la temperatura<sup>3</sup> del sistema se observan transiciones de fase que dan origen a estructuras muy interesantes. Conforme la densidad se incrementa, el sistema pasa de un estado desordenado a una red cuadrada o triangular (hexagonal) cuyas coronas no se traslapan; con otro incremento de la densidad el sistema pasa por un estado

<sup>3</sup>Todas las unidades en este tipo de simulaciones son unidades reducidas (adimensionales): longitud reducida  $R^* = R/\sigma_0$  para el radio de confinamiento (ver Sección 4.3) y  $E^* = E/\epsilon$  la energía reducida;  $T^* = k_B T/\epsilon$  es la temperatura reducida;  $\rho^* = N\sigma_0^2/L^2$  la densidad reducida y  $P^* = P\sigma_1/\epsilon$  es la presión reducida (para simulaciones  $NPT$ ), etc. Por simplicidad se evitará el uso de \*.

poco usual debido a las interacciones repulsivas entre las partículas el cual consiste en la formación de dímeros (i.e, se forman pares de partículas cuyos núcleos están en contacto o muy cercanos). Si seguimos incrementando la densidad, las partículas comenzaran a alinearse para formar filamentos que eventualmente conducirán a una transición de fase que dará origen a la formación de patrones de franjas que estarán espaciados por las coronas de las partículas.

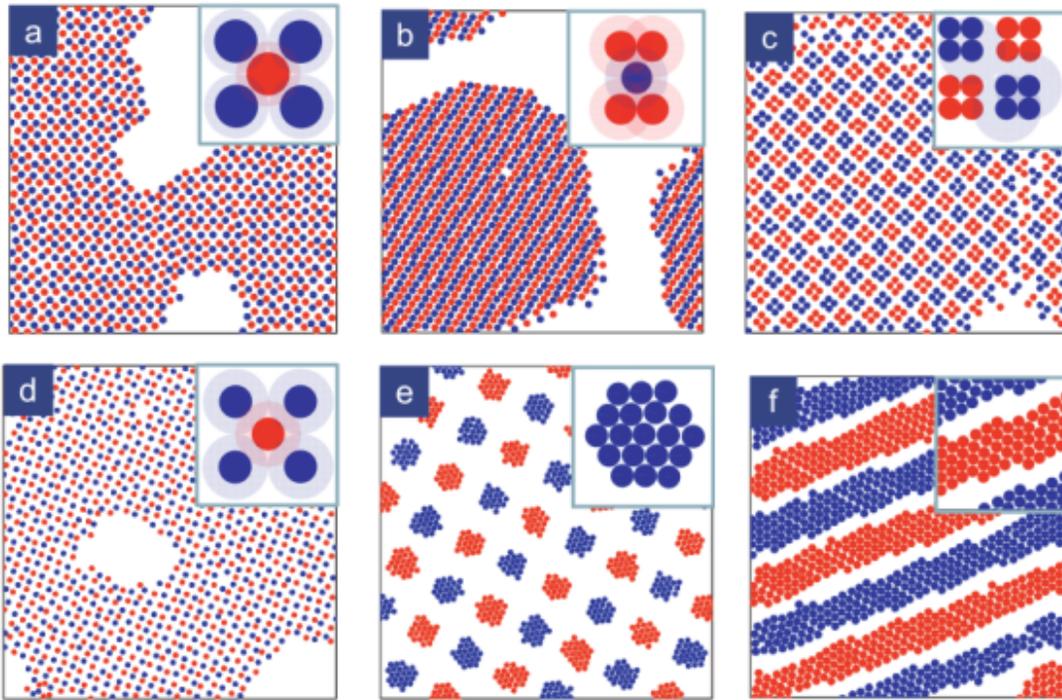


**Figura 4.3: CONFIGURACIÓN ESPACIAL.** (simulación *NVT*). Propiedades estructurales a  $T = 0.1$  en unidades de  $\epsilon/k_B$ . (A) Configuración desordenada con densidad  $\rho = 0.1$  (B) Red triangular con algunos defectos con  $\rho = 0.15$  (C) El sistema está formado por dímeros y pequeñas cadenas lineales a  $\rho = 0.227$  (D) Patrones de franjas a  $\rho = 0.291$  (E) Se forman agregados sueltos de tres o más partículas para  $\rho = 0.38$ . (Simulación *NPT*). Se muestran configuraciones de las diferentes fases para una mezcla asimétrica  $A_1B_3$  de partículas usando dinámica de Langevin y un «potencial suave». (F) Fluido desordenado (G) Fluido de franjas desordenado (H) Red con mancuernas (I) Capas alternadas. Imagen tomada de [26] y [47]

Este tipo de modelos puede aplicarse para entender sistemas conformados por copolímeros en bloque, polímeros dendríticos e hiper-ramificados, cepillos poliméricos o partículas recubiertas de polímeros en su superficie [41].

## 4.2. Sistema binario de partículas

Para este caso el sistema está compuesto por una mezcla simétrica (también puede ser asimétrica) de dos tipos de partículas  $N = N_A + N_B$ . El potencial de interacción de repulsión entre las partículas (azules) se define igual que en la Fig. 4.2, con excepción de que se ha agregado un segundo tipo de partículas (rojas) que interactúan de manera atractiva entre ellas, es decir,  $\epsilon < 0$ . En este tipo de sistemas es posible obtener una gran variedad de patrones que dependen de las propiedades geométricas del sistema como la densidad  $\rho^*$  y el radio de la corona del sistema  $\sigma_1 = \lambda\sigma_0$  ( $\lambda > 1$ ) [40] [48].



**Figura 4.4: MEZCLA SIMÉTRICA.** Configuración espacial para  $T = 0.1$  (a) Arreglo cuadrado (b) Fase de agregados con franjas intercaladas (c) Arreglo cuadrado de tetrámeros (d) Arreglo cuadrado con menor densidad (e) Arreglos hexagonales asilados (f) Franjas gruesas intercaladas. Imagen adaptada de [48]

Para una mezcla simétrica con  $\lambda = 1.5$  y densidad reducida  $\rho^* = N\sigma_0^2/L^2 = 0.5$ , se puede apreciar que se forma un sistema compuesto por un arreglo cuadrado de partículas como se muestra en la Fig. 4.4(a). El sistema adopta esta configuración porque es la que tiene un menor costo energético, de esta manera, maximiza el número de traslapes entre partículas de distinta especie pero al mismo tiempo evita traslapes con partículas

del mismo tipo. Cuando se incrementa el valor de la corona a  $\lambda = 2$ , las partículas se alinean formando un conjunto de agregados aislados compuestos por franjas intercaladas del mismo tipo de partículas como lo muestra la Fig. 4.4(b). Para  $\lambda = 2$ , se forman un arreglo de tetrámeros cuadrados del mismo tipo de partícula. La simetría que guarda es evidente, cada uno de estos agregados está rodeados otros cuatro de diferente especie que se extienden por toda la caja de simulación Fig. 4.4(c).

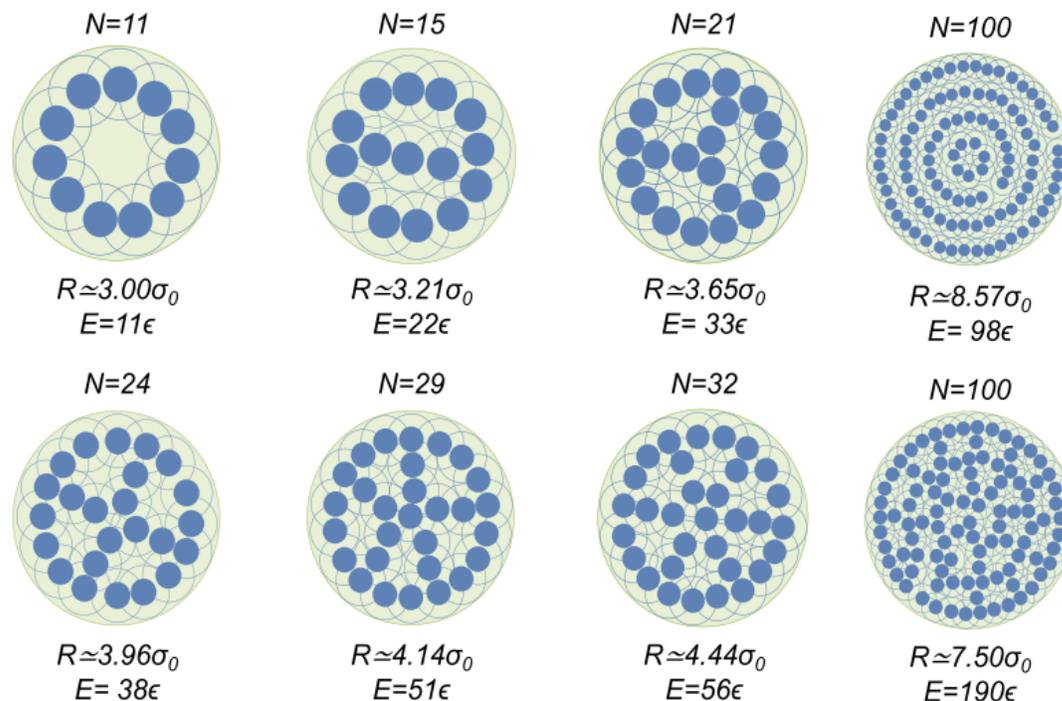
Para  $\lambda = 2$  y una disminución de la densidad a 0.3, surge el sistema mostrado en Fig. 4.4(d) que es muy similar al que se muestra en Fig. 4.4(a) ya que también forma un arreglo cuadrado pero con menor densidad de partículas. Sin embargo, si se compara con Fig. 4.4(b) vemos que para el mismo valor de  $\lambda = 2$  el sistema prefiere formar franjas. Finalmente, para grandes valores de  $\lambda = 10$  se forman agregados compactos en forma hexagonal y franjas gruesas alternadas de partículas de la mismas especie Fig. 4.4(e,f).

### 4.3. Sistema confinado en una caja circular

Para estudiar como interviene el confinamiento en el procesos de autoensamblado coloidal, se considera un caso particular de sistema confinado en el cual las partículas coloidales están restringidas a moverse dentro de una caja circular [41] [49].

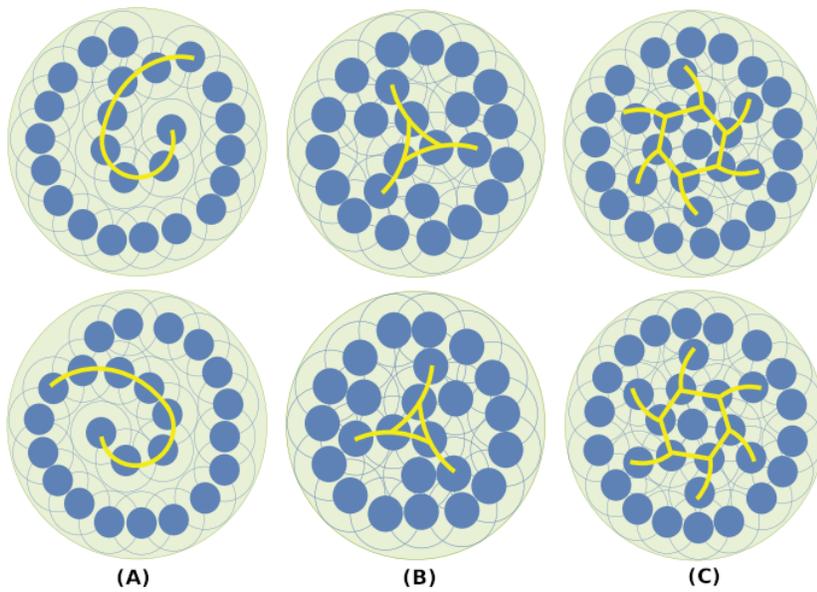
Con esta nueva característica se han encontrado nuevas estructuras que no se habían observado en los dos casos anteriores de sistemas no confinados. Como consecuencia de que el sistema intenta alcanzar el estado con menor energía libre, se han obtenido las siguientes configuraciones: estructuras con compartimentos, con quiralidad, rígidas y sin rigidez.

Los ejemplos más interesantes se muestran en la Fig. 4.5, puede apreciarse que para el caso de  $N = 100$  partículas el sistema parte de una configuración desordenada y pasa a través de estados energéticamente favorables en los que adquiere una configuración formada por capas concéntricas que evita en lo posible el traslape de las coronas. Con una reducción en el radio de confinamiento el sistema adquiere una configuración «porosa» formada por múltiples compartimentos que podrían usarse para almacenar partículas más pequeñas de distintas especie.



**Figura 4.5: COMPARTIMENTOS** Partículas con una estructura interna formada por compartimentos o capas concéntricas. Imagen adaptada de [49]

Como sabemos la *quiralidad* se define como un objeto que no se puede superponer a su imagen especular. La quiralidad helicoidal a un nivel supramolecular posee mucha importancia ya que es una característica básica que se encuentra presente en los sistemas biológicos, en la física, química, ciencia de materiales etc. Con este sistema es posible reproducir quiralidad axial como se muestra en la Fig. 4.6 por medio de partículas coloidales suaves.



