

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería Física



Autoensamblaje de mezclas de partículas coloidales mediante simulaciones de Monte Carlo

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

INGENIERA FÍSICA

— P R E S E N T A —

Natasha Ximena Calva Treviño

— DIRECTORA: —

Dra. Consuelo García Alcántara

Centro Universitario, Querétaro, Qro. México
septiembre, 2024

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Física



Autoensamblaje de mezclas de partículas coloidales mediante simulaciones de Monte Carlo

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

INGENIERA FÍSICA

— P R E S E N T A —

Natasha Ximena Calva Treviño

— DIRIGIDO POR : —

Dra. Consuelo García Alcántara

– S I N O D A L E S –

Dra. Consuelo García Alcántara

Presidente

Firma

Dr. José Alonso López Miranda

Secretario

Firma

Dr. Alberto Hernández Almada

Vocal

Firma

Dr. Saúl Iván Hernández Hernández

Sinodal

Firma

Agradecimientos

En primer lugar, quiero extender mi sincero agradecimiento a mi madre y a mi padre. Con su amor, me han alentado a perseguir mis sueños, brindándome fuerza y coraje para enfrentar cualquier adversidad en mi camino. Su sacrificio y dedicación han sido el faro que ilumina mi sendero, les estoy eternamente agradecida. Así como a mi hermana y a cada uno de mis hermanos, que han sido mis guías desde que tengo memoria, por su cariño y paciencia.

Agradezco de manera especial a la Dra. Consuelo García Alcantara y al Dr. Saúl Iván Hernández Hernández, mis tutores y padres académicos. Su apoyo constante han sido pilares fundamentales en mi formación profesional, desde mi primera estancia de investigación, hasta la culminación exitosa de mi tesis. Su compromiso, generosidad y dedicación siempre me hicieron sentir en casa cada vez que llegaba al laboratorio.

De igual manera, al Dr. Gabriel Ibañez y Dr. Abelardo Ramírez por sus valiosas observaciones y contribuciones a este trabajo.

A mis profesores Dr. Alberto Hernández Almada y Dr. José Alonso López Miranda. Gracias por los consejos y las reflexiones sobre la vida académica. Extiendo así, mi agradecimiento a todos mis profesores, con quienes aprendí tanto.

Marce, gracias por escucharme y guiarme en este camino para terminar este proyecto.

Así como, un agradecimiento al Proyecto DGAPA, PAPIIT-UNAM IN114721, los proyectos de supercómputo UNAM-DGAPA-PAPIIT IN113523 y LANCAD-UNAMDGTIC-276, además del soporte técnico de ADA la supercomputadora y LAVIS por parte de Alejandro de León Cuevas, Alejandro Ávalos Fernández y Luis Alberto Aguilar Bautista de LAVIS-UNAM.







Resumen

Se llevaron a cabo simulaciones moleculares con el método de Monte Carlo en el conjunto canónico de coloides confinados en cilindros sólidos de diferentes tamaños. Se analizó la influencia de la longitud del cilindro, el grado de confinamiento (razón del tamaño molecular y el radio del cilindro) y el tamaño del coloide, en la formación de estructuras coloidales. Para ello se usó un potencial de interacción molecular tipo núcleo-corona compuesto por una parte repulsiva así como una interacción de “hombro” cuadrado con parámetros específicos. Esto permitió obtener estructuras en equilibrio helicoidales, de anillos equidistantes y de capas que se clasificaron de acuerdo con su morfología además de su arreglo molecular y se caracterizaron mediante el patrón de difracción y el factor de estructura estático. Los resultados de este trabajo permiten entender la influencia del volumen del cilindro y el tamaño de los coloides, en la formación de las estructuras helicoidales autoensambladas, lo cual tiene un impacto en la nanotecnología y en diversas aplicaciones.

Palabras Clave. Simulaciones Monte Carlo, Confinamiento de coloides, Estructuras helicoidales, Potencial núcleo-corona, Autoensamblaje.





Abstract

Molecular Monte Carlo simulations were carried out on the canonical ensemble of colloids confined in solid cylinders of different sizes. The influence of the cylinder length, the degree of confinement (ratio of molecular size to cylinder radius) and the size of the colloid on the formation of colloidal structures was analysed. For this purpose, a core-core molecular interaction potential consisting of a repulsive part as well as a square-shoulder interaction with specific parameters was used. This allowed helical, equidistant ring and layered equilibrium structures to be obtained, which were classified according to their morphology as well as their molecular arrangement and characterised by diffraction pattern and static structure factor. The results of this work allow us to understand the influence of cylinder volume and colloid size on the formation of self-assembled helical structures, which has an impact on nanotechnology and various applications.

Keywords. Monte Carlo Simulations, Colloids confinement, Helicoidal structures, Core-corona potential, Self-assembly



Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	V
Índice general	VI
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivos específicos	3
2. Materiales Coloidales	5
2.1. Materia	5
2.2. Materia Condensada Blanda	6
2.3. Coloides	7
2.3.1. Nanocristales coloidales y estructuras helicoidales	10
3. Simulaciones Moleculares	13
3.1. Simulación Computacional	13
3.2. Potenciales de interacción molecular	14
3.2.1. Potencial core-corona	16
3.3. Implementación de una simulación molecular	18
3.4. Caracterización de las estructuras	18
3.5. Mecánica Estadística	21
3.6. Ensamblés	22



3.6.1. Ensamble microcanónico y gran canónico	22
3.6.2. Ensamble canónico	23
3.7. Método de Monte Carlo	25
4. Metodología	27
4.1. Algoritmo de Metrópolis	27
4.2. Implementación de la simulación	30
4.3. Visualización y caracterización de las estructuras	31
4.3.1. Caracterización de estructuras helicoidales	32
5. Resultados	33
5.1. Hélices	35
5.1.1. Hélices (DH, TH)	35
5.1.2. Hélice-Columna (HC-I, HC-II)	37
5.1.3. Hélices Concéntricas (HCS)	41
5.2. Anillos	43
5.2.1. Anillos Columna (AC)	43
5.3. Capas	45
5.3.1. Capas Coaxiales-Columna (CIC)	45
5.3.2. Capas Concéntricas (CC)	47
6. Conclusiones	49
Referencias	50
Símbolos	54



Lista de figuras

2.1. Distintas fases de coloides esféricos: (a) sol, (b) gel y (c) cristalina.	8
2.2. Partícula de nanocrystal, formada por un núcleo y una corona.	11
3.1. Esquema que representa la utilidad de la simulación molecular para un modelo de solución coloidal.	14
3.2. Evolución de la energía (por unidad de energía térmica $k_B T$) de interacción de una esfera blanda (a,b) hasta una interacción de potencial de partícula rígida (c). Se indica además la escala de energía.	15
3.3. Potenciales de interacción molecular (a) Potencial de esfera rígida, (b) Potencial de pozo cuadrado y (c) Potencial de hombro cuadrado.	16
3.4. Descripción de las interacciones del Potencial Core-Corona de un par de partículas. (a) Contacto de los núcleos, en el que la interacción será completamente elástica, la energía requerida tiende a ∞ , (b) Interacción entre las coronas, aquí existe un valor de energía de interacción ϵ , (c) No hay interacción entre partículas, la energía es 0.	17
3.5. Potencial core-corona (verde) escalado por los parámetros del modelo: σ es el diámetro de la partícula del núcleo, mientras que $\lambda\sigma$ es el diámetro de la corona blanda.	17
3.6. I) Estructura cúbica simple (SC), II) Función de distribución radial $g(r)$, III) Patrón de difracción, la barra indica la intensidad de la luz difractada y IV) Factor de estructura $S(k)$	19
3.7. I) Estructura amorfa, II) Función de distribución radial $g(r)$, III) Patrón de difracción y IV) Factor de estructura $S(k)$ la barra indica la intensidad de la luz difractada.	20
3.8. Sistema C en contacto con un Reservorio de mayor tamaño, con la misma temperatura T del sistema.	23
4.1. Diagrama de flujo del algoritmo de Metrópolis para un simulación computacional.	29

5.1. Clasificación de las estructuras coloidales. (a) Hélices DH (doble hélice) y TH (triple hélice); Hélice-Columna (HC) I, II y Hélices Concéntricas (HCS). (b) Capas Capas Concéntricas y Capas Coaxiales-Columna (CIC). (c) Anillos-Columna (AC). En cada configuración se representa el coloide tipo núcleo (azul oscuro)-corona (azul tenue) y se representa la estructura en bulto y en una proyección perpendicular al eje del cilindro.	34
5.2. Estructura DH, donde $R = 1.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 10$. I) Factor de Estructura $S(k)$, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.	36
5.3. Estructura TH, donde $R = 1.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.	36
5.4. Estructura DH (izquierda) y TH (derecha) con vista en bulto y perpendicular al eje del cilindro. DH [Dos hélices (rojo y verde)], TH [Tres hélices (rojo, verde y azul)].	37
5.5. Estructura HC-I, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.2$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].	38
5.6. Estructura HC-I, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.2$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].	38
5.7. Estructura HC-II, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.5$, $\rho = 0.2$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].	39
5.8. Estructura HC-II, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.5$, $\rho = 0.2$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].	40
5.9. Comparación de las estructuras HC-II, donde se muestra para $L = 50$ una pre-hélice de mayor tamaño respecto a la estructura con $L = 10$	40
5.10. Estructura HCS, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 10$. I) Factor de Estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.	41
5.11. Estructura HCS, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Hélice externa(azul), Hélice interna (verde)].	42

5.12. Estructura HCS con $L = 50$. Izquierda: HCS proyección y en bulto (hélice interna en azul y hélice interna en gris). Derecha: ajuste (en rojo) del modelo de hélice ($pitch\ p$, radio de la hélice r_h).	43
5.13. Estructura AC, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Anillos (azul), columna (verde)].	44
5.14. Estructura AC, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Anillos (azul), columna (verde)].	44
5.15. Estructura CIC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 1.5$, $\rho = 0.5$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa (azul), capa intermedia (amarillo), columna (verde)].	45
5.16. Configuración CIC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 1.5$, $\rho = 0.5$ y $L = 50$. I) Patrón de difracción, II) Factor de estructura y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa (azul), capa intermedia (amarillo), columna (verde)].	46
5.17. Comparación de las estructuras CIC para $L = 10$ (izquierda) y $L = 50$ (derecha). La capa externa se muestra en color azul, la intermedia en amarillo y la columna central en verde.	46
5.18. Estructura CC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa(azul), Capa interna (verde), arreglo hexagonal (rojo)].	47
5.19. Estructura CC, $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa(azul), Capa interna (verde), arreglo hexagonal (rojo)].	48
5.20. Estructuras CC para $L = 10$ (izquierda) y $L = 50$ (derecha), donde se observa la capa externa (azul) definiendo una estructura hexagonal (hexágonos en rojo) y una capa interna (verde).	48



Lista de tablas

2.1. Clasificación de los coloides de acuerdo a la fase dispersa.	10
3.1. Ensamblajes estadísticos.	22
4.1. Parámetros de simulación del modelo core-corona en unidades reducidas.	31
5.1. Parámetros asociados a cada configuración donde se tabulan además la longitud del cilindro (L), los valores de k_1 y k_2 y sus longitudes correspondientes l_1 y l_2	35
5.2. Parámetro de las hélices. Donde r_h es el radio de la hélice, p es el <i>pitch</i> , L es la longitud del cilindro y D el diámetro.	42





Capítulo 1

Introducción

En la naturaleza encontramos una gran variedad de estructuras complejas, las cuales son el producto de la agregación o autoensamblado de sus componentes individuales, tal es el caso de superestructuras de moléculas biológicas como péptidos [1], o las estructuras de sílice de esponjas autoensambladas a través de proteínas, entre muchas más. Esto ha sido la motivación en ciencia de materiales para el diseño dirigido y preciso de materiales sintéticos autoensamblados a partir de nanopartículas o nanofibras con un gran potencial de aplicación en medicina, electrónica, sensado, etc [2]. Las propiedades de los denominados materiales blandos, como los coloides, los polímeros o los surfactantes, permiten obtener estructuras autoensambladas con polímeros de bloque, estructuras micelares esféricas y cilíndricas con surfactantes, o arreglos de nanocristales coloidales, entre otras. En particular, el autoensamblado coloidal, permite obtener una gran diversidad de estructuras desde arreglos planares, esféricos o cilíndricos y de manera particular estructuras helicoidales tipo ADN [3]. Estas superestructuras coloidales son muy sensibles a pequeños estímulos como la temperatura y son el producto de la agregación en solución de partículas micrométricas y nanométricas dispersas, cuyas propiedades están influidas por las propiedades de las partículas que las forman.

