



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

**SISTEMAS COLOIDALES CONFINADOS
EN CILINDROS POR SIMULACIÓN
MONTE CARLO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN TECNOLOGÍA

PRESENTA:

SEBASTIÁN JIMÉNEZ MILLÁN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

JURIQUILLA, QUERÉTARO, 2021



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.

Dedicatoria

a mi mamá, Beatriz

a mi abuela, Laura

a mi tía, Laura

a mi papá, Antonio

a mi hermana, Bety

a mi hermano, Galileo

e al mio amore, Nancy

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	II
1. Introducción	1
1.1. Materia Blanda	1
1.2. Autoensamblaje	3
1.2.1. Confinamiento	3
1.3. Simulaciones computacionales	4
1.4. Motivación	5
1.5. Descripción del Problema	5
1.6. Aplicaciones tecnológicas	5
1.7. Objetivos	6
1.7.1. Objetivo General	6
1.7.2. Objetivos Específicos	6
1.8. Estructura de la tesis	6
2. Coloides	8
2.1. Sistemas Coloidales	9
2.2. Fuerzas entre coloides	10
2.3. Potenciales intermoleculares	12
2.3.1. Potencial de esfera dura	12
2.3.2. Potencial de pozo cuadrado	13
2.3.3. Potencial core-corona	14
2.4. Síntesis de Coloides	14
2.4.1. Técnicas de Dispersión	14
2.4.2. Técnicas de Condensación	15
2.5. Métodos de Autoensamblaje en Coloides	15
3. Método Monte Carlo	17
3.1. Propiedades termodinámicas	18
3.2. Integración de Monte Carlo	18
3.3. Muestreo Significativo	19
3.4. Algoritmo de Metropolis	20
3.5. Ensamblajes Estadísticos	22

3.5.1.	Ensamble canónico	22
3.5.2.	Ensamble microcanónico	22
3.5.3.	Ensamble gran canónico	22
3.5.4.	Ensamble isotérmico-isobárico	22
4.	Metodología Computacional	23
4.1.	Modelo	23
4.2.	Comandos básicos de LINUX	24
4.3.	Elementos de Programación en FORTRAN 90	24
4.4.	Elementos de Programación en CUDA	25
4.5.	Unidades reducidas	25
4.6.	Condiciones Iniciales	26
4.7.	Condiciones de Frontera	26
4.8.	Confinamiento	27
4.9.	Movimientos de partículas	27
4.10.	Listas de Verlet y estructura de celdas	27
4.11.	Archivos de salida y Visualización	27
4.12.	Factor de estructura y Difractogramas	27
5.	Resultados y Discusión	30
5.1.	Estructuras	30
5.2.	Clasificaciones	33
5.3.	Diagramas de fase	35
5.4.	Análisis de estructura	37
5.4.1.	Cúmulos	38
5.4.2.	Anillos	39
5.4.3.	Espirales	39
5.4.4.	Doble hélice	41
5.4.5.	2 y 3 Capas concéntricas	41
5.4.6.	Empaquetamiento compacto aleatorio	44
5.4.7.	Empaquetamiento compacto	44
5.5.	Energía configuracional	45
6.	Conclusiones	47
6.1.	Trabajo a futuro	48
	Bibliografía	49

Resumen

El autoensamblado de materiales nanoestructurados en condiciones de confinamiento presenta características de interés en los ámbitos experimental, tecnológico y de investigación básica. En este trabajo, se exploraron estructuras de equilibrio de partículas coloidales blandas confinadas del tipo core-corona en cavidades cilíndricas, mediante simulaciones Monte Carlo. La interacción entre las partículas se representó mediante un potencial de esfera dura con un hombro cuadrado. Las simulaciones se realizaron en el ensamble NVT, variando parámetros como el potencial repulsivo de la corona, densidad de partículas y tamaño de confinamiento. Las estructuras obtenidas se clasificaron según sus características morfológicas, utilizando diversos criterios según el tipo de arreglo presente, y en algunos casos se compararon con resultados experimentales. Se elaboraron diagramas de fase para identificar las regiones donde se pueden autoensamblar morfologías específicas. Se observaron en los resultados desde estructuras desordenadas simples hasta arreglos helicoidales complejos y jerárquicos. Se realizó un análisis de estructura en diversas configuraciones para identificar el ordenamiento en las diferentes fases. Los resultados de este trabajo constituyen un aporte de investigación básica en el contexto de aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de nano-alambres para la industria electrónica.

Agradecimientos

A mis compañeros y profesores les soy grato por las experiencias compartidas a lo largo de mi trayectoria en la carrera y por el valioso conocimiento que me han brindado. Agradezco también a mi mamá, a mi papá, a mis hermanos, y a mis familiares por estar siempre en disposición de ayudarme y de su esfuerzo y cariño que siempre me otorgan. A Nancy le doy las gracias por impulsarme a ser mejor cada día y por cada momento compartido. Agradezco especialmente a mi tutor Saúl Hernández por todo el apoyo y su paciencia que me ha dado.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA104319. Agradecemos a dicho proyecto por la beca recibida y al proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-276 por las horas-cpu. Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de Carlos Sair Flores Bautista, Alejandro de León Cuevas, Jair Santiago García Sotelo y Luis Alberto Aguilar Bautista del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada.

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de la historia de la humanidad, los materiales que encontramos a nuestra disposición han sido fundamentales para desarrollar tecnologías que ayudan a mejorar nuestra calidad de vida. Mucho antes de un estudio formal acerca de diversos materiales, ya se empleaban técnicas de procesamiento en metales y madera para generar objetos útiles. Con el paso del tiempo, una profunda comprensión sobre los fundamentos de la materia ha permitido el mejoramiento de técnicas adecuadas para desarrollar una gran diversidad de materiales para aplicaciones amplias y específicas.

1.1. Materia Blanda

Cuando se habla de los estados de agregación de la materia, se menciona que ésta puede existir en tres fases, sólida, líquida y gaseosa. Sin embargo, en nuestra vida cotidiana nos encontramos con muchos materiales que no pueden ser simplemente clasificados como una u otra, por ejemplo nuestra piel, no es líquida pero tampoco es del todo sólida, es suave. Muchos otros biomateriales y sustancias que utilizamos día a día - como la miel, pegamentos, jabones, cuero, almidón, leche, pastas y geles - pertenecen a lo que se conoce como **materia blanda**, la rama de la física que estudia éstas fases intermedias entre estados. Éstos materiales suelen contener múltiples componentes y se caracterizan por [1]:

- Estar constituidos de partículas mesoscópicas (entre 1 y 1000 nm) que es a escalas mayores de la microscópica y menores de la macroscópica del material, por lo que su estudio radica principalmente en las interacciones entre dichas partículas.
- Tener escalas energéticas comparables a la energía térmica por lo que las partículas se ven sujetas a fluctuaciones y a movimiento Browniano.
- Una viscosidad en los fluidos mucho mayor que aquella en líquidos simples. Además, presentan un comportamiento viscoelástico que está directamente relacionado con el tamaño de las partículas dispersas, dando lugar a un comportamiento no newtoniano.
- En su mayoría los sistemas no son monodispersos, que afecta la propensión a cristalizarse.
- Son propensos a autoensamblarse. La presencia de distintas fases y el hecho que las partículas estén sujetas a un movimiento Browniano permite al sistema a desplazarse a su estado de equilibrio.

La variedad de materiales estudiados en la física de materia blanda se clasifican en diferentes sistemas:

- **Coloides:** Sistemas conformados por partículas suspendidas en un medio, teniendo presentes dos fases, una continua y otra dispersa. Se encuentran típicamente en alimentos que consumimos como la leche, mantequilla, pan, yogurt, y mayonesa. Se utilizan ampliamente en pegamentos, tintes, pinturas, cosméticos, entre otros. Otro ejemplo importante de un sistema coloidal es la sangre, en donde los glóbulos rojos, glóbulos blancos y plaquetas se encuentran suspendidos en el plasma sanguíneo.
- **Polímeros:** Macromoléculas usualmente de arquitectura lineal, es decir moléculas constituidas de muchas unidades repetidas unidas por enlaces covalentes formando una cadena larga. Pueden ser sintetizadas como el poliuretano o el poliestireno, y encontradas en la naturaleza en proteínas, ácidos nucleicos como el ADN y polisacáridos como el almidón.
- **Cristales líquidos:** Moléculas en forma de disco o de varilla constituyen un líquido altamente viscoso, que se caracteriza por el orden de su orientación molecular. Exhiben respuesta a campos eléctricos. Se utilizan ampliamente en aplicaciones como pantallas de dispositivos electrónicos. También se pueden encontrar en membranas celulares.
- **Surfactantes:** Son componentes orgánicos cuyas moléculas presentan un comportamiento anfílico, es decir, se constituyen de un extremo hidrofóbico y otro hidrofílico. Son capaces de reducir las fuerzas naturales que ocurren entre dos fases. Por ejemplo, la fuerza que existe entre el aire y el agua (tensión superficial) o la que existe entre el aceite y el agua (tensión interfacial). Entre sus aplicaciones se encuentran los jabones y detergentes.

El término *materia blanda* (que se utiliza para muchos otros materiales además de los pocos ejemplos enumerados anteriormente) fue acuñado alrededor de 1970 por la física Madeleine Veys-sié, en la escuela de físicos de Orsay bajo el mandato de Pierre-Gilles de Gennes [2], premio Nobel de física en 1991 y considerado por muchos como el padre del campo de investigación. Inicialmente se introdujo como una broma, ya que en francés el término cobra un doble significado, pero se mantuvo y progresivamente apareció como un concepto significativo: comprende todos los sistemas fisicoquímicos que tienen una gran función de respuesta, o dicho en otras palabras, que son fácilmente deformables por fluctuaciones térmicas y fuerzas externas. Es común referirse también a estos materiales como fluidos complejos.

El estudio de la materia blanda es interdisciplinario, considerando aspectos de la física, química, ciencia de materiales, bioquímica, y en casos específicos de ingeniería química y mecánica. Sin embargo, a menudo se observa que las interacciones y las estructuras no dependen de una química específica sino de propiedades más generales. Por ejemplo, el radio de giro de los polímeros no depende de la química de los monómeros sino únicamente del grado de polimerización (el número de monómeros). En las membranas sucede algo parecido. Independientemente del tipo de anfífilos, su elasticidad es la misma en toda la bicapa de la membrana.

1.2. Autoensamblaje

Se entiende por autoensamblaje como el proceso en el que un sistema de componentes desordenados, se organizan para dar lugar a estructuras ordenadas como consecuencia de interacciones locales entre los componentes mismos sin intervenciones externas [3]. Estos procesos pueden ser estudiados de diversas maneras, desde experimentos a simulaciones computacionales, y descritos mediante diversos modelos matemáticos y físicos.

En un autoensamblaje molecular, las estructuras resultantes serán determinadas por las interacciones entre las moléculas del sistema, como las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, entre otras. Estas interacciones intermoleculares posibilitan la formación de estructuras jerárquicas mediante la formación de unidades con arquitectura supramolecular (conformadas por una gran cantidad de moléculas o partículas), que a su vez se autoensamblarían en estructuras mayores.

Cuando ocurre un autoensamblaje en un sistema de partículas, se minimiza la energía del sistema llegando a un estado de equilibrio termodinámico estable. En la naturaleza se pueden encontrar diversos fenómenos de autoensamblaje, como la formación de cristales moleculares, el plegamiento de proteínas globulares, la reparación y organización de los tejidos y la división celular. Estudiar el autoensamblaje en un sistema de partículas interactuantes nos da información importante acerca de procesos de organización y reparación de sistemas y estructuras. En la escala mesoscópica, se pueden estudiar partículas como los coloides en procesos de autoensamblaje, para identificar bajo que condiciones se favorece que las configuraciones de equilibrio den lugar al ordenamiento de las partículas en diversas estructuras complejas y ordenadas.

En estudios previos de autoensamblaje, se han descrito dos formas de estudiar estos procesos, uno es el autoensamblaje estático, y otro es el dinámico [4]. La primera, se refiere al proceso de organización o reestructuración de las unidades del sistema, sin presentar pérdidas de energía hasta llegar al equilibrio. Mientras que en la segunda, durante el proceso de autoensamblaje existe una disipación de energía en el sistema, llegando también a un equilibrio. Este último resulta más complejo al estudiarlo, y en el caso de simulaciones, resulta más costoso computacionalmente, por lo cual es más común estudiar procesos de autoensamblaje estáticos. En ambos tipos de autoensamblaje, se encuentra información acerca de la organización y estructuración del sistema, donde prevalece el equilibrio del sistema en una configuración final y un mínimo de energía local o global.

1.2.1. Confinamiento

En un sistema cerrado de muchas partículas, la configuración de equilibrio es determinada por las interacciones entre partículas y el efecto de las fronteras de dicho sistema. La búsqueda de una configuración de equilibrio de estos sistemas, recae en el autoensamblaje de las unidades para formar estructuras que dan lugar a morfologías específicas, problema que resulta importante en la ciencia de materiales. Hay dos enfoques para crear un material con una morfología específica: *top-down* y *bottom-up*, donde el primero va de la estructura general (macroscópica) a la específica (microscópica), y el segundo lo contrario. Este último ha sido objeto de gran desarrollo en los últimos años [5].

Investigaciones previas en sistemas bidimensionales han demostrado que la aparición de *striped phases* [6], que son fases sumamente ordenadas, también pueden asociarse a iteraciones puramente repulsivas, y no sólo a la competencia entre fuerzas atractivas de corto alcance e interacciones repulsivas de largo alcance [7]. También se ha estudiado estos sistemas bidimensionales en confinamientos circulares, donde se observan ordenamientos compactos circulares [8].

1.3. Simulaciones computacionales

En la actualidad, las simulaciones computacionales se ha establecido como una herramienta de investigación de igual importancia que los enfoques tradicionales de la experimentación y la teoría. Mientras que en el experimento uno se preocupa por obtener información fáctica sobre estados y procesos físicos, en la teoría se presenta el desafío de explicar los fenómenos físicos observados mediante modelos y formulaciones matemáticas. Debido a la complejidad de las leyes de la naturaleza, es muy común hacer simplificaciones en estos modelos para hacer predicciones. Por lo tanto, las comparaciones entre predicciones teóricas e interpretaciones experimentales son usualmente dudosas, sobre todo cuando se estudian sistemas donde interactúan muchos cuerpos. En la ciencia de materiales usualmente se estudian sistemas que involucran del orden de 10^{23} componentes. Las simulaciones computacionales, que también son considerados experimentos, ayudan a unificar las predicciones teóricas y las mediciones de laboratorio cuando la brecha es grande. Con enfoques numéricos, es posible simular el problema original con toda su complejidad sin hacer muchas suposiciones, siendo las computadoras herramientas que permiten cálculos extensivos para problemas de no linealidad, muchos grados de libertad, o falta de simetrías [9].

A comienzos de la era de simulaciones computacionales se popularizó el método de Monte Carlo [10] cuando se utilizó por primera vez para calcular la ecuación de estado en dos dimensiones de un sistema de esferas duras [11]. Éstos cálculos sobre el problema clásico de la mecánica estadística de N cuerpos, introdujeron lo que hoy se conoce como muestreo significativo, también conocido como el algoritmo de Metropolis, clasificado como uno de los “10 algoritmos con mayor influencia en el desarrollo y la práctica de la ciencia y la ingeniería en el siglo XX” [12].

Los modelos propuestos por la mecánica estadística buscan calcular promedios termodinámicos de sistemas de muchas partículas. Esto puede ser estudiado por simulaciones Monte Carlo, tomando en cuenta las fluctuaciones estadísticas y sus efectos en el sistema. Así, se intentan obtener configuraciones de equilibrio termodinámico bajo las restricciones que uno desea estudiar, estimando propiedades del sistema en una región del espacio fase [13]. Las simulaciones desempeñan un papel valioso al proporcionar resultados esencialmente exactos para problemas en mecánica estadística que de otra manera solo serían solucionados por métodos aproximados, o incluso podrían ser intratables [14].

El mejoramiento de técnicas computacionales que permiten el acomplamiento de diferentes escalas de longitud y de tiempo para la simulación de sistemas a escalas mesoscópicas y macrosópicas, ha sido un campo de investigación muy activo en simulación por computadora durante los últimos años, y muchos programas de investigación dedicados al desarrollo metodológico intensi-

vo en muchas áreas de investigación se han iniciado. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos algoritmos eficientes y nuevos métodos para modelar y simular sistemas físicos es una práctica importante hoy en día [15].

1.4. Motivación

Las simulaciones computacionales de sistemas de partículas bajo confinamiento donde se buscan las configuraciones de autoensamblaje, proporcionan una comprensión de los parámetros relevantes que dan lugar a los arreglos específicos de partículas, donde el estudio de tales sistemas sirve como bloque de construcción para procesos *bottom-up* de nano-fabricación [16]. Los sistemas de partículas coloidales decoradas con polímeros se pueden representar mediante un potencial *core-corona* (núcleo duro-corona blanda), el cual tiene dos escalas de longitud repulsiva, una asociada al núcleo duro impenetrable, y la otra a la corona repulsiva blanda. La razón entre estas dos longitudes de interacción repulsivas se puede utilizar como parámetro de control para generar una variedad de morfologías [17]. Este tipo de sistemas ha recibido mucha atención debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, que incluyen la nanolitografía y cristales fotónicos [18]. Un sistema de partículas interactuando con un potencial core-corona sirve como modelo simple para estudiarlo numéricamente y se ha utilizado para describir interacciones efectivas entre sustancias con arquitectura supramolecular [19]. Se ha demostrado además, que un fluido molecular de partículas esféricas sin interacciones atractivas, solamente con repulsiones de corto alcance, muestran una transición de fase de primer orden en donde el sistema se puede cristalizar [20, 21].

1.5. Descripción del Problema

El presente trabajo se enfoca en la exploración de las estructuras autoensambladas que se presentan en coloides tipo core-corona confinados en cilindros, para conocer los mecanismos mediante los cuales se producen nano-alambres estructurados que puedan tener distintas propiedades mecánicas y de transporte para aplicaciones tecnológicas. Para esto, se realizan simulaciones computacionales siguiendo el algoritmo de Metropolis del método de Monte Carlo en sistemas de partículas interactuando con un potencial core-corona, variando parámetros relevantes de interacción y de confinamiento.

1.6. Aplicaciones tecnológicas

Los nanocristales coloidales se componen de un núcleo duro cristalino rodeado en su superficie por capas de ligandos orgánicos, usualmente hechos de polímeros [22]. Éstos nanocristales constituyen una clase de materiales con una variedad de aplicaciones como catálisis [23], dispositivos optoelectrónicos flexibles [24], y biomateriales [25]. Existen una gran variedad de materiales para sintetizar los núcleos (semiconductores, materiales magnéticos, metales o cristales dieléctricos) y una amplia selección de ligandos orgánicos que se pueden utilizar para la corona, por lo que los nanocristales coloidales son una plataforma importante para generar materiales diseñados [26, 27].