**Figura 4.6: ESTRUCTURAS CON QUIRALIDAD** Tres ejemplos de estructuras quirales (sup.) con sus correspondientes enantiómeros en la parte inferior para  $\lambda = 2$ . (A) Para  $N = 24$ ,  $R \approx 4.30\sigma_0$ , y  $E = 26\epsilon$  (B) Para  $N = 24$ ,  $R \approx 3.68\sigma_0$ , y  $E = 51\epsilon$  (C) Para  $N = 31$ ,  $R \approx 4.27\sigma_0$ , y  $E = 60\epsilon$ . Imagen tomada de [49]

# Capítulo 5

## Autoensamblado confinado como modelo de nanoreactor

En este capítulo presentamos el modelo que estamos interesados en estudiar junto con la metodología que se siguió para realizar las simulaciones de Monte Carlo.

### 5.1. Modelo

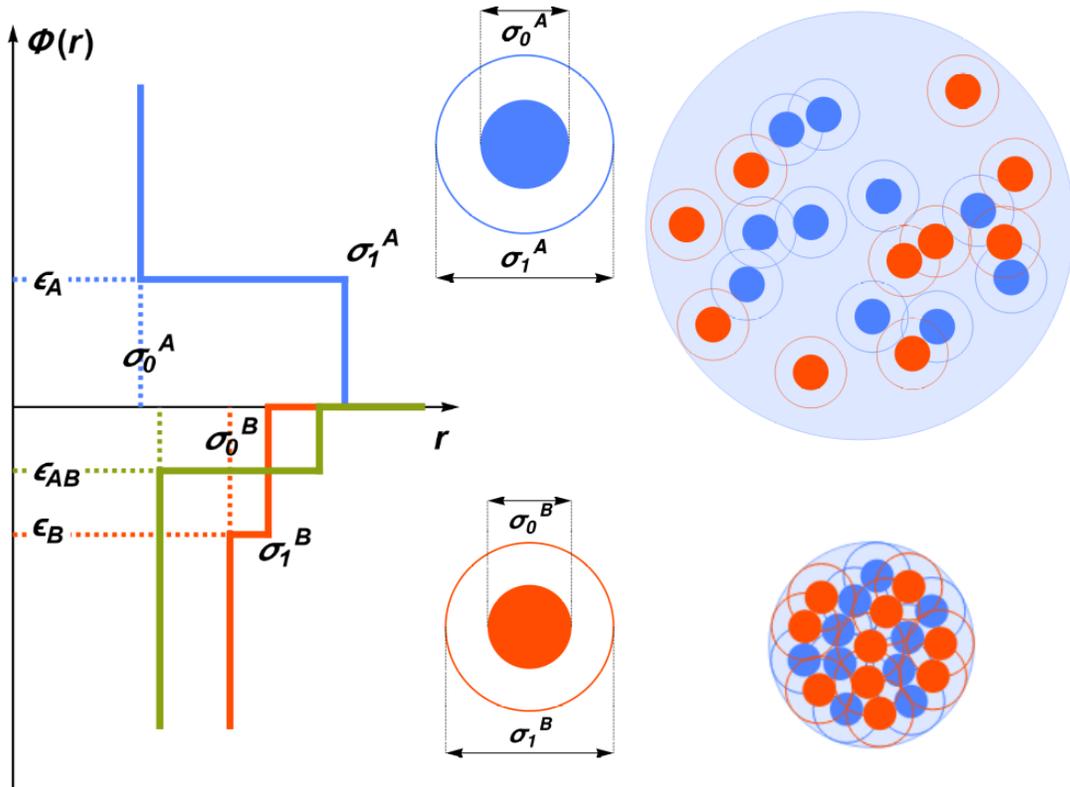
El sistema bidimensional está compuesto una mezcla binaria de  $N = N_A + N_B$  *partículas blandas*, donde  $N_A$  es el número de partículas de la primer especie y  $N_B$  de la segunda. La energía de interacción entre las partículas especie  $A$  está descrita por un potencial isotrópico del tipo núcleo-corona (Sección 4.1), compuesto por un núcleo duro con repulsión infinita y una corona que consiste en un hombro cuadrado de repulsión de energía finita. Este potencial se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\Phi_{ij}^A(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma_0^A \\ \epsilon_A & \text{si } \sigma_0^A < r \leq \sigma_1^A, \\ 0 & \text{si } r > \sigma_1^A \end{cases} \quad (5.1)$$

en donde  $\epsilon_A > 0$  indica que las partículas interactúan de manera repulsiva;  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es la distancia entre los centros de las partículas  $i$  y  $j$ ,  $\sigma_0^A$  y  $\sigma_1^A = \lambda\sigma_0^A$  ( $\lambda > 1$ ) son el

diámetro del núcleo y la corona respectivamente. De la misma manera, el potencial  $\Phi_{ij}^B$  para las partículas tipo  $B$  la interacción atractiva estará descrita por un pozo de potencial cuadrado con profundidad  $\epsilon_B < 0$ .

El potencial entre partículas de distinta especie  $\Phi_{ij}^{AB}$  también se considera, este puede ser atractivo, repulsivo o nulo. En la Fig. 5.1 se representa de forma gráfica este tipo de potenciales efectivos de interacción.



**Figura 5.1: MODELO NÚCLEO-CORONA.** Se muestra el modelo núcleo-corona que describe el tipo de interacción que existe entre las partículas. En azul la repulsión para las partículas de la especie  $A$ , la atracción entre las partículas de la especie  $B$  se muestra en anaranjado y en verde entre partículas de distinta especie  $AB$ . Las partículas se colocan dentro del disco de confinamiento de radio  $R_{m\acute{a}x}$  de forma aleatoria con una distribución uniforme y posteriormente se reduce hasta un radio  $R_{m\acute{i}n}$ .

## 5.2. Metodología

Este modelo intenta representar una mezcla binaria en las que las partículas de una especie se repelen entre sí y de la segunda pero los de la segunda especie se atraen. En ausencia de la especie repulsiva, las partículas atractivas trataran de agruparse para formar cúmulos, también llamados moléculas coloidales. La idea es confinar la mezcla binaria para lograr que la molécula coloidal se rompa en pedazos más pequeños y estos pedazos se coloquen en distintos compartimentos (que se muestran en la Fig. 4.5) autoensamblados por la segunda especie. Por este motivo, se eligen sistemas con la siguiente cantidad de partículas coloidales:

- a)  $N_A = 17$  y  $N_B = 2$     b)  $N_A = 24$  y  $N_B = 4$
- c)  $N_A = 21$  y  $N_B = 3$     d)  $N_A = 29$  y  $N_B = 5$
- e)  $N_A = 50$  y  $N_B = 50$

con diámetro de sus núcleos  $\sigma_0^A = 1.0$  y  $\sigma_0^B = 1.3$ , y medidas respectivas de las coronas  $\sigma_1^A = 2.0$  ( $\lambda_A = 2.0$ ) y  $\sigma_1^B = 1.85$  ( $\lambda_B = 1.42$ ). De esta manera, estaremos investigando la factibilidad de usar un nanoreactor para romper moléculas coloidales.

Mediante el ensamble canónico se llevaron a cabo simulaciones Monte Carlo (simulación *NVT*) utilizando del algoritmo de Metropolis sobre un disco circular de radio  $R_{m\acute{a}x}$ . Las simulaciones que se llevaron a cabo constan de  $MC = 1 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo, cada uno de los pasos de Monte Carlo representa el intento de mover una partícula con una probabilidad uniforme de aceptación en un intervalo de entre 48 % y 52 % [37]. Como hemos mencionado, la libertad de movimiento se encuentra restringida por un disco circular de radio  $R_{max}$  que se calcula en función del número de partículas y el tamaño de las coronas conforme a la Ec. (5.2)

$$R_{max} = \sqrt{\frac{1}{\rho} \frac{N_A + N_B}{2.0}} \cdot \max(\sigma_1^A, \sigma_1^B), \quad (5.2)$$

en donde  $\rho = 0.8$  es la densidad máxima de empaquetamiento. Un disco con este radio permite acomodar todas las partículas sin que se traslapen sus coronas. Este radio se reducirá posteriormente para confinar progresivamente las partículas en una región cada

vez más compacta. Debido a que las partículas están sometidas al movimiento browniano dentro del disco, es necesario que se establezca una *distancia a la pared* ( $DP = 0.002$ ) mínima a la cual pueden estar las coronas de las partículas de la pared del disco de confinamiento, esto se debe hacer así para evitar que ante una reducción del radio las partículas queden parcialmente fuera de la caja.

El radio disminuye de manera progresiva hasta alcanzar un radio mínimo  $R_{min}$  en pasos del  $min(\Delta R, R - d_{máx})$  donde  $\Delta R = DP/2.0$  y  $d_{máx}$  es una función que calcula y devuelve el valor máximo de la distancia a la pared de cada una de las partículas. Para tener en cuenta la energía de interacción entre las partículas y la pared se propone un potencial repulsivo que se activa cuando la distancia a la caja  $x$ , es menor a  $DP$  de la siguiente forma:

$$\Phi_{caja}(x) = \frac{10^6}{x} + 10^6. \quad (5.3)$$

Como puede apreciarse, este potencial adquiere un valor muy grande de energía, y como consecuencia, los movimiento aleatorios de las partículas que las aproximen a la pared de la caja serán rechazados en el criterio de Metropolis. Tomando estas consideraciones se elaboró un programa en el lenguaje de programación C que realiza los siguientes tareas:

1. Coloca aleatoriamente con una distribución uniforme las dos especies de partículas dentro del disco de confinamiento de radio  $R_{max}$  de tal manera que los núcleos no se traslapen y las coronas no se salgan del disco. Se guardan estas posiciones iniciales.
2. Para este radio de confinamiento, se reduce progresivamente la temperatura del sistema desde una temperatura máxima de  $T_{máx} = 1.01$  hasta una mínima  $T_{mín} = 0.01$  en pasos de  $\Delta T = 0.01$ . El sistema se equilibra para cada temperatura utilizando los  $MC = 1 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo de la siguiente manera:
3. Seleccionamos de forma aleatoria una partícula  $j$  y se calcula la energía de la configuración actual del sistema  $\mathcal{U}(inicial)$  sumando la cantidad de traslapes de coronas con partículas de la misma especie y de distinta.
4. Después damos un desplazamiento aleatorio máximo de  $\Delta = 0.2$  de tal manera que

## 5.2. METODOLOGÍA

---

el centro de la partícula en su nueva posición se encuentre dentro de un cuadrado de lado  $2\Delta$ .

5. Se calcula la energía de la nueva configuración  $\mathcal{U}(nueva)$  usando el mismo algoritmo del paso 3.
6. Se calcula la diferencia de energía  $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(nueva) - \mathcal{U}(inicial)$ .
7. Usamos el siguiente criterio para decidir si se acepta o rechaza la nueva configuración conforme a la siguiente probabilidad:
  - Se genera un número aleatorio uniforme  $\alpha \in (0, 1)$ .
  - Si  $\alpha < \exp(-\beta\Delta\mathcal{U})$ , entonces se acepta el movimiento. En cualquier otro caso se rechaza.
8. Finalmente, se guardan las posiciones de la configuración final a la temperatura más baja para su posterior visualización.
9. Lo anterior se realiza para cada temperatura y una vez equilibrado el sistema a la temperatura más baja se reduce el radio de confinamiento y se repiten los pasos 2 a 8 hasta que no se pueda reducir más el radio de confinamiento.

Para cada temperatura se registran las posiciones finales de las partículas, las energías y energías promedio, las cuales serán utilizadas para calcular propiedades termodinámicas y construir diagramas de fase que se discutirán en el Capítulo 6.

# Capítulo 6

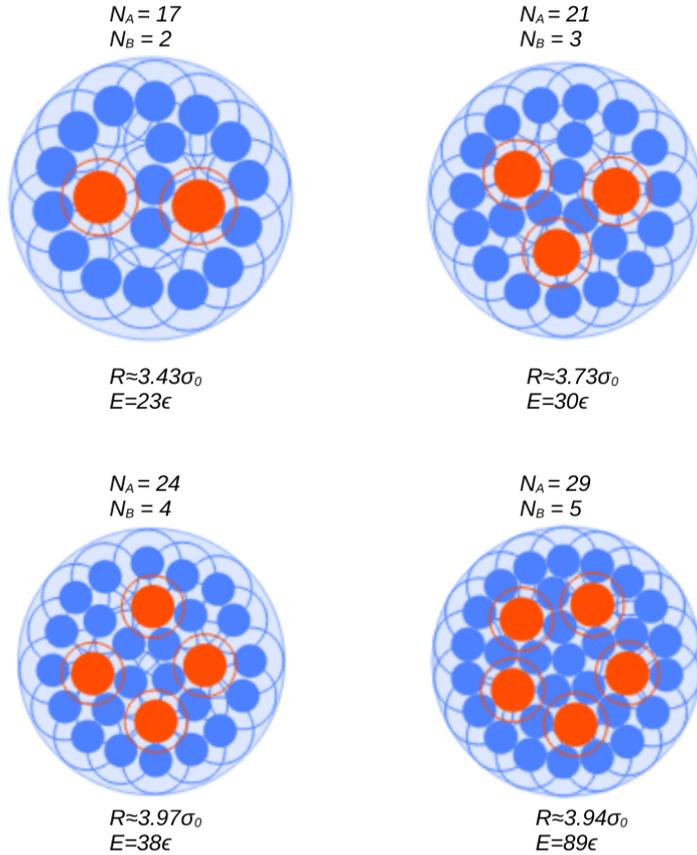
## Resultados y discusión

En esta sección se presentan y analizan los resultados del proceso de autoensamblado de una mezcla binaria de partículas coloidales confinada que se han obtenido mediante las simulaciones de Monte Carlo.