Cuando las partículas coloidales son confinadas en paredes neutras o estructuradas, se obtienen arreglos diversos con mayor riqueza que surgen del autoensamblado e influidos por la presencia de las superficies. Por ejemplo, se han observado empaquetamientos helicoidales en experimentos con nanopartículas de plata confinadas en cilindros estructurados de un tipo de copolímero dibloque [4]. Por otro lado, nanopartículas de sílice cargadas confinadas por una membrana porosa de poli(dimetilsiloxano)(PDMS) [5] se autoensamblan en estructuras tubulares aquirales y helicoidales. Dichas estructuras fueron reproducidas en las simulaciones moleculares usando un potencial de interacción tipo Yukawa y fueron predichas otras más entre las que se encuentran espirales, capas y hélices de varias hebras [5]. En dichos estudios se ha



visto que el grado de confinamiento (razón del diámetro molecular a la longitud del cilindro) y las interacciones moleculares influyen en la formación de estructuras helicoidales y las interacciones moleculares. Por lo tanto un análisis a detalle nos permitirá entender el efecto de las paredes en el surgimiento de super-agregados coloidales.

1.1. Planteamiento del problema

El siguiente trabajo se fundamenta en que al variar el volumen del cilindro sin modificar la densidad, se producirán cambios significativos en la distribución y organización de las estructuras coloidales. Puesto que, existe evidencia de que es posible encontrar este tipo de comportamiento, luego de revisar experimentos y simulaciones moleculares similares [4-6], sin embargo la influencia de la longitud del cilindro y el grado de confinamiento en la formación de dichas estructuras no se ha estudiado de forma extensa. Con lo cual, el problema a resolver es reproducir, examinar, clasificar y caracterizar los arreglos coloidales formados dentro de un cilindro cuyo volumen cambia mediante la implementación de simulaciones moleculares. En particular, el estudio se enfocará en una región del diagrama de fases obtenido con simulaciones moleculares en coloides confinados por un cilindro duro, con un potencial núcleo-corona [6], donde surgen estructuras helicoidales (doble, triple hélice y hélices concéntricas) y estructuras de anillos-columnas y capas-columna.

El comportamiento de las estructuras será caracterizado a través del factor de estructura, del patrón de difracción y de un modelo matemático que ajusta a hélices parametrizadas. Este enfoque proporcionará una perspectiva integral sobre el mecanismo de autoensamblaje de coloides en un entorno confinado, permitiendo así una comprensión más profunda de su comportamiento y morfología. Se espera que los resultados obtenidos en esta tesis no solo contribuyan al conocimiento fundamental de la autoorganización de coloides en sistemas confinados, sino que también puedan tener implicaciones importantes en aplicaciones, específicamente en el diseño y la optimización de sistemas biomiméticos y en la ingeniería de materiales a nanoescala para diversas aplicaciones biomédicas y nanotecnológicas [1, 2, 7, 8].

1.2. Objetivos

Estudiar los mecanismos de formación y las estructuras de autoensamblaje en sistemas coloidales confinados por un cilindro mediante simulaciones moleculares con un potencial tipo núcleo-corona o core-corona.



1.2.1. Objetivos específicos

- Clasificar las configuraciones en el sistema coloidal confinado, donde se examina una región particular del diagrama de fases.
- Estudiar la variación de la longitud del cilindro en un intervalo de $L = 10 - 50$ y del grado de confinamiento (radio sobre la longitud del cilindro, así como radio sobre tamaño molecular).
- Caracterizar las estructuras mediante el factor de estructura y patrón de difracción en un plano perpendicular al eje del cilindro.
- Obtener las estructuras en bulto y caracterizar las proyecciones laterales a lo largo del eje del cilindro, a través de la visualización.
- Analizar las estructuras helicoidales para medir sus características a través de un modelo matemático de una hélice parametrizada.





Capítulo 2

Materiales Coloidales

2.1. Materia

La materia es todo lo que ocupa espacio y posee ciertas propiedades químicas y físicas. Las propiedades químicas de un material, como la capacidad de oxidación, la estabilidad, el calor de combustión, entre otras se presentan con una reacción química. Es decir, varias muestras del material se convierten en un compuesto con una composición distinta. Por otro lado, un material se caracteriza por ciertas propiedades físicas, como el brillo, el color, etc. y la composición no cambia. Podemos entender cómo se comportan los materiales describiendo sus estructuras a través de varias técnicas experimentales, con lo cual pueden ser clasificados en tres grupos de acuerdo al estado de agregación o fases de las partículas que los componen [9, 10]:

- **Sólido.** En este estado, las partículas están estrechamente compactadas y organizadas en una estructura fija. Los sólidos tienen forma y volumen definidos y no se deforman fácilmente. Las partículas en un sólido vibran alrededor de posiciones fijas, pero no tienen la libertad de moverse de manera significativa.
- **Líquido.** En estado líquido, las partículas están más separadas que en un sólido, lo que permite cierto grado de movimiento. Los líquidos tienen volumen definido, pero no tienen una forma específica, ya que adoptan la forma del recipiente que los contiene. Las partículas en un líquido tienen mayor libertad de movimiento y pueden deslizarse y fluir unas sobre otras.
- **Gaseoso.** En estado gaseoso, las partículas están separadas y se mueven de manera rápida y aleatoria. Los gases no tienen forma ni volumen definidos, ya que se expanden para llenar completamente el espacio disponible y las partículas tienen libertad completa de movimiento.



2.2. Materia Condensada Blanda

Un material blando se caracteriza por ser un material deformable, maleable y que a menudo existe en estados intermedios entre el sólido y el líquido. Este material responde a esfuerzos mecánicos de manera distinta a como lo haría un sólido o un líquido y su respuesta varía en función de la velocidad en que se aplique una fuerza. Por ejemplo un cristal de un material blando, combina la falta de orden de largo alcance como sucede en un líquido, con propiedades mecánicas de un sólido, o las propiedades mecánicas de un material viscoelástico, como un polímero, dependen de la escala de tiempo en la que se mide. Estos materiales se clasifican en fluidos complejos, coloides, polímeros, cristales líquidos o materiales biológicos y muestran comportamientos únicos como fluidez, elasticidad, autoensamblaje y disposiciones estructurales complejas. En general, sus propiedades son [11],

1. El tamaño de escalas es intermedio entre el tamaño atómico y la escala macroscópica (mesofases). Las partículas coloidales son ubicadas en la escala de los micrómetros (μm), las cadenas poliméricas tienen cuando mucho longitudes de decenas de nanómetros, y estructuras auto-ensambladas formadas mediante moléculas anfifílicas con tamaños en un rango similar.
2. Son sistemas entrópicos y desordenados lo que determina sus propiedades estructurales y presentan movimiento browniano. Las escalas de energía son comparables en tamaño a las energías térmicas. Presentan un estado constante de movimiento aleatorio, por ejemplo, como en el caso de las cadenas de polímeros en solución que están girando y retorciéndose, mientras que las membranas formadas por capas de moléculas anfifílicas autoensambladas no son planos rígidos, más bien se flexionan y tuercen.
3. Las interacciones de sus enlaces son débiles (de corto y largo alcance). Entre estas se encuentran las interacciones tipo Van der Waals, fuerzas de London, ión dipolo. En particular, las interacciones moleculares en polímeros permiten que a cambios de temperatura o esfuerzos mayores se fracturen.
4. La mayoría de los materiales blandos tienen la capacidad de llegar al equilibrio con la menor energía libre, por lo que el balance de energía y entropía supone comportamientos estructurales complejos. Es decir, se producen agregados moleculares a través del autoensamblaje de entidades individuales sin la presencia de un factor externo surgiendo estructuras micelares, estructuras helicoidales cilíndricas, cúmulos, anillos, entre otros casos.

Los materiales blandos se clasifican como:



- **Polímeros.** Son moléculas similares a una hebra hechas de ciertas unidades químicas llamadas monómeros conectados secuencialmente. Presentan dureza a pequeños esfuerzos y tienen plasticidad a grandes esfuerzos. Entre estos hay muchos tipos entre los cuales están los poliésteres, el poliuretano o polímeros electroconductores y polímeros foto-reactivos los cuales han sido desarrollados y son usados en tecnologías modernas [12].
- **Coloides.** Se trata de partículas sólidas o gotas pequeñas con un diámetro que ronda entre 1 nm y $1\text{ }\mu\text{m}$, pero más grandes que el tamaño atómico. Por ejemplo en la Fig. 2.1 se representa un coloide de partículas sólidas en solvente en las fases (a) sol, (b) gel y (c) cristalina [10]. El estado fluido se llama
- **Cristales Líquidos.** Se ubican en estados intermedios entre cristales donde las moléculas están ordenadas y líquidos donde las moléculas están desordenadas [10]. Los cristales líquidos nemáticos son usados en pantallas de dispositivos, debido a sus propiedades ópticas y también son usados como sensores. Además ciertas fibras como las que componen los chalecos antibalas están hechos de polímeros de cristal líquido [13].
- **Surfactantes.** Son moléculas compuestas de una parte hidrófoba (repele el agua) y una parte hidrofílica (afín al agua). Estas moléculas se pueden disolver en agua o en mezclas de aceite y agua y forman estructuras como micelas tubulares, esféricas, lamelas, entre otros [10].

2.3. Coloides

Una dispersión coloidal es un sistema heterogéneo en el que las partículas de sólido o gotas de un líquido con dimensiones del orden de $10\text{ }\mu\text{m}$ o menores son dispersadas en un medio líquido. Las dimensiones de los coloides, es decir su longitud, anchura o espesor se ubica entre 1 a 1000 nm . En el caso de que su longitud no exceda un tamaño de 1 nm , se dice que son de tamaño molecular, por otro lado, si excede 1000 nm , las partículas tiene un tamaño macroscópico, aunque la única forma de hacerlas visibles sea mediante el microscopio [11]. Es decir, las partículas dentro de este intervalo, no son ni lo suficientemente grandes como para sedimentar por gravedad ni lo suficientemente pequeñas como para disolverse en el medio líquido. Las partículas coloidales tienen una tendencia inherente a aglomerarse o coagularse debido a las fuerzas de atracción entre ellas, por lo que es importante entender bajo qué mecanismos se estabilizan. De este modo, las fuerzas de atracción deberían ser contrarrestadas por las fuerzas repulsivas, como las fuerzas electrostáticas y estéricas, lo que impide que las partículas se agrupen y se sedimenten. Este equilibrio dinámico entre las fuerzas atractivas y repulsivas es lo que

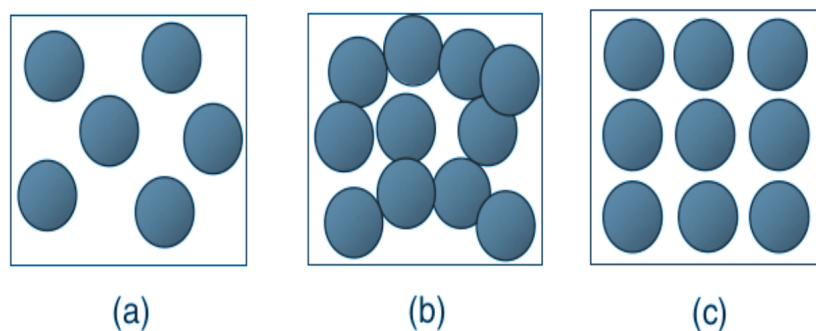


Figura 2.1: Distintas fases de coloides esféricos: (a) sol, (b) gel y (c) cristalina.

mantiene las partículas coloidales dispersas en el medio líquido durante períodos prolongados [7].

Además la gravedad es una fuerza que podría desestabilizar una dispersión; por ejemplo, si las partículas dispersadas son menos densas que el fluido dispersante.

Por otro lado, una fase más densa tiende a sedimentarse debido al movimiento browniano, que contrarresta el efecto de gravedad. Por ejemplo el proceso de reducir en grasa la leche entera.

Por lo tanto, si las partículas son suficientemente pequeñas para minimizar el efecto de la gravedad, y si las partículas son capaces de unirse en el transcurso de su movimiento aleatorio browniano, se desestabiliza la dispersión coloidal. Es decir, las partículas coloidales entran en contacto entre sí, y se unen de forma irreversible, formando estructuras cada vez mayores en un proceso conocido como agregación [14].