En cuanto a la geometría cilíndrica, existen membranas con poros cilíndricos que pueden ser fabricados fácilmente mediante plantillas orgánicas como bloques de copolímeros [28,29]. Debido a que estos poros cilíndricos tienen la capacidad de preservar el orden de largo alcance, pueden ser utilizados para fabricar materiales jerárquicos con localización precisa de subestructuras. Cabe añadir que el confinamiento cilíndrico permite la ruptura espontánea de simetría quiral [30]. Esto ha llevado a estudios sobre el efecto del confinamiento cilíndrico sobre el autoensamblaje de nanopartículas (orgánicas e inorgánicas), por ejemplo en micelas esféricas en nanotubos de alúmina [31], o en dibloques de copolímero en poros cilíndricos nanoscópicos confinados en membranas de óxido de aluminio anodizado [32]. En ellos, se ha observado que las dimensiones de los nanotubos no solo gobiernan el ensamblaje micelar [33], sino también dan forma a micelas individuales, donde se forman estructuras interesantes en microdominios esféricos como columnas y espirales [34,35], resaltando el rol que desempeña el grado de confinamiento en estructuras autoensambladas. La síntesis de nanoestructuras cilíndricas tiene aplicaciones novedosas como vehículos de administración de fármacos, materiales formadores de gel, modificadores de reología y nano-alambres conductores [36].

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Estudiar el diagrama de fases del autoensamblaje de sistemas de partículas coloidales confinadas en una geometría cilíndrica e interactuando mediante un potencial core-corona, mediante simulaciones computacionales por el método Monte Carlo.

1.7.2. Objetivos Específicos

- Estudiar un modelo de potencial para describir la interacción entre partículas en un sistema de coloides core-corona.
- Realizar simulaciones Monte Carlo para el estudio de un sistema de coloides core-corona confinados en cavidades cilíndricas.
- Determinar el diagrama de fases del sistema de coloides core-corona confinados en cavidades cilíndricas bajo diferentes condiciones de confinamiento y parámetros de interacción.
- Identificar el rol de cada parámetro físico que se varió.
- Desarrollar herramientas computacionales para la caracterización de fases resultantes.

1.8. Estructura de la tesis

Hasta ahora se ha presentado un breve introducción al estudio de coloides y algunos de sus usos, se verá una descripción más detallada en el capítulo 2, donde se hablará de sistemas coloidales, las fuerzas que se ven involucradas en ellos y algunas técnicas que se emplean hoy en día para

synthesize these materials.

In chapter 3 we will describe the Monte Carlo method and the Metropolis algorithm.

Chapter 4 will treat the methodology that was followed in terms of the simulations that were carried out, integrating the different computational tools that were used.

In chapter 5 we will present the results and we will discuss how the information of all the configurations obtained in the numerous simulations carried out, to identify the role of each structural parameter proposed in the ordering of these systems.

We will conclude the work in chapter 6 and we will propose the work for the future for the continuity of the problem.

The results of this work have been sent for publication in the journal *Journal of Molecular Liquids* with the title "Self-Assembly of Core-Corona Colloids Under Cylindrical Confinement: A Monte Carlo Study" by the authors S. Jiménez-Millán, C. García Alcántara, A. Ramírez-Hernández, E. J. Sambriski and S. I. Hernández, this article has been accepted [37].

Capítulo 2

Coloides

El término *coloide*, proveniente de la raíz griega *kolla* cuyo significado es “que se puede pegar”, fue introducido en 1861 por el físico escocés Thomas Graham, cuando al estudiar la difusión de varias sustancias químicas disueltas, destacó las propiedades en común de ciertos solutos clasificándolos entre cristaloides y coloides [38]. Los coloides o partículas coloidales son pequeñas partículas, del orden de nanómetros, que se encuentran suspendidas en un medio compuesto de moléculas más pequeñas, que en conjunto se conoce como una dispersión coloidal, un sistema heterogéneo compuesto de dos fases en coexistencia distinguibles sólo a una escala mesoscópica. Se caracterizan por su gran cantidad de área de interfaz ligada a una energía interfacial, y su estudio se enfoca en cómo mantener esta energía sin que los coloides formen agregados mayores, lo que describe la estabilidad del sistema. Debido a su pequeñez, la gravedad no surte efecto en las partículas coloidales y éstas se mueven aleatoriamente en un movimiento Browniano, que implica una sensibilidad a fluctuaciones térmicas del sistema. Además, son suficientemente grandes para ser descritas y estudiadas por modelos de grano grueso, ignorando los detalles atómicos del sistema. Por otro lado, a esta escala se pueden observar y medir dichas partículas con el uso de dispositivos ópticos [39].

Antes de describir a detalle las características de un coloide, cabe mencionar la distinción entre un coloide, una solución, y una suspensión. Una solución es una mezcla homogénea entre un soluto y un solvente de tal forma que no llega a haber una distinción entre ellos, siendo imposible separarlos por centrifugación o filtración, a diferencia de un coloide. Las partículas constituyentes de una solución son menores a aquellas de un coloide, en donde un haz de luz incidente en una solución seguirá una trayectoria definida mientras que en un coloide el haz será dispersado. Por otro lado, una suspensión es una mezcla heterogénea donde partículas insolubles se dispersan en un medio líquido. Estas partículas son de mayor tamaño que aquellas dispersas de un sistema coloidal. Macroscópicamente se puede hacer una distinción visible entre ambas fases de una suspensión, y la fase dispersada se sedimenta en el reposo del sistema, mientras que en un coloide estable esto no sucede. Las fases de una suspensión pueden ser separadas por filtración mientras que en un coloide se requieren de mallas muy finas para hacer esto posible.

El uso tecnológico de coloides ha sido importante desde hace varios siglos, ya que estos se han empleado a lo largo de la historia de la humanidad en diversos materiales como pegamentos, tintas y pinturas. Aunque no fue hasta el siglo XIX que se comenzaron a estudiar las bases químicas y

físicas de la estabilidad coloidal, que a la mano de la revolución industrial permitió el desarrollo de nuevos materiales a base de coloides. Desde esos tiempos, el entendimiento de estos sistemas a llegado a una útil descripción de las interacciones intermoleculares que llevan a la estabilidad de estos sistemas, que a su vez a llevado al surgimiento de una ciencia de coloides donde estos pueden ser fabricados con gran precisión para aplicaciones específicas, basándose en la comprensión de las interacciones entre las partículas coloidales [40].

2.1. Sistemas Coloidales

Hasta ahora hemos hablado de sistemas coloidales de dos fases que son llamados simplemente coloides o *dispersiones coloidales*. Sin embargo, también se han descrito sistemas coloidales con tres o más fases en coexistencia, llamados *coloides múltiples*. Aquí nos limitaremos a hablar de las dispersiones coloidales, ya que son los más estudiados. Las diferentes formas que puede tomar una dispersión coloidal son clasificadas dependiendo del medio de dispersión y la fase dispersada. A continuación se muestra en la tabla 2.1 los distintos tipos de coloides y los nombres que reciben, con algunos ejemplos.

Medio de Dispersión	Fase Dispersada	Clasificación	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol líquido	Niebla, sprays líquidos
	Sólido	Aerosol sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Espuma de cerveza
	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
	Sólido	Suspensión coloidal	Ioduro de plata en películas fotográficas, dentífrico, pinturas, tintas
Sólido	Gas	Espuma sólida	Espuma de poliuterano, poliestereno expandido
	Líquido	Emulsión sólida	Chapopote, helado, mantequilla
	Sólido	Suspensión sólida	Ópalo, perlas, plástico pigmentado

Cuadro 2.1: Clasificación de dispersiones coloidales con ejemplos [41]

Como se puede observar, los coloides están presentes en nuestro día a día, en fenómenos meteorológicos, productos domésticos y en sistemas biológicos como nuestros mismos organismos. La utilidad de estudiar el comportamiento de estos sistemas recae en entender las bases fisicoquímicas que dan lugar a su estabilidad, para así sentar y/o mejorar técnicas para la fabricación o síntesis de materiales que se han estado empleando en la industria por décadas, como tintas, pinturas, recubrimientos, pegamentos, entre otros.

Las diversas formas que puede tomar un coloide requieren de su estudio individual, y en este caso nos enfocaremos en sistemas cuyo medio de dispersión sea un líquido y su fase dispersada

sea una sólida, lo que se conoce como suspensión coloidal, y resulta de gran importancia ya que tecnológicamente se pueden fabricar con suma precisión mediante el control entre su tamaño y el potencial de interacción. Éste último puede ir desde fuertemente repulsivo a fuertemente atractivo.

2.2. Fuerzas entre coloides

Las fuerzas que intervienen en los coloides sirven como balance entre interacciones repulsivas de corto alcance e interacciones atractivas a mayores distancias, que en conjunto dictan la estabilidad del sistema. Cuando las fuerzas repulsivas no son suficientemente fuertes para contrarrestar las interacciones atractivas, las partículas suspendidas, al estar en contacto, podrán atraerse fuertemente y agregarse. Esto se conoce como *floculación* cuando el proceso es reversible y las partículas pueden volver a separarse, y por otro lado se denomina *coagulación* cuando el proceso es irreversible. Un agregado coagulado podrá separarse del medio ya sea por sedimentación si es más denso que el medio, o cremación si es menos denso que el medio. La estabilidad de un sistema coloidal se define en términos de la cantidad de partículas que permanecen suspendidas en el medio en el estado de equilibrio. La estabilidad en el sistema permite que cuando este se desplace a su estado de equilibrio, la formación de estructuras complejas ordenadas pueda verse favorecida [40].

Si energía interfacial de una partícula coloidal es mayor a $k_B T$ a temperatura ambiente, se favorece la agregación de las partículas que lleva a la desestabilización del sistema. Sin embargo, las cargas libres de la fase continua balancean estas fuerzas atractivas e impiden la agregación de las partículas, favoreciendo la estabilidad del coloide [1].

Las **fuerzas de Van der Waals** son interacciones que se originan del momento dipolar que fluctúa constantemente en los átomos y moléculas. En una interacción entre las superficies de dos partículas coloidales, cada par de moléculas de superficies opuestas se atraen mutuamente creando una fuerza atractiva. Es una interacción débil, del mismo orden de magnitud que la energía térmica $k_B T$ a temperatura ambiente.

Fuerzas electrostáticas de doble capa se originan cuando la superficie de una partícula coloidal acumula cargas. Esto sucede ya que en el medio continuo se encuentran iones suspendidos y estos interactúan con las cargas en la superficies de las partículas coloidales. Una partícula cargada en la superficie atrae contraiones, que a su vez forman una capa adyacente a la superficie, creando así una doble capa eléctrica. En la figura 2.1 se muestra el modelo de Stern, una representación de este fenómeno considerando un plano en la interfaz y un sola capa de iones en ambas regiones.

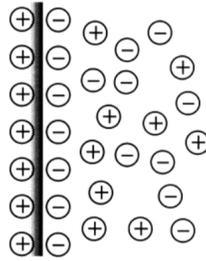


Figura 2.1: Fuerzas electrostáticas de doble capa en el modelo de Stern (Hamley, 2007)

Un coloide, comúnmente representado por una esfera, puede formarse de micelas de polímeros alrededor de su núcleo duro, creando así lo que se conoce como una *corona* (figura 2.2). Cuando dos partículas decoradas con micelas de polímeros se encuentran, la interpenetración de las coronas conduce a una repulsión de tal forma que evita que las partículas se agreguen. Esto se conoce como **fuerzas estéricas repulsivas**, y sirven como un buen método para estabilizar las dispersiones coloidales, ya que es efectivo tanto en medios acuosos como no acuosos. Las cadenas de polímeros se pueden adherir a la superficie del coloide ya sea por enlaces químicos o interacciones físicas, que en cualquier caso la fuerza del enlace debe ser mayor a $k_B T$ para impedir su separación del coloide.

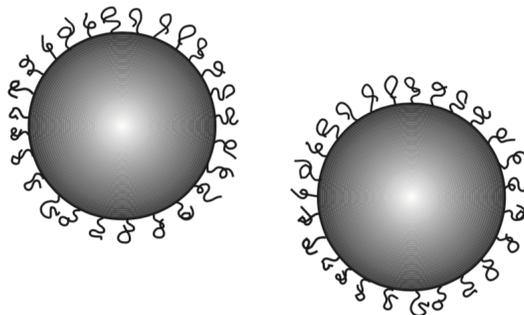


Figura 2.2: Fuerzas estéricas repulsivas, que se deben a copolímeros adheridos a la superficies del coloide. (Hamley, 2007)

Si en el sistema coloidal se encuentran otras partículas suspendidas distintas a los coloides, usualmente de menor tamaño y mayor que las moléculas del medio, existirán entonces interacciones entre los coloides y estas partículas. A este tipo de interacciones se les identifica como **fuerzas de depleción** o fuerzas de agotamiento, y sucede comúnmente cuando un polímero disuelto no se adhiere a la superficie del coloide. Las interacciones por depleción nunca son muy fuertes pero siempre son atractivas, por lo que reducir estas interacciones ayuda a dar estabilidad al sistema.

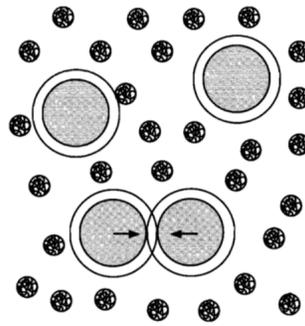


Figura 2.3: La interacción por depleción (Jones, 2002)

2.3. Potenciales intermoleculares

Para estudiar el comportamiento de un sistema coloidal así como sus propiedades termodinámicas se deben conocer las fuerzas intermoleculares que actúan en él. Si se toman en consideración las interacciones de todas las partículas del sistema, tanto de la fase dispersada como de la continua, resultaría en un modelo muy complejo de estudiar. Ya que las moléculas constituyentes de la fase continua suelen ser muy pequeñas comparadas con los coloides, se pueden considerar únicamente las interacciones entre partículas de la fase dispersa [1].

Los potenciales de interacción por los cuales se pueden estudiar éstos sistemas reflejan la naturaleza de las fuerzas atractivas o repulsivas que existen entre ellos. Para llevar el comportamiento del sistema a una simulación computacional, se consideran interacciones de partículas por pares, en donde cada partícula del sistema interactúa con cada una de las otras individualmente. Las fuerzas atractivas o repulsivas del potencial usualmente sólo tienen efecto a distancias cortas, y se ven despreciables o nulas a grandes distancias. Entonces, se representa mediante un potencial de interacción en función de la distancia entre partículas, siendo repulsivo cuando este es positivo y atractivo cuando es negativo.

2.3.1. Potencial de esfera dura

Una primera aproximación para un modelo físico de un sistema de partículas coloidales interactuantes puede ser descrito por la exclusión de volumen entre partículas, que considera únicamente el carácter repulsivo del sistema sin embargo resulta una buena aproximación. El potencial de esfera dura representa esta idea utilizando una barrera de repulsión infinita en la longitud de interacción del diámetro de una partícula, así estas no pueden traslaparse, como si fueran esferas de billar. La interacción entre una partícula i y otra j se asocia a la distancia r_{ij} entre ellas:

$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > \sigma \\ \infty & r_{ij} \leq \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

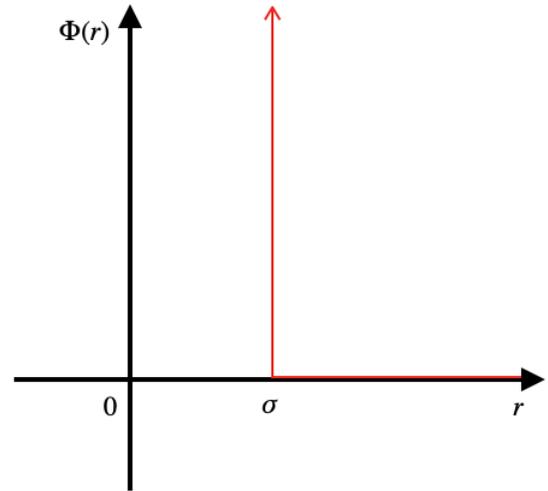


Figura 2.4: Potencial de esferas duras

2.3.2. Potencial de pozo cuadrado

Para considerar la contribución atractiva de las fuerzas intermoleculares en conjunto con la repulsiva, se puede introducir un nivel energético al que las partículas se atraen a cierta distancia, de tal forma que:

$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > \lambda\sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r_{ij} \leq \lambda\sigma \\ \infty & r_{ij} \leq \sigma \end{cases} \quad (2.2)$$

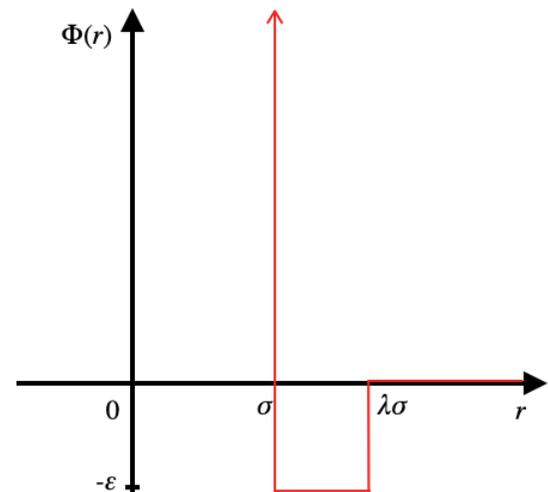


Figura 2.5: Potencial de pozo cuadrado

Donde ε es la profundidad del pozo atractivo efectivo a una distancia $\lambda\sigma$. Este potencial favorece la formación de aglomerados de partículas sin que estos lleguen a encimarse.

2.3.3. Potencial core-corona

Partículas coloidales decoradas con polímeros se pueden modelar mediante un núcleo duro impenetrable de longitud σ , rodeado por una corona suave repulsiva. La corona suave representa una penalización de energía de las superposiciones de las partículas, de magnitud ε y rango asociado $\lambda\sigma$.

$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > \lambda\sigma \\ \varepsilon & \sigma < r_{ij} \leq \lambda\sigma \\ \infty & r_{ij} \leq \sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

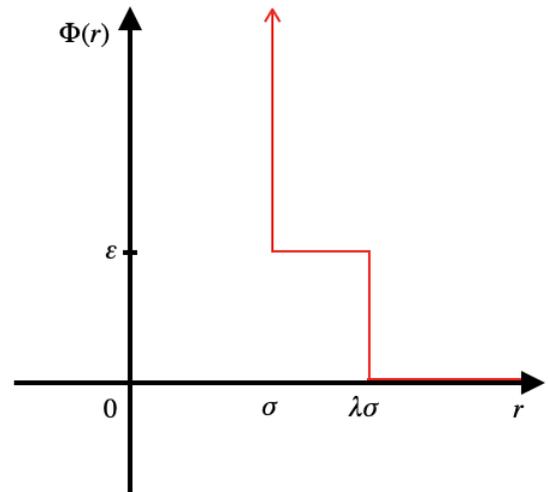


Figura 2.6: Potencial core-corona

2.4. Síntesis de Coloides

Hay dos métodos básicos para la formación de coloides. Uno es mediante la reducción de partículas grandes a dimensiones coloidales, conocido como dispersión. Mientras que el otro es la condensación de partículas pequeñas (como moléculas disueltas) en partículas coloidales [42].

2.4.1. Técnicas de Dispersión

Técnicas de dispersión incluyen la utilización de dispositivos mecánicos que usan fuerzas de corte para romper partículas sólidas grandes, llamados molinos coloidales. Al igual que técnicas de ultrasonido para granular partículas. La trituración de las partículas se prolonga hasta que su distribución de tamaños alcanza un equilibrio.