### 6.1. Sistema binario confinado como modelo de nanoreactor

Como se mencionó anteriormente en la Sección 4.3, el sistema conformado por una sola especie de partículas núcleo-corona confinadas en un disco originó una serie de estructuras en equilibrio con **multicompartimentos** que dependían de varios parámetros como el tipo y número de partículas involucradas, las interacción entre ellas, el radio de confinamiento, la temperatura, solo por mencionar algunas variables. Cabe mencionar que este tipo de sistemas despierta nuestro interés porque siguiendo esta estrategia se puede extender rápidamente al estudio sobre otras geometrías de confinamiento mediante sistemas de mezclas ternarias, cuaternarias, etc.; con diferentes concentraciones relativas y potenciales de interacción entre las partículas coloidales. Como podemos apreciar, es posible imaginar una ruta para futuros análisis del proceso de autoensamblado en este sentido.

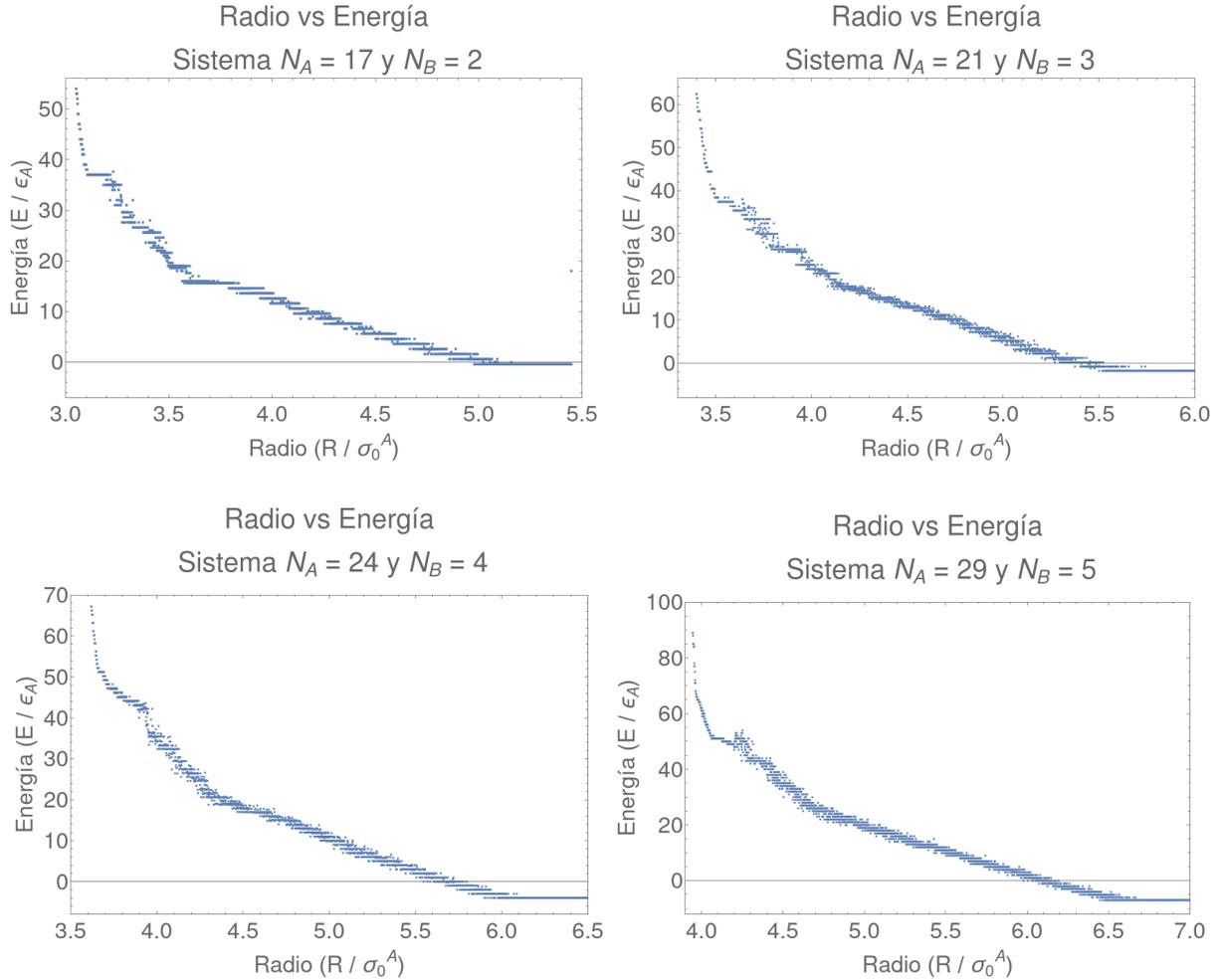
Uno de los principales objetivos que se fijaron al inicio de esta tesis es investigar, si existe la posibilidad y bajo que condiciones, es factible fragmentar/dividir o romper por completo moléculas coloidales, y colocarlas mediante el proceso de autoensamblado dentro de los compartimentos que se formaron en la Fig. 4.5.



**Figura 6.1: CONFIGURACIONES SIMÉTRICAS.** Se obtuvieron estados particulares del sistema donde se alcanzan configuraciones simétricas estables para distinto número de partículas. La interacción entre las partículas de la especie  $A$  es de repulsión ( $\epsilon_A = 1.0$ ) mientras que para las partículas del tipo  $B$  es atractiva ( $\epsilon_B < 0$ ). No se considera la interacción entre las partículas de distinta especie  $A$  y  $B$ . Las configuraciones superiores con dos y tres partículas de la especie  $B$  corresponden a la energía de interacción atractiva de  $\epsilon_B = -0.4$  y  $\epsilon_B = -0.6$ , respectivamente. Los discos inferiores con cuatro y cinco partículas de la especie  $B$  a  $\epsilon_B = -0.8$  y  $\epsilon_B = -1.0$ . Como puede apreciarse fue posible romper y confinar moléculas coloidales más grandes formadas por dos, tres, cuatro y cinco partículas coloidales.

En la Fig. 6.1 se muestran algunos resultados de las simulaciones de Monte Carlo, que demuestran que es asequible romper completamente moléculas coloidales de una segunda especie  $B$  y confinarlas en cada uno de los compartimentos que se forman. Esto nos su-

giere la posibilidad de utilizar el autoensamblado confinado como un medio efectivo para romper moléculas coloidales y colocar cada uno de los fragmentos en compartimentos independientes. En la Fig. 6.2 se muestra el aumento de la energía conforme se reduce el radio de confinamiento para cada una de las configuraciones de la Fig. 6.1.

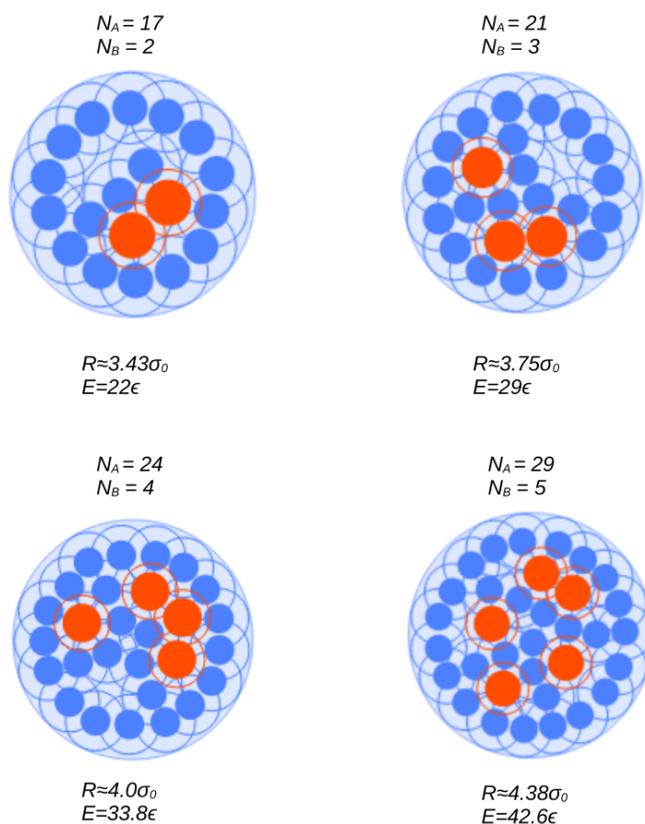


**Figura 6.2: RADIO vs ENERGÍA** Se muestra la energía de confinamiento en función del radio de confinamiento para cada una de las configuraciones de la Fig. 6.1.

Como podemos observar, las curvas de energía configuracional aumentan de manera discreta conforme se reduce el radio de confinamiento. Esto se debe a que conforme se disminuye el radio de confinamiento de manera progresiva, las partículas que inicialmente no traslapaban sus coronas, sucesivamente lo van haciendo ya que se reduce el espacio entre ellas, lo cual va acompañado con un aumento en el número de traslapes entre coronas hasta

alcanzar un valor máximo.

Adicionalmente, se obtuvieron otras configuraciones que aparecían de manera persistente durante las simulaciones en donde la molécula coloidal no se rompió completamente. Sin embargo, se obtuvieron trímeros, dímeros o partículas aisladas que se compartimentaron. En otras palabras, el producto de la «reacción» coloidal consiste en fragmentar la molécula original en otras más pequeñas y en ocasiones incluso, fue posible cambiar la estructura de la molécula original sin romperla, como lo muestra la Fig. 6.3.



**Figura 6.3: OTRAS CONFIGURACIONES.** Es posible confinar diversas partículas. (sup.) Para una energía de repulsión de  $-1.3$  y  $-1.0$  es posible confinar dímeros. (inf.) Para energías de  $-0.6$  y  $-0.4$  es posible se confinaron trímeros en forma de cadenas o dímeros y partículas aisladas.

### 6.1.1. Poder de reacción máximo

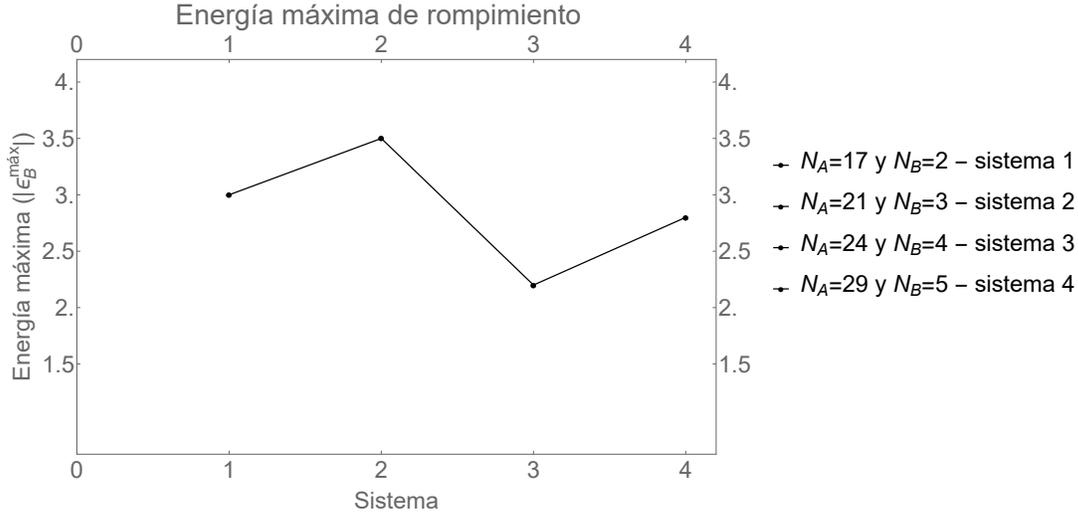
Recapitulando, tenemos una mezcla binaria de partículas coloidales. Una de las especies de partículas interactúa de manera atractiva entre sí, lo que conduce a la formación de agregados. Por otro lado, la segunda especie de partículas interactúa repulsivamente entre sí. Sin embargo, la mezcla está confinada en una región específica. Al reducir gradualmente la región de confinamiento, se observa que el sistema se autoensambla, es decir, las partículas se organizan por sí mismas en una estructura ordenada.