Por otro lado en una dispersión coloidal estable se deben modificar las fuerzas que interactúan sobre las partículas coloidales, que normalmente son atractivas, para hacer que las partículas se repelen entre sí. Este efecto se da al tomar en cuenta las fuerzas electrostáticas entre moléculas, que se conoce como carga estabilizadora, o al modificar las interfaces al agregar cadenas de polímeros en una estabilización estérica [14].

Una dispersión coloidal dispersa la luz en distintas direcciones al mismo tiempo, lo que genera que la fuente luminosa sea visible desde cualquier punto que se observe a la dispersión. Este fenómeno, se conoce como efecto *efecto Thyndall* [9].

Cuando consideramos las propiedades del flujo de las dispersiones coloidales, es importante la viscosidad efectiva, donde, aparecen efectos no newtonianos, en los que se incluyen el adelgazamiento por cizalladura y el esfuerzo cortante. De hecho, algunas dispersiones coloidales pueden presentar comportamiento de sólido, al aplicar un esfuerzo cortante finito [14].

Los coloides se pueden clasificar en función de varios criterios, incluyendo la fase dispersa y la fase continua, la interacción entre las partículas dispersas y el medio circundante, y la naturaleza de las partículas dispersas. En el cuadro (2.1) se ve la clasificación general y ejemplos de



materiales coloidales. Dicha clasificación se enumera a continuación [2, 15]:

1. Clasificación según la fase dispersa (ver Cuadro 2.1):

- Coloides sólido-líquido: Aquí las partículas sólidas son dispersas en un líquido.
- Coloides líquido-líquido: Aquí pequeñas gotas de un líquido se dispersan en otro líquido.
- Coloides gaseoso-líquido: Aquí, pequeñas burbujas de gas se dispersan en un líquido.

2. Clasificación según la interacción entre partículas dispersas y medio circundante [16]:

- Coloides hidrofílicos (afines al líquido): En estos coloides, las partículas dispersas tienen una fuerte afinidad por el medio circundante. Esto da como resultado una mayor estabilidad de la dispersión. Ejemplos son las dispersiones de proteínas en agua, como la gelatina o el almidón en agua.
- Coloides hidrofóbicos (repelentes al líquido): En estos coloides, las partículas dispersas tienen una afinidad limitada o nula por el medio circundante y tienden a agregarse o coagularse con mayor facilidad. Ejemplos incluyen dispersiones de partículas de sílice en agua.

3. Clasificación según la naturaleza de las partículas dispersas:

- Coloides orgánicos: Las partículas dispersas son de origen orgánico, como polímeros, proteínas, lípidos o materiales biológicos. Los coloides de ADN y coloides de proteínas son ejemplos de estos [1].
- Coloides inorgánicos: Las partículas dispersas son de origen inorgánico, como partículas de metal, arcilla, óxidos metálicos o minerales. Ejemplos incluyen coloides de plata y coloides de sílice [17, 18], entre otros.

El tamaño característico de los coloides, así como su estabilidad y su capacidad para mantener partículas suspendidas, los convierten en una parte esencial de muchas industrias y procesos [11, 19]. El estudio de sistemas coloidales y nanopartículas es de gran relevancia en la química, la nanotecnología y muchas otras disciplinas científicas. Estos sistemas a menudo exhiben propiedades únicas debido a la estructura de sus superficies y el comportamiento de las moléculas en la interfaz entre la fase sólida y la fase dispersa. Por lo cual los coloides tienen una amplia variedad de aplicaciones en diversas áreas, incluyendo la industria alimentaria, farmacéutica, química, médica y cosmética; y su capacidad para mantener las partículas dispersas de manera



Cuadro 2.1: Clasificación de los coloides de acuerdo a la fase dispersa.

Mezcla		Nombre	Sustancias	
Medio	Partícula		Biológicas	Aplicación Tecnológica
Líquido	Sólido	Sol coloidal	Agua dulce, agua con impurezas	Pinturas y tintas
Líquido	Líquido	Emulsión		Medicamentos, polimerización de emulsión, membranas celulares
Líquido	Gas	Espuma	Espumas biológicas, ríos contaminados	Extintidor, plásticos porosos
Gas	Sólido	Aerosol	Pólen, humo	Suministro de medicamentos sólidos
Gas	Líquido	Aerosol	Estornudo, nubes	Aerosoles industriales, smog
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Hueso, madera	Materiales compuestos
Sólido	Líquido	Material Poroso	Perlas y rocas	Plásticos
Sólido	Gas	Espuma sólida	Esponja vegetal, piedra pómez	Espuma de poliestireno, zeolitas

uniforme en un líquido los hace ideales para productos como emulsiones, suspensiones, geles y aerosoles [14].

Las dispersiones coloidales están caracterizadas por una alta área superficial, por ejemplo, si se dispersa 1 kg de polímero en agua en forma de esferas con radio 200 nm (es equivalente a 5 L de emulsión de pintura, sumado al pigmento y otros ingredientes), El área total superficial entre el agua y el polímero es alrededor de 15000 m². Por lo tanto se le asocia una considerable cantidad de energía, por ejemplo ciertas partículas de polímero se pueden combinar en agregados grandes para reducir la energía, ya que podrían reducir la energía de superficie [11].

2.3.1. Nanocrisales coloidales y estructuras helicoidales

Es de interés particular estudiar las estructuras formadas por nanocrisales coloidales como las hélices, para esto, se describen las estructuras coloidales denominadas nanocrisales como estructuras compuestas por un núcleo integrado por un metal, un semiconductor o de cristales dieléctricos (ver Fig. 2.2). El núcleo está cubierto por una capa de moléculas ligadas a su superficie (ligandos)[20], por ejemplo ciertos polímeros o materiales orgánicos [21]. Estas partículas compuestas se dispersan en solución formando soluciones coloidales.

Los nanocrisales tienen ciertas propiedades, como conductividad eléctrica, de semiconducción, optoelectricas, las cuales son importantes en aplicaciones en dispositivos emisores de luz,

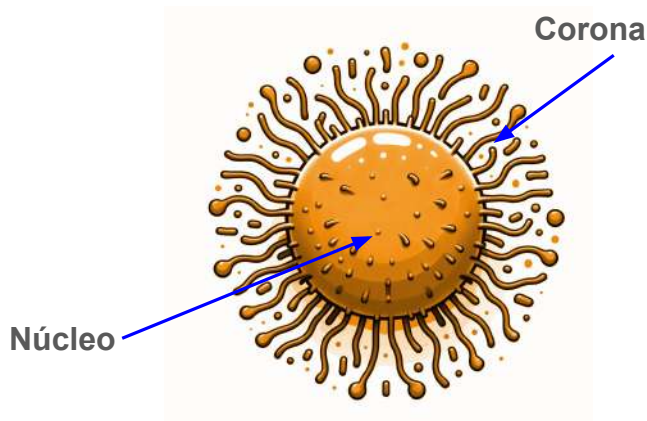


Figura 2.2: Partícula de nanocrystal, formada por un núcleo y una corona.

láseres y etiquetas luminiscentes. Además estos materiales tiene aplicaciones biológicas y biomédicas, y como semiconductores en sondas de fluorescencia estables [22, 23].

De esta forma las soluciones coloidales compuestas en general de partículas coloidales o nanocristales coloidales forman superagregados tipo hélice (similar a las estructuras ADN), tanto en bulto como confinados por superficies neutras o estructuradas [4, 5, 24, 25]. Entre estas podemos mencionar, el estudio de nanopartículas de plata confinadas en cilindros estructurados de un tipo de copolímero dibloque [4], esferas de poliestireno dentro de poros de silicona los cuales forman estructuras helicoidales [26], fabricación de cristales coloidales con empaquetamientos tubulares [24], autoensamblaje de coloides esféricos en cavidades cilíndricas (formadas por surfactantes) [25].

En general, estructuras coloidales en bulto y confinadas pueden ser caracterizadas por varias técnicas, tales como: microscopía de fuerza atómica, microscopía de luz polarizada, microscopia de barrido láser (CLSM), y la dispersión de luz dinámica [27]. Además, podemos describir dichas estructuras con simulaciones moleculares usando modelos de interacción molecular [28].





Capítulo 3

Simulaciones Moleculares

3.1. Simulación Computacional

Las teorías sobre las leyes de la naturaleza se formulan como modelos expresados en ecuaciones. Para ciertos modelos existirá una solución analítica, sin embargo cuando el modelo considera un gran número variables, éste quizás no pueda tener una solución exacta. Dichos modelos pueden ser puestos a prueba a través de experimentos en laboratorio o mediante simulaciones numéricas. Por ejemplo, una solución coloidal puede estudiarse en laboratorio o a través de un modelo de interacción molecular, llevando a cabo una simulación molecular (ver Fig. 3.1). Las simulaciones moleculares tienen muchas ventajas, por un lado se tiene la posibilidad de usar un gran número de condiciones, que serían complicadas de implementar en un experimento en laboratorio. Además se tiene la capacidad de poder extraer información y caracterizar el sistema a través de visualización y poder simular efectos de escalas temporales o espaciales, no accesibles en el laboratorio.

En el caso de una simulación molecular donde se quiere modelar el comportamiento de un sistema compuesto de coloides bajo ciertas condiciones, se simula el sistema usando los siguientes métodos[29]:

1. Método de Monte Carlo (MC). Se simula el sistema partiendo de una configuración inicial y mediante trayectorias aleatorias se obtienen las estructuras en equilibrio, usando una función de probabilidad que tiene que ver con la diferencia de energías entre estados y escogiendo la configuración de mínima energía.
2. Dinámica Molecular (DM). En este caso se resuelve la segunda ley de Newton usando un potencial de interacción.

Para implementar una simulación molecular con los métodos 1 y 2 es necesario tener un modelo

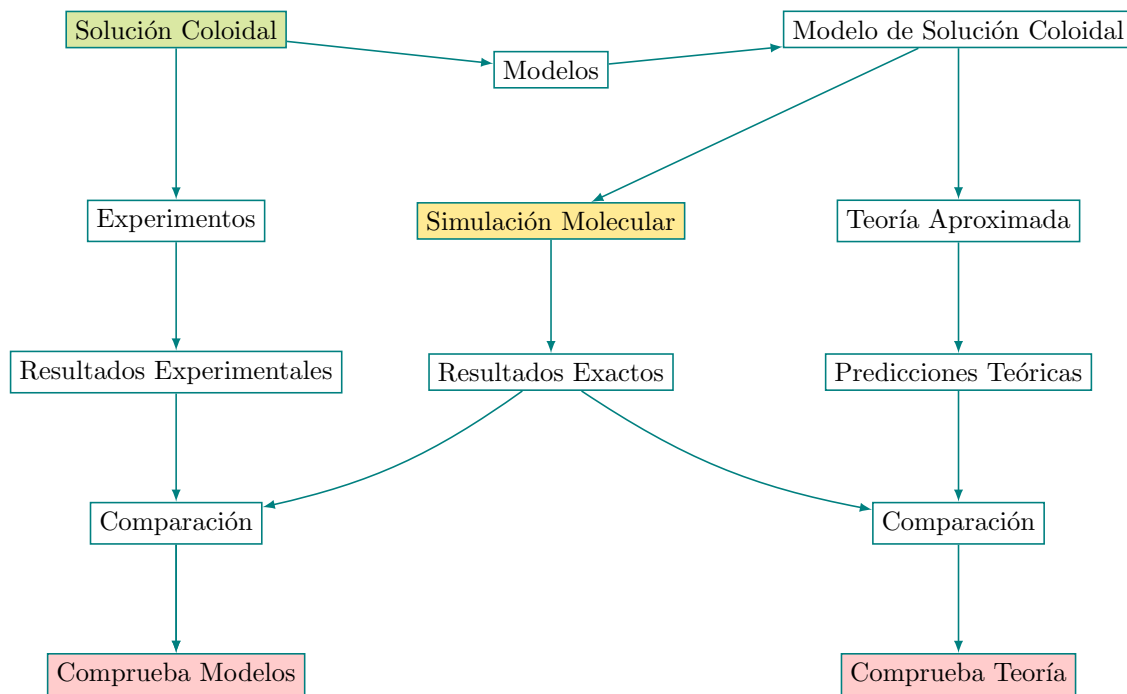


Figura 3.1: Esquema que representa la utilidad de la simulación molecular para un modelo de solución coloidal.

de interacción molecular.