En general, la molienda de partículas sólidas no alcanza una subdivisión extensiva, ya que existen también fuerzas de atracción entre ellas que las unen nuevamente. Subdivisiones adicionales se pueden lograr mediante la adición de sustancias tensoactivas, que reducen la energía superficial de las partículas para evitar agregaciones, o mediante la dilución de la fase dispersa para reducir la cantidad de colisiones entre ellas. Posteriormente se puede remover el medio de dilución y utilizar las partículas dispersadas para preparar coloides.

2.4.2. Técnicas de Condensación

Las técnicas de condensación generalmente incluyen reacciones químicas, como desplazamientos, hidrólisis, y reducción-oxidación, que implica la preparación de una solución sobresaturada, de la cual las partículas dispersas se precipitan como una segunda fase. La formación de una segunda fase consiste en dos etapas, nucleación y crecimiento. La nucleación puede ocurrir por un proceso homogéneo o heterogéneo. El proceso homogéneo sucede cuando no hay partículas sólidas presentes, donde se requiere de una mayor sobresaturación para formar núcleos estables. Mientras que el proceso heterogéneo ocurre con la presencia de una sustancia externa a la solución que da lugar a la precipitación de las partículas para formar núcleos estables. En la siguiente etapa el crecimiento de partículas ocurre mediante la transferencia de las moléculas disueltas a la nueva fase y mediante la agregación de partículas en colisión.

La tasa de crecimiento de la nueva fase se determina por los siguientes factores:

- Concentración de la solución. A mayor concentración habrá más moléculas para el crecimiento de partículas.
- Presencia de tensoactivos en la solución, que deprimen el crecimiento de partículas.
- Coeficiente de difusión de la sustancia disuelta. Un coeficiente de difusión más alto da como resultado un crecimiento más rápido.
- Concentración de partículas, que determina la frecuencia de sus colisiones.
- Viscosidad del medio de dispersión. La baja viscosidad promueve tanto la difusión de las moléculas a las partículas en crecimiento como la difusión de las partículas causada por el movimiento browniano.
- Agitación mecánica, que simultáneamente dispersa las partículas dando lugar a colisiones para permitir la agregación.
- Temperatura. A mayor temperatura aumenta la tasa de crecimiento de las partículas.

2.5. Métodos de Autoensamblaje en Coloides

La ciencia de coloides ha dado lugar a un desarrollo de métodos para la síntesis de materiales o nanoestructuras a base de su autoensamblaje en condiciones de equilibrio, técnicas que se emplean en la actualidad y tienen aplicaciones en campos como la óptica, biología y química [39].

La fabricación de estructuras a partir de procesos de autoensamblaje en sistemas de nanopartículas monodispersas se ha desarrollado de tal forma que se pueden fabricar nanoestructuras con gran precisión en formas, tamaños, y propiedades químicas y físicas [43]. Se han propuesto distintos métodos para llegar a estructuras resultantes de un autoensamblaje, por ejemplo:

- **La evaporación inducida**, que mediante la regulación de temperatura, humedad, presión y otros parámetros se autoensamblan suspensiones coloidales en cristales coloidales bajo la influencia de la tensión superficial, fuerzas capilares y migración por convección.

- **Autoensamblaje en interfaces**, que propone la formación de estructuras ordenadas mediante el esparcimiento de suspensiones coloidales en la interfaz líquido-gas o líquido-líquido, donde se pueden coleccionar posteriormente.
- Métodos de autoensamblaje por **recubrimiento de centrifugación**. En este método, las fuerzas centrífugas de un sistema coloidal sujeto a rotaciones de alta velocidad, producen que las suspensiones coloidales se adhieran a la superficie de un sustrato de manera uniforme, donde posteriormente se pueden utilizar técnicas de evaporación para obtener cristales coloidales. Esta técnica usualmente es empleada en conjunto con otras para mejorar la calidad de el autoensamblaje.
- Autoensamblaje de estructuras bidimensionales mediante técnicas de **fotolitografía y grabado**. Estructuras con patrones complejos pueden ser fabricados por estos métodos. Al añadir confinamientos físicos, se han logrado fabricar estructuras en cadenas helicoidales.
- Autoensamblaje por **inducción electromagnética**, en donde se aplican campos eléctricos o magnéticos a nanopartículas cargadas, formando cristales coloidales ordenados.
- El autoensamblaje mediante **interacciones no covalentes**, que incluye interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, entre otras. Empleado para procesos *bottom-up* de nanofabricación de arquitecturas complejas de una a tres dimensiones.

Éstas técnicas asisten en el desarrollo de tecnologías como la fabricación de estructuras metálicas ordenadas, la fabricación de cristales fotónicos, y en diversas aplicaciones biológicas y electroquímicas.

Capítulo 3

Método Monte Carlo

El método de Monte Carlo consiste en seguir la evolución energética estocástica de un sistema de partículas, esto mediante la generación de una secuencia de números aleatorios en una simulación computacional. Los resultados de una simulación pueden ser reproducidos llevando a cabo otra con una serie distinta de números aleatorios, y aunque los resultados no sean exactamente iguales, se asimilan lo suficiente para poder obtener información útil del modelo estudiado.

Los modelos discretizables resultan adecuados para ser estudiados por simulaciones de Monte Carlo y en conjunto con la mecánica estadística es posible estudiar estados de equilibrio termodinámicos en sistemas de partículas coloidales suspendidas en un medio, ya que su comportamiento es descrito por el movimiento browniano, en donde se puede construir un modelo de caminos aleatorios [44].

En mecánica estadística, las propiedades termodinámicas de estados de equilibrio son calculadas mediante promedios de ensamble. La teoría parte de una función de partición de la cual se pueden describir las propiedades termodinámicas en estas condiciones:

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\mathcal{H}/k_B T} \quad (3.1)$$

en donde \mathcal{H} es el Hamiltoniano del sistema, T su temperatura y k_B la constante de Boltzmann. La suma de todos los estados posibles dependerá del tamaño del sistema y los grados de libertad de cada partícula. La probabilidad de un estado μ de un sistema será:

$$P(\mu) = \frac{e^{-\mathcal{H}(\mu)/k_B T}}{Z} \quad (3.2)$$

Notando aquí que se sigue una distribución de Boltzmann:

$$P_i \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (3.3)$$

En donde P_i es la probabilidad del sistema de estar en el estado i , en función de la energía E_i de ese estado y la temperatura del sistema.

La razón de probabilidades entre dos estados i y j se conoce como **factor de Boltzmann**:

$$\frac{P_j}{P_i} = e^{-\beta\Delta E} \quad (3.4)$$

Donde $\beta = 1/k_B T$ y $\Delta E = E_j - E_i$

3.1. Propiedades termodinámicas

Es posible establecer una relación directa entre la función de partición (3.1) y cantidades termodinámicas [45]. La energía libre puede ser calculada mediante la expresión:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (3.5)$$

Las demás cantidades se derivan de esta ecuación. La energía interna de un sistema es:

$$U = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \quad (3.6)$$

La entropía, que proporciona información sobre la cantidad de desorden del sistema, está definida en mecánica estadística mediante:

$$S = -k_B \ln P \quad (3.7)$$

siendo P la probabilidad de ocurrencia de un estado, o bien se puede determinar mediante la energía libre:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{(V,N)} \quad (3.8)$$

3.2. Integración de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es aplicable también en la evaluación de integrales definidas. Si se busca obtener la integral definida de una función $f(x)$ en un intervalo $[a, b]$:

$$y = \int_a^b f(x) dx \quad (3.9)$$

hay diferentes formas de calcular el área bajo la curva mediante la generación de número aleatorios. Una de ellos es generar puntos con coordenadas aleatorias dentro de los intervalos $x = [a, b]$ y $y = [0, y_0]$, siempre que $y_0 > f(x)$ en este intervalo. La generación de N puntos nos dará como resultado una cierta cantidad de N_0 puntos que estarán bajo la curva. Dividiendo esta cantidad de puntos por la cantidad total y multiplicandola por el área del cuadrado, nos dará una aproximación del área bajo curva, que será siempre más precisa con más números aleatorios generados:

$$y_{approx} = \frac{N_0}{N} (y_0(b - a)) \quad (3.10)$$

Otra forma podría ser generando valores aleatorios en el eje y en puntos equidistantes de x , que requeriría menor cantidad de números aleatorios generados, aunque si la función presenta demasiadas variaciones en ese rango el resultado convergería lentamente, por lo que se debería utilizar otro

método.

En lo que se llama “método en crudo”, se generan N puntos aleatorios en x y se evalúa $f(x)$ en cada punto tal que la integral se aproxima por:

$$y_{aprox} = \frac{1}{N} \sum_i f(x_i) \quad (3.11)$$

Que por la ley de los grandes números:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i f(x_i) = y \quad (3.12)$$

3.3. Muestreo Significativo

Notemos que la ecuación (3.9) puede ser escrita de la forma:

$$y = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (3.13)$$

Donde $\langle f(x) \rangle$ es el promedio no ponderado de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$, calculado por la evaluación de la función en un número grande de x_i valores aleatorios en el intervalo. Mientras más números sean, la aproximación será mejor. Sin embargo, los sistemas físicos que nos interesan estudiar siguen una distribución de Boltzmann. En regiones donde el factor de Boltzmann se puede despreciar es inútil gastar recursos de computación. Considerando esto, para generar los valores aleatorios principalmente en la región donde el factor de Boltzmann toma valores grandes, se utiliza la técnica conocida como *muestreo significativo*.

Consideremos la integral definida de 3.9 en el intervalo $a = 0, b = 1$ de acuerdo a una función de densidad no-negativa $w(x)$, reescribiendo:

$$y = \int_0^1 w(x) \frac{f(x)}{w(x)} dx \quad (3.14)$$

Si $w(x)$ es la derivada de otra función no-negativa y no-decreciente $u(x)$ tal que $u(0) = 1, u(1) = 1$:

$$y = \int_0^1 \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} du \quad (3.15)$$

Tomando un número L de valores aleatorios de u distribuidos uniformemente en $[0, 1]$, la integral se puede aproximar:

$$y \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} \quad (3.16)$$

La varianza σ_y^2 de esta aproximación es:

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{L} [\langle (f/w)^2 \rangle - \langle f/w \rangle^2] \quad (3.17)$$

Vemos que $\sigma_y^2 \propto \frac{1}{L}$, pero esta varianza se puede reducir si se elige una función $w(x)$ tal que la razón $f(x)/w(x)$ sea una función suave en x . Si $f(x)/w(x)$ es constante, la varianza será cero. Por el contrario, vemos que cuando $w(x)$ es constante, como en la evaluación de la integral 3.9, el error relativo de y puede ser grande. En los sistemas físicos de interés, sería ideal elegir w proporcional al factor de Boltzmann. Pero hay un limitante ya que ésta técnica no es extendible a integrales multidimensionales, ya que no conocemos una transformación similar que lleva la ecuación (3.14) a la (3.15) y que permita generar puntos en el espacio de configuración con una densidad de probabilidad proporcional al factor de Boltzmann. Veremos como el método de Metropolis ayuda a resolver este problema.

3.4. Algoritmo de Metropolis

En lugar de generar configuraciones aleatorias y ponderarlas con $e^{E/kT}$, se eligen configuraciones con probabilidad $e^{E/kT}$ y se ponderan uniformemente [11]. El método ideado por Metropolis consiste en generar configuraciones de un estado previo con una probabilidad de transición que depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el final. Así, la secuencia de estados generados busca siempre la minimización de la energía del sistema siguiendo un camino temporal no determinista.

En el problema a tratar, el algoritmo (figura 3.1) sigue los siguientes pasos:

1. Se posicionan N partículas aleatoriamente dentro del cilindro
2. Se calcula la energía del estado actual del sistema E_i
3. Se selecciona una partícula al azar y se le da un desplazamiento aleatorio
4. Se calcula la energía del estado del sistema después del desplazamiento E_j
5. Se calcula la diferencia de energía $\Delta E = E_j - E_i$
6. El estado consecuente se elige de acuerdo a la probabilidad:

$$P(E_i \rightarrow E_j) = \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta E} & \Delta E > 0 \end{cases}$$

7. Se repiten los pasos 2 a 5 ($N - 1$) cantidad de veces
8. Una vez desplazadas N partículas aleatorias, se concluye un paso Monte Carlo, entonces se repite el procedimiento desde la segunda instrucción hasta alcanzar MC cantidad de pasos
9. Una vez alcanzado el equilibrio del sistema se guarda la configuración de las partículas

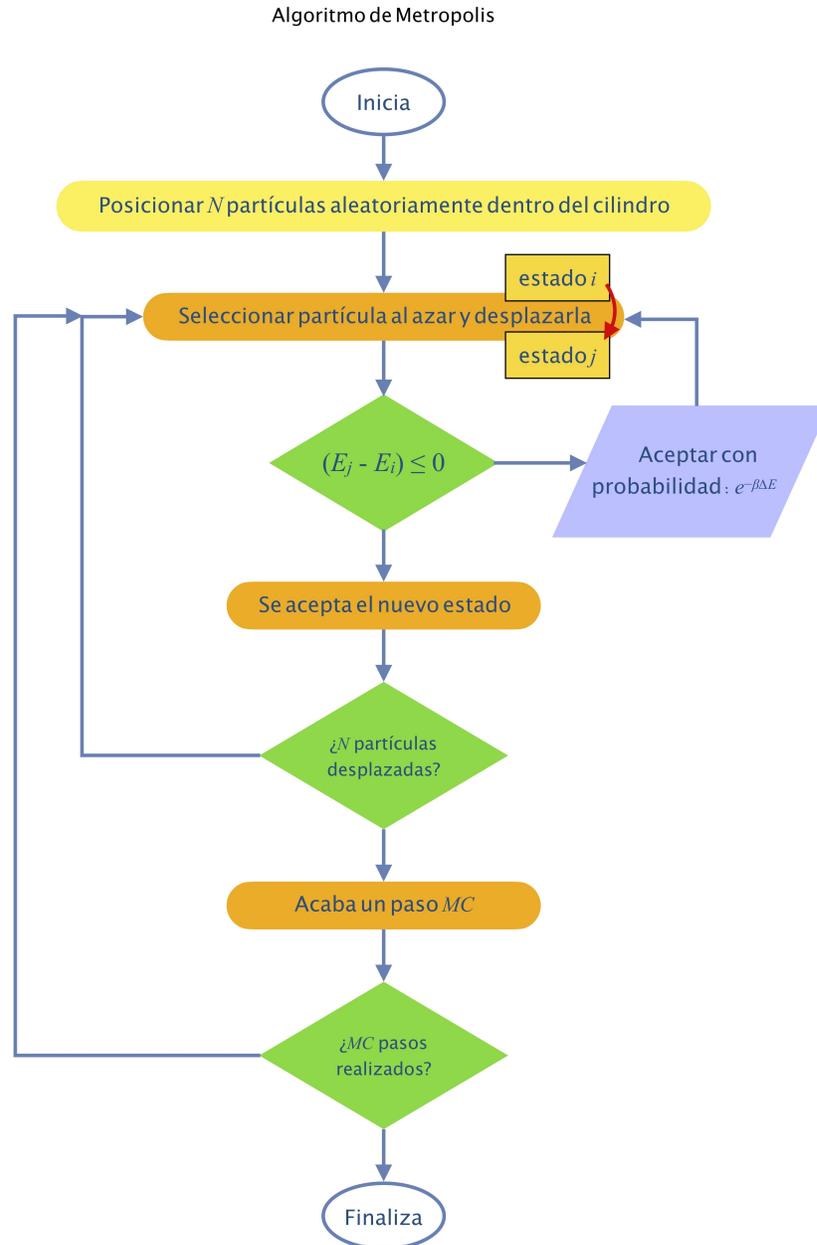


Figura 3.1: Esquema del algoritmo de Metropolis para un sistema de partículas dentro de un cilindro

Se observa que el algoritmo busca la condición de equilibrio termodinámico del sistema, ya que siempre se aceptarán los estados de menor energía hasta llegar al mínimo posible. Esta sucesión de estados se conoce como un proceso de Markov, en donde un estado del sistema depende sólo del estado precedente. La secuencia de estados se denomina cadena de Markov, y la probabilidad condicional de un estado es la probabilidad de transición de moverse de un estado i a un estado j . Si en un desplazamiento el nuevo estado resulta de mayor energía, este se acepta con una probabilidad equivalente al factor de Boltzmann, que aunque probablemente sea pequeña, es una posibilidad que se tiene que considerar ya que el principio de ergodicidad establece que todas las configuraciones del sistema pueden ser alcanzadas.

3.5. Ensamblés Estadísticos

Los sistemas a menudo se mantienen en valores fijos de variables intensivas, como temperatura, presión, etc. Las variables extensivas conjugadas, energía, volumen, etc. fluctuarán con el tiempo; de hecho, estas fluctuaciones se observarán realmente durante las simulaciones de Monte Carlo. El espacio multidimensional en el que cada punto especifica el microestado completo (especificado por los grados de libertad de todas las partículas) de un sistema se denomina *espacio fase*. Los promedios sobre el espacio fase se pueden construir considerando un gran número de sistemas idénticos que se mantienen en las mismas condiciones fijas. Éstos se denominan *ensambles*.

Los diferentes ensambles son relevantes para diferentes restricciones y dependen primordialmente del grado de aislamiento de su entorno:

- **Sistemas aislados:** aquellos donde no hay intercambio de energía o masa
- **Sistemas cerrados:** aquellos donde hay intercambio de energía pero no de masa
- **Sistemas abiertos:** aquellos donde hay intercambio de energía y de masa con su entorno

3.5.1. Ensamble canónico

Si la temperatura se mantiene fija, que es equivalente a encontrar el sistema en un termostato, se dice que pertenece al **ensamble canónico** (N, V, T) y habrá alguna distribución de energías entre los diferentes sistemas.

La función característica para describir este ensamble es la energía libre $F(N, V, T)$.

3.5.2. Ensamble microcanónico

Si, en cambio, la energía es fija, el conjunto se denomina **ensamble microcanónico** (N, V, E) , aquí el sistema está completamente aislado.

La función característica del ensamble es la entropía $S(N, V, E)$.

3.5.3. Ensamble gran canónico

En los dos primeros casos, el número de partículas se mantiene constante; si además de encontrarse en un termostato el sistema se encuentra acoplado a un depósito de partículas donde el potencial químico μ se mantiene constante y el número de partículas fluctúa, pertenece al **ensamble gran canónico** (μ, V, T) .

3.5.4. Ensamble isotérmico-isobárico

Otro ensamble que se puede estudiar es el **ensamble isotérmico-isobárico** (N, p, T) en donde la presión se mantiene constante y el volumen fluctúa.

Capítulo 4

Metodología Computacional

Las simulaciones se realizaron con el programa de FORTRAN, con ayuda de los recursos de el Laboratorio de Biofísica y Materiales Complejos de la UMDI, el Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada, y la supercomputadora Miztli administrada por la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación. Mientras que el programa en CUDA ha sido desarrollado pero aún se encuentra en fase de prueba.