Como resultado de este ordenamiento, es posible romper los agregados formados por la primera especie de partículas al reducir la región de confinamiento. Esto sugiere que las fuerzas repulsivas entre las partículas de la segunda especie son lo suficientemente fuertes como para lograr romper los agregados formados por las partículas de la primera especie. El objetivo de esta sección es determinar la máxima energía de interacción atractiva entre las partículas de la primera especie que aún se puede romper utilizando esta metodología. Esta información puede ser relevante para comprender el comportamiento y las propiedades de las mezclas coloidales, así como para desarrollar aplicaciones en el control y manipulación de agregados coloidales en sistemas confinados.

En cada una de las simulaciones que se realizaron se incrementó la energía de atracción entre las partículas de la especie  $B$  ( $\epsilon_B$ ) desde un valor inicial de -0.4 hasta -3.7 en pasos de -0.2, para determinar la energía máxima<sup>4</sup> de interacción entre las partículas de la especie  $B$ , hasta que ya no fuera posible romper la molécula coloidal. En la Fig. 6.4 se muestran las gráficas de los niveles de energía de cada uno de los sistemas que se estudiaron. Para el sistema con el menor número de partículas,  $N_A = 17$  y  $N_B = 2$ , es posible separar el dímero y confinar a cada una de las partículas en los dos compartimentos que se formaron. Para este caso en particular, la energía máxima de atracción para la cual ya no se separaba el dímero es a partir de  $\epsilon_B^{m\acute{a}x} = -3.0$ . En el sistema  $N_A = 21$  y  $N_B = 3$  la estructura formada por las partículas de la especie  $A$  usualmente estaba formada por tres compartimentos de los cuales se observó que, para el mismo intervalo de energía de interacción

---

<sup>4</sup>Cabe mencionar que una forma más efectiva de acotar la energía máxima es disminuir el valor de los pasos e incrementar el número de simulaciones para descartar cualquier fluctuación en el valor de la energía.



**Figura 6.4: ENERGÍA MÁXIMA.** Se muestra el valor absoluto de la energía máxima entre las partículas de la especie  $B$  para la cual ya no es posible separar la molécula coloidal para cada uno de los sistemas considerados.

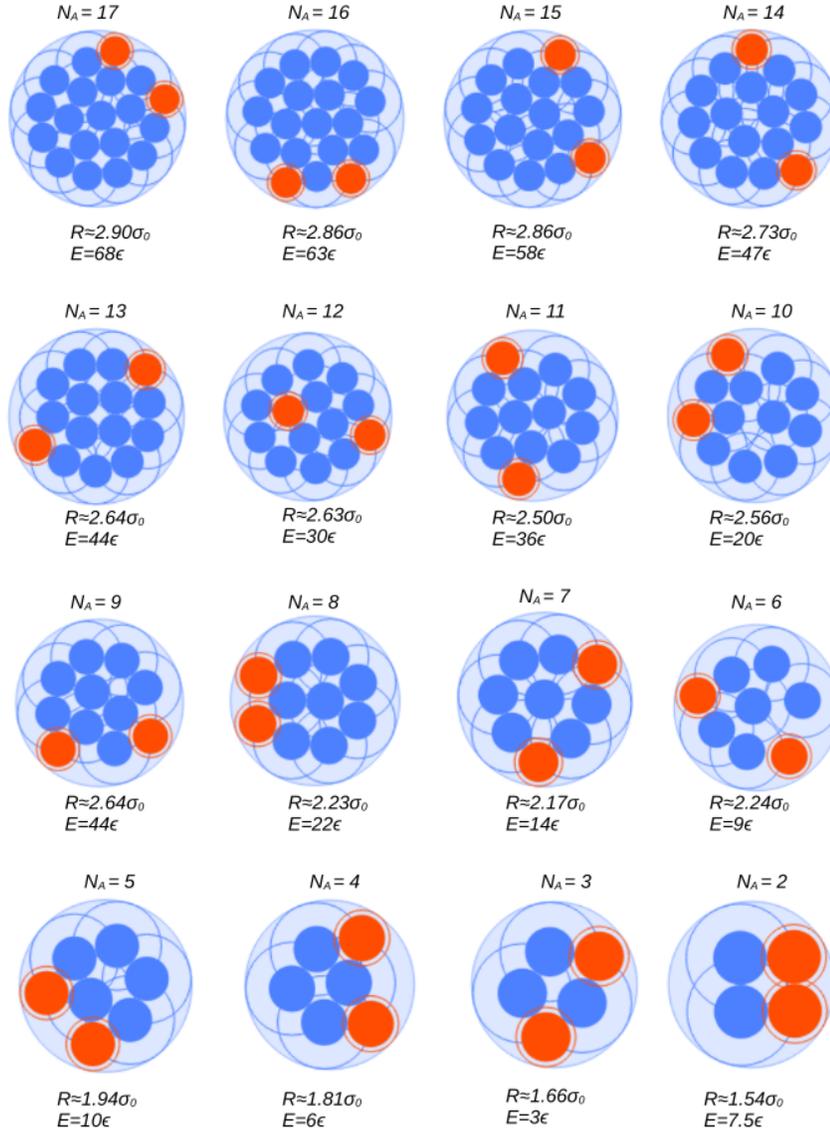
entre las partículas de la especie  $B$ , estos eran ocupados por partículas aisladas o en la forma partícula-dímero dejando libre un compartimento. La energía máxima de atracción para la cual no es posible separar la molécula fue de  $\epsilon_B^{máx} = -3.5$ . Para la configuración de  $N_A = 24$  y  $N_B = 4$ , es posible formar y confinar cadenas de trímeros, dímeros y partículas aisladas en los compartimentos que se forman. La energía máxima para la cual se logró rompimiento fue de  $\epsilon_B^{máx} = -2.2$ . Finalmente, para  $N_A = 29$  y  $N_B = 5$  se formaron varios compartimentos que fueron ocupados por las partículas en forma de cadenas lineales de tetrámeros, dímeros o configuraciones de partículas aisladas con un alto grado de simetría. En este sistema la energía máxima que se logró romper fue de  $\epsilon_B^{máx} = -2.8$ .

No se logró observar ninguna regla de rompimiento pero se verificó que la energía de enlace entre las partículas de la especie  $B$  puede ser sustancialmente mayor que la energía de repulsión entre las partículas de la especie  $A$ , lo cual significa que en efecto este procedimiento podría ser realmente efectivo para romper moléculas coloidales.

### 6.1.2. Minimización del tamaño del nanoreactor

En la sección anterior hemos visto como un conjunto de partículas núcleo-corona  $N_A$  confinadas en un disco pueden usarse para romper una molécula coloidal en sus partes constituyentes. El número de estas partículas se seleccionó debido a que en fase pura producen arreglos con compartimentos en los que se pueden depositar las partes constituyentes de la reacción. Ahora discutiremos si es posible producir el rompimiento de la molécula coloidal utilizando un menor número de partículas de la especie  $A$ , lo que a su vez se traducen en un menor tamaño del disco de confinamiento, es decir, del nanoreactor. Esto puede ser útil para economizar el empleo de partículas de la especie  $A$ . Para esto consideraremos el nanoreactor que se utilizó para romper la molécula coloidal más pequeña, es decir, el dímero. En este caso, teníamos originalmente que  $N_A = 17$  partículas y la energía máxima de atracción entre las partículas de la especie  $B$  que se logró romper fue  $\epsilon_A^{m\acute{a}x} = -3.0$ . El procedimiento consiste en reducir el número de partículas que se atraen con esa energía máxima, y encontrar el menor número de partículas para el cual aún se obtiene un rompimiento de la molécula coloidal.

En la Fig. 6.5 se muestra la configuración final para un dímero cuando interactúa con un número determinado de partículas  $N_A$ . El propósito de esta simulación es determinar cuál es la energía *mínima* del sistema necesaria para romper el dímero formado por las partículas de la especie  $B$ . En este caso en particular, se puede apreciar que se logró el rompimiento de la molécula hasta  $N_A = 3$ . Dicho de otra forma, el número mínimo de partículas de la especie  $A$  necesario para romper el dímero se pudo reducir drásticamente.

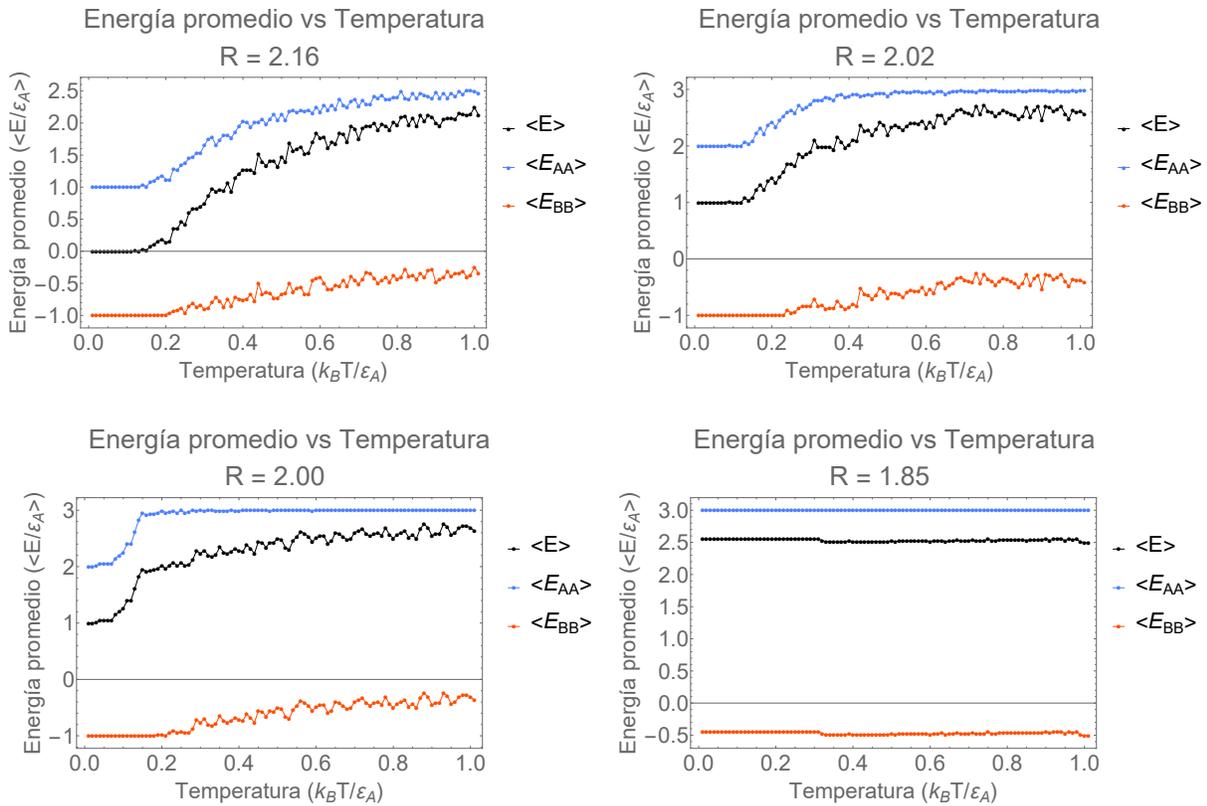


**Figura 6.5: NANOREACTOR DE MENOR TAMAÑO.** La cantidad mínima de partículas  $A$  que se requiere para romper el dímero es de  $N_A = 3$ .

### 6.1.3. Diagrama de fases para el sistema $N_A = 3$ y $N_B = 2$

En esta sección profundizamos más en el estudio del nanoreactor  $N_A = 3$  y  $N_B = 2$  que se muestra en la Fig. 6.5. Debido a que estamos interesados en encontrar la temperatura a la cual el sistema pasa de un estado desordenado a uno autoensamblado, una herramienta útil que nos permite ampliar nuestro conocimiento sobre este sistema es la construcción de un diagrama de fases que nos permita identificar las regiones de equilibrio y las fases presentes en este sistema.

Para construir el diagrama de fases se promediaron los resultados de veinte<sup>5</sup> configuraciones con  $MC = 1 \times 10^4$  pasos de Monte Carlo y energías de interacción entre las partículas de  $\epsilon_A = 1.0$ ,  $\epsilon_B = -1.0$  y  $\epsilon_{AB} = 0$ . En cada ciclo de Monte Carlo se calcula la energía de las interacciones del mismo tipo de partícula y del total del sistema, este resultado se promedia entre  $MC/2$ , es decir, se permite una etapa de equilibrio de  $MC/2$  pasos de Monte Carlo y a partir de este punto se promedian las energías de los  $MC/2$  pasos restantes. En la Fig. 6.6 se muestran las gráficas de la energía promedio del sistema y las de las otras interacciones como función de la temperatura para cuatro radios de confinamiento distintos.



**Figura 6.6: ENERGÍA PROMEDIO.** Se muestra la energía promedio para cuatro radios de confinamiento distintos. En los tres primeros paneles la energía promedio crece gradualmente como función de la temperatura, el restante corresponde a un menor radio de confinamiento que está cerca de su configuración final.

<sup>5</sup>Se realizaron veinte simulaciones debido a la cantidad de tiempo de cómputo que se requiere. Se garantiza que se alcanza al equilibrio porque partiendo de condiciones iniciales diferentes llegamos al mismo estado final.