3.2. Potenciales de interacción molecular

Para llevar a cabo una simulación molecular requerimos de un potencial de interacción que reproduzca el comportamiento del sistema. En el caso particular de los materiales coloidales que se modelan como partículas blandas podemos recurrir a un potencial de interacción $U(r)$ que depende de la separación interpartícula r , y que para el caso de una molécula representada como una esfera de diámetro σ , se escribe como,

$$U(r) = \begin{cases} \frac{\epsilon}{r^n} & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

En la Ec. 3.1, ϵ es la magnitud del potencial y el exponente n , está definido como $3 \leq n \leq 12$ [30]. De acuerdo al valor de n , podemos modelar partículas con distinta suavidad hasta que las partículas no se puedan traslapar, por ejemplo en la Fig. 3.2, se describe la transición desde una interacción suave reflejada en una esfera compuesta por una partícula blanda (potencial de

esfera suave), hasta una interacción repulsiva, que modela el comportamiento de una partícula rígida (potencial de esfera dura). Es decir, si la energía es mayor que la energía térmica $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura (por ejemplo la del medio ambiente), las interacciones son fuertes. Por otro lado, si la energía de enlace se compara o es algunas veces mayor que $k_B T$ la interacción es débil.

Si bien el potencial de esfera blanda, podría ser usado para modelar coloides podemos recurrir a otros potenciales como el de pozo y hombro cuadrado los cuales se componen de interacciones suaves y rígidas. En la Fig. 3.3, se muestran los potenciales moleculares $U(r)$ de esfera rígida,

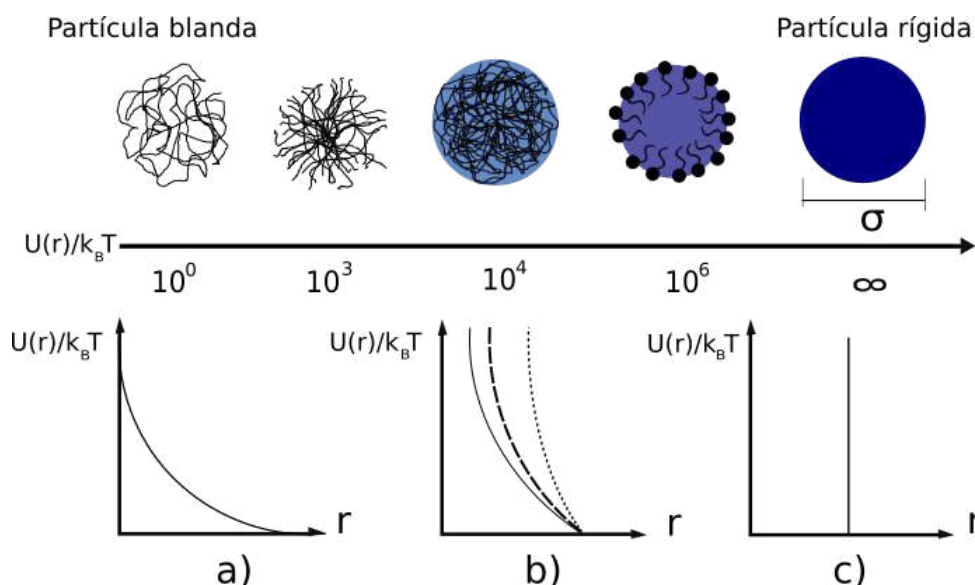


Figura 3.2: Evolución de la energía (por unidad de energía térmica $k_B T$) de interacción de una esfera blanda (a,b) hasta una interacción de potencial de partícula rígida (c). Se indica además la escala de energía.

pozo cuadrado [29] y potencial de hombro cuadrado [31, 32], cada una de los cuales reproduce las interacciones de sistemas moleculares particulares. Por ejemplo, el potencial de esfera dura, es un potencial puramente repulsivo para $r \leq \sigma$ y las partículas no se pueden traslapar. En el potencial de pozo cuadrado, existe una interacción atractiva debido a la profundidad del pozo (ϵ), para valores de $\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$, donde λ es un factor que aumenta a una distancia mayor a σ la interacción. En el potencial de hombro cuadrado hay una barrera de altura ϵ , entonces para $r \leq \sigma$ las partículas no se traslapan y si $\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$, existen interacciones débiles. En la siguiente sección se describe el potencial de hombro cuadrado aplicado a nanocoloides (potencial core-corona), útil en la modelación de moléculas compuestas por un núcleo (metálico, por ejemplo) y una corona (por ejemplo, polímeros anclados al núcleo). El potencial $U(r)$ proporciona información sobre las fuerzas entre moléculas, así debe existir una fuerza atractiva entre las moléculas cuando están separadas y de igual forma una fuerza repulsiva, que prevenga que

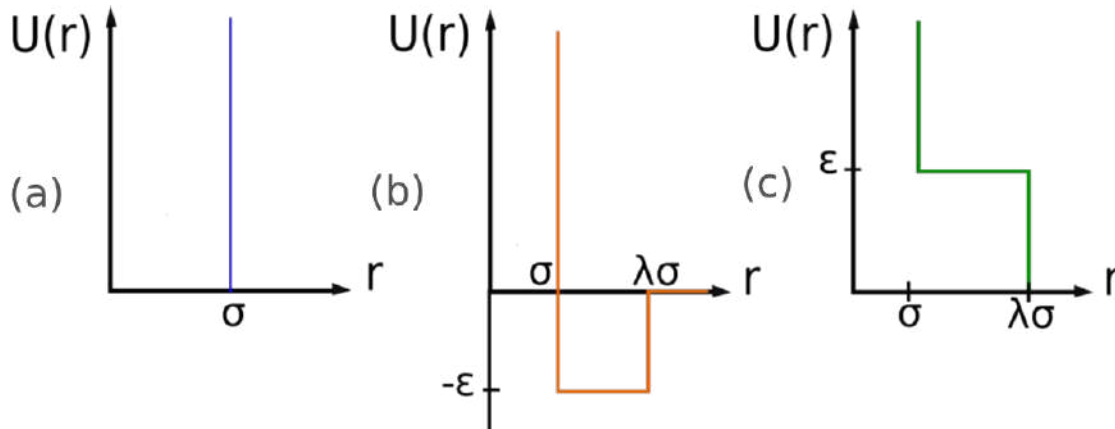


Figura 3.3: Potenciales de interacción molecular (a) Potencial de esfera rígida, (b) Potencial de pozo cuadrado y (c) Potencial de hombro cuadrado.

las moléculas colapsen. El potencial y la fuerza molecular se relacionan a través de la ecuación,

$$F(r) = -\frac{dU}{dr} \quad (3.2)$$

Por lo cual, en el mínimo del potencial (el punto de equilibrio mecánico), la fuerza es cero. En este caso la fuerza depende sólo de la separación r entre moléculas.

3.2.1. Potencial core-corona

Este potencial de interacción se basa en el modelo potencial de hombro cuadrado [31, 32] descrito en la sección anterior (ver Fig. 3.3(c)) el cual, modela las interacciones entre partículas del tipo core-corona. Un símil de una partícula de este tipo corresponde a semillas de chía dispersas en agua, en donde la interacción resultante será únicamente de las coronas que están hidratadas alrededor de la semilla.

En particular un coloide se representa por una partícula core-corona conformada de un núcleo de diámetro σ rodeado por una corona de longitud λ (formada por injertos de moléculas suaves o ligantes como los polímeros). Los núcleos interactúan a través de interacciones repulsivas del potencial de esfera dura. Por otro lado, las coronas interactúan mediante un potencial suave de repulsión [31, 33, 34]. La corona suave en el potencial representa una penalización de energía de partículas que se superponen con magnitud ϵ por lo que se asocian en un rango de $\lambda\sigma$.

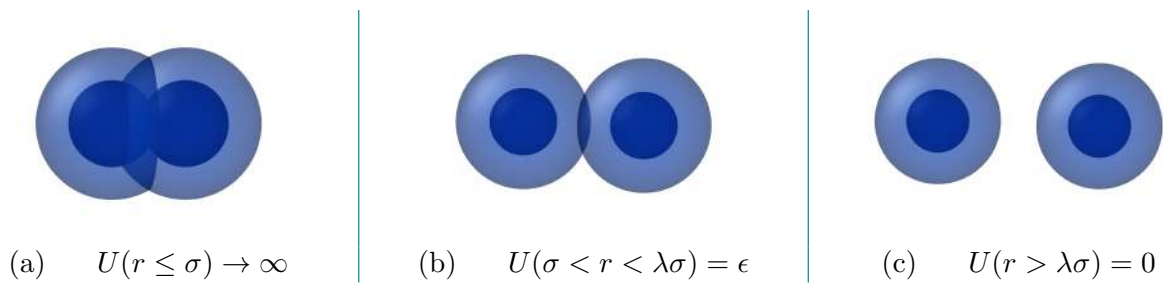


Figura 3.4: Descripción de las interacciones del Potencial Core-Corona de un par de partículas. (a) Contacto de los núcleos, en el que la interacción será completamente elástica, la energía requerida tiende a ∞ , (b) Interacción entre las coronas, aquí existe un valor de energía de interacción ϵ , (c) No hay interacción entre partículas, la energía es 0.

El potencial core-corona se describe por Ec. 3.3,

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.3)$$

Este potencial es esencial para comprender cómo las moléculas en la corona interactúan con la superficie del núcleo y cómo estas interacciones afectan las propiedades termodinámicas y cinéticas del sistema. En la Fig. 3.5, se muestra el potencial de interacción y la representación de

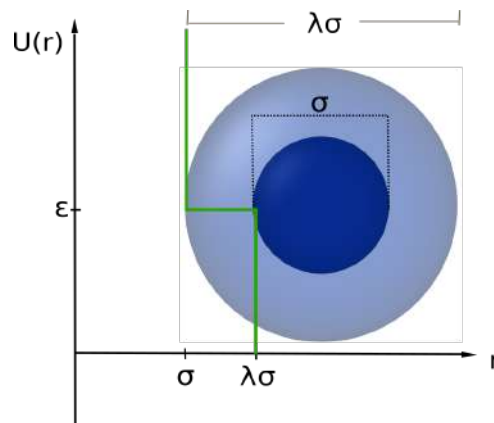


Figura 3.5: Potencial core-corona (verde) escalado por los parámetros del modelo: σ es el diámetro de la partícula del núcleo, mientras que $\lambda\sigma$ es el diámetro de la corona blanda.

un nanocoloide en azul claro (corona) y en azul marino (núcleo).



3.3. Implementación de una simulación molecular

Teniendo un modelo de potencial de interacción molecular y usando una de las técnicas descritas (MC, MD) podemos llevar a cabo una simulación molecular partiendo de ciertas condiciones iniciales y usando unidades reducidas de forma conveniente. Dichas unidades son cantidades adimensionales que se enumeran a continuación, en términos del tamaño molecular (σ), la magnitud de la interacción (ϵ), la temperatura (T), la fuerza (f), la presión (P) y la energía (U):

$$\text{Densidad} \quad \rho^* = \rho\sigma^3 \quad (3.4)$$

$$\text{Presión} \quad P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} \quad (3.5)$$

$$\text{Temperatura} \quad T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (3.6)$$

$$\text{Energía} \quad U^* = \frac{U}{\epsilon} \quad (3.7)$$

$$\text{Fuerza} \quad f^* = \frac{f\sigma}{\epsilon} \quad (3.8)$$

3.4. Caracterización de las estructuras

Una vez que se ha implementado una simulación molecular con un potencial en particular, se procede a analizar los resultados. En materiales es útil caracterizar las estructuras obtenidas de la simulación, con la función de distribución radial $g(r)$ (RDF) y el factor de estructura $S(k)$ (SF), donde r es la distancia interpartícula y k es la magnitud del vector de onda \vec{k} .

Es decir, la función (RDF) describe como la densidad varía en función de la distancia r a partir de una partícula de referencia. Se determina calculando la distancia entre todos los pares de partículas y promediados en un histograma y se normaliza respecto a la densidad del sistema ρ multiplicado por el volumen de un cascarón esférico ($\rho 4\pi r^2 dr$) Esta función se calcula como,

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\langle \delta N(r) \rangle}{4\pi r^2 dr} = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad \text{donde } \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j . \quad (3.9)$$

En la Ec. 3.9, N es el número de partículas y V el volumen del sistema. Las cantidades \vec{r}_i y \vec{r}_j son las posiciones de las partículas i y j respectivamente, los corchetes indican promedios, lo cual se aclara en la siguiente sección. La función $g(r)$ describe la estructura del sistema y nos proporciona la probabilidad de localizar una partícula en una posición dada.