4.1. Modelo

El modelo de interacción que se utilizó fue aquel representativo de partículas coloidales decoradas con polímeros, que se ha descrito anteriormente como el potencial core-corona. En la figura 4.1 se muestra el potencial junto con las escalas correspondientes a una partícula.

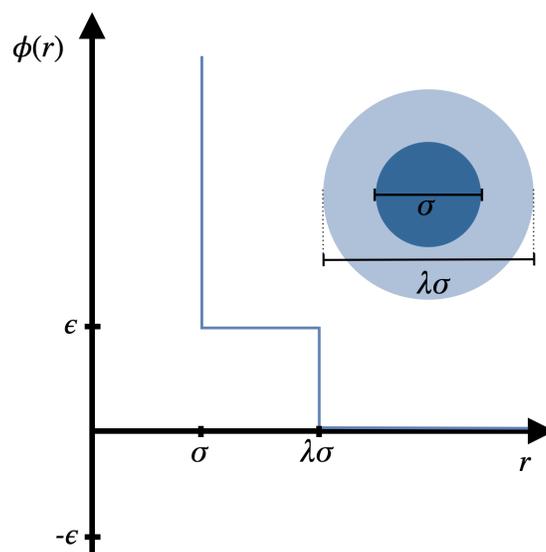


Figura 4.1: Modelo de partícula coloidal core-corona junto con su potencial de interacción

4.2. Comandos básicos de LINUX

El sistema operativo LINUX permite al usuario interactuar con la computadora por medio de la interfaz gráfica (GUI) o mediante comandos escritos en una terminal o consola denominada *shell*, en el cual palabras reservadas sirven como comandos que la computadora interpreta para ejecutar tareas o programas. Las instrucciones que uno puede ingresar pueden ser anidadas en guiones o *scripts* para ejecutar una serie órdenes y facilitar su reproducción. El lenguaje que se utiliza para escribir dichos scripts se llama **Bash**. Dentro de los scripts de Bash es posible también la declaración de variables, generación de ciclos y elementos lógicos como *and* y *or*.

Algunos comandos de LINUX permiten llevar a cabo operaciones en los directorios del sistema para navegar dentro y fuera de carpetas, crearlas, removerlas o desplegar los archivos que contiene, como `cd`, `mkdir`, `ls`. Así como comandos para la gestión y administración de archivos tales como `cp`, `mv`, `rm`.

Se desarrollaron scripts de Bash para la ejecución de las simulaciones, en donde el programa de la simulación fue copiado en diferentes directorios ordenados por los parámetros estudiados para después ejecutarlo bajo las condiciones deseadas. Esto facilitó la ejecución de las simulaciones reduciendo la cantidad de comandos a escribir y agrupandolos en una sola unidad.

4.3. Elementos de Programación en FORTRAN 90

El lenguaje de programación FORTRAN ha sido utilizado para fines científicos por muchos años. El primer compilador data de 1957 [46], sin embargo este ha evolucionado y se ha adaptado a la tecnología y programación de la época. Se ha establecido un lenguaje estándar para que pueda ser compilado en cualquier computadora donde se instale el compilador. FORTRAN 90 fue una mejora de su predecesor FORTRAN 77.

Como otros lenguajes de programación actuales, utiliza tipos de datos para declarar diferentes objetos de programación como enteros, reales, carácter y lógicos. Dentro del programa estos tipos de datos pueden aparecer como constantes literales o como variables. Las constantes literales es un valor que se establece y permanece invariable durante todo el programa, mientras que una variable puede ser modificado en las acciones del programa.

Se integran también las secuencias de control que permiten escribir instrucciones de forma secuencial, iterativa o condicional. Además permite fraccionar el código en funciones o subrutinas, en donde el programa principal puede llamar a estos subprogramas y a su vez estos pueden llamar a otros subprogramas, permitiendo una buena organización de tareas. Esto es lo que se conoce como modularización.

El programa que se utilizó para las simulaciones es un código de programación escrito en FORTRAN 90 por el Dr. Abelardo Ramírez Hernández. En él se modificaron los valores de los parámetros para cada simulación y se organizaron mediante los scripts en los directorios mencionados anteriormente, donde fueron ejecutados.

Las posiciones de la partículas son referidas a un sistema cartesiano tridimensional. Las posiciones finales se escribieron en un archivo con formato `xyz` para su visualización.

4.4. Elementos de Programación en CUDA

Se elaboró un segundo programa utilizando CUDA, un lenguaje de programación orientado en la computación paralela de NVIDIA y diseñado para el uso de sus GPUs [47]. Los lenguajes de programación secuenciales como FORTRAN llevan a cabo los procesos en un CPU, mientras que en la programación en paralelo es posible realizar miles de subprocesos simultáneamente en un GPU. CUDA es un lenguaje de programación basado en C++ diseñado específicamente para comunicar con la arquitectura de las GPUs de NVIDIA.

La funcionalidad de CUDA esta en comunicar al *host* (CPU) con un dispositivo (GPU) mandando llamar un *kernel* que es una función que se encuentra en el GPU y puede ser invocada desde el host. Los datos a utilizar son inicialmente registrados en el CPU y posteriormente se copian al GPU donde se realizan las operaciones en paralelo mediante hilos simultáneos que corren en múltiples núcleos del GPU. Una vez terminado, los resultados se copian de regreso al host donde se sigue con la programación secuencial.

La invocación del kernel requiere de una cierta configuración que sirve para especificar la cantidad de subprocesos paralelos que se generan. Esta configuración se representa mediante un *grid* que contiene la cantidad de subprocesos en subconjuntos llamados bloques. Los bloques son conjuntos semi-independientes de hilos. Cada hilo es una secuencia de instrucciones ejecutadas por un sólo núcleo. Cada hilo tiene un identificador único al que se accede con la variable `threadIdx` al igual que cada bloque con la variable `blockIdx`.

La intención de este segundo programa es de reducir el tiempo de las simulaciones. Por la naturaleza del algoritmo de Metropolis en el que cada paso depende del anterior, es imposible paralelizar este proceso. La paralelización que se ideó fue dividir el sistema en subdominios, asignar a cada uno un núcleo del GPU y realizar el algoritmo de Metropolis en hilos simultáneos.

4.5. Unidades reducidas

Las unidades de las cantidades físicas y valores de las constantes suelen ser muy pequeñas y con una gran cantidad de dígitos que para una simulación computacional resulta contraproducente ya que la imprecisión de los cálculos puede llevar a errores estadísticos grandes. Por eso se trabajan con unidades reducidas, en donde las cantidades reales se normalizan para hacer la simulación eficiente.

Como el sistema a trabajar solo consiste de un tipo de partícula, se considera la masa $m_i = 1$. En el potencial de interacción, las cantidades σ y ε también se consideran como unitarias, lo que permite utilizar σ como unidad de medida para las dimensiones de longitud.

Las unidades reducidas son:

$$\text{densidad } \rho^* = \rho\sigma^3$$

$$\text{presión } P^* = P\sigma^3/\varepsilon$$

$$\text{temperatura } T^* = k_B T/\varepsilon$$

$$\text{tiempo } t^* = (\varepsilon/m\sigma^2)^{\frac{1}{2}}t$$

$$\text{energía } E^* = E/\varepsilon$$

$$\text{fuerza } f^* = f\sigma/\varepsilon$$

4.6. Condiciones Iniciales

Las condiciones iniciales de las partículas fueron posiciones aleatorias. Siendo la única restricción que no estuvieran fuera de los límites del cilindro. El traslape de núcleos fue permitido al inicio y se fue corrigiendo durante el algoritmo de Metropolis.

Se estudiaron sistemas variando 3 parámetros, el número de partículas $N = \rho V$ que se fijó de acorde a la densidad ρ ; el volumen del cilindro $V = \pi R^2 L$ que se fijó de acorde al radio del cilindro R ; y el tamaño de la corona con el parámetro λ , de forma que:

$$R \in \{1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0\}$$

$$\lambda \in \{1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0\}$$

$$\rho \in \{0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0\}$$

Cada combinación de estos parámetros corresponde a una simulación en el ensamble canónico (N, V, T) , dando lugar a 420 diferentes sistemas de partículas estudiados. El rango de partículas fue de 12-2009. Para la temperatura se realizó un proceso de enfriamiento. Es decir la temperatura inicial comenzó en $T^* = 1,0$, y se decrementó en $\Delta T = 0,01$ cada 100000 pasos MC .

4.7. Condiciones de Frontera

Inicialmente las simulaciones se realizaron en condiciones de frontera periódicas a los extremos del cilindro imulando un cilindro de longitud infinita. En una simulación esto quiere decir que en el caso que un desplazamiento de una partícula la sacara de cualquier extremo del cilindro, ésta entra por el extremo contrario. Esto también implica que las interacciones entre las partículas se deben considerar si se encuentran en extremos opuestos.

Después se volvieron a realizar las simulaciones en condiciones de frontera cerradas, en donde ya no se permite que las partículas salgan de los extremos y no se consideran las interacciones en extremos opuestos. De acorde a los resultados se seleccionó una configuración específica para realizar múltiples simulaciones en ambas condiciones de frontera y poder comparar estadísticamente estos casos.

4.8. Confinamiento

El confinamiento en la simulación está representado mediante una caja rectangular de dimensiones $2R*2R*L$ en donde R es el radio del cilindro y L su longitud. El radio del cilindro indica la posición máxima a la que se puede encontrar el centro de masa de una partícula. Si se quisiera considerar el confinamiento efectivo en donde la partícula estuviera confinada, se debería considerar un círculo de radio $R + \sigma/2$. Se consideró $L = 40\sigma$.

4.9. Movimientos de partículas

El desplazamiento de las partículas se realizó de acuerdo a tres números aleatorios para definir la distancia que se movió en cada eje dx , dy y dz . Se consideró un desplazamiento máximo de $0,2\sigma$ en cada eje, siendo la distancia máxima permitida de $|\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}| = 0,34\sigma$.

4.10. Listas de Verlet y estructura de celdas

Cuando una partícula es desplazada en la simulación y se calculan las interacciones resultantes, sucede que debido a la naturaleza del potencial habrá muchas otras partículas con las que no podrá interactuar y resulta en un gasto computacional calcular su distancia. Una técnica utilizada para reducir el número de estos cálculos es construir una lista de vecinos (lista de Verlet) para cada partícula que contendrá solo aquellas partículas que se encuentran a un radio de corte r_c . Sin embargo, ésta lista se debe actualizar cada cierto número de pasos y para sistemas grandes éste cálculo puede resultar contraproducente por lo que se introduce un paso adicional. El sistema se divide en celdas de dimensión l , pequeñas comparadas con las dimensiones del sistema pero más grandes comparadas con r_c . Así, en cada movimiento de una partícula se buscan solamente las interacciones dentro de su celda o las celdas vecinas, sin tener que realizar cálculos innecesarios en el resto del volumen.

4.11. Archivos de salida y Visualización

Como se ha mencionado, se guardaron las configuraciones finales en archivos de formato `xyz`. Este tipo de archivo contiene las coordenadas de cada partícula dividido por columnas. Así la información se encuentra organizada para facilitar su lectura. Se utilizaron softwares de visualización molecular Ovito [48] y VMD [49] para la visualización de las configuraciones, en donde se puede cargar los archivos `xyz` y los programas crean una representación visual de las partículas en 3D. Ovito cuenta con herramientas integradas para hacer análisis del sistema como identificar las interacciones a cierto radio de corte que es útil en identificar las estructuras formadas.

4.12. Factor de estructura y Difractogramas

El factor de estructura es una función que sirve como descripción matemática de como un material dispersa radiación incidente.

Considerando una cantidad escalar $\phi(\mathbf{r})$ definida en un volumen V , se define su transformada de Fourier:

$$F(\mathbf{k}) = \int_V \phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

En donde se interpreta la función ϕ en términos de la frecuencia espacial \mathbf{k} en lugar de posiciones puntuales \mathbf{r} , que resulta útil en experimentos de dispersión. En la aproximación de Born (cuando el campo dispersado es mucho más débil que el campo incidente), la amplitud de la onda dispersada correspondiente al vector de transferencia \mathbf{k} es proporcional a $\phi(\mathbf{k})$, en donde \mathbf{k} es igual a la diferencia entre los vectores de onda del campo incidente y dispersado. A menudo, solo la intensidad de la onda dispersada $I(\mathbf{k})$ se puede detectar, de forma que $I(\mathbf{k}) \sim |\phi(\mathbf{k})|^2$.

Si el sistema estudiado está constituido de N componentes iguales, es conveniente expresar la variación de ϕ debido a la morfología de las partículas individuales mediante una función $f(\mathbf{r})$, tal que:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = f(\mathbf{r}) * \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (4.2)$$

en donde \mathbf{R}_j son las posiciones de las partículas. En la segunda igualdad, se expresa la intensidad de la onda dispersada como la convolución de la función f , que describe la “forma” de las partículas con la suma de funciones delta de Dirac que depende solo de sus posiciones. Usando la propiedad de que la transformada de Fourier de una convolución es simplemente el producto de las transformadas de Fourier de los dos factores, tenemos:

$$I(\mathbf{k}) \sim |\phi(\mathbf{k})|^2 = |f(\mathbf{k})|^2 \times \left(\sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \right) \times \left(\sum_{m=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \right) = |f(\mathbf{k})|^2 \sum_{jm} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} \quad (4.3)$$

En general, las posiciones de las partículas no son fijas y la medición se realiza durante un tiempo de exposición finito y con una muestra macroscópica (mucho mayor que la distancia entre partículas), por lo que la intensidad medida es un promedio $\langle I(\mathbf{k}) \rangle$. De forma que se puede escribir:

$$\langle I(\mathbf{k}) \rangle \sim \langle |\phi(\mathbf{k})|^2 \rangle = N |f(\mathbf{k})|^2 S(\mathbf{k}) \quad (4.4)$$

Definiendo al **factor de estructura**:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{jm} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m)} \right\rangle \quad (4.5)$$

Como resultado, con esta información se puede generar un patrón de dispersión de luz que se conoce como **difractograma**, en donde se proyectan las intensidades de los haces dispersados en un plano.

En algunas configuraciones resultantes de las simulaciones, principalmente las más ordenadas, se realizó un análisis de su grado de ordenamiento, correspondiente a un factor de estructura en dos

dimensiones $S(k)$ calculado en planos donde se proyectaron capas de partículas.

Las capas se proyectaron en el plano $r\theta - z$ mediante el cambio de coordenadas:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad z = z \quad (4.6)$$

Mediante las posiciones de las partículas en cada capa, se calculó el factor de estructura:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_s} \left| \sum_{j=1}^{N_s} e^{(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j)} \right|^2 \quad (4.7)$$

en donde \mathbf{k} es el vector de onda, \mathbf{R}_j es la posición del vector en la j -ésima partícula y N_s el número de coloides en la capa proyectada. Se calcularon también difractogramas para las estructuras relevantes.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Las configuraciones de equilibrio de cada sistema estudiado dieron lugar a una gran variedad de arreglos coloidales, en donde la organización de las partículas comprendió desde composiciones simples y desordenados a estructuras complejas helicoidales y sumamente ordenadas. Los sistemas estudiados se podrían comparar con estudios experimentales tomando σ como un diámetro coloidal de ~ 500 nm (para $R = 2,0$), que resulta en un diámetro del cilindro de $2,0 \mu\text{m}$ y una altura de $20 \mu\text{m}$, comparable a lo reportado por Wu et al. [35].

5.1. Estructuras

En las figuras 5.1-5.4 se muestran algunos ejemplos de morfologías detalladas. Las esferas azul oscuro representan los núcleos duros de los coloides, mientras que las esferas azul claro transparentes representan la corona, a escala. Se detallan también las interacciones entre coronas mediante conectores naranja, que ayudan a mostrar la estructura subyacente de la configuración. Las diferentes perspectivas de las visualizaciones son: (a) vista desde un extremo; (b) vista lateral; (c) acercamiento a la estructura; (d) acercamiento a las interacciones resultantes de la superposición de coronas.

En la figura 5.1 se observa una estructura de dos espirales concéntricas. Ésta configuración se seleccionó para repetir la simulación muchas veces bajo condiciones de frontera periódicas y cerradas, donde cada una se hizo con una distinta secuencia de números aleatorios. En los resultados se observó que la quiralidad de los sistemas se presentaba al formar las espirales en ambas direcciones de rotación sin preferencia alguna, observado en también en los sistemas bidimensionales reportados por Fonseca y Mendoza [8] al mismo valor de λ . Además, en ambas condiciones de frontera se llegaba a la misma estructura, con las dos espirales concéntricas formándose siempre en la misma dirección de rotación. Esto también indica que las condiciones de frontera periódicas son incompatibles con la escala de longitud de la morfología lo que permite que en algunos casos se formen estructuras helicoidales en distintos sentidos en un mismo sistema, que se puede observar en la figura 5.2, en donde se forman tres hélices que cambian de dirección por la mitad del cilindro.

En la figura 5.3 se observa la distribución de partículas que se realizó a lo largo del cilindro formando anillos en la superficie, además se observa un capa interna de partículas en donde tres

partículas se ordenarían en triángulos entre cada anillo, lo que se ve en los conectores de las interacciones. La formación de una doble hélice se muestra en la figura 5.4, estructura particularmente interesante ya que se asimila a moléculas conocidas como el ADN. Estas estructuras han sido también reportadas en estudios experimentales por Dobriyal et al. [50].

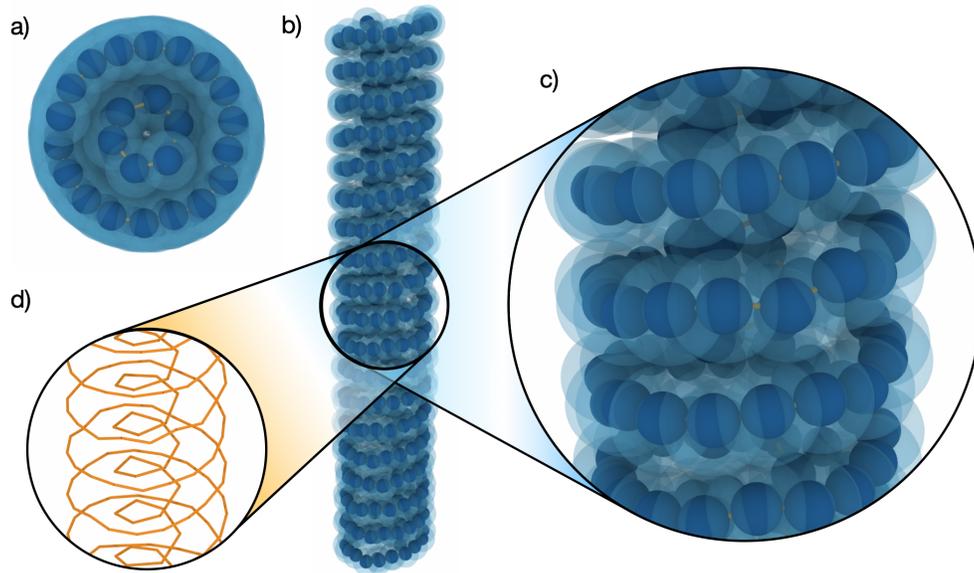


Figura 5.1: Configuración representativa de la simulación $R = 3,0$, $\lambda = 2,0$, $\rho = 0,4$ en donde se formó una estructura de espirales concéntricas, ambas en la misma dirección de rotación.