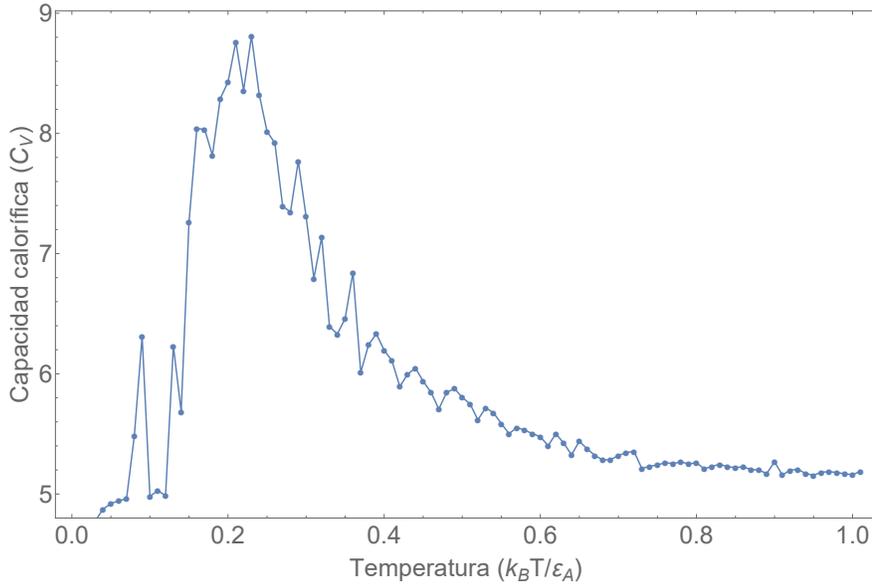
Como se puede apreciar, del promedio de las veinte simulaciones, el sistema comienza a adoptar su configuración final autoensamblada a una temperatura baja cuando el sistema se encuentra lo suficientemente relajado, por ejemplo, observe que el dímero se rompe a altas temperaturas para  $R = 2.16$  y  $R = 2.02$ . En este mismo rango de temperatura se puede apreciar que para  $R = 2.16$ , en promedio solo hay un traslape de partículas azules mientras que el dímero de partículas rojas no logra romperse, de esta forma, la energía promedio es  $\langle E \rangle = 0$ . De manera similar, para  $R = 2.02$  y  $R = 2.00$  solo hay dos traslapes de partículas azules; por consiguiente, la energía promedio toma un valor de  $\langle E \rangle = 1.0$ . Finalmente, un comportamiento interesante que se puede observar de las gráficas son los valores intermedios que adquiere la energía promedio. Para el sistema 3-2, los únicos valores de energía que le están permitidos son -1, 0, 1, 2 y 3. Esto se manifiesta de una forma más evidente para el radio de confinamiento  $R = 1.85$  en donde la energía promedio entre las partículas de la especie  $B$  es aproximadamente  $\langle E_{BB} \rangle \approx -0.5$ . El significado que se le puede asociar es que de las veinte configuraciones que se realizaron, diez toman un valor de -1 y las otras 0.

Un hecho importante a tener en cuenta es la relación que existe entre la temperatura crítica a la cual el sistema se autoensambla y el valor de la capacidad calorífica del sistema en ese punto. Como estamos interesados en estudiar el comportamiento del sistema cuando el dímero se autoensambla, podemos usar la capacidad calorífica a volumen constante  $C_V$  (que es la cantidad de energía que se necesita suministrar a nuestro sistema para incrementar en una unidad de temperatura). Para calcular la capacidad calorífica a volumen constante  $C_V$ , podemos usar el hecho de que esta puede escribirse de la siguiente forma (véase la ref. [50]),

$$C_V(T) = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) + \frac{\nu}{2} k_B, \quad (6.1)$$

en donde  $E$  es la energía interna del sistema constituida por la suma de todos los traslapes de las partículas,  $T$  la temperatura,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\nu k_B/2$  representa la contribución cinética de la partículas, en este caso el sistema es bidimensional así que tenemos  $\nu = 10$  grados de libertad.

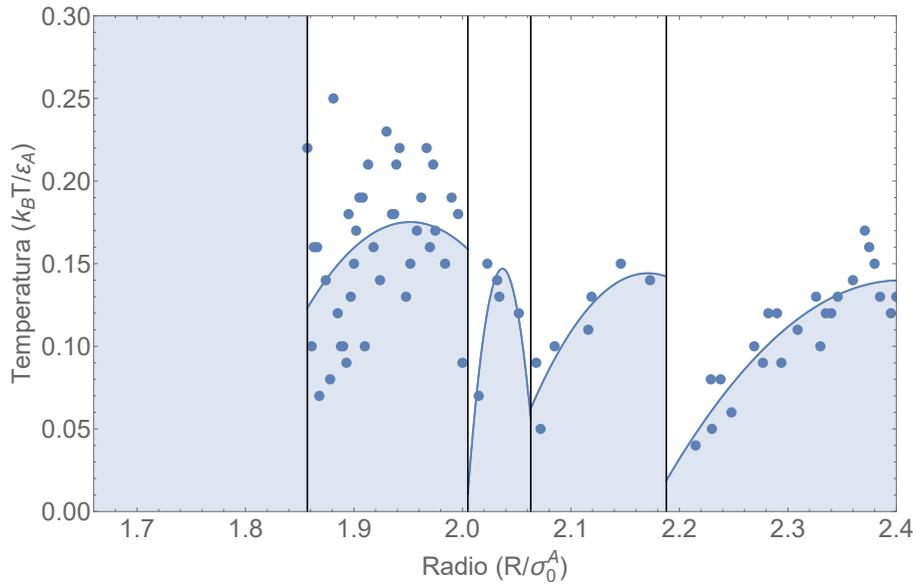
En la Fig. 6.7 se muestra para el caso 3-2 la gráfica de la capacidad calorífica para los radios  $R = 2.02$ . Se observa como un comportamiento creciente gradual conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un valor máximo para luego decrecer abruptamente. Sin embargo, un hecho que vale la pena recalcar es que este valor máximo no corresponde a la temperatura a la cual el sistema alcanza su configuración final en las gráficas de energía promedio porque el sistema es muy pequeño y se encuentra lejos del límite termodinámico lo cual puede provocar importantes fluctuaciones en el resultado.



**Figura 6.7: CAPACIDAD CALORÍFICA.** Se muestra el comportamiento de la capacidad calorífica para el sistema 3-2 para el radio de confinamiento  $R = 2.02$ . El valor de  $C_V$  alcanza un valor máximo a una temperatura de  $T \approx 0.25$ .

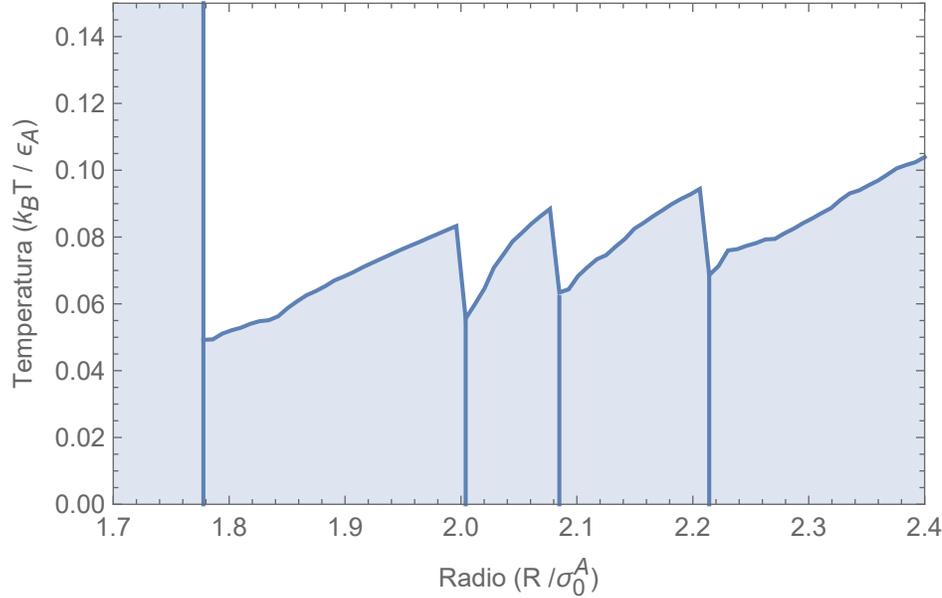
Finalmente, para obtener tener una idea de las fases presentes en el sistema  $N_A = 3$  y  $N_B = 2$  se construyó el diagrama de fases que se muestra en la Fig. 6.8. La metodología que se siguió para elaborar dicho diagrama consistió en obtener, para cada radio de confinamiento, la temperatura crítica a la cual el sistema se autoensambla, es decir, cuando la curva de energía promedio  $\langle E \rangle$  se convierte en una curva constante, de esta manera, podemos obtener una serie de puntos (puntos azules) de la forma  $(R, T_c)$  que nos permitirán construir el diagrama de fases. Cada sección está delimitada por líneas verticales negras correspondientes al radio en el cual el sistema cambia de un nivel energético a otro, y se ha usado un modelo de regresión cuadrática (línea azul) para ajustar la serie de datos. La

región que se encuentra sombreada en azul representa la zona donde el sistema se autoensambla, mientras que la zona que se encuentra por encima de las curvas de ajuste no ocurre el autoensamblado. Para  $R \leq 1.86$  el sistema no varía su energía puesto que para esos radios de confinamiento se ha alcanzado el número máximo de traslapes de coronas y el dímero se ha separado, independientemente de la temperatura. En las otras regiones que corresponde a diferentes estados energéticos del sistema, se puede apreciar que para obtener configuraciones autoensambladas es necesario que el sistema tenga temperaturas menores de  $T < 0.18$ .



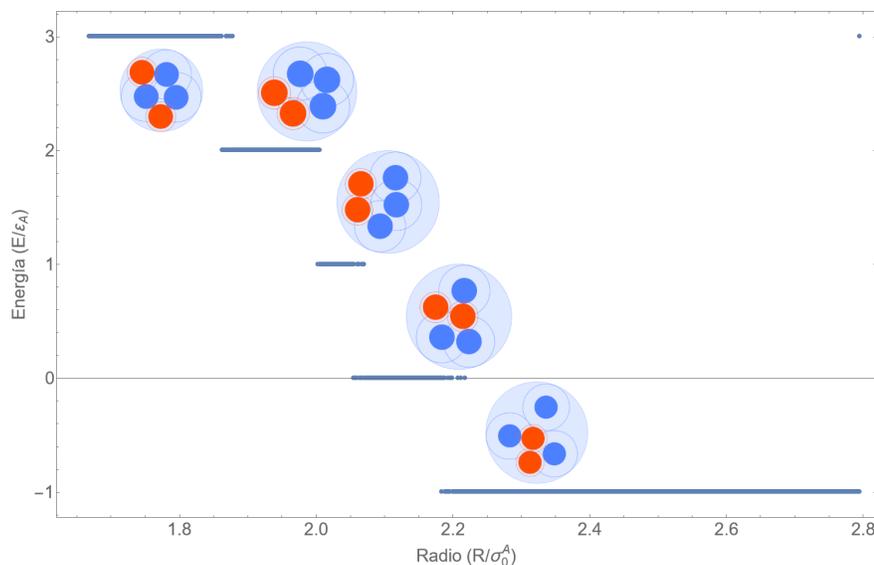
**Figura 6.8: DIAGRAMA DE FASES.** Diagrama de fases para el sistema  $N_A = 3$  y  $N_B = 2$ . La región bajo la curva que se encuentra sombreada en azul representan las configuraciones autoensambladas, mientras que la región sobre los segmentos de curva continua se encuentran en una fase desordenada.

Como el método que se ha descrito para construir el diagrama de fases no resulta muy preciso debido a la cantidad de ruido que se puede presentar cuando se obtienen los datos de la temperatura crítica, usamos el método de integración de Monte Carlo para obtener el diagrama de fases que se muestra en la Fig. 6.9. Con este método se puede apreciar que en realidad la temperatura a la cual el sistema se autoensambla es menor ( $T < 0.10$ ). Se observó que el radio al cual el dímero se rompe también es menor ( $R < 1.78$ ) en comparación con en el primer diagrama de fases.