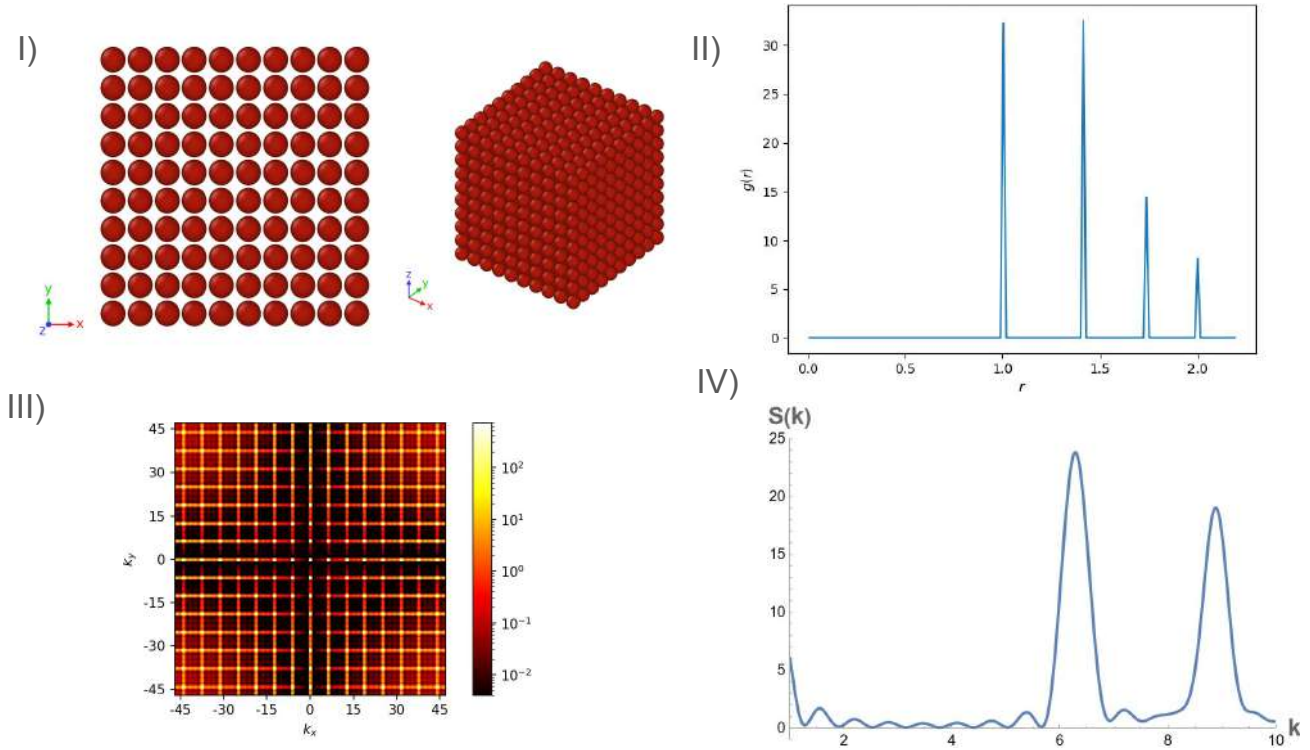


Figura 3.6: I) Estructura cúbica simple (SC), II) Función de distribución radial $g(r)$, III) Patrón de difracción, la barra indica la intensidad de la luz difractada y IV) Factor de estructura $S(k)$.

Por otro lado, en el espacio recíproco podemos caracterizar al material a través del factor $S(k)$ [35] donde las fluctuaciones están dadas por:

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i), \quad (3.10)$$

donde $\vec{k} = (2\pi/L) \hat{n}$, en el cual \hat{n} es el vector normal al plano, L es la longitud del sistema y \vec{r}_i es el vector posición de la partícula i -ésima. Las fluctuaciones están relacionadas con $S(k)$ a través de,

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho(k) \rho(-k) \rangle. \quad (3.11)$$

El factor $S(k)$ se mide en experimentos de dispersión de luz y describe las componentes de las fluctuaciones de densidad en un líquido y se relaciona a través de una transformada de Fourier con la función $g(r)$ por

$$S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k) = 1 + \rho \hat{g}(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin kr}{kr} g(r) dr, \quad (3.12)$$

donde la función de correlación $h(r) = g(r) - 1$. La información que nos proporciona $S(k)$ y

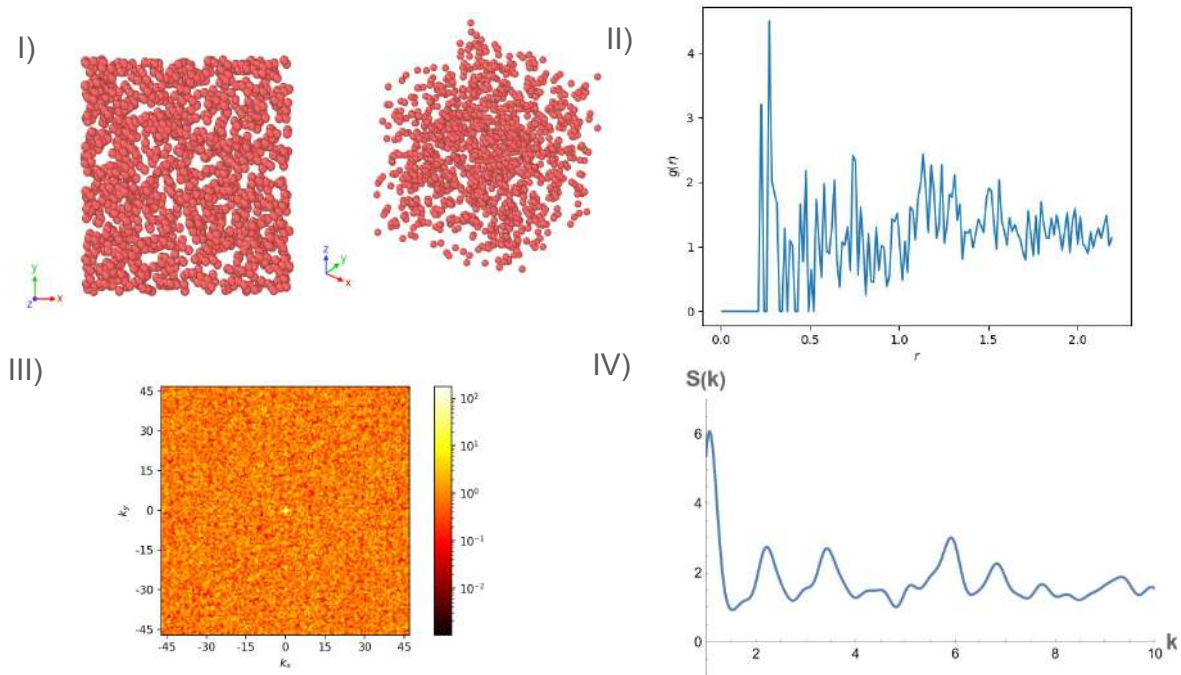


Figura 3.7: I) Estructura amorfa, II) Función de distribución radial $g(r)$, III) Patrón de difracción y IV) Factor de estructura $S(k)$ la barra indica la intensidad de la luz difractada.

$g(r)$ tiene que ver con la estructura del material. Por ejemplo, consideremos una estructura cúbica simple (SC) como el cloruro de sodio (NaCl), donde los átomos se sitúan en los vértices del cubo. Cada vértice de la celda unitaria está compartido por ocho celdas adyacentes, por lo que cada átomo en el vértice cuenta como $1/8$ de un átomo dentro de la celda (8 vértices donde $8 \times 1/8 = 1$). Cada átomo tiene un número de coordinación 6 , lo que significa que cada átomo está rodeado por 6 átomos vecinos. El factor de empaquetamiento atómico (APF) (la fracción del volumen de la celda unitaria que está ocupada por átomos) es de 0.52 , lo que significa que el 52% del volumen está ocupado por átomos y el 48% es espacio vacío. Si consideramos una celda unitaria de lado a para esta estructura y si el radio atómico es r , $a = 2r$.

En la Fig. 3.6 se observa una estructura de este tipo (SC) en bulto y en un plano (ver Fig. 3.6(I)) dónde se caracteriza a través de la RDF (ver Fig. 3.6(II)) y el SF (ver Fig. 3.6). En $g(r)$ aparecen cuatro picos (primeros, segundos, terceros vecinos, así como los cuartos) que reflejan la estructura periódica. Así mismo esta periodicidad surge en $S(k)$ en el espacio recíproco.

Por otro lado, si se considera una estructura amorfa (por ejemplo, solución de polímero amorfo), esta presenta un arreglo aleatorio (ver Fig. 3.7(I)) evidenciado en $g(r)$ (Fig. 3.7(II)) y en $S(k)$ (Fig. 3.7(IV)). Para cada estructura se observa el patrón de difracción que define la estructura a través de la luz difractada.



3.5. Mecánica Estadística

El objetivo de la mecánica clásica tiene que ver con resolver las ecuaciones de movimiento de sistemas macroscópicos, por ejemplo, a través de la segunda ley de Newton:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (3.13)$$

donde \vec{p} representa el momento lineal de una partícula y \vec{F} es la fuerza total que actúa sobre dicha partícula. Desde el punto de vista formal los sistemas mecánicos se pueden escribir en términos del lagrangiano

$$\mathcal{L} = T - V, \quad (3.14)$$

donde T es la energía cinética y V es la energía potencial. De tal manera que se pueden obtener las ecuaciones de movimiento utilizando las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right) = 0 \quad (3.15)$$

Por otro lado, el hamiltoniano del sistema se escribe como

$$H = p\dot{q} - \mathcal{L} \quad (3.16)$$

donde \dot{q} es la velocidad y \mathcal{L} es el lagrangiano, por lo que las ecuaciones de movimiento se escriben como,

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q}, \\ \frac{dq}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

De tal manera que resolviendo las Ecs. 3.15 y 3.17, se describe el movimiento del sistema mecánico y se puede estudiar el movimiento de una, dos partículas, o el movimiento del centro de masa de un sistema de partículas.

Sin embargo para describir el movimiento de sistemas moleculares, se habla del orden del número de Avogadro (un número grande de partículas), por lo que es necesario recurrir a la mecánica estadística, la cual estudia los sistemas microscópicos considerando todos los posibles estados que puedan tener dichos sistemas, a través de los conjuntos estadísticos.

3.6. Ensamblés

En la mecánica estadística existen diferentes formas de representar un sistema termodinámico [36, 37], lo cual depende del baño térmico o aislamiento al que se someta dicho sistema [38]. De esta forma se encuentran los sistemas aislados, sin ninguna interacción con el exterior; los sistemas cerrados donde hay una interacción de energía, sin cambio de volumen y sistemas abiertos, en donde existe un intercambio de energía y materia. Cada uno de estos sistemas se pueden replicar y constituir un ensamble estadístico de sistemas con características similares y de esta forma relacionar las propiedades macroscópicas con las microscópicas de los sistemas (ver tabla 3.1). A cada ensamble se le asocia un potencial termodinámico, en el que sus variables son independientes, lo cual permite que se puedan calcular propiedades del sistema macroscópico, que resultan de las combinaciones de los cambios en las variables independientes, así como distribuciones de probabilidad en los que se puede predecir la posibilidad de que este sistema se comporte como un sistema real [37-39].

Cuadro 3.1: Ensamblés estadísticos.

Conjunto	Variables independientes	Potencial termodinámico
Microcanónico	N, V, E	S (entropía)
Canónico	N, V, T	F (energía libre de Helmholtz)
Gran Canónico	μ, V, T	Ω (Gran potencial)

3.6.1. Ensamble microcanónico y gran canónico

El conjunto microcanónico describe un sistema aislado con energía total (E), volumen total (V) y número total de partículas (N) fijos. Suele utilizarse para estudiar sistemas en los que la energía se conserva, como un gas ideal en un recipiente perfectamente aislado. En este conjunto, cada microestado (una configuración específica de las partículas del sistema) es igualmente probable, y las propiedades macroscópicas, como la temperatura (T) y la presión (P), se determinan calculando la densidad de estados, que cuantifica el número de microestados con una energía determinada. El potencial termodinámico del conjunto microcanónico es la entropía,

$$S = k_B \ln \Omega \tag{3.18}$$

donde Ω es el número de microestados consistentes con las restricciones dadas.