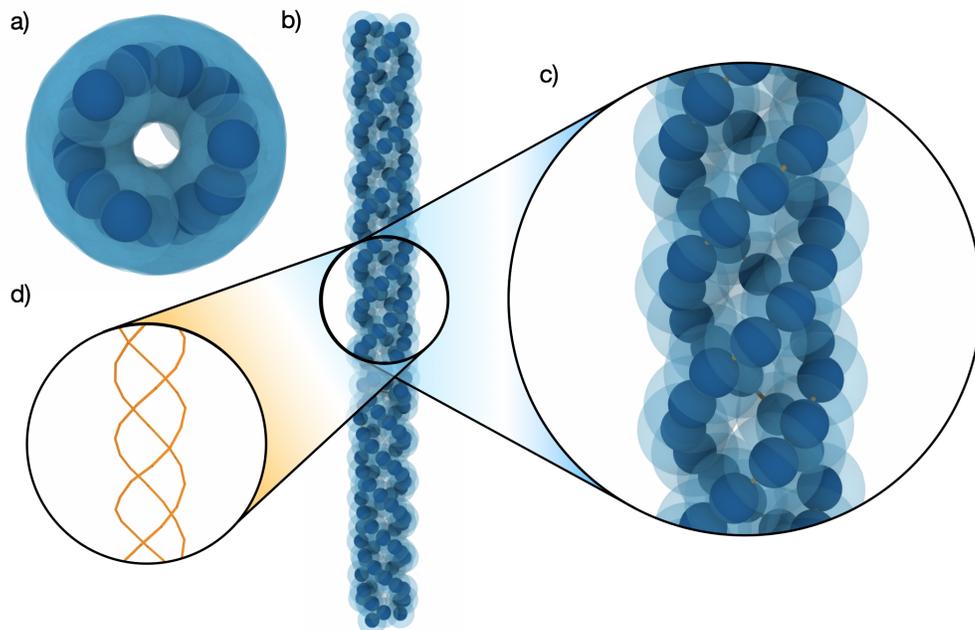


Figura 5.2: Configuración representativa de la simulación $R = 1,5$, $\lambda = 2,0$ y $\rho = 0,6$ en donde se observa la formación de múltiples helices a lo largo del cilindro.

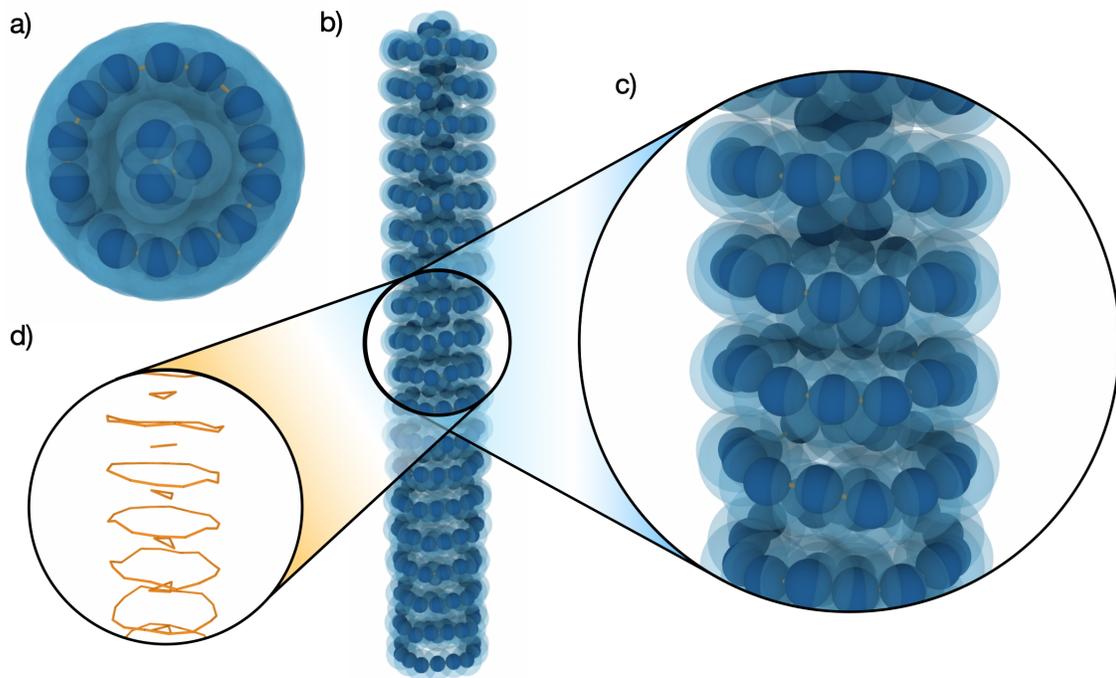


Figura 5.3: Configuración representativa de la simulación $R = 2,5$, $\lambda = 2,0$, $\rho = 0,4$ en donde se formaron anillos externos e internos.

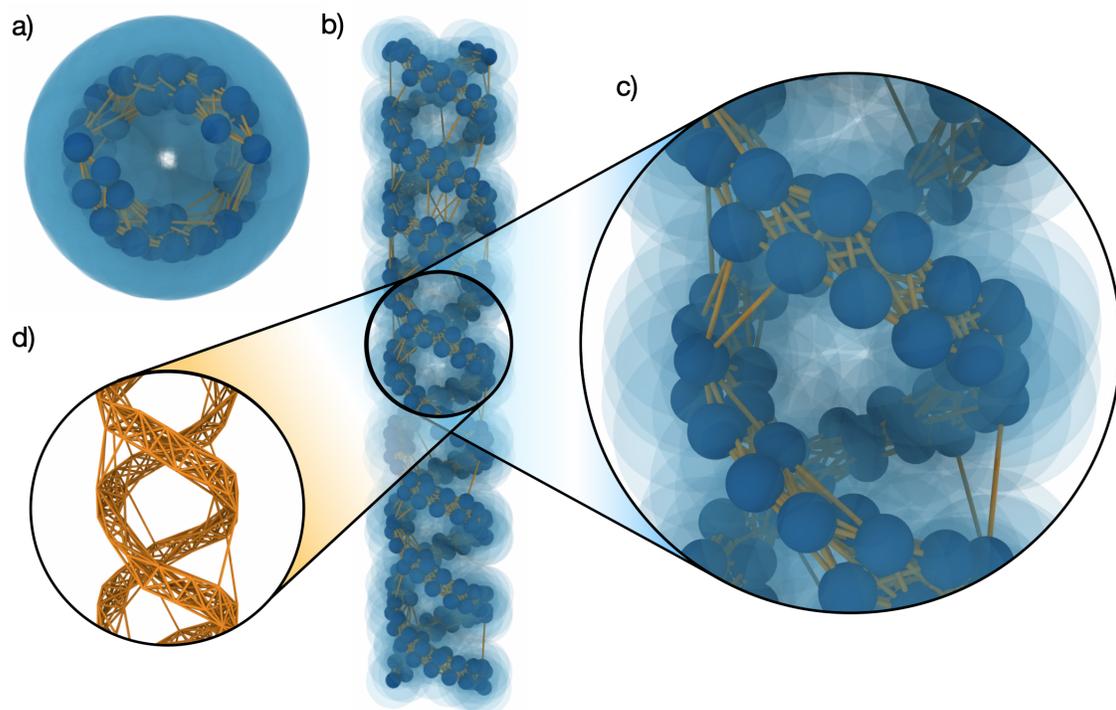


Figura 5.4: Configuración representativa de la simulación $R = 3,0$, $\lambda = 3,5$ y $\rho = 0,3$ en donde se observa la formación de una doble hélice.

5.2. Clasificaciones

Las estructuras resultantes del autoensamblaje se clasificaron en diferentes morfologías de acuerdo al orden espacial de las partículas a lo largo del cilindro y en un corte transversal, siendo ambas de importancia ya que una perspectiva transversal permitiría identificar las distribuciones concéntricas de las partículas que no se identificarían fácilmente desde una vista lateral, como en algunas configuraciones que formaron capas concéntricas de partículas. Así se redujeron la gran cantidad de configuraciones en grupos de estructuras para identificar las regiones donde se autoensamblarían dichas estructuras.

Se intentó minimizar el número de clasificaciones necesarias para identificar todas las configuraciones, por lo que de todos los sistemas clasificados a una misma categoría hay algunos que definen mejor la estructura mientras que los demás podrían encontrarse en una transición de una región a otra, clasificándolos a aquella dónde hubiera más similitud. Considerando esto, tampoco se hizo una distinción de los empaquetamientos compactos entre hexagonal o cúbico centrado en las caras, o la formación de anillos donde se presentara o no una hilera de partículas al centro del cilindro. En la figura 5.5 se observan representaciones visuales de cada clasificación.

Las clasificaciones se definen como:

- **Amorfo:** Partículas distribuidas aleatoriamente sin orden
- **Cúmulos:** Grupos distribuidos de partículas
- **Hélices:** Partículas formando varias espirales entrelazadas a lo largo del cilindro
- **Espiral (una hélice):** Una única espiral a lo largo del cilindro
- **Espiral (hélices coaxiales):** Dos o más espirales concéntricas que se forman en la misma dirección de rotación
- **Columnas:** Hileras de partículas que se forman de un extremo a otro del cilindro
- **Bloques columnares:** Bloques de partículas en forma de columnas que no se forman de un extremo a otro del cilindro
- **Anillos:** Círculos equidistantes de partículas que se forman al borde de la circunferencia del cilindro con la posibilidad de una hilera de partículas en el centro
- **Doble hélice:** Dos espirales formándose en direcciones opuestas a lo largo del cilindro
- **Empaquetamiento compacto aleatorio:** Sistemas densos sin ningún orden en particular
- **Empaquetamiento compacto:** Sistemas densos que muestran orden en su arreglo
- **2, 3 y 4 Capas concéntricas:** Dos, tres o cuatro capas concéntricas de partículas sin formar alguna estructura en particular

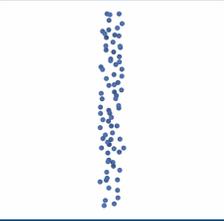
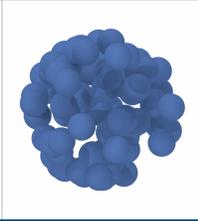
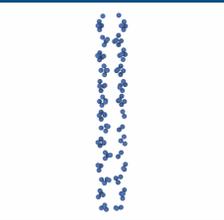
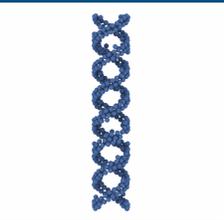
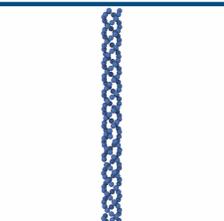
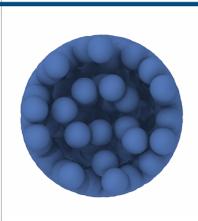
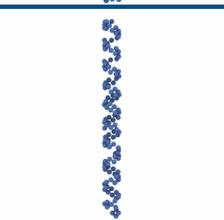
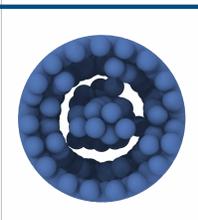
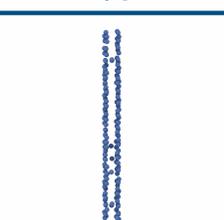
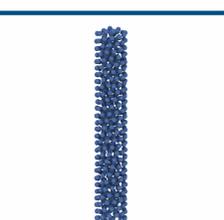
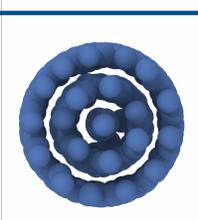
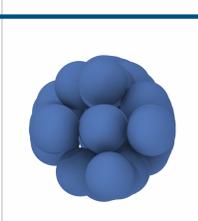
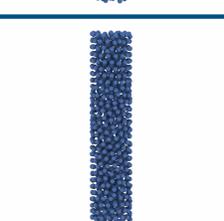
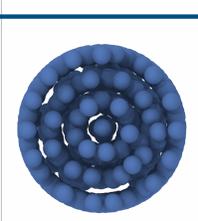
amorfo			anillos		
cúmulos			doble hélice		
hélices			empaquetamiento compacto aleatorio		
espiral (una hélice)			empaquetamiento compacto		
espiral (hélices coaxiales)			2 capas concéntricas		
columnas			3 capas concéntricas		
bloques columnares			4 capas concéntricas		

Figura 5.5: Estructuras representativas de cada una de las clasificaciones que se identificaron en el estudio. Se muestra la vista lateral y desde un extremo del cilindro.

5.3. Diagramas de fase

Una vez clasificados los sistemas, en cada volumen estudiado se desarrolló un diagrama de fase en el rango del parámetro repulsivo λ como función de la densidad ρ , identificando regiones donde se autoensamblarían las estructuras que se observaron. El código de colores asociado con las clasificaciones es el mismo en todos los diagramas de la figuras 5.6-5.12.

En $R = 1,0$ (figura 5.6) se presentó la región mas amplia de estructuras amorfas, predominante en bajas densidades. La distribución de las partículas en cúmulos también se vio favorecida por un confinamiento reducido, al igual que una pequeña región de estructuras helicoidales. Además fue en el único diagrama donde se identificaron estructuras de bloques columnares, que se identificaron en la región densa donde a mayores volúmenes se formarían las estructuras de empaquetamiento compacto.

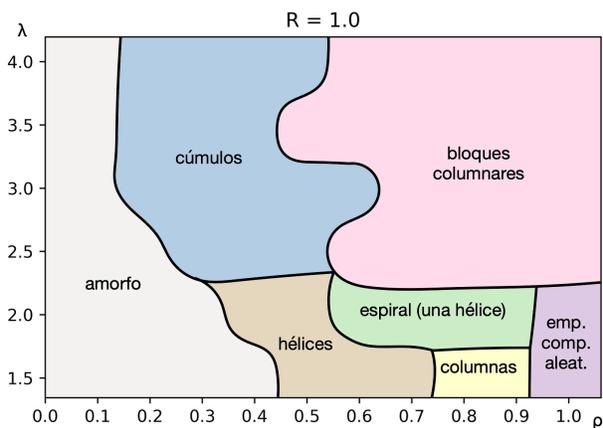


Figura 5.6: Diagrama de fases a $R = 1,0$

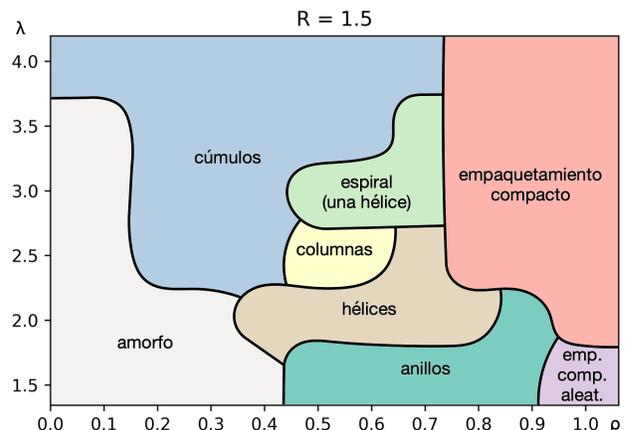
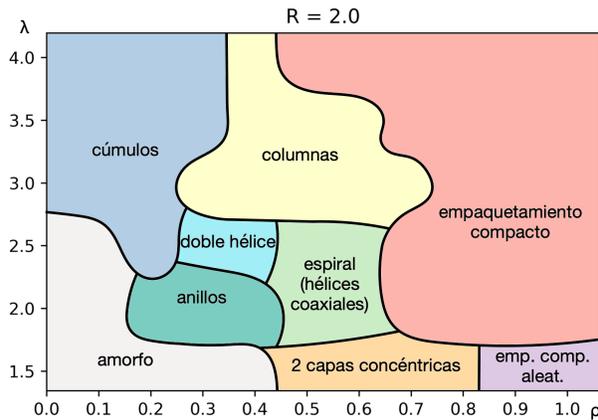
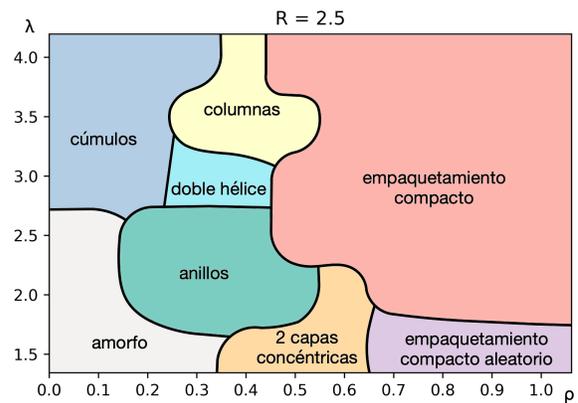


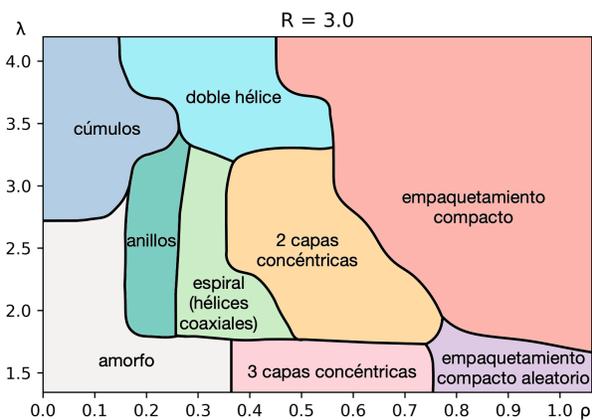
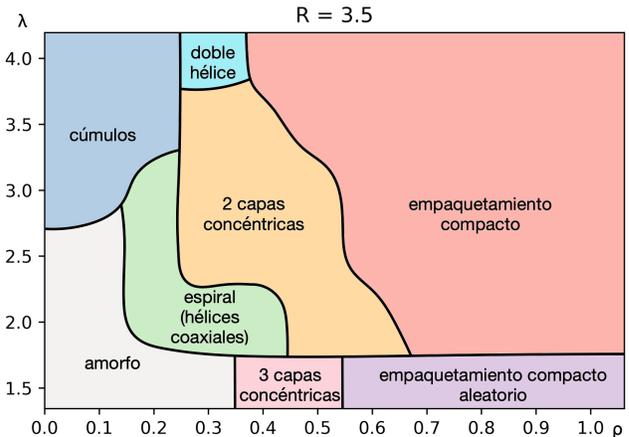
Figura 5.7: Diagrama de fases a $R = 1,5$

Al confinamiento de $R = 1,5$ (figura 5.7) la región de cúmulos predominó sobre las otras, siempre a densidades bajas o intermedias pero altos valores de lambda. La formación de hélices al igual que las espirales sencillas y las columnas se vieron favorecidas por lambdas mayores si se compara con $R = 1,0$, observando anillos en donde se formarían éstas estructuras a menor espacio. En las densidades altas se observó el ordenamiento de las partículas en sistemas compactos ordenados, en donde tamaños mayores de la capa de la corona permitió el empaquetamiento de las partículas.