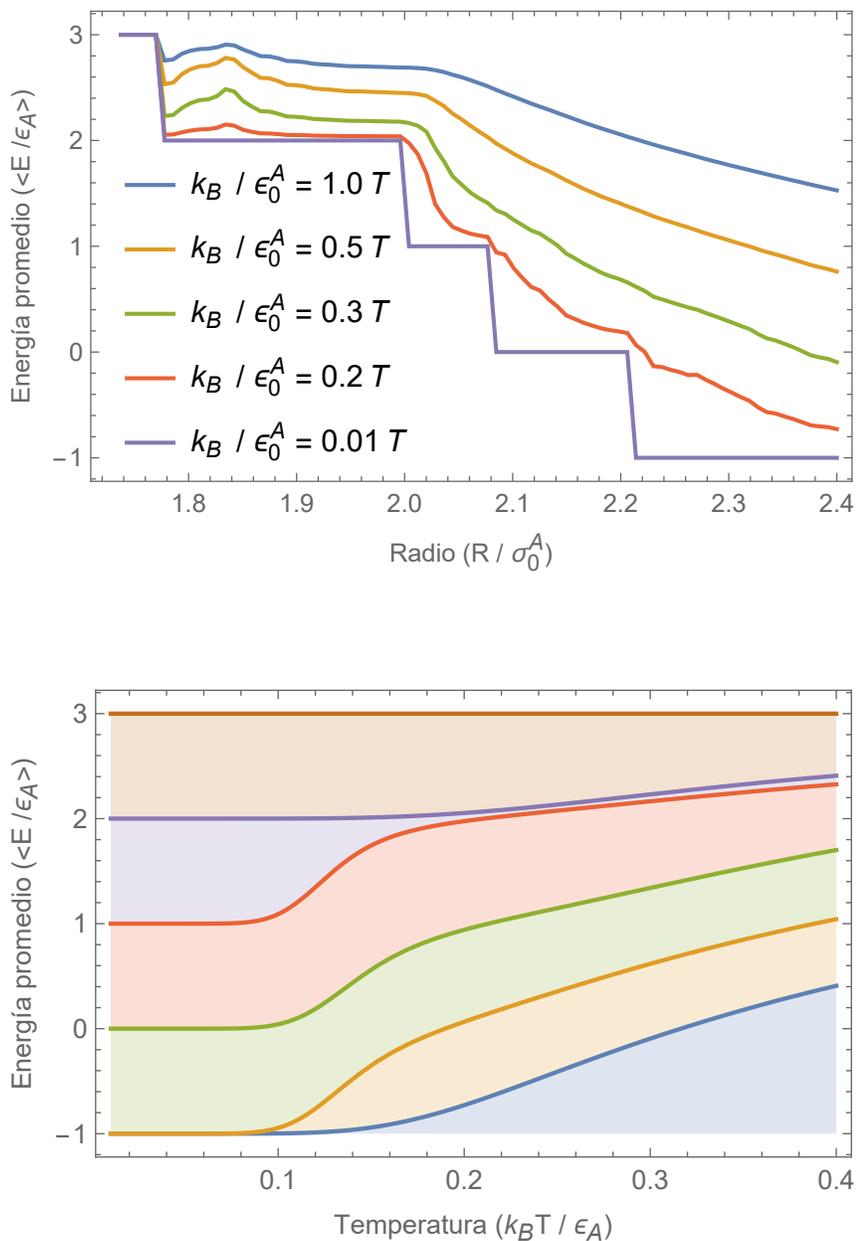
**Figura 6.9: DIAGRAMA DE FASES CON INTEGRACIÓN DE MC.** El método de integración de Monte Carlo permite obtener una versión más adecuada del diagrama de fases para el sistema  $N_A = 3$  y  $N_B = 2$ . De la misma forma, la región bajo la curva que se encuentra sombreada en azul representan las configuraciones específicas de radio y temperatura en el cual el sistema se autoensambla. Las configuraciones que se encuentran por encima de esta región están en una fase desordenada.

En la Fig. 6.10 se muestran ejemplos con las configuraciones del sistema 3-2 con menor energía posible a la temperatura más baja ( $T = 0.01$ ). Conforme el radio de confinamiento comienza a reducirse el sistema adquiere la configuración más favorable para ese radio. El primer escalón de energía  $E = -1$  corresponde a la región  $2.18 \leq R \leq 2.79$  y está compuesta únicamente por el traslape de partículas rojas; el segundo comprende la sección entre  $2.06 \leq R < 2.18$  formada por un traslape de partículas azules y rojas ( $E = 0$ ); el tercero a la parte  $2.00 \leq R < 2.06$  formada por dos traslapes azules y uno rojo ( $E = 1$ ); el cuarto a la región  $1.86 \leq R < 2.00$  formada por tres traslapes azules y uno rojo ( $E = 2$ ); por ultimo, tenemos los radios  $1.66 \leq R < 1.86$  compuesta por tres traslapes azules y las partículas rojas separadas ( $E = 3$ ).



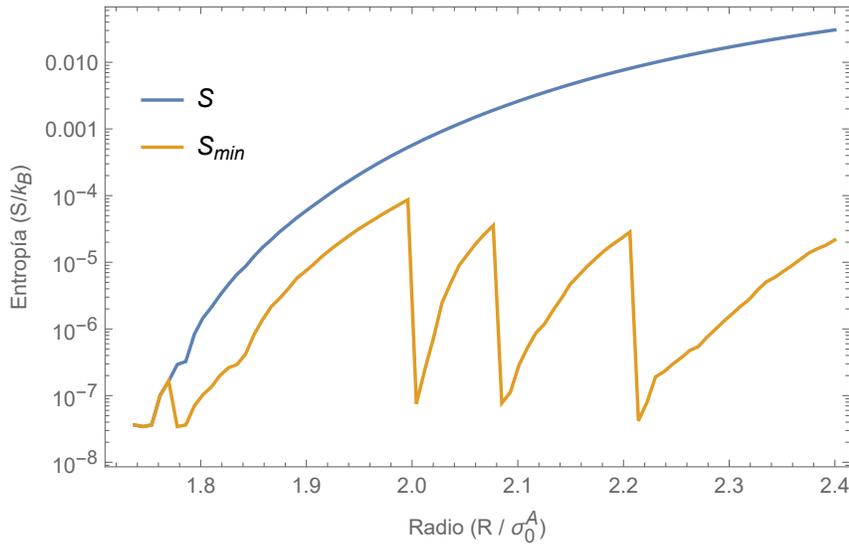
**Figura 6.10: CONFIGURACIONES DE ENERGÍA MÍNIMA.** Cada disco de confinamiento representa una configuración típica del sistema 3-2 de energía mínima (extremo izquierdo) que se puede presentar en los *escalones*.

En la los dos paneles de la Fig. 6.11 se muestran gráficas de energía promedio en función del radio de confinamiento y la temperatura con el método de integración de Monte Carlo para el sistema 3-2. El panel superior muestras las energías promedio para cinco temperaturas distintas como función del radio de confinamiento, advierta que, conforme la temperatura se reduce gradualmente el comportamiento de la energía promedio del sistema muestra un comportamiento «asintótico» hacia los los escalones (curva quebrada en morado) que corresponde al comportamiento del sistema a la temperatura más baja ( $T = 0.01$ ). En el panel inferior, se representa la energía promedio como función de la temperatura para diferentes radios (fijos) de confinamiento. Las regiones que se encuentran sombreadas azul, amarillo, verde, anaranjado, morado y café representan las configuraciones que colapsan al nivel energético inferior.



**Figura 6.11: CURVAS DE ENERGÍA PROMEDIO CON INTEGRACIÓN DE MC.** Configuraciones más representativas de energía mínima de los escalones que puede adoptar el sistema 3-2.

En la Fig. 6.12 se puede apreciar las gráficas de entropía configuracional asociada a las posiciones de las partículas dentro del disco de confinamiento. La curva en azul representa la entropía configuracional para temperaturas mayores a la temperatura crítica  $T > T_c$ ; por otra parte, la curva en amarillo representa la entropía mínima del sistema a una temperatura menor que la temperatura crítica  $T < T_c$ . El comportamiento creciente de la entropía del sistema  $S$  se puede explicar de una forma sencilla. Conforme el radio de confinamiento va reduciendo gradualmente, el espacio libre que tienen disponible las partículas coloidales en el interior del disco para moverse libremente se reduce; esto implica que el número de microestados permitidos sin que se traslapen los núcleos de las partículas también disminuye.

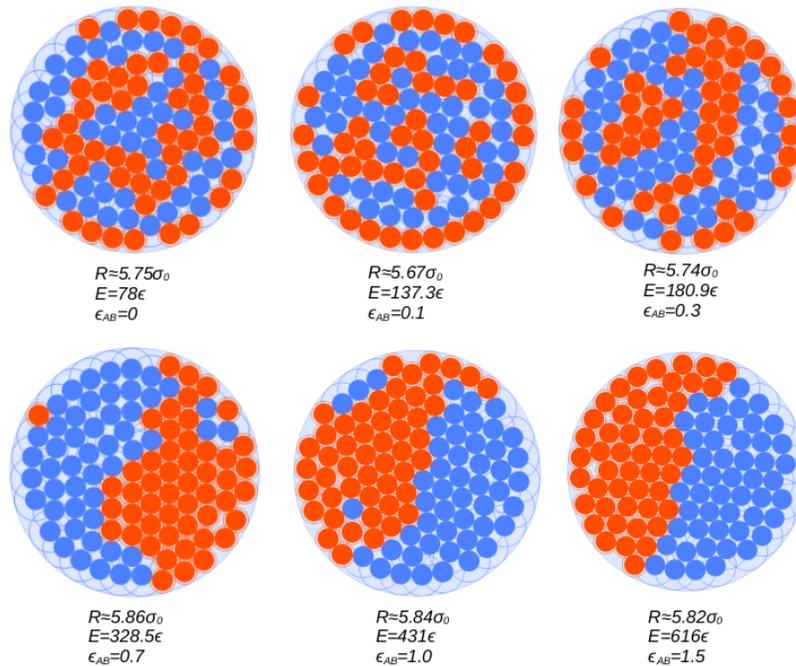


**Figura 6.12: ENTROPÍA DEL SISTEMA 3-2.** Curvas de entropía obtenidas por integración de MC. La curva azul representa la entropía de configuracional del sistema 3-2 para las temperaturas mayores a la temperatura crítica  $T_c$ , mientras que en amarillo se muestra para temperaturas menores a  $T_c$ .

Por otra parte, el comportamiento en forma de «diente de sierra» de la entropía mínima  $S_{min}$  del sistema muestra gráficamente los radios a los cuales se alcanza la entropía mínima, y como era de esperarse, esos radios coinciden con los que se muestran en el panel superior de la Fig. 6.11 donde ocurren las transiciones energéticas del sistema 3-2. Cabe mencionar que ambas curvas se traslapan cuando el dímero se rompe y la energía promedio del sistema es  $\langle E \rangle = 3$ , esto indica que en esta región las configuraciones son independientes de la temperatura.

### 6.1.4. Separación de fases en mezclas binarias

Un caso de especial interés se muestra en la Fig. 6.13 en el que se aprecia la configuración final de un sistema compuesto por una mezcla equimolar de  $N = 100$  partículas coloidales. La interacción entre las partículas de la especie  $A$  es de repulsión ( $\epsilon_A = 1.0$ ) y de atracción entre las de la especie  $B$  ( $\epsilon_B = -1.0$ ), pero a diferencia del caso presentado en la Sección 6.1 ahora se ha considerado una interacción de repulsión entre las partículas de distinta especie  $A$  y  $B$  ( $\epsilon_{AB}$ ), cuya intensidad aumenta gradualmente desde 0 hasta un valor de 1.5 en intervalos de 0.1.