El conjunto gran canónico describe un sistema con un número variable de partículas N es decir,

un sistema abierto que está en contacto con un depósito de calor y un depósito de partículas, incluyendo el potencial químico μ . Por ejemplo se puede estudiar un sistema en una reacción química o en una transición de fase. La distribución de probabilidad para el número de partículas sigue la distribución de Fermi-Dirac o de Bose-Einstein.

3.6.2. Ensamble canónico

Este ensamble describe un sistema que es parte de algo más grande y está rodeado de un baño térmico, por lo que se considera que está entrando y saliendo energía al sistema para mantener la temperatura constante. De esta forma si se tiene energía en exceso, se transfiere al baño térmico y cuando falte energía, el baño transfiere a su vez la energía al sistema manteniendo la temperatura constante sin cambio en las partículas.

Al ensamble canónico se le asocia, una energía libre de Helmholtz F manteniendo el número

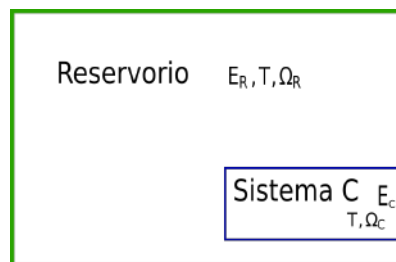


Figura 3.8: Sistema C en contacto con un Reservorio de mayor tamaño, con la misma temperatura T del sistema.

de partículas N y la temperatura T constantes. Para encontrar de qué depende la probabilidad en este ensamble se considera un sistema C, que tiene una energía E_C , una temperatura T y la cantidad Ω_C la cual es el número de microestados que corresponden al macroestado del sistema (ver Fig. 3.8). El sistema está en contacto con un reservorio (baño térmico), con energía E_R , la misma temperatura T que el sistema y un número de microestados Ω_R . Si se considera que el sistema C es pequeño comparado con el reservorio, la energía total del sistema compuesto es

$$E = E_R + E_C = \text{constante} , \quad E_C \ll E. \quad (3.19)$$

Para encontrar la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado con E_C , la cual depende del número de microestados del sistema, se tiene que tomar en cuenta que hay un número infinito de de microestados del baño, que también pueden dar un mismo estado macroscópico, de tal forma que dicha probabilidad es

$$\rho_C \propto \Omega_R(E_R) \quad (3.20)$$

la cual se puede expresar como

$$\rho_C \propto \Omega_R(E - E_C) \quad (3.21)$$

Obteniendo el logaritmo natural de la Ec. 3.21, multiplicando por la constante de Boltzmann k_B y desarrollando en series de Taylor alrededor de E_C , se obtiene:

$$k_B \ln \Omega_R(E - E_C) \approx k \ln \Omega_R(E) - \frac{\partial}{\partial E} (k_B \ln \Omega_R(E)) E_C . \quad (3.22)$$

Si $S_R = k_B \ln \Omega_R(E)$ (entropía del Reservorio) se relaciona a la temperatura como,

$$\frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.23)$$

y la Ec. 3.22 se reduce a la expresión,

$$e^{k_B \ln \Omega_C(E - E_C)} \approx e^{k_B \ln \Omega_R(E) - \frac{E_C}{T}} . \quad (3.24)$$

Finalmente la densidad de probabilidad se expresa como

$$\rho_C \propto e^{-\frac{E_C}{k_B T}} . \quad (3.25)$$

Por lo tanto en este conjunto, la distribución de probabilidad de los niveles de energía sigue la distribución de Boltzmann, que relaciona la probabilidad de encontrar el sistema en un determinado estado energético con la energía y la temperatura. Es decir, si se considera un sistema que puede ser descrito a través del conjunto canónico NVT, consideramos un número de copias idénticas que representan el mismo estado termodinámico, pero cada réplica en un microestado distinto. La evolución del sistema en un tiempo muy largo permite que todos los microestados accesibles al sistema sean igualmente probables. De esta forma, las propiedades termodinámicas se calculan como promedios sobre todos los puntos (p, q) en el espacio configuracional [39, 40] y el promedio de un observable $A(p, q)$ viene dada por

$$\langle A \rangle = \int dpdq A(p, q) P_{eq}(p, q) = \frac{1}{Z_{NVT}} \int dpdq A(p, q) \exp(-\beta H(p, q)) , \quad (3.26)$$

donde Z_{NVT} es la función de partición que se calcula como:

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint dp^N dr^N \exp \left[-\frac{H(p^N, r^N)}{k_B T} \right] , \quad (3.27)$$

siendo N el número de partículas, m la masa de la partícula y h es la constante de Planck. La energía H se escribe como,

$$H(p^N, r^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} + U(r^N) \quad (3.28)$$

y la Ec. 3.27, se escribe de la siguiente manera,

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dp^N \exp \left[-\frac{|p|^2}{2mk_B T} \right] \int dr^N \exp \left[-\frac{U(r^N)}{k_B T} \right]. \quad (3.29)$$

La integral sobre los momentos p se calcula como:

$$\int dp^N \exp \left[-\frac{|p|^2}{2mk_B T} \right] = (2\pi mk_B T)^{3N/2}, \quad (3.30)$$

y la función de partición resulta ser,

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) \int dr^N \exp \left(-\frac{U(r^N)}{k_B T} \right), \quad (3.31)$$

donde la integral sobre las posiciones es la integral configuracional

$$Z_{NVT} = \int dr^N \exp \left(-\frac{U(r^N)}{k_B T} \right). \quad (3.32)$$

3.7. Método de Monte Carlo

La integral en la Ec. 3.32 no se puede calcular de forma analítica y se recurre al método de Monte Carlo (MC) [39, 40] donde se sustituyen las integrales, por sumas y se muestrea el espacio de acuerdo a una distribución de probabilidad dada $P(X_i)$, siendo X_i las coordenadas del espacio fase.

En general en el método MC, el promedio de cualquier cantidad observable $A(p, q)$ se calcula como:

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i(X) P^{-1}(X_i) \exp(-\beta A(X_i))}{\sum_{i=1}^N P^{-1} \exp(-\beta A(X_i))}, \quad (3.33)$$

donde los N puntos se eligen de acuerdo a la distribución de probabilidad.

De acuerdo con Metrópolis [40, 41], una cadena de configuraciones en el espacio de fase se

determina por:

$$P(X_i) = P_{eq}(X_i) \propto \exp(-\beta A(X_i)) , \quad (3.34)$$

y como la probabilidad P_{eq} es desconocida, se determinan al azar las nuevas posiciones $\{X'_i\}$ desde las posiciones $\{X_i\}$ para $N \rightarrow \infty$. Por lo tanto P_{eq} se determina a través de la probabilidad de transición $P(X_i \rightarrow X'_i)$,

$$P(X_i \rightarrow X'_i) = \begin{cases} \exp(-\beta \Delta A) & \Delta A > 0 \\ 1 & \Delta A \leq 0 \end{cases} \quad (3.35)$$

donde $\Delta A = A(X_i) - A(X'_i)$.

Usando la distribución Ec. 3.35 podemos calcular el valor promedio de la energía $\langle U \rangle$ (ver Ec. 3.28), a través del método MC

$$\langle U \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n U_i(r^N) \exp[-U_i(r^N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^n \exp[-U_i(r^N)/k_B T]} , \quad (3.36)$$

donde n es el número de pasos. Es decir se obtiene una configuración al azar, para un número N de partículas ($3N$ coordenadas cartesianas), se calcula la energía U y se pesa con el factor $\exp(-U(r)/k_B T)$ y después de un cierto número de iteraciones n se obtiene el valor promedio del potencial y esto nos permite calcular la función de partición Z_{NVT} .

El algoritmo de Metrópolis se aplicará para simular los sistemas coloidales de interés.



Capítulo 4

Metodología

Para llevar a cabo la simulación, se usó un código en FORTRAN 90 usando una configuración aleatoria como entrada y después de un cierto número de pasos se genera una configuración de salida. Para visualizar las estructuras se usó el software de *Ovito* [42] y un código en *Mathematica* [43]. Esto se llevó a cabo en el laboratorio de Biofísica y Materiales Complejos de la Facultad de Ciencias UMDIJ UNAM Juriquilla.

Se usó el potencial core-corona (Ec. 3.3) para modelar las interacciones entre coloides y para encontrar las configuraciones de equilibrio se usó el algoritmo de Metrópolis que se describe a continuación.

4.1. Algoritmo de Metrópolis

El método de Monte Carlo y en particular el algoritmo de Metrópolis consiste en encontrar la configuración de mínima energía [41]. Los pasos a seguir se esquematizan en la Fig. 4.1. Es decir, como primer paso se generan las configuraciones cuyos valores de probabilidad son proporcionales al término $e^{\frac{-U(r)}{k_B T}}$, donde $U(r)$ es la energía potencial.

Para cada configuración se calcula la probabilidad y se compara con la configuración posterior, por lo que la aceptación dependerá de la generación de configuraciones, evaluando su energía y determinando la probabilidad de transición que depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final. De esta forma los pasos en secuencia del algoritmo consisten, de la generación de estados, buscando minimizar la energía de los sistemas a lo largo de un camino temporal no determinista denominado cadena de Markov [29, 39].

La probabilidad se calcula, de acuerdo con el ensamble canónico, considerando la diferencia en

energía $\Delta U_{ji} = U_j - U_i$ y está dada por

$$P(\Delta U_{ji}) = \frac{e^{-\beta \Delta U_{ji}}}{Z_{NVT}}, \quad \text{donde } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.1)$$

donde Z_{NVT} es la función de partición del sistema (ver Ec. 3.25). La cantidad ΔU_{ji} es la diferencia de energías entre la configuración previa U_i y la configuración generada U_j .

En detalle se enumeran los pasos a seguir en el algoritmo para simular un sistema de partículas core-corona confinadas en un cilindro (ver Fig. 4.1):

1. Colocar N partículas de manera aleatoria dentro del cilindro.
2. Calcular la energía del estado actual del sistema, U_i .
3. Seleccionar una partícula al azar y aplicarle un desplazamiento aleatorio.
4. Calcular la energía del estado del sistema después del desplazamiento, U_j .
5. Calcular la diferencia de energía, $\Delta U_{ji} = U_j - U_i$.
6. Elegir el estado consecuente de acuerdo con la probabilidad:

$$P(U_i \rightarrow U_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta U_{ji} \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta U_{ji}} & \text{si } \Delta U_{ji} > 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

7. Repetir los pasos 2 a 5 un total de $(N - 1)$ veces.
8. Una vez que se han desplazado N partículas de manera aleatoria, se concluye un paso y se repite el algoritmo a partir del paso 2 hasta alcanzar una cierta cantidad de pasos.
9. Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio, se guarda la configuración de las partículas con su energía.