En el diagrama de $R = 2,0$ (figura 5.8) se observa que la region de estructuras amorfas tiende a hacerse mas pequeña, mientras que el empaquetamiento compacto tiende a aumentar mientras mas espacio y partículas haya presente en el sistema. Es interesante también notar que estructuras columnares se ven favorecidas en lambdas mayores y densidades bajas, mientras que los anillos se favorecen a menores densidades pero lambda mayor que en $R = 1,5$. El aumento de espacio de confinamiento permite que se formen capas concéntricas de partículas, ya sea sin ningún orden en específico o en forma de espiral. Se identificó una región pequeña donde se formarían dobles hélices en proximidad con estructuras como anillos y espirales.

Figura 5.8: Diagrama de fases a $R = 2,0$ Figura 5.9: Diagrama de $R = 2,5$

En $R = 2,5$ (figura 5.9) no se identificaron estructuras de espirales concéntricas. En su lugar, los sistemas se vieron favorecidos por la formación de anillos y sistemas compactos. Se nota también que la región de columnas decrece en comparación con el diagrama anterior, por lo que se entiende que son características de confinamientos menores. Las estructuras de dobles hélices se formaron a mayores tamaños de la corona. El empaquetamiento predomina en densidades altas pero en el límite donde la corona es pequeña, que tiende a ser una esfera dura, se organiza de una forma aleatoria.

Figura 5.10: Diagrama de fases a $R = 3,0$ Figura 5.11: Diagrama de $R = 3,5$

Aumentando el espacio de confinamiento claramente se identifican ciertas tendencias. Una es que los sistemas menos densos continúan a carecer de ordenamiento si las interacciones son escasas, o agruparse en cúmulos mientras mas número partículas interactúan. Otra es que la naturaleza repulsiva de las partículas da lugar a distribuciones coaxiales como vemos en las formación de espirales y las regiones de 2 y 3 capas concéntricas en el diagrama de $R = 3,0$ (figura 5.10). Mientras que en los sistemas mas densos la cantidad de interacciones influye en que tanto se ordenarán las

partículas.

En en $R = 3,5$ (figura 5.11) se observa una región pequeña de dobles hélices por lo que ésta se disminuye y se observa solamente en grandes tamaños de la corona, lo que da a entender que es una región específica a restricciones espaciales. Además, esta fase aparece siempre vecina a aquella de cúmulos, siempre a densidades mayores. El empaquetamiento compacto comienza a ser mas aparente no solo en densidades altas sino también intermedias.

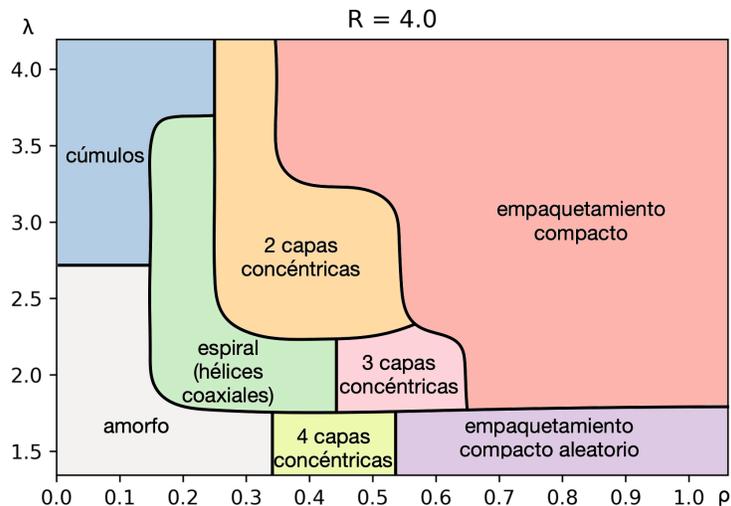


Figura 5.12: Diagrama de $R = 4,0$

En el mayor confinamiento estudiado $R = 4,0$ (5.12) se observa que las regiones de distribución coaxiales aparecen a densidades intermedias, y es importante notar que mientras menos interacciones haya entre las partículas existe la posibilidad de formar más capas, que es lo que se observa en la región de 4 capas concéntricas que se identifica en tamaños pequeños de la corona, y mientras éste aumenta se ve la formación de 3 y después 2 capas. Esto indica que mientras menos interacciones pueda haber será posible formar más capas concéntricas.

5.4. Análisis de estructura

El análisis de ordenamiento se realizó proyectando las posiciones de las partículas vecinas a la superficie del cilindro en un plano $r\theta - z$, y en casos donde hubieran múltiples capas concéntricas, se estableció un intervalo de radio para proyectar las capas internas. Una vez construido el plano con las posiciones, se analizaron las estructuras realizando perfiles de dispersión de luz y sus factores de estructura bidimensionales correspondientes al plano. En los difractogramas se obtienen patrones de dispersión para morfologías específicas, mientras que el factor de estructura es útil para identificar las escalas de longitud características de una disposición dada ℓ , definiendo picos donde se preserva el orden. Las proyecciones se realizaron en configuraciones donde su estructura estuviera claramente definida de acorde a su clasificación.

A continuación se muestra dicho análisis para una configuración de cada clasificación de estructuras en el diagrama de fases de $R = 3,0$ (a excepción de la fase amorfa). En cada figura, se muestra una representación visual en (a) desde una perspectiva lateral y en una sección transversal donde el círculo rojo indica la capa proyectada, en (b) se muestra la proyección en un plano donde $l = r\theta$ de acuerdo con el radio medio del intervalo de la capa proyectada, en (c) se grafica el factor de estructura de acuerdo a la ecuación 4.7 mientras que en (d) se muestra el patrón de dispersión de luz (difractograma).

5.4.1. Cúmulos

En la distribución de cúmulos se observa que existe un cierto ordenamiento para $k \approx 1,70$ con $S(k) \approx 31$ en la figura 5.13c, correspondiente a una escala de longitud $\ell \sim 2\pi/1,70 \sim 3,7$ que equivale a la distancia entre los diferentes grupos de cúmulos (figura 5.13a), se observa también este ordenamiento en la proyección (figura 5.13b), mientras que las distancias entre partículas de un mismo grupo varía en cada uno. En sistemas bidimensionales también se han reportado configuraciones de cúmulos [7].

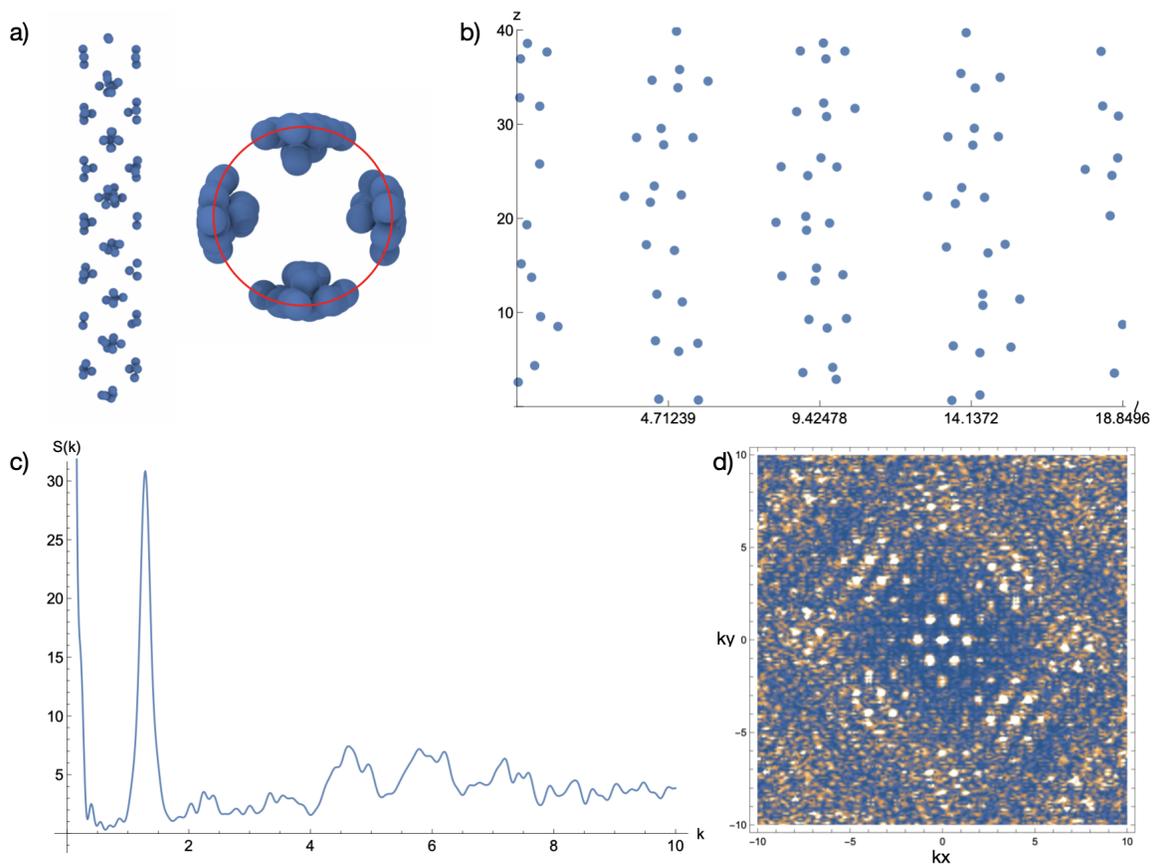


Figura 5.13: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 4,0$ $\rho = 0,1$ en donde se analiza la distribución de cúmulos en la superficie del cilindro.

5.4.2. Anillos

En una estructura que mostró una distribución a lo largo del cilindro en forma de anillos, la capa que la conformó mostró tener una escala de longitud relevante a su ordenamiento en $k = 2,5$ correspondiente a $\ell \sim 2\pi/2,5 \sim 2,5$ observado en un pico definido en $S(k) \approx 20$ (figura 5.14c), equivalente al espaciamiento entre cada anillo, mientras que en cada uno de ellos se notó un ligero ordenamiento en $k \approx 4,3$ con $S(k) \approx 8$, correspondiente a la escala de longitud $\ell \sim 2\pi/4,3 \sim 1,4$ del espaciamiento entre partículas en cada anillo.

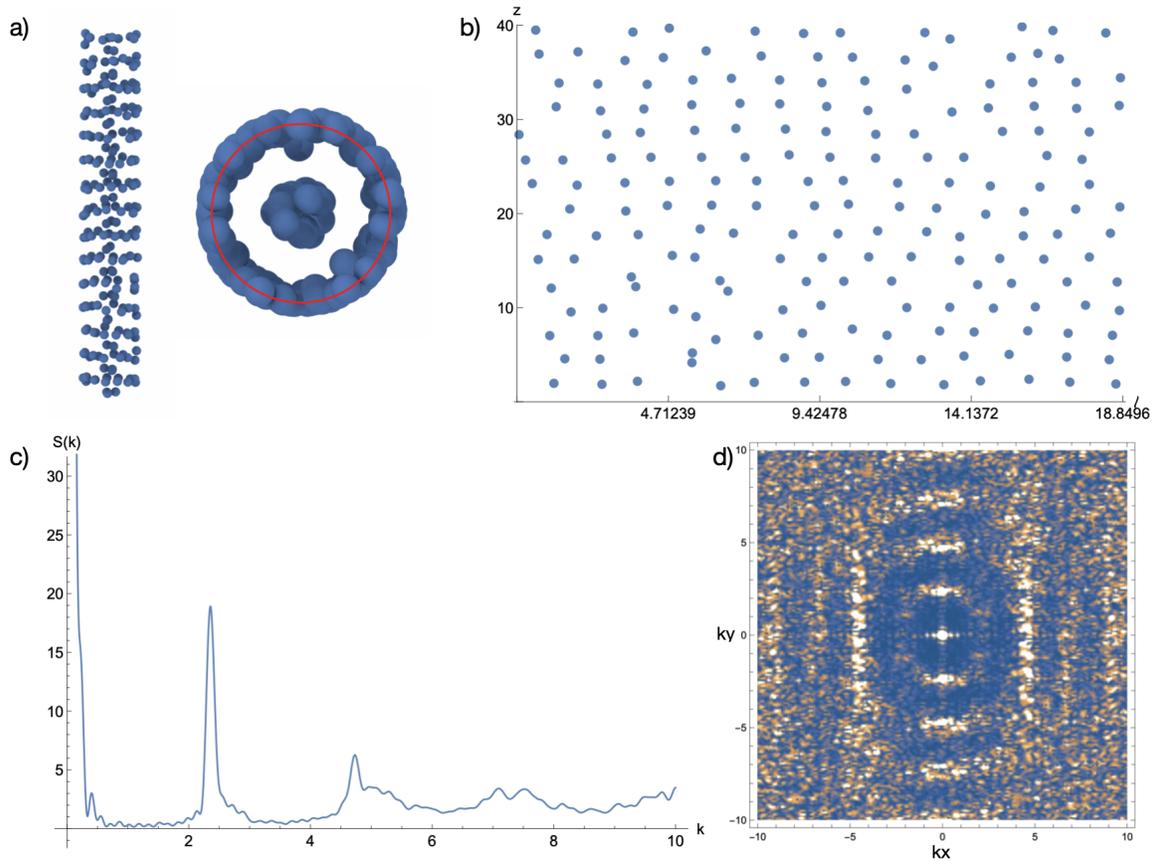


Figura 5.14: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 2,5$ $\rho = 0,2$ en donde se analizan anillos en la superficie del cilindro.

5.4.3. Espirales

En la configuración de espirales concéntricas se proyectaron tanto la espiral externa como la interna, figuras 5.15b y 5.16b respectivamente, en donde el mismo ordenamiento se vio preservado en cada una de ellas, al identificar las mismas escalas de longitud (figuras 5.15c y 5.16c) en $k = 3$ y $S(k) \approx 20$, $\ell \sim 2\pi/3 \sim 2$ correspondiente a la distancia entre cada giro consecutivo (paso) de las hélices (figuras 5.15a y 5.16a) y para $k = 6$ y $S(k) \approx 10$, $\ell \sim 2\pi/6 \sim 1$, que corresponde a la distancia entre cada partícula de una espiral. Los picos definidos de $S(k)$ indica un ordenamiento de largo alcance.

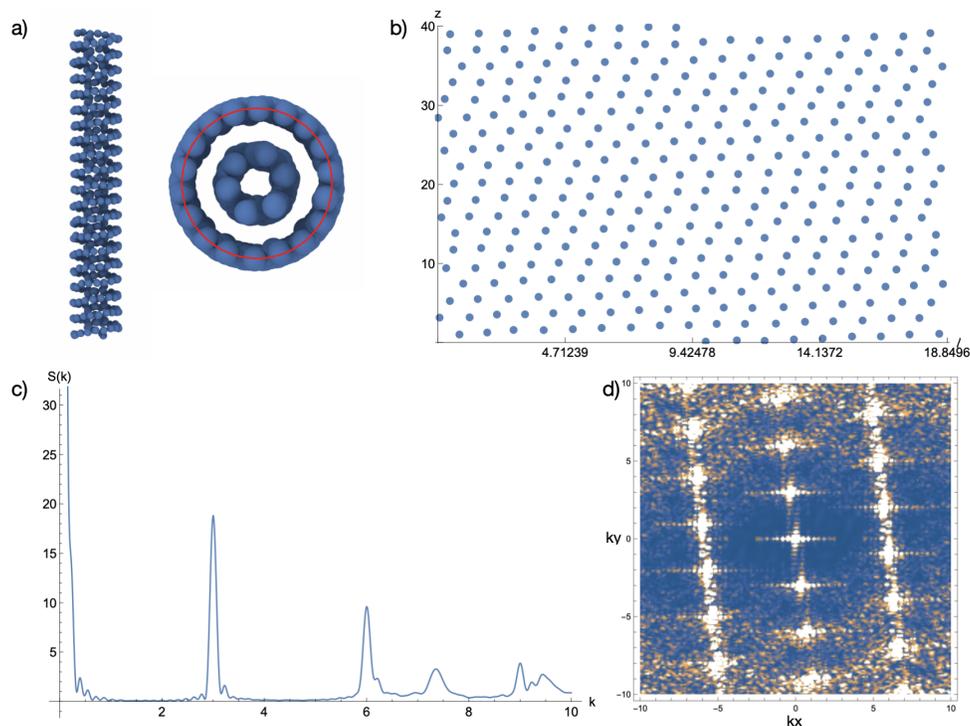


Figura 5.15: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 2,0$ $\rho = 0,4$ en donde se analiza la espiral externa.

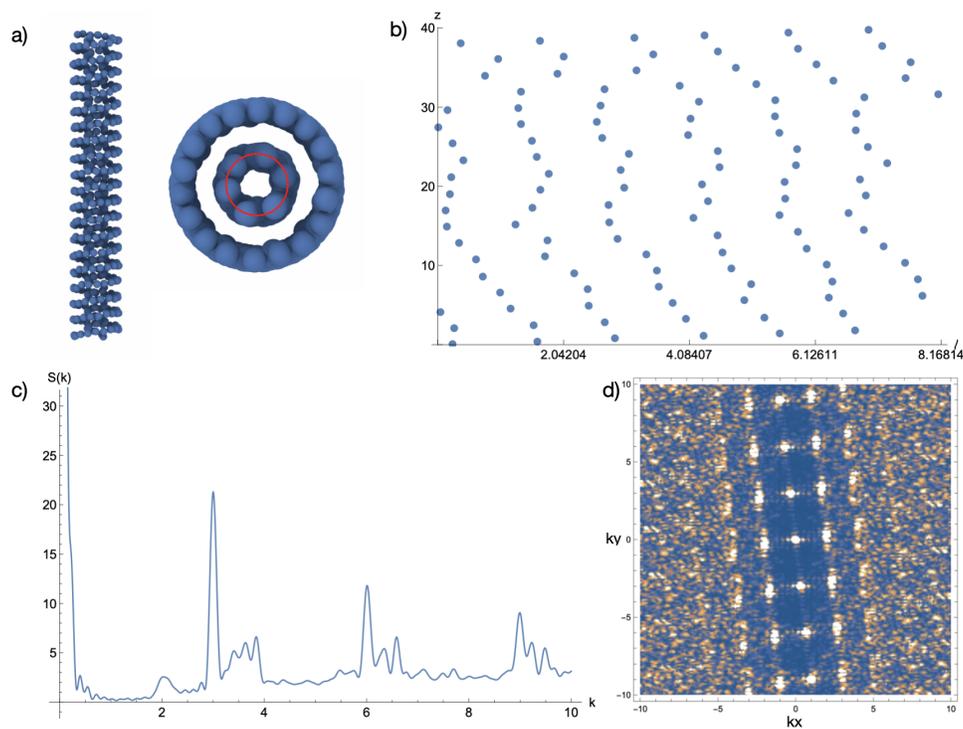


Figura 5.16: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 2,0$ $\rho = 0,4$ en donde se analiza la espiral interna.

5.4.4. Doble hélice

En la estructura de doble hélice, se observó una escala de longitud importante en $k \approx 1,75$ y $S(k) \approx 15$ de $\ell \sim 2\pi/1,75 \sim 3,6$ correspondiente al paso de la doble hélice. Al comparar con el análisis de espirales, se observa que el paso de las espirales o hélices se puede regular ajustando la escala de longitud de la corona. Una λ mayor conduce a un patrón de empaquetamiento en el que se alarga el paso de los giros resultantes en la capa más externa del cilindro.