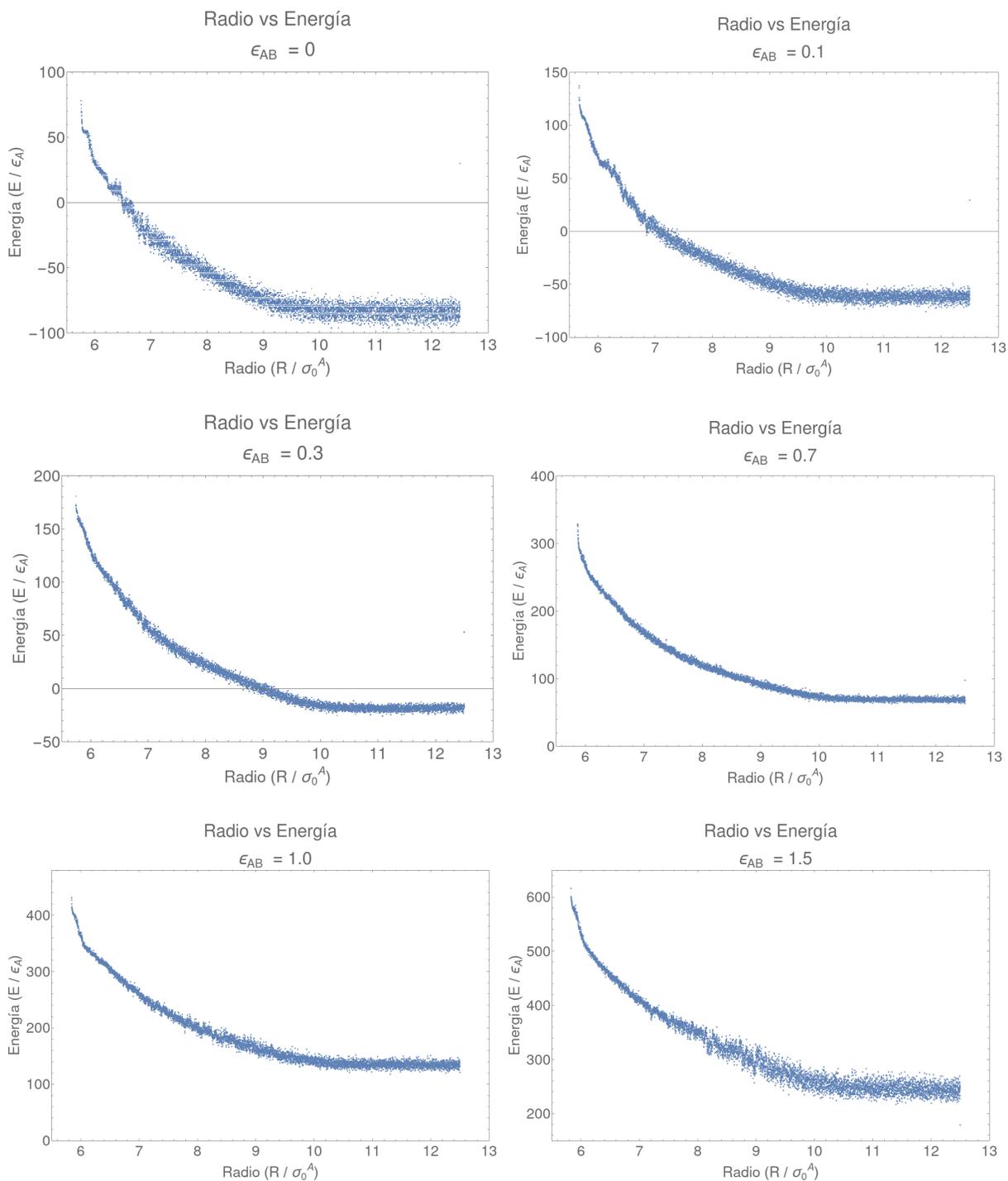


**Figura 6.13: SISTEMA EQUIMOLAR.** Se muestra la evolución para distintos valores del radio y la respectiva energía del sistema. Los paneles superiores corresponden al estado mezclado de tres configuraciones para la energía de interacción ( $\epsilon_{AB}$ ) entre partículas de distinta especie: 0, 0.1 y 0.3. En los paneles inferiores se muestran los estados con fases separadas para energías de 0.7, 1.0 y 1.5.

Como puede apreciarse, el aumento gradual de la repulsión entre las partículas de distinto tipo conduce al sistema a experimentar una *separación de fase*, es decir, la creación de dos fases a partir de una única mezcla homogénea. Esto ocurre porque el sistema sufre una transición de fase de un *estado mezclado* en donde las partículas se encuentran esparcidas aleatoriamente por el disco y, en consecuencia, con una alta entropía. En un estado

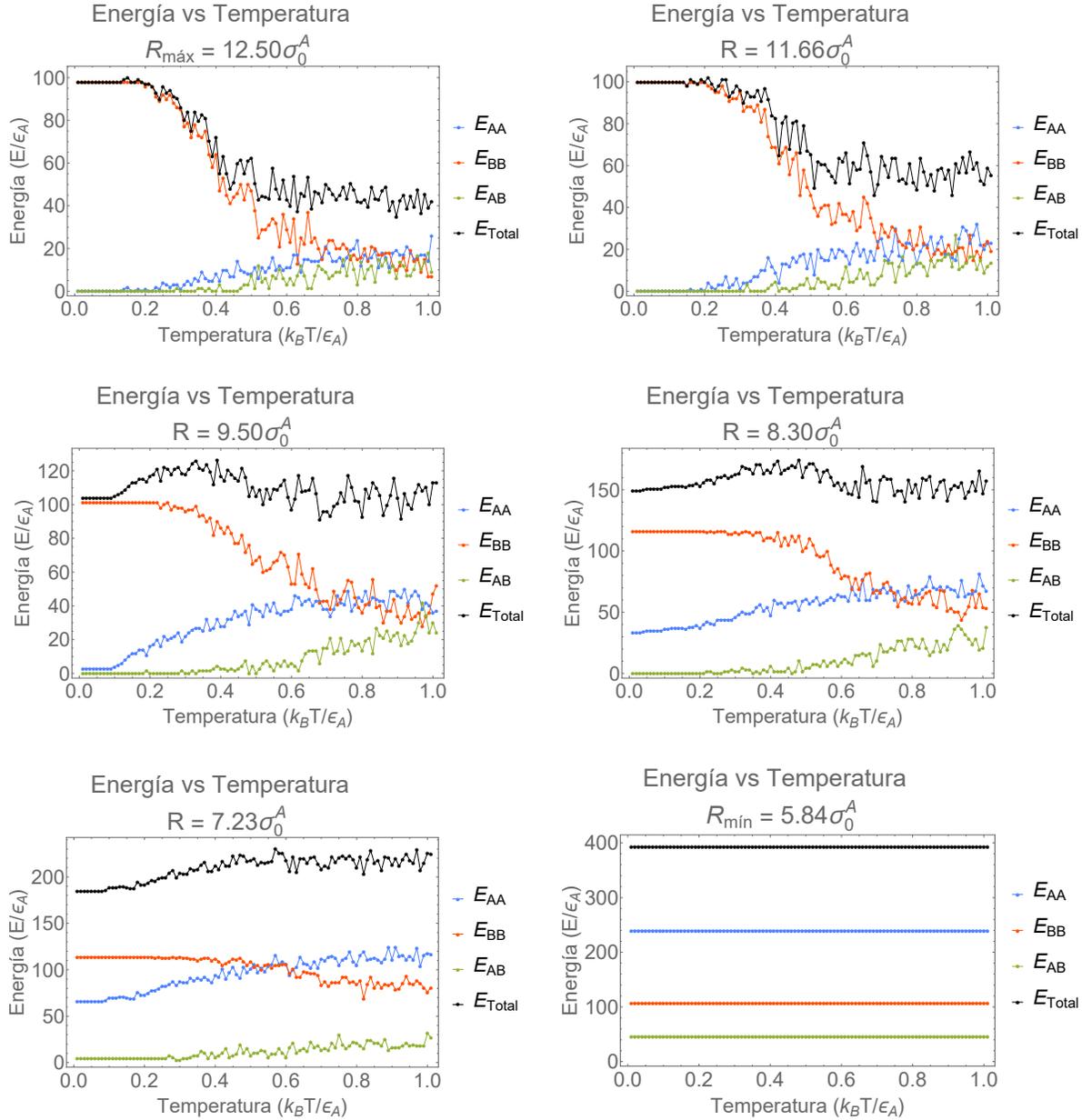
posterior, el sistema se encuentra en una *fase separada* con menor entropía y más ordenada, en donde un solo tipo de partículas ocupara la mitad del disco de confinamiento. Este comportamiento, que es muy semejante a la separación de fase de dos líquidos inmiscibles como el agua y el aceite, nos conduce a una estructura que es semejante a las partículas de Jano. En la Fig. 6.14 se muestran la evolución energética en función del radio de los seis paneles del sistema equimolar. Como ya lo mencionamos en las Fig. 6.2 y Fig. 6.10 el comportamiento es muy sencillo, al ir disminuyendo gradualmente al radio de confinamiento empiezan a ocurrir una mayor cantidad de traslapes de forma exponencial sin que se noten los escalones de energía. La curva para  $\epsilon_{AB} = 0$  comienza siendo negativa porque dominan la atracción de las partículas de la especie  $B$  mientras que las partículas  $A$  evitan los traslapes de sus coronas. En el panel final ocurre lo contrario y, adicionalmente, como las coronas de las partículas azules son más grandes existen más traslapes entre ellas.

## 6.1. SISTEMA BINARIO CONFINADO COMO MODELO DE NANOREACTOR



**Figura 6.14: RADIO vs ENERGÍA.** Se muestra la energías de los traslapes de los tres tipo de especies contra la temperatura.

## 6.1. SISTEMA BINARIO CONFINADO COMO MODELO DE NANOREACTOR



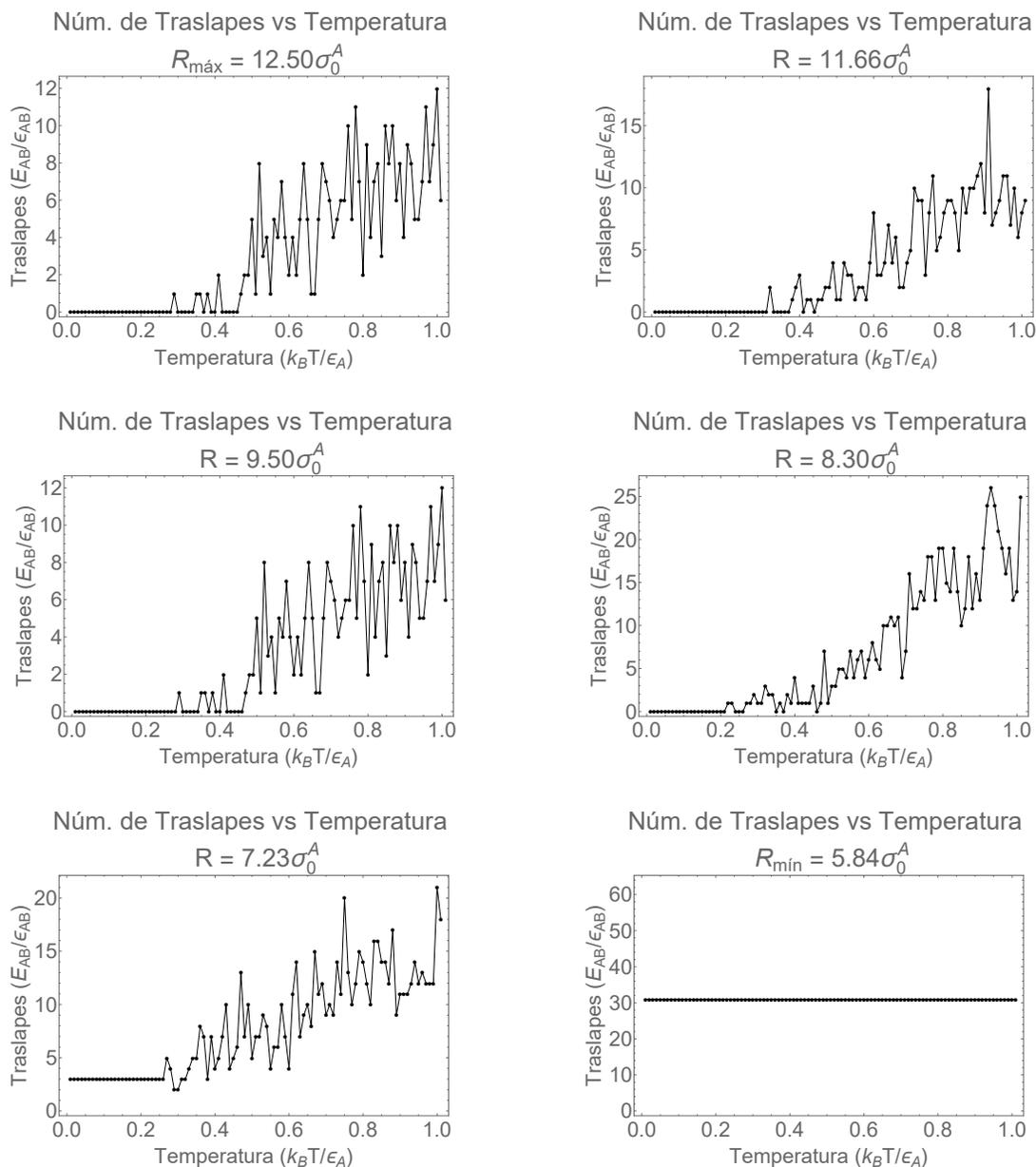
**Figura 6.15: ENERGÍA vs TEMPERATURA.** Se muestra la energías de los traslapes de los tres tipo de especies contra la temperatura. El sistema comienza con un radio máximo de  $R_{m\acute{a}x} = 12.5\sigma_0^A$  y disminuye hasta un valor de  $R_{min} = 5.84\sigma_0^A$ .

La Fig. 6.15 muestra la energía del sistema equimolar de  $N = 100$  partículas y  $\epsilon_{AB} = 1.5$  en diferentes radios de confinamiento como función de la temperatura. En cada uno de los paneles se representa los tres tipos de interacciones  $AA$ ,  $BB$ ,  $AB$  y la suma total de estas contribuciones  $E_{Total}$  para esta configuración en particular. Como puede apreciarse, en el

gráfico superior izquierdo correspondiente a  $R_{m\acute{a}x} = 12.5\sigma_0^A$ , se observa que la energía del sistema (que no es superior a  $E = 120\epsilon_A$ ), resulta en su mayor parte, de la contribución atractiva de las partículas de la especie  $B$ . En principio esto podría resultar contradictorio ya que las coronas de especie  $B$  son más pequeñas ( $\lambda_B = 1.42$ ) y deberían tener menor probabilidad de quedar traslapadas con partículas de su misma especie, sin embargo, hay que tener en cuenta que debido al potencial de atracción entre las partículas tienen una mayor propensión a formar un conglomerado durante el proceso de simulación; a continuación, tenemos la contribución de la especie  $A$  que experimentan una situación similar inversa ya que tienden a mantenerse alejadas evitando en lo posible las interacciones entre ellas; luego, tenemos los aportes de las interacciones entre las partículas  $A$  y  $B$  que aportan en menor medida a la suma total de energía.