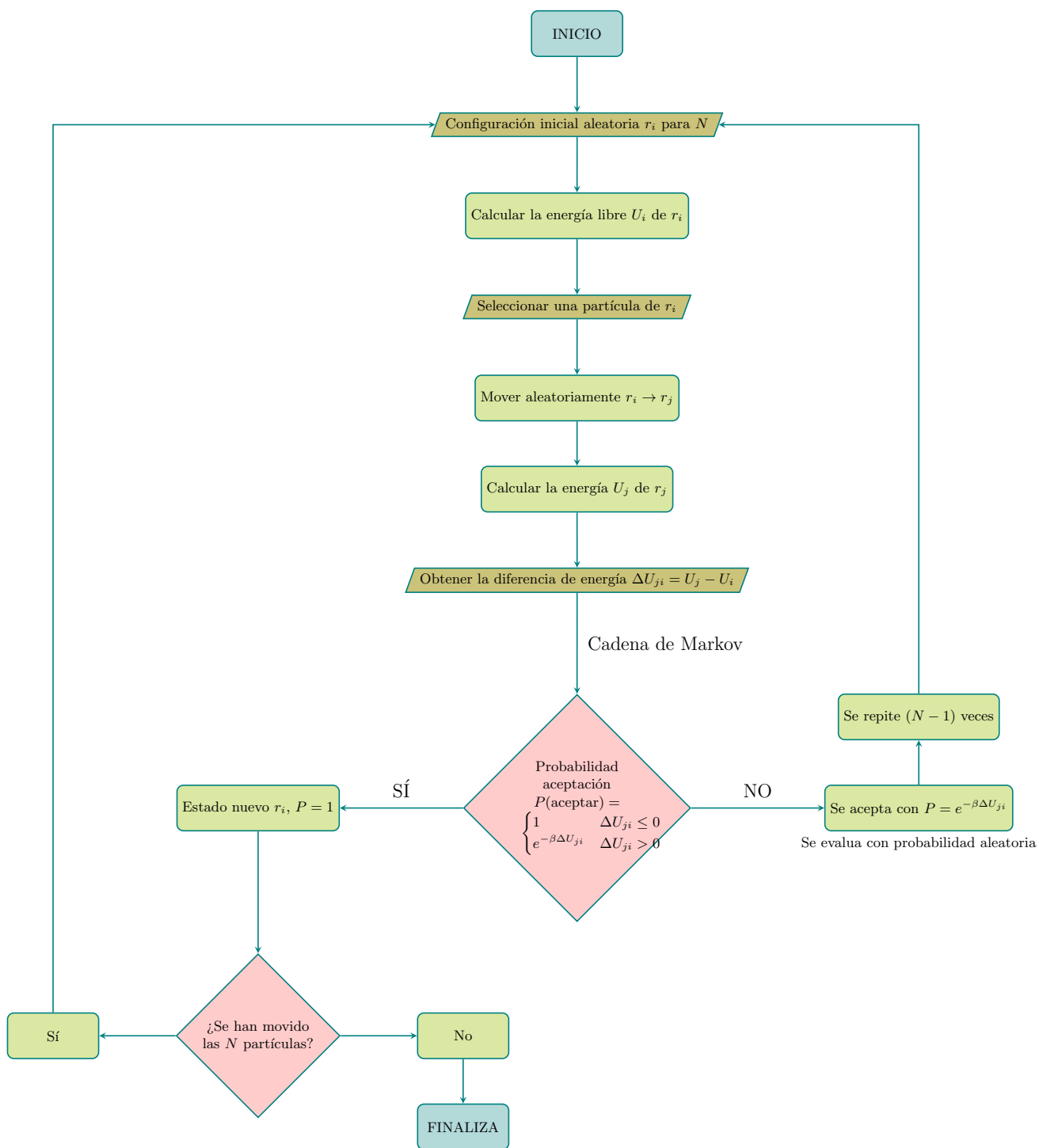


Figura 4.1: Diagrama de flujo del algoritmo de Metrópolis para un simulación computacional.

4.2. Implementación de la simulación

En la simulación se usa una configuración aleatoria inicial, la cual es un arreglo de partículas en posiciones al azar confinadas mediante un potencial repulsivo asociado a un cilindro. El confinamiento tiene que ver con una caja de simulación de dimensiones $2R, 2R, L$, donde R es el radio y L es la longitud del cilindro. En la dirección perpendicular al cilindro se usan condiciones periódicas, lo cual significa que una vez que se desplaza una partícula y sale de cualquier extremo del cilindro, vuelve a entrar en el lado opuesto.

Los datos proporcionados al código de la simulación fueron la densidad ρ , el radio de la corona λ , el radio R y la longitud del cilindro L , con lo cual el volumen del cilindro se determina como:

$$V = \pi R^2 L \quad (4.3)$$

y se obtiene el número de partículas,

$$N = \rho V. \quad (4.4)$$

Una vez definida la configuración inicial se procede a un proceso de enfriamiento con una temperatura inicial de $T^* = 1.0$ (temperatura reducida, Ec. 3.6) con un $\Delta T^* = 0.01$ cada 100,000 pasos y cada corrida consistió de un ciclo de 1×10^8 pasos.

Las partículas se movieron de forma aleatoria en las direcciones x, y, z con un paso $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, con lo cual era permitido una distancia máxima de 0.2σ para cada desplazamiento, con la restricción de una distancia máxima de

$$|\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}| = 0.34\sigma. \quad (4.5)$$

Como el potencial core corona, tiene como implicación el cálculo de la distancia entre partículas que no alcanzan a interactuar mediante la interacción par, se usa una lista de vecinos adecuada (lista de Verlet) en la que se considera únicamente a las partículas dentro de un radio de corte r_c . De esta forma se va calculando la energía de cada interacción. Dicha lista requiere ser actualizada dependiendo de un número de pasos y entonces el sistema se dividió en celdas de tamaño l , que cumplen la condición,

$$r_c < l < V \quad (4.6)$$

Así en cada desplazamiento de las partículas se seleccionan solamente las interacciones realizadas dentro de su celda o celdas vecinas.

Los parámetros de simulación utilizados fueron los asociados a una región del diagrama de fases donde se presentaron estructuras helicoidales [6] (ver Cuadro 4.1), los cuales se expresan en unidades reducidas (Ecs. 3.8). En la simulación se varía la longitud del cilindro con $\Delta L = 10$

(ver última columna de Cuadro 4.1).

Cuadro 4.1: Parámetros de simulación del modelo core-corona en unidades reducidas.

Radio (R)	Densidad (ρ)	Radio corona (λ)	Longitud cilindro (L)
1.5	0.6	2.0	10, 20, 30, 40, 50
2.5	0.2		
	0.4		
3.0	0.5	1.5	
	0.2	2.5	
	0.4	2.0	
	0.6		

4.3. Visualización y caracterización de las estructuras

Una vez ejecutado el código de Monte Carlo, el programa registró las posiciones correspondientes con la energía y creó un archivo de datos con formato xyz, el cual indica, las posiciones de cada partícula. Estos archivos relacionados con las configuraciones son visualizados mediante *Ovito* que permite observar las estructuras moleculares bajo varias perspectivas además de poder personalizar en distintos formatos de color y forma y extraer posiciones específicas.

Para caracterizar la estructura desde una perspectiva perpendicular al eje del cilindro se usó un código de *Mathematica* el cual calcula el factor $S(\vec{k})$ (relacionado con la Ec. 3.11).

La cantidad $S(\vec{k})$ está relacionada a la intensidad de luz dispersada $I(\vec{k})$, la cual se puede detectar, siendo el vector \vec{k} la diferencia entre el vector de onda incidente y el dispersado. Por otro lado la intensidad es proporcional al factor de forma $f(\vec{k})$ y a $S(k)$ mediante,

$$I(\vec{k}) \sim N |f(\vec{k})|^2 S(\vec{k}) , \quad (4.7)$$

siendo N el número de partículas.

Siendo \vec{r}_i, \vec{r}_j las posiciones de la partícula i y j respectivamente, se define $S(\vec{k})$ por:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (4.8)$$

De esta forma se genera un patrón de dispersión de luz llamado difractograma el cual proyecta las intensidades dispersadas en un plano.

Con las configuraciones obtenidas de la simulación se obtuvieron los factores de estructura $S(\vec{k})$ con las posiciones de las partículas en la proyección perpendicular al eje del cilindro usando la siguiente ecuación:

$$S(k) = \frac{1}{N_p} \left| \sum_{j=1}^{N_p} e^{(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j)} \right|^2 \quad (4.9)$$

En la Ec. 4.9, N_p es el número de partículas coloidales en la capa proyectada cuyas posiciones son dadas mediante \vec{r}_j .

4.3.1. Caracterización de estructuras helicoidales

Una hélice es una curva tridimensional que se asemeja a un muelle o espiral y que se caracteriza por su forma enrollada alrededor de un eje central. Por ejemplo, varias estructuras en la naturaleza, como proteínas o la molécula del ADN adquieren formas de hélices [28].

Las ecuaciones paramétricas de una hélice son expresadas mediante [44],

$$\vec{r}(t) = (r_h \cos t, r_h \sin t, ct), \quad (4.10)$$

donde cada coordenada x, y, z depende del parámetro t (ángulo en radianes). En la Ec. 4.10, el radio r_h es el radio de la hélice, c es una constante relacionada con p a través de la Ec. $p = 2\pi c$. La cantidad p es el paso de la hélice o *pitch* la cual es la distancia entre cada ciclo en la hélice a lo largo del eje z .

La hélice tiene otras propiedades adicionales, como la curvatura κ , y la torsión τ las cuales son constantes y son dadas por:

$$\kappa = \frac{r_h}{r_h^2 + c^2}, \quad (4.11)$$

$$\tau = \frac{c}{r_h^2 + c^2}. \quad (4.12)$$

Debido a que algunas estructuras coloidales que surgen tanto en sistemas en bulto como confinados corresponden a formas helicoidales se ajustó a un modelo de hélice cilíndrica (Ec. 4.10) con lo cual se obtuvieron las propiedades de dichas estructuras tales como el pitch y el radio de la hélice [44].



Capítulo 5

Resultados

En la Figura 5.1 se muestra la clasificación de las estructuras que fueron obtenidas variando el radio R del cilindro, la longitud de la corona λ y la longitud del cilindro L en el intervalo $(10, 50)$. Se encontraron un primer grupo de estructuras correspondientes a **hélices** (ver Figura 5.1 (a)): Doble Hélice (DH), Triple Hélice (TH), Hélice-Columna (HC-I, HC-II), Hélices Concéntricas (HCS). Un segundo grupo correspondiente a **capas** (ver Figura 5.1 (b)): Capas Coaxiales-Columna (CIC) y Capas Concéntricas (CC) y un grupo asociado **anillos** (ver Figura 5.1 (c)): Anillos-Columna (AC). En dicha tabla se muestran las configuraciones para los casos de cilindros cortos ($L = 10$) y largos ($L = 50$) en la que se pueden distinguir las partículas tipo core-corona, observando en un tono transparente la corona y en una tonalidad opaca el core o núcleo. En las Figs. (5.2-5.8), se muestran los pares de estructuras, fijando el radio y la longitud de la corona para dos valores de la longitud del cilindro ($L = 10, 50$). En la tabla (5.1) se reportan los parámetros del modelo, donde k_1 y k_2 son los vectores de onda, que corresponden al primer y segundo pico del factor de estructura $S(k)$, cuya interpretación se da más adelante. Además, son reportadas las longitudes l_1 y l_2 , las cuales corresponden a escalas que describen los tamaños de las estructuras que se obtuvieron mediante la ecuación,

$$l_i = \frac{2\pi}{k_i}, \quad i = \{1, 2, \dots, n\}, \quad (5.1)$$

donde l_i se asocia la i -ésima longitud característica correspondiente al vector de onda k_i .

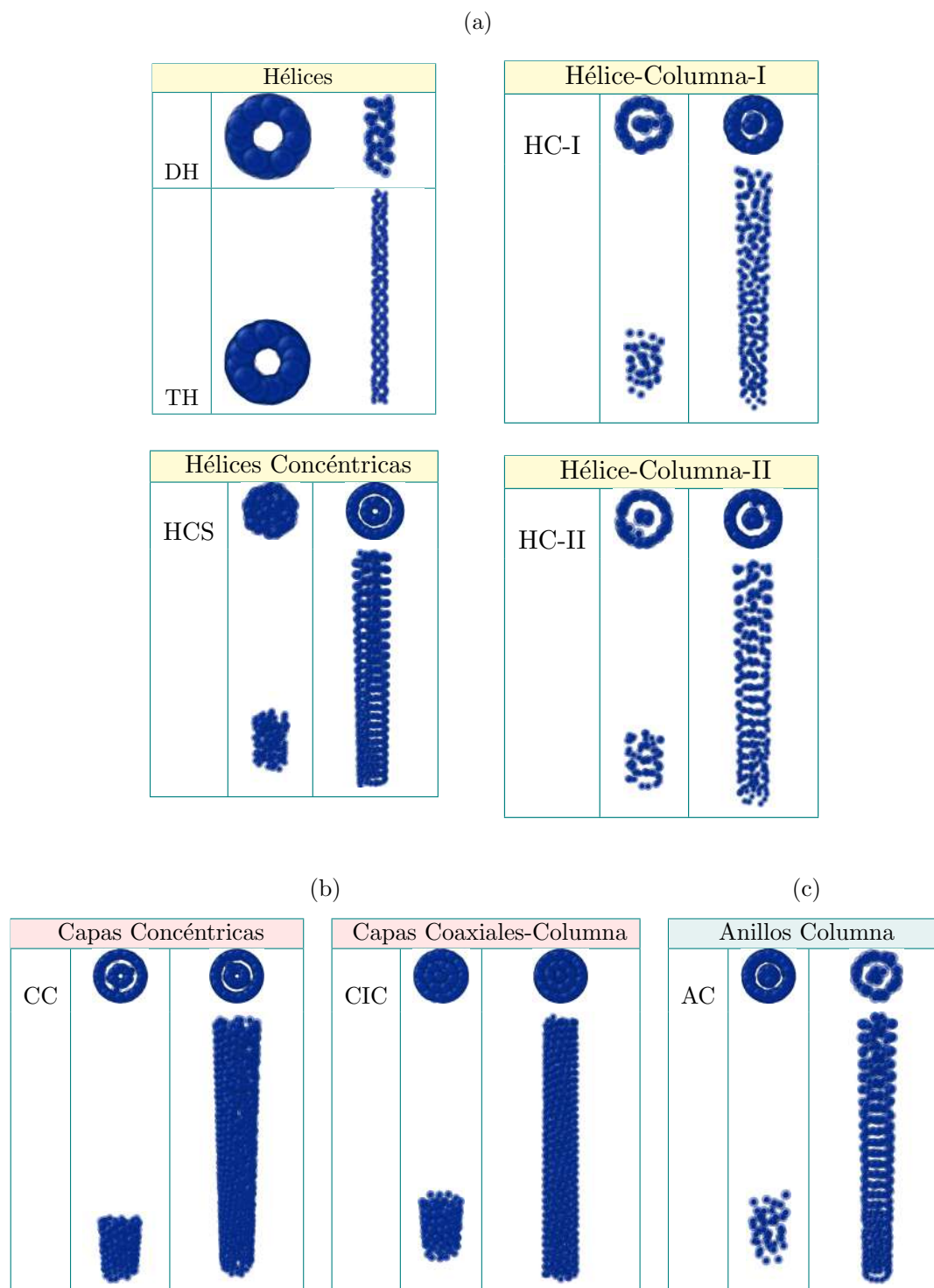


Figura 5.1: Clasificación de las estructuras coloidales. (a) Hélices DH (doble hélice) y TH (triple hélice); Hélice-Columna (HC) I, II y Hélices Concéntricas (HCS). (b) Capas Capas Concéntricas y Capas Coaxiales-Columna (CIC). (c) Anillos-Columna (AC). En cada configuración se representa el coloide tipo núcleo (azul oscuro)-corona (azul tenue) y se representa la estructura en bulto y en una proyección perpendicular al eje del cilindro.