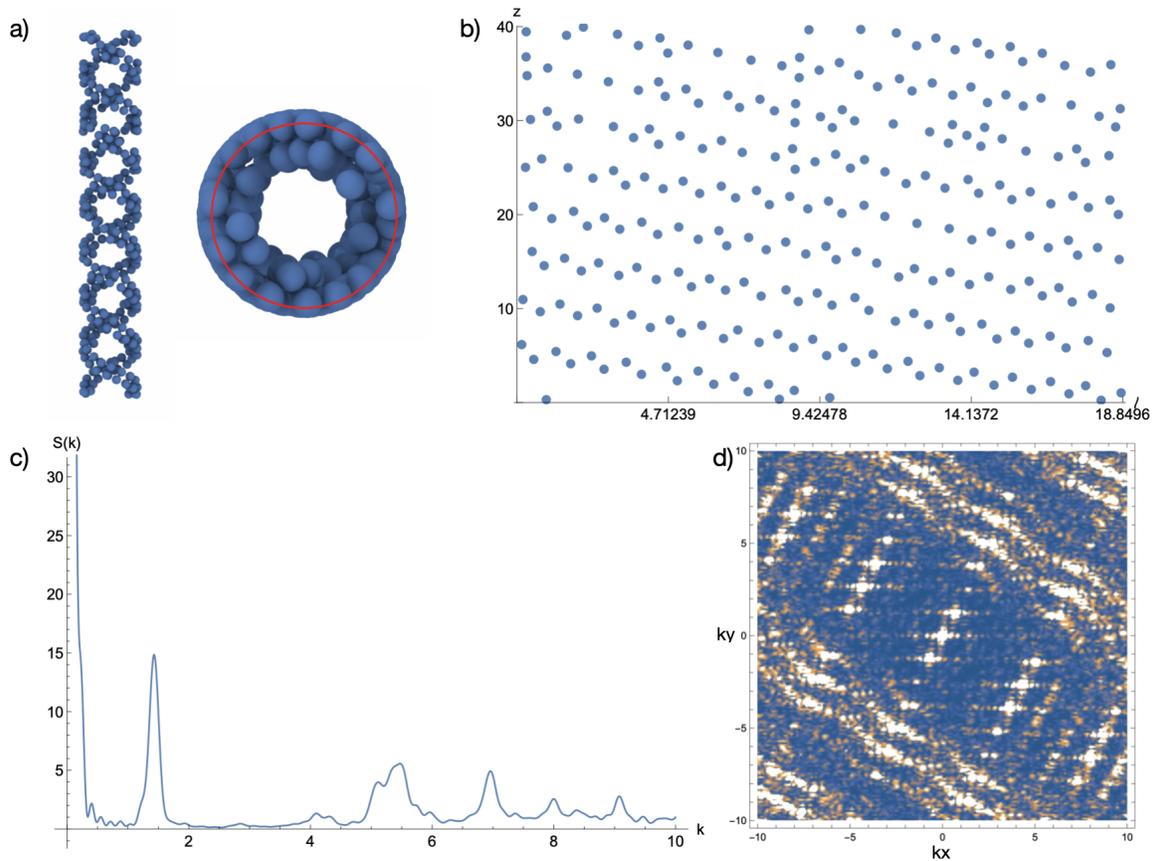


Figura 5.17: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 3,5$ $\rho = 0,3$ en donde se analiza una doble hélice.

5.4.5. 2 y 3 Capas concéntricas

En un configuración de dos capas concéntricas se observa que la capa externa tiene un ordenamiento a una una escala de longitud en $k = 6$ y $S(k) \approx 12$, equivalente a $\ell \sim 1$. Mientras que en la capa interna no se mostró ningún orden (figuras 5.18 y 5.19).

En la fase de tres capas concéntricas se proyectó la capa externa y la capa interna intermedia (figuras 5.20 y 5.21) en donde imperó el orden en $k = 4,5$ y $S(k) \approx 15$ de $\ell \sim 1,4$, en la capa interna se observaron además otras escalas de longitud relevantes (figura 5.21c).

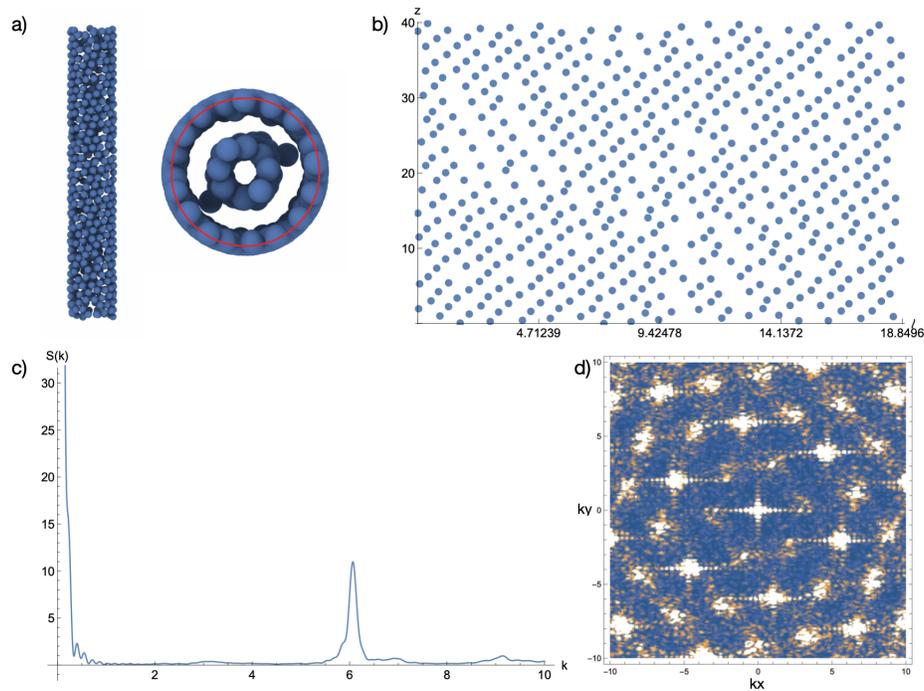


Figura 5.18: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 2,0$ $\rho = 0,6$ en la fase 2 capas concéntricas, donde se analiza la capa externa.

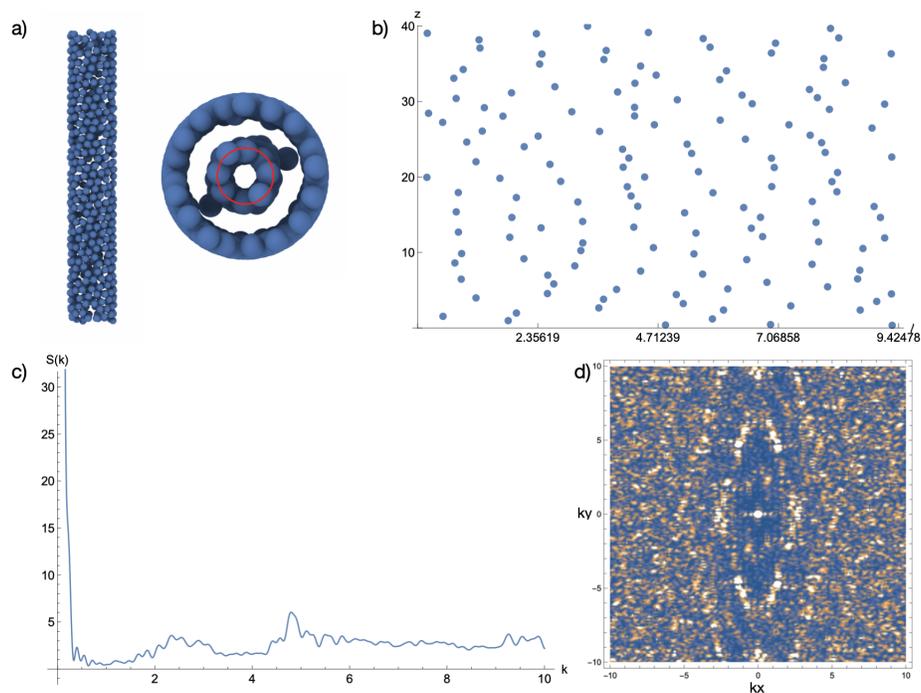


Figura 5.19: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 2,0$ $\rho = 0,6$ en la fase 2 capas concéntricas, en donde se analiza la capa interna.

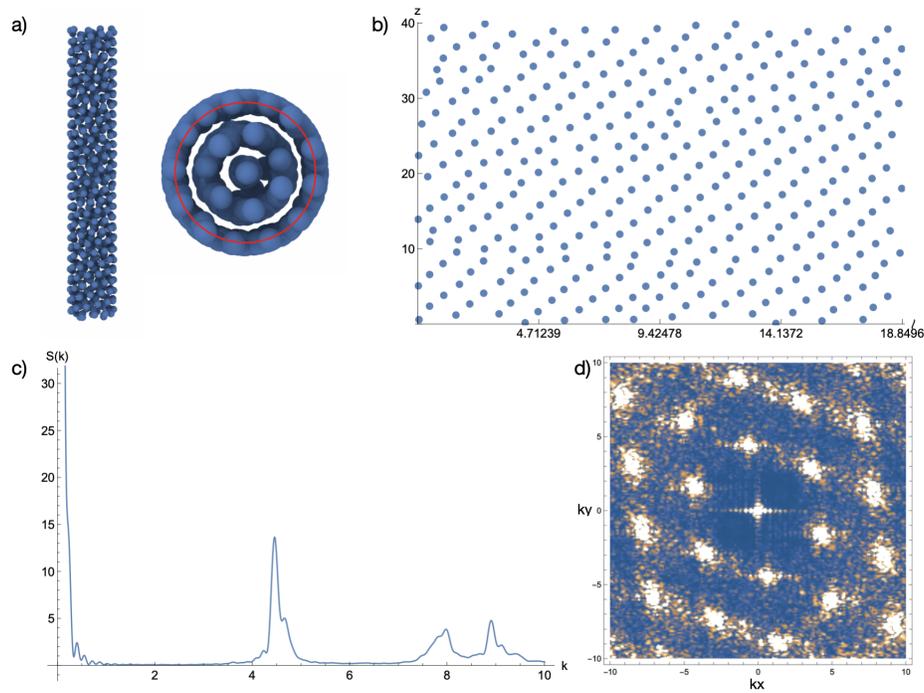


Figura 5.20: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 1,5$ $\rho = 0,5$ en la fase 3 capas concéntricas, en donde se analiza una capa externa.

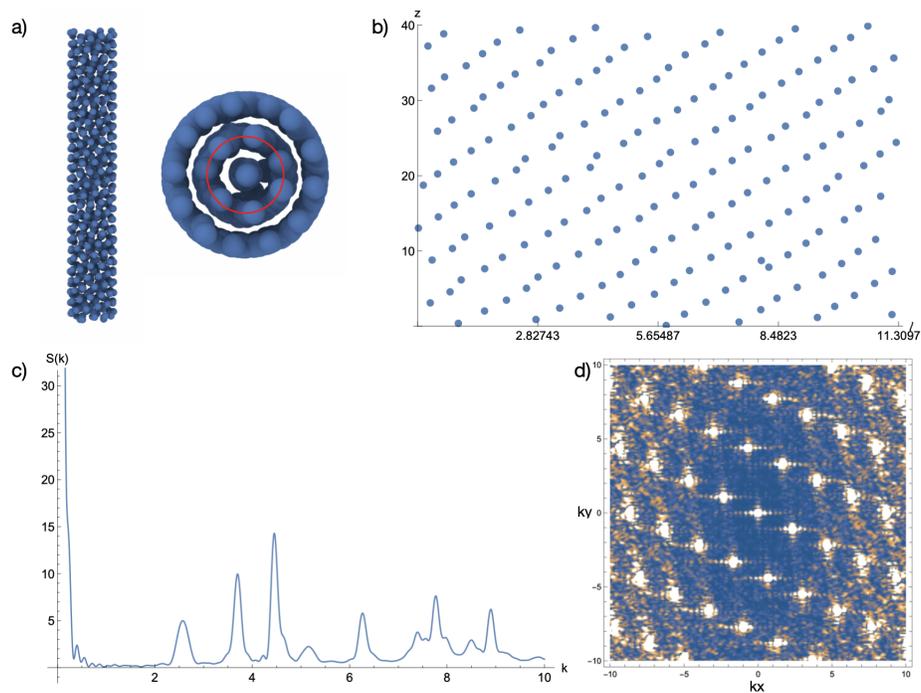


Figura 5.21: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 1,5$ $\rho = 0,5$ en la fase 3 capas concéntricas, en donde se analiza la capa intermedia.

5.4.6. Empaquetamiento compacto aleatorio

En el análisis de la región de empaquetamiento compacto aleatorio (figura 5.22) se observa que no existe ningún ordenamiento particular. En el difractograma se muestra un patrón de dispersión desordenado (figura 5.22d).

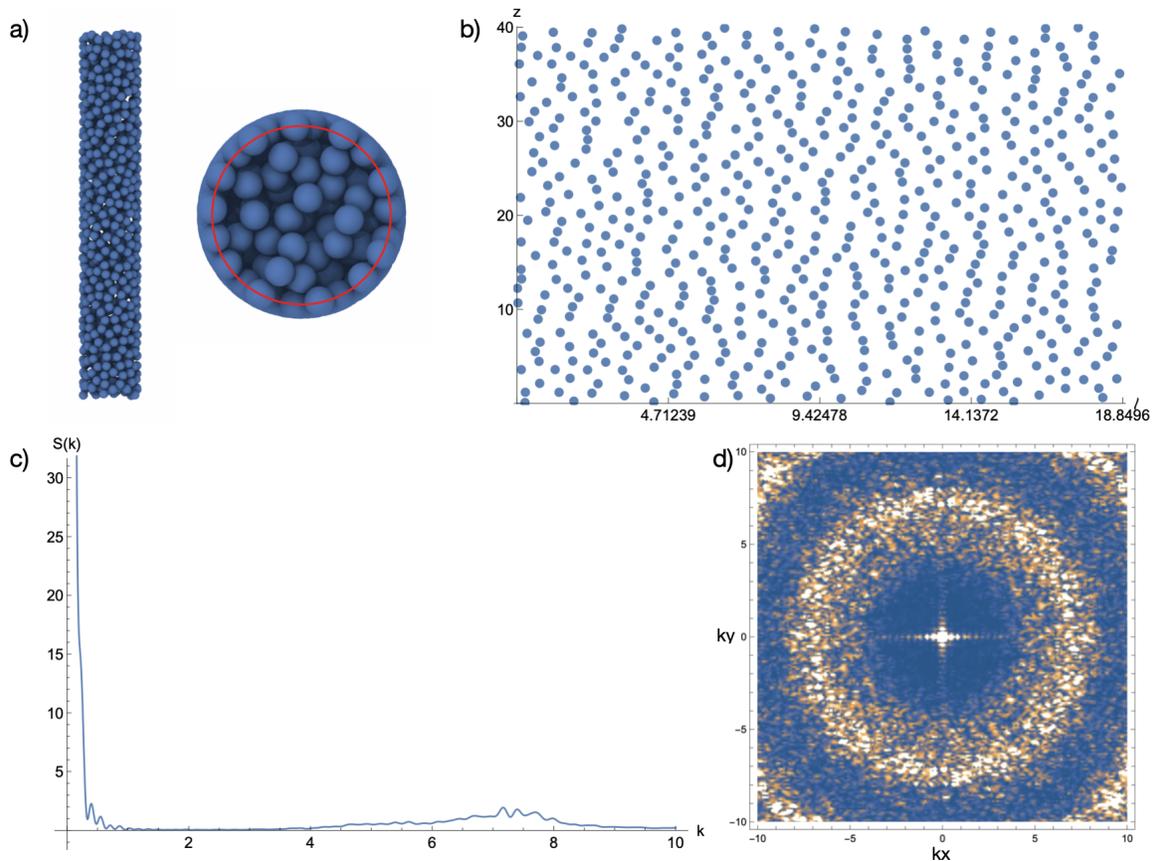


Figura 5.22: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 1,5$ $\rho = 1,0$ en donde se analiza el empaquetamiento compacto aleatorio.

5.4.7. Empaquetamiento compacto

Mientras que en el empaquetamiento compacto de un sistema denso (figura 5.23), una escala de longitud importante se observó en $k \approx 6,2$ y $S(k) \approx 14$ de $\ell \sim 2\pi/6,2 \sim 1$, indicando el orden que existe en partículas adyacentes, observado tanto en la proyección como en la estructura.

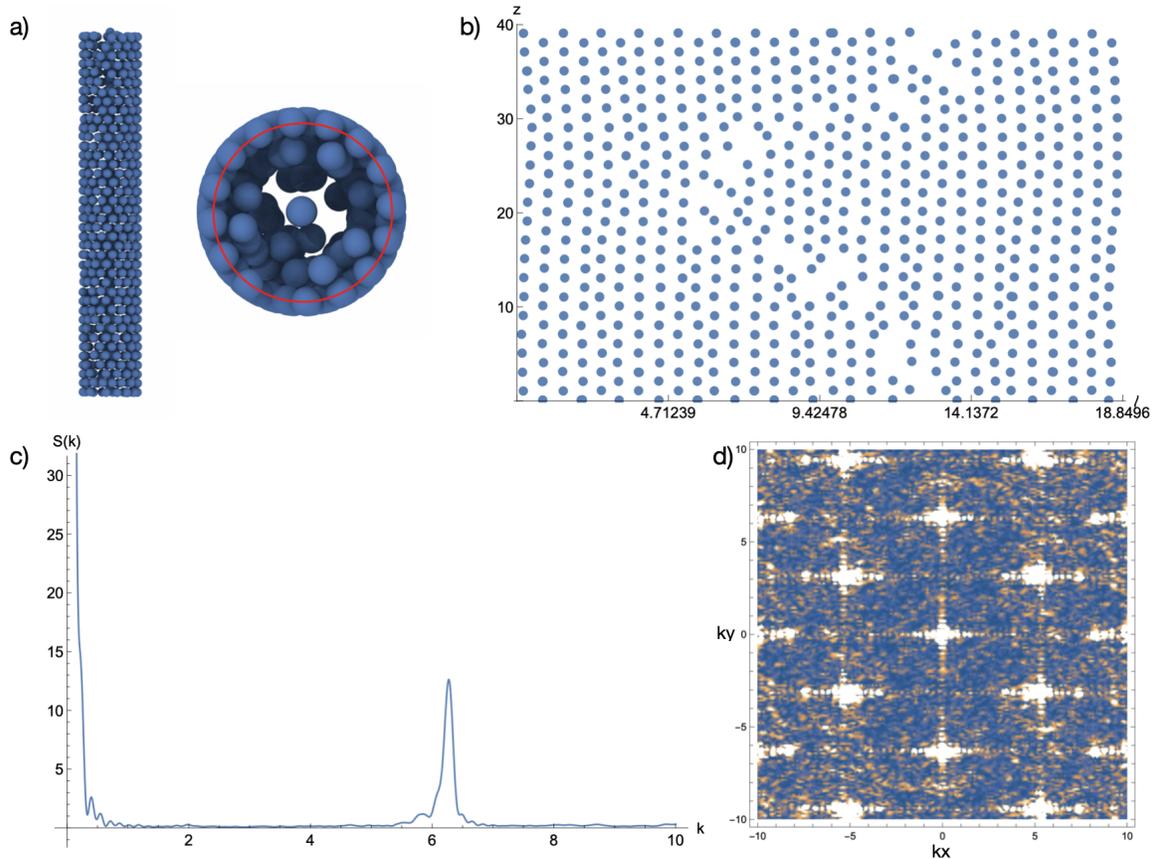


Figura 5.23: Configuración $R = 3,0$ $\lambda = 3,0$ $\rho = 0,8$ en donde se analiza el empaquetamiento compacto.