En los cuatro paneles sucesivos, se representa el estado del sistema para los radios  $R = 11.66, 9.50, 8.30$  y  $7.23\sigma_0^A$ , en estos estados intermedios aumenta la energía total del sistema como consecuencia de la disminución del radio de confinamiento producido por una mayor cantidad de traslapes entre las coronas. Cabe mencionar que conforme esto ocurre, las interacciones entre las partículas de la especie  $A$  comienza a tener mayor relevancia debido al tamaño más grande de sus coronas que les permiten tener más interacciones con sus vecinos más cercanos. Finalmente en el panel inferior derecha, se alcanza el  $R_{m\acute{i}n} = 5.84\sigma_0^A$  en donde las partículas ya no pueden moverse y, en consecuencia, se ha alcanzado la configuración final con energía de interacción constante de aproximadamente  $E = 400\epsilon_A$ . La interacción entre partículas de diferente especie resulta estar entorno a  $E_{AB} = 50\epsilon_A$ .

Es posible obtener el número de traslapes promedio entre las partículas de distinta especie de cada uno de los paneles de la Fig. 6.15. Este es simplemente el valor de la energía  $E_{AB}$  entre las partículas de distinta especie dividido por la altura del hombro de potencial repulsivo  $\epsilon_{AB}$ . Estos resultados se muestran en la Fig. 6.16, y como se puede notar el número de traslapes disminuye con cada radio de confinamiento y al igual que con la temperatura, esto está en acuerdo con la Fig. 6.15 ya que la energía  $E_{AB}$  es decreciente y en la configuración final el número de traslapes está entorno a los 30.



**Figura 6.16: NÚMERO DE TRASLAPES AB.** Se muestra el número de traslapes de los dos tipo de partículas contra la temperatura del sistema equimolar.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En este trabajo, se investigó el efecto que tiene en el proceso de autoensamblado de partículas núcleo-corona repulsivas y confinadas en el interior de un disco sobre la ruptura de moléculas coloidales en una mezcla binaria. Para llevar a cabo el estudio, se emplearon simulaciones de Monte Carlo en un ensamble *NVT*. Los resultados obtenidos revelaron que las partículas núcleo-corona repulsivas, al estar confinadas en el interior de un disco, tienen la capacidad de romper moléculas coloidales al mezclarse con ellas. Es importante enfatizar que la capacidad de ruptura se debe a que la ganancia energética de la configuración autoensamblada de las partículas con interacción repulsiva supera el costo energético de romper la molécula coloidal. En otras palabras, la molécula coloidal impediría el autoensamblado de las partículas repulsivas si no se rompiera en sus partes constituyentes, lo cual es desfavorable energéticamente.

Uno de los aspectos investigados fue el poder de rompimiento del sistema, es decir, la máxima energía de atracción entre las partículas constituyentes de la molécula coloidal que es posible romper con un número determinado de partículas núcleo-corona. Mediante el análisis de las simulaciones, se logró determinar este límite de energía de atracción para sistemas con un número de partículas núcleo-corona dado.

Además, se exploró la cantidad mínima de partículas núcleo-corona requeridas para romper una molécula coloidal consistente en un dímero, es decir, dos partículas coloidales. Esta información resulta relevante para comprender la dinámica de ruptura en sistemas más complejos y proporciona un punto de partida para futuras investigaciones.

---

En el estudio, también se calcularon algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica en función de la temperatura para uno de los sistemas estudiados. Estos cálculos permitieron obtener una visión más completa de las propiedades del sistema y su comportamiento térmico.

Con base en los datos recopilados, se construyó un diagrama de fases que representa la relación entre la temperatura y el radio del disco de confinamiento. Este diagrama de fase muestra las regiones en las que la molécula coloidal se ha roto y las regiones en las que aún no se ha producido la ruptura. Este análisis gráfico proporciona una comprensión visual de las condiciones necesarias para la ruptura de las moléculas coloidales en el sistema estudiado.

En resumen, los resultados indican que el autoensamblado de partículas repulsivas núcleo-corona confinadas en el interior de un disco pueden utilizarse como un nanoreactor eficiente para la ruptura controlada de moléculas coloidales. Estos hallazgos son relevantes para el diseño y la manipulación de sistemas coloidales y pueden tener aplicaciones en diversos campos, como la nanotecnología y la ciencia de materiales.

# Bibliografía

- [1] I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, Revised Edition*. Wiley, 2007.
- [2] Y. Z. Yin, Y. Lu, B. D. Gates e Y. Xia, “Template-assisted self-assembly: a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123 36, págs. 8718-29, 2001.
- [3] V. N. Manoharan, “Colloidal matter: Packing, geometry, and entropy,” *Science*, vol. 349, 2015.
- [4] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter* (Oxford Master Series in Physics). Oxford University Press, 2002.
- [5] S. A. Mallory, C. Valeriani y A. Cacciuto, “An Active Approach to Colloidal Self-Assembly,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 69, n.º 1, págs. 59-79, 2018.
- [6] G. M. Whitesides y B. Grzybowski, “Self-Assembly at All Scales,” *Science*, vol. 295, n.º 5564, págs. 2418-2421, 2002.
- [7] C. I. Mendoza y D. S. Blanco, “Pre-programmed Self-assembly,” en *21<sup>st</sup> Century Nanoscience – A Handbook: Design Strategies for Synthesis and Fabrication*, K. D. Sattler, ed., New York, USA: Taylor & Francis Group, 2019, págs. 12-1 - 12-16.
- [8] S. C. Glotzer y M. J. Solomon, “Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures,” *Nature materials*, vol. 6 8, págs. 557-62, 2007.
- [9] A. van Blaaderen, “Colloids get complex,” *Nature*, vol. 439, págs. 545-546, 2006.

- [10] X. Mao, “Entropic effects in the self-assembly of open lattices from patchy particles,” *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 87 6, pág. 062319, 2013.
- [11] Q. Chen, S. C. Bae y S. Granick, “Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice,” *Nature*, vol. 469, págs. 381-384, 2011.
- [12] M. E. Cates, “Patchy colloids: entropy stabilizes open crystals,” *Nature materials*, vol. 12 3, págs. 179-80, 2013.
- [13] F. Romano y F. Sciortino, “Colloidal self-assembly: Patchy from the bottom up,” *Nature materials*, vol. 10 3, págs. 171-3, 2011.
- [14] S. E. Pérez-Figueroa, A. Gallegos-Lozano y C. I. Mendoza, “Packing core-corona particles on a spherical surface.,” *Soft matter*, 2022.
- [15] A. B. D. Nandiyanto y K. Okuyama, “Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to sub-micrometer size ranges,” *Advanced Powder Technology*, vol. 22, págs. 1-19, 2011.
- [16] V. N. Manoharan, “Colloidal spheres confined by liquid droplets: Geometry, physics, and physical chemistry,” *Solid State Communications*, vol. 139, págs. 557-561, 2006.
- [17] M. Rycenga, P. H. C. Camargo e Y. Xia, “Template-assisted self-assembly: a versatile approach to complex micro- and nanostructures,” *Soft Matter*, vol. 5, págs. 1129-1136, 2009.
- [18] H. Löwen, “Twenty years of confined colloids: from confinement-induced freezing to giant breathing,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n.º 47, pág. 474203, 2009.
- [19] P. Pieranski, L. Strzelecki y B. Pansu, “Thin Colloidal Crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 50, págs. 900-903, 1983.
- [20] A. Blaaderen, M. Dijkstra, R. van Roij et al., “Manipulating the self assembly of colloids in electric fields,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 222, págs. 2895-2909, 2013.

- [21] Y. S. Lee, *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*. Wiley, 2008.
- [22] K. J. Bishop, C. J. Campbell, G. Mahmud y B. A. Grzybowski, “Biomimetic Design of Dynamic Self-Assembling Systems,” en *Systems Self-Assembly: Multidisciplinary Snapshots*, N. Krasnogor, S. Gustafson, D. A. Pelta y J. L. Verdegay, eds., vol. 5, Elsevier, 2008, págs. 21-48.
- [23] B. Wang, Y. Zhang, Z. Guo y L. Zhang, “Self-assembly of nanoparticles: Static and dynamic,” *Materials Today*, vol. 25, págs. 112-113, 2019.
- [24] E. Ben-Jacob y H. Levine, “The artistry of nature,” *Nature*, vol. 409, págs. 985-986, 2001.
- [25] L. Cademartiri y K. J. M. Bishop, “Programmable self-assembly.,” *Nature materials*, vol. 14 1, págs. 2-9, 2015.
- [26] G. Malescio y G. Pellicane, “Stripe phases from isotropic repulsive interactions,” *Nature Materials*, vol. 2, págs. 97-100, 2003.
- [27] T. Dotera, “Quasicrystals in Soft Matter,” *Israel Journal of Chemistry*, vol. 51, págs. 1197-1205, 2011.
- [28] A. R. Denton, “Effective Interactions in Soft Materials,” *arXiv: Soft Condensed Matter*, págs. 395-433, 2007.
- [29] J. Leszczynski, “Challenges and advances in computational chemistry and physics,” 2006.
- [30] C. N. Likos, “Effective Interactions In Soft Condensed Matter Physics,” *Physics Reports*, vol. 348, págs. 267-439, 2001.
- [31] C. N. Likos, “Soft matter with soft particles.,” *Soft matter*, vol. 2 6, págs. 478-498, 2006.
- [32] M. A. Boles, M. Engel y D. V. Talapin, “Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials,” *Chemical Reviews*, vol. 116, n.º 18, págs. 11 220-11 289, 2016.

- [33] T. A. Witten y P. A. Pincus, *Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants*. Oxford University Press, 2004.
- [34] S.-J. Park y M.-K. Seo, “Chapter 1 - Intermolecular Force,” en *Interface Science and Composites*, ép. Interface Science and Technology, S.-J. Park y M.-K. Seo, eds., vol. 18, Elsevier, 2011, págs. 1-57.
- [35] S. Shukla, S. Bhattacharjee y M. Secanell, “Rationalizing Catalyst Inks for PEMFC Electrodes Based on Colloidal Interactions,” *ECS Transactions*, vol. 58, n.º 1, pág. 1409, 2013.
- [36] P. Coussot, *Rheophysics: Matter in all its States* (Soft and Biological Matter). Springer, 2014.
- [37] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding molecular simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [38] B. C. Rocha, S. Paul y H. Vashisth, “Role of Entropy in Colloidal Self-Assembly,” *Entropy*, vol. 22, 2020.
- [39] D. I. Salgado, “Auto-ensamblado de partículas coloidales,” Tesis de doctorado, IIM-UNAM, Ciudad de México, México, 2014.
- [40] J. E. Batta, “Formación de patrones en sistemas coloidales con interacciones de corto alcance,” Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, Ciudad de México, México, 2009.
- [41] E. J. Rosas, “Autoensamblado de partículas coloidales blandas en sistemas confinados bidimensionales,” Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, Ciudad de México, México, 2022.
- [42] M. Seul y D. Andelman, “Domain Shapes and Patterns: The Phenomenology of Modulated Phases,” *Science*, vol. 267, págs. 476-483, 1995.
- [43] K. J. Lee, W. D. McCormick, Q. Ouyang y H. L. Swinney, “Pattern Formation by Interacting Chemical Fronts,” *Science*, vol. 261, págs. 192-194, 1993.
- [44] H. Qi y T. Hegmann, “Liquid crystal–gold nanoparticle composites,” *Liquid Crystals Today*, vol. 20, págs. 102-114, 2011.

- [45] J. R. de Bruyn, B. Lewis, M. D. Shattuck y H. L. Swinney, “Spiral patterns in oscillated granular layers,” *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 63 4 Pt 1, pág. 041 305, 2001.
- [46] G. Malescio y G. Pellicane, “Stripe patterns in two-dimensional systems with core-corona molecular architecture,” *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 70 2 Pt 1, pág. 021 202, 2004.
- [47] L. A. Padilla, A. A. Leon-Islas, J. Funkhouser, J. C. Armas-Pérez y A. Ramírez-Hernández, “Dynamics and Phase Behavior of Two-Dimensional Size-Asymmetric Binary Mixtures of Core-Softened Colloids,” *The Journal of Chemical Physics*, 2021.
- [48] C. I. Mendoza y E. Batta, “Self-assembly of binary nanoparticle dispersions: From square arrays and stripe phases to colloidal corrals,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 85, pág. 56 004, 2009.
- [49] E. R. Fonseca y C. I. Mendoza, “Self-assembly of core-corona particles confined in a circular box,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, 2019.
- [50] A. Dullweber, M. P. Hodges y D. J. Wales, “Structure, dynamics, and thermodynamics of benzene-Arn clusters (1n8 and n=19),” *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, págs. 1530-1544, 1997.