5.5. Energía configuracional

Se mapeó la energía configuracional en el espacio de parámetros $\lambda - \rho$. Evidentemente, ésta incrementa al aumentar la densidad y el rango de interacción. Por el contrario, no necesariamente incrementa a volúmenes mayores, comparando las altas densidades y altos valores de λ en $R = 2,5$ y $R = 3,0$ se observan mayores energías configuracionales en la primera. Debido a que las interacciones repulsivas entre las coronas son “suaves”, una superposición completa todavía produce un valor finito para la energía configuracional. En los mapas de energía, está claro que no es posible establecer una correlación entre las morfologías más elaboradas y la magnitud relativa de la energía configuracional. Esto sugiere que otros efectos en el sistema son importantes para dictar las estructuras autoensambladas de equilibrio, por ejemplo, la interacción entre la superposición de coronas y el volumen libre accesible en el sistema. Bajo confinamiento cilíndrico, la invariancia traslacional se rompe solo en la dirección radial perpendicular al eje cilíndrico. La formación de morfologías en capas concéntricas maximiza la entropía configuracional y es una característica que se observa en las simulaciones. La invariancia de traslación a lo largo del eje cilíndrico permite una variación continua de la densidad en esa dirección. La combinación de estos dos efectos favorece la formación de estructuras helicoidales y anulares que minimizan las superposiciones de

corona. Las estructuras quirales que se observan bajo confinamientos de cavidades circulares reducen al mínimo las superposiciones de corona a medida que el sistema maximiza su entropía. Es por esta razón que los modelos simples, como el propuesto en este trabajo, se vuelven útiles para discernir parámetros para identificar la interacción entre los efectos de densidad y las interacciones energéticas para producir una morfología específica.

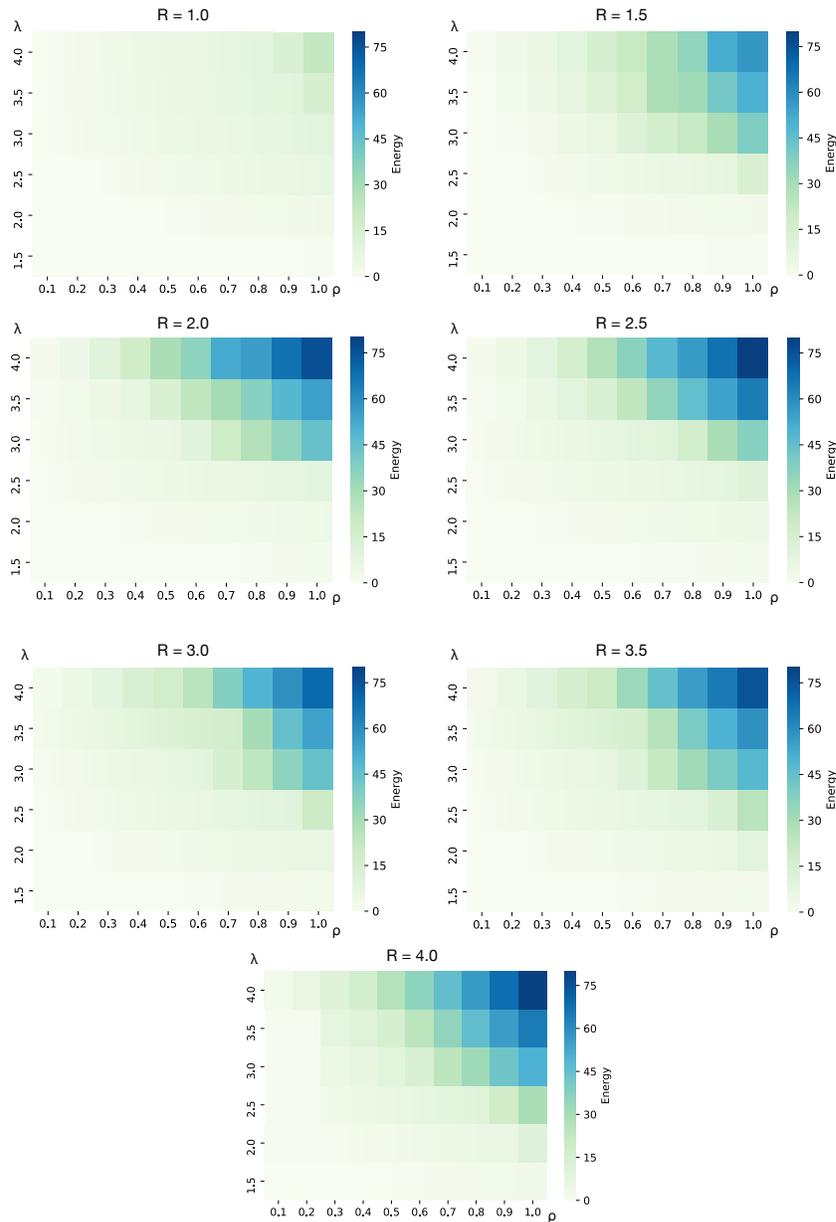


Figura 5.24: Energía configuracional asociada a las fases. La intensidad de color equivale a la cantidad de interacciones. En el límite de λ y densidad alta predomina la superposición de coronas.

Capítulo 6

Conclusiones

Mediante simulaciones Monte Carlo, se estudiaron las morfologías autoensambladas a baja temperatura de partículas coloidales core-corona en una cavidad cilíndrica, en donde se analizó la diversidad estructural que surge en la variación de el rango de interacción de la corona, las dimensiones de la cavidad, y la densidad del sistema. Un número significativo de configuraciones resultantes muestran arreglos característicos y, en algunos casos, la formación de capas concéntricas. En la mayoría de los casos, se definen morfologías complejas en la superficie del cilindro, visto en arreglos empaquetados y estructuras quirales. Clasificando las configuraciones resultantes de acuerdo a su morfología imperante y, elaborando diagramas de fase para una dimensión cilíndrica fija, se identificaron los roles que desempeñan los parámetros estudiados. En el volumen de confinamiento, se observó que mientras este aumenta permite el surgimiento de más capas concéntricas, y probablemente es el resultado de efectos estéricos debido a las características geométricas de la cavidad. Mientras que a volúmenes reducidos se observó la tendencia a distribuirse en cúmulos, columnas o estructuras amorfas. Esto se entiende por el hecho de que al reducir R , el sistema se vuelve cuasi-unidimensional, y por lo tanto, para que las partículas interactúen se requieren coronas más grandes (a densidad pequeña) y/o densidades más altas (para coronas pequeñas). Para el radio de confinamiento más pequeño estudiado, la fase compacta se reemplaza con bloques de partículas que forman estructuras columnares. La fase columnar se distingue por filas de partículas a lo largo del cilindro. La extensión espacial de la corona dicta el rango de estructuras ordenadas obtenidas en el sistema. A medida que aumenta el rango de la corona, también lo hace el número efectivo de interacciones en la muestra. Para dimensiones de corona más pequeñas, la partícula core-corona se acerca a un límite de esfera dura, en donde se espera un número bajo de interacciones o ninguna. Esto lleva a la formación de estructuras aleatorias o arreglos compactos, dependiendo de la densidad del sistema. Las dimensiones de corona más grandes contribuyen a un mayor número de interacciones entre partículas, lo que lleva a estructuras complejas y bien definidas como dobles hélices y múltiples espirales. Tales estructuras mejoran a medida que aumenta el volumen de la cavidad. Cuando se dispone de más espacio aparecen capas concéntricas en forma de espirales y anillos. A muy bajas densidades las partículas se dispersan aleatoriamente cuando la extensión espacial de la corona es limitada. A medida que aumenta el rango de la corona, las partículas se organizan en pares o cúmulos distribuidos uniformemente. En densidades intermedias se observa una variedad de estructuras en las que predominan fases ordenadas de estructuras concéntricas, como anillos, espirales, hélices o simplemente capas de partículas (ya sea organizadas aleatoriamente o exhibiendo una estructura compacta). En las densidades más altas, las estructuras tienden a or-

denarse en estructuras densas compactas, con un mayor ordenamiento a mayores valores de λ , de hecho en el límite de esferas duras siempre se formó una distribución densa aleatoria. En algunos casos donde se observaron capas y ordenamientos interesantes se analizó su estructura proyectando arreglos de partículas en un mismo intervalo del radio en un plano. El orden dentro de las capas se analizó calculando el difractograma y el factor de estructura, proporcionando información sobre la organización de estos sistemas en condiciones de equilibrio e identificar el nivel de cristalización en ellos. Un análisis de la energía configuracional revela que no es posible un simple mapeo para distinguir de forma única las morfologías resultantes. Esto resalta la importancia de modelos como el que se utilizó para identificar principios de diseño y posibilitar la reproducción de éstos sistemas en estructuras novedosas basadas en la interacción de solo unos pocos parámetros (por ejemplo, la extensión espacial de la cavidad y la corona), que además se ha visto al comparar los resultados con otros estudios. Aunque el modelo no considera características moleculares microscópicas, como la deformación de la corona, los resultados muestran que es capaz de capturar características generales del autoensamblaje de nanocristales coloidales bajo confinamiento cilíndrico.

6.1. Trabajo a futuro

El segundo programa que se desarrolló en el lenguaje de programación CUDA, tiene como intención llevar a cabo procesos paralelos durante las simulaciones de Monte Carlo. Se espera que con él se reduzca el tiempo de cálculo en las simulaciones. Hasta ahora, se ha trabajado en una primera versión de este programa, ciertas pruebas se han realizado que resultan inconclusas en cuanto a la evolución del sistema para llegar al autoensamblado, por lo que aún requiere de algunas modificaciones. Cuando se ejecutan programas en CUDA, si la comunicación entre el host (CPU) y el device (GPU) es realizada numerosas veces puede resultar contraproducente realizar operaciones en paralelo ya que se gastaría tiempo computacional en esta comunicación, por lo que en algoritmos secuenciales, como Monte Carlo, es idóneo comunicar únicamente las condiciones iniciales y las finales entre dispositivos, ejecutando principalmente el programa en el GPU para aprovechar la arquitectura de múltiples núcleos. Fundamentalmente este punto se debe mejorar en el código, en el que se busca subdividir el espacio de confinamiento en subdominios donde se llevarían a cabo los desplazamientos de partículas en hilos paralelos. Una vez hecho el desplazamiento en cada subdominio, un solo hilo recorre cada uno aceptando o rechazando los desplazamientos, siempre comparando con el estado anterior.

Bibliografía

- [1] R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford, UK, 1st edition, 2002.
- [2] Pierre-Gilles de Gennes. Soft matter: more than words. *Soft Matter*, 1:16–16, 2005.
- [3] John A. Pelesko. *Self Assembly: The Science of Things That Put Themselves Together*. Chapman and Hall/CRC, Boston, USA, 1st edition, 2007.
- [4] George M. Whitesides and Bartosz Grzybowski. Self-assembly at all scales. *Science*, 295(5564):2418–2421, 2002.
- [5] Stefano Sacanna, David J. Pine, and Gi-Ra Yi. Engineering shape: the novel geometries of colloidal self-assembly. *Soft Matter*, 9(34):8096–8106, 2013.
- [6] Gianpietro Malescio and Giuseppe Pellicane. Stripe patterns in two-dimensional systems with core-corona molecular architecture. *Physical Review E*, 70(2):021202, 2004.
- [7] Gianpietro Malescio and Giuseppe Pellicane. Stripe phases from isotropic repulsive interactions. *Nature Materials*, 2(2):97–100, 2003.
- [8] Erik R Fonseca and Carlos I Mendoza. Self-assembly of core-corona particles confined in a circular box. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(1):015101, oct 2019.
- [9] M. O. Steinhauser. *Computational Multiscale Modeling of Fluids and Solids*. Springer, Berlin, Germany, 1st edition, 2008.
- [10] Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [11] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall W. Rosenbluth, and Augusta H. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [12] J. Dongarra and F. Sullivan. Guest editors’ introduction: The top 10 algorithms. *Comput. Sci. Eng.*, 2(1):22–23, 2000.
- [13] D. P. Landau and K. Binder. *Soft Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1st edition, 2000.

- [14] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2nd edition, 2017.
- [15] J. Langer. Computing in physics: are we taking it too seriously? or not seriously enough? *Physics Today*, 52(7):11–13, 1999.
- [16] Mikael Rechtsman, Frank Stillinger, and Salvatore Torquato. Designed interaction potentials via inverse methods for self-assembly. *Phys. Rev. E*, 73(1):011406, 2006.
- [17] C. I. Mendoza and E. Batta. Self-assembly of binary nanoparticle dispersions: From square arrays and stripe phases to colloidal corrals. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(5):56004, 2009.
- [18] Hong Kyoon Choi, Sang Hyuk Im, and O Ok Park. Fabrication of unconventional colloidal self-assembled structures. *Langmuir Letter*, 26(15):12500–12504, 2010.
- [19] Gianpietro Malescio. Complex phase behaviour from simple potentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(7), 2007.
- [20] W.W Wood and J.D. Jacobson. Preliminary results from a recalculation of the monte carlo equation of state of hard-spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1207–1208, 1957.
- [21] B.J. Alder and T.E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [22] Dmitri V Talapin, Jong-Soo Lee, Maksym V Kovalenko, and Elena V Shevchenko. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical reviews*, 110(1):389–458, 2010.
- [23] Matteo Cargnello. Colloidal nanocrystals as building blocks for well-defined heterogeneous catalysts. *Chemistry of Materials*, 31(3):576–596, 2019.
- [24] Cherie R Kagan. Flexible colloidal nanocrystal electronics. *Chemical Society Reviews*, 48(6):1626–1641, 2019.
- [25] Feng Li, Xavier Badel, Jan Linnros, and John B. Wiley. Fabrication of colloidal crystals with tubular-like packings. *J. AM. CHEM. SOC.*, 127:3268–3269, 2005.
- [26] Yadong Yin and A Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*, 437(7059):664–670, 2005.
- [27] Juan J de Pablo, Nicholas E Jackson, Michael A Webb, Long-Qing Chen, Joel E Moore, Dane Morgan, Ryan Jacobs, Tresa Pollock, Darrell G Schlom, Eric S Toberer, et al. New frontiers for the materials genome initiative. *npj Computational Materials*, 5(1):41, 2019.
- [28] Chun Zhou, Tamar Segal-Peretz, Muhammed Enes Oruc, Hyo Seon Suh, Guangpeng Wu, and Paul F. Nealey. Fabrication of nanoporous alumina ultrafiltration membrane with tunable pore size using block copolymer templates. *Advanced Functional Materials*, 27(34):1701756, 2017.

- [29] Barun K. Barick, Assaf Simon, Inbal Weisbord, Neta Shomrat, and Tamar Segal-Peretz. Tin oxide nanostructure fabrication via sequential infiltration synthesis in block copolymer thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 557:537 – 545, 2019.
- [30] Hongqi Xiang, Kyusoon Shin, Taehyung Kim, Sung In Moon, Thomas J. McCarthy, and Thomas P. Russell. From cylinders to helices upon confinement. *Macromolecules*, 38:1055–1056, 2005.
- [31] Arne Thomas, Martin Schierhorn, Yiyang Wu, and Galen Stucky. Assembly of spherical micelles in 2d physical confinements and their replication into mesoporous silica nanorods. *J. Mater. Chem.*, 17:4558–4562, 2007.
- [32] Hongqi Xiang, Kyusoon Shin, Taehyung Kim, Sung In Moon, Thomas J. McCarthy, and Thomas P. Russell. Block copolymers under cylindrical confinement. *Macromolecules*, 37:5660–5664, 2004.
- [33] Matthew A Lohr, Ahmed M Alsayed, Bryan G Chen, Zexin Zhang, Randall D Kamien, and Arjun G Yodh. Helical packings and phase transformations of soft spheres in cylinders. *Physical Review E*, 81(4):040401, 2010.
- [34] Yiyang Wu, Guosheng Cheng, Kirill Katsov, Scott W. Sides, Jianfang Wang, Jing Tang, Glenn H. Fredrickson, Martin Moskovits, and Galen D. Stucky. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nature Materials*, 3(11):816–822, Nov 2004.
- [35] Gaoxiang Wu, Hyesung Cho, Derek A. Wood, Anthony D. Dinsmore, and Shu Yang. Confined assemblies of colloidal particles with soft repulsive interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 139(14):5095–5101, Apr 2017.
- [36] Jeffrey C. Foster, Spyridon Varlas, Benoit Couturaud, Zachary Coe, and Rachel K O’Reilly. Getting into Shape: Reflections on a New Generation of Cylindrical Nanostructures’ Self-Assembly Using Polymer Building Blocks. *Journal of the American Chemical Society*, 141:2742–2753, 2019.
- [37] S. Jiménez-Millán, C. García-Alcántara, A. Ramírez-Hernández, E. J. Sambriski, and S. I. Hernández. Self-Assembly of Core-Corona Colloids Under Cylindrical Confinement: A Monte Carlo Study. *Journal of Molecular Liquids*, enviado y en revisión, 2021.
- [38] M. Daoud and C. E. Williams. *Soft Matter Physics*. Springer, Berlin, Germany, 1st edition, 1999.
- [39] Peter J. Lu and David A. Weitz. Colloidal particles, crystals, glasses, and gels. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 4:217–233, 2013.
- [40] I. W. Hamley. *Introduction to Soft Matter – Revised Edition: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials*. Wiley, Chichester, UK, 1st edition, 2007.
- [41] Ian W Hamley. *Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials*. John Wiley & Sons, 2013.

- [42] D. J. Shaw. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 4th edition, 2013.
- [43] Zongwei Xu, Liyang Wang, Fengzhou Fang, Yongqi Fu, and Zhen Yin. A review on colloidal self-assembly and their applications. *Current Nanoscience*, 12:725–746, 2016.
- [44] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, London, UK, 2nd edition, 2001.
- [45] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, New York, USA, 2nd edition, 1985.
- [46] John Backus. The history of fortran i, ii, and iii. *IEEE Annals of the History of Computing*, 20(4):68–78, 1998.
- [47] Shane Cook. *CUDA Programming: A Developer’s Guide to Parallel Computing with GPUs*. Morgan Kaufmann Publishers Inc., San Francisco, CA, USA, 1st edition, 2012.
- [48] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), JAN 2010.
- [49] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [50] Priyanka Dobriyal, Hongqi Xiang, Matsunaga Kazuyuki, Jiun-Tai Chen, Hiroshi Jinnai, and Thomas P. Russell. Cylindrically confined diblock copolymers. *Macromolecules*, 42(22):9082–9088, 2009.