Cuadro 5.1: Parámetros asociados a cada configuración donde se tabulan además la longitud del cilindro (L), los valores de k_1 y k_2 y sus longitudes correspondientes l_1 y l_2 .

Estructura		Parámetros	L	k_1	k_2	$l_1 = \frac{2\pi}{k_1}$	$l_2 = \frac{2\pi}{k_2}$
Doble Hélice	DH	$R = 1,5 \lambda = 2,0 \rho = 0,6$	$L = 10$	2,6	4,8	2,3	1,3
Triple Hélice	TH	$R = 1,5 \lambda = 2,0 \rho = 0,6$	$L = 50$	2,7	4,8	2,4	1,3
Hélice-Columna	HC-I	$R = 2,5 \lambda = 2,0 \rho = 0,2$	$L = 10$	1,6	2,9	3,9	2,1
			$L = 50$	1,3	2,4	4,9	2,6
	HC-II	$R = 3,0, \lambda = 2,5, \rho = 0,2$	$L = 10$	1,4	2,4	4,7	2,6
			$L = 50$	1,3	2,4	4,7	2,6
Hélices Concéntricas	HCS	$R = 3,0 \lambda = 2,0 \rho = 0,4$	$L = 10$	1,6	2,6	3,8	2,4
			$L = 50$	1,4	2,3	4,2	2,7
Capas Coaxiales-Columna	CIC	$R = 3,0 \lambda = 1,5 \rho = 0,5$	$L = 10$	1,5	2,4	4,3	2,6
			$L = 50$	2,6	4,8	2,4	1,3
Capas Concéntricas	CC	$R = 3,0 \lambda = 2,0 \rho = 0,6$	$L = 10$	1,3	2,3	4,7	2,7
			$L = 50$	1,3	2,3	4,8	2,7
Anillos-Columna	AC	$R = 2,5 \lambda = 2,0 \rho = 0,4$	$L = 10$	1,7	2,9	3,8	2,2
			$L = 50$	1,7	2,9	3,8	2,2

5.1. Hélices

5.1.1. Hélices (DH, TH)

En las Figs. (5.2)-(5.3) se muestran las estructuras tipo DH y TH donde se aprecia el patrón de difracción [Figs. 5.2(II), 5.3(II)] que muestra un comportamiento tipo líquido reflejado en el factor de estructura $S(k)$ (ver Fig. 5.2(I), 5.3(I)). En la Fig. 5.2(III) se observa el arreglo (DH), que corresponde a dos hélices entrelazadas alrededor del cilindro y se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura lateral en bulto. Los primeros picos de $S(k)$ en la Fig. 5.2(I), corresponden a $k_1 = 2.6$ y $k_2 = 4.8$ siendo $l_1 = 2.3$ y $l_2 = 1.3$, lo cual tiene que ver con la separación entre partículas (interpartícula).

En la Fig. 5.3 se muestra la estructura (TH) que corresponde a tres hélices entrelazadas alrededor del cilindro. En la Fig. 5.3(I) se muestra $S(k)$, donde $k_1 = 2.7$ y $k_2 = 4.8$ siendo $l_1 = 2.4$ y $l_2 = 1.3$, lo cual tiene que ver con la separación interpartículas. En la Fig. 5.3(III), se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$, y la vista de la estructura en bulto.

En la Fig. 5.4 se representan las dos estructuras helicoidales donde se ve una transición de doble a triple hélice debido al tamaño del cilindro.

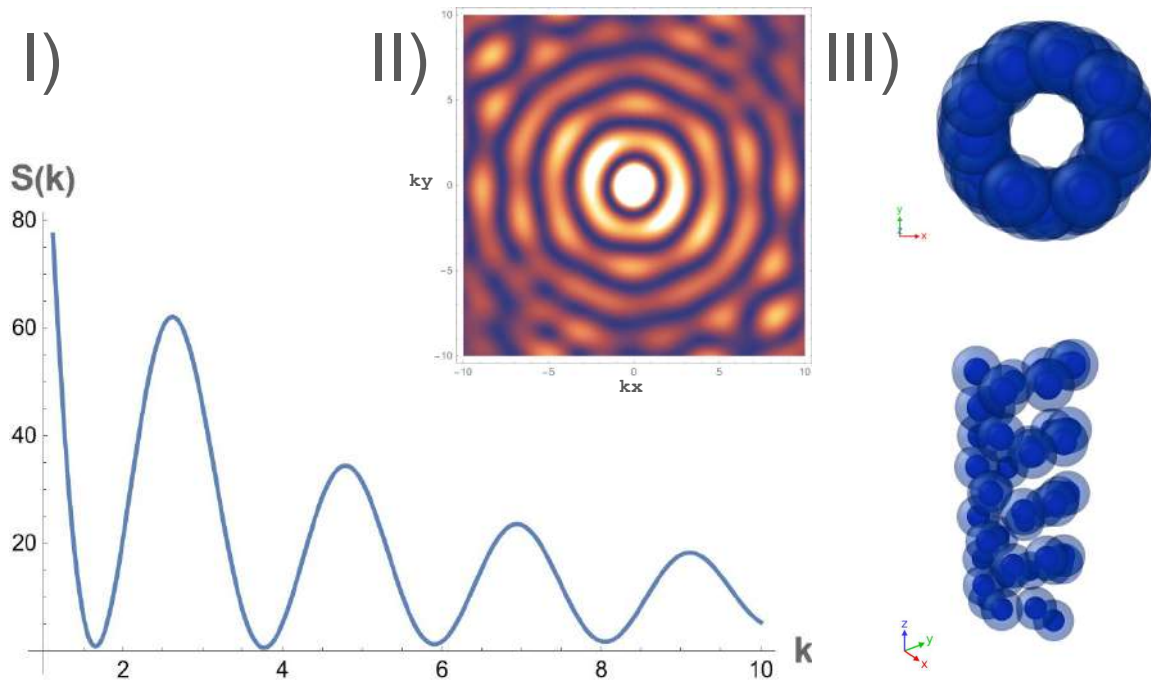


Figura 5.2: Estructura DH, donde $R = 1.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 10$. I) Factor de Estructura $S(k)$, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.

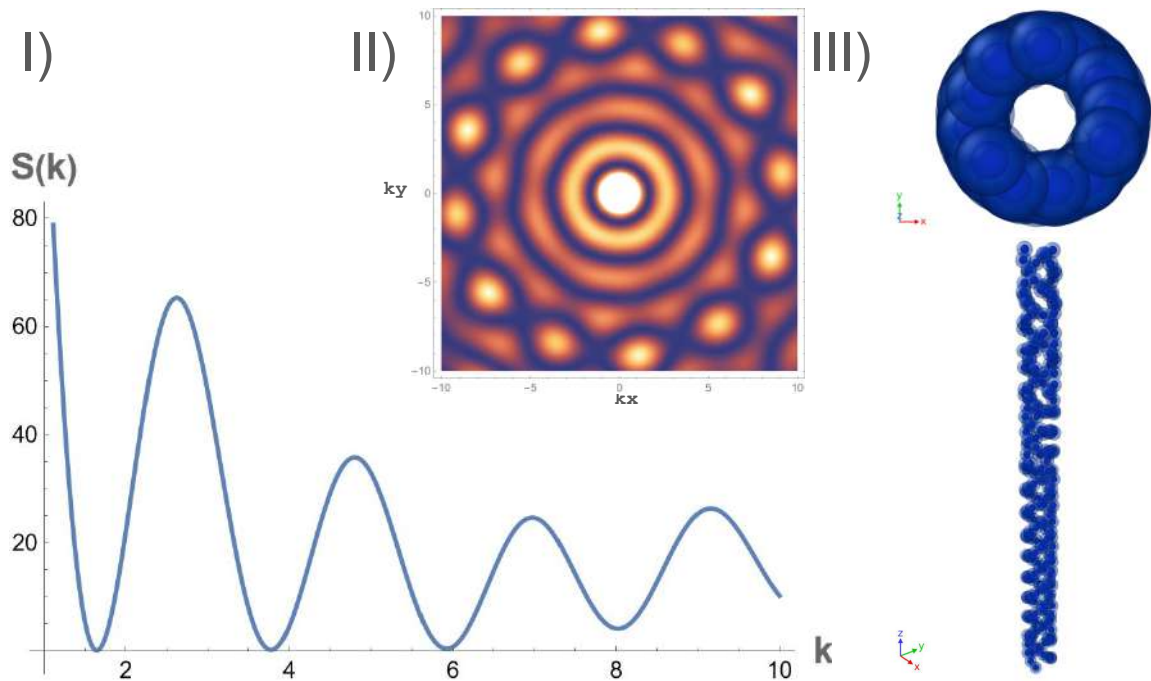


Figura 5.3: Estructura TH, donde $R = 1.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.

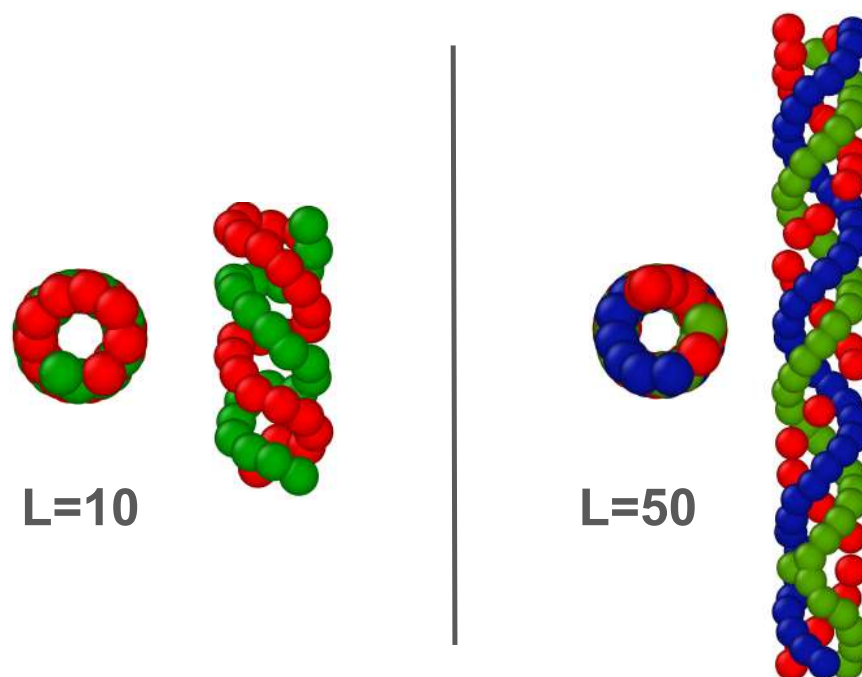


Figura 5.4: Estructura DH (izquierda) y TH (derecha) con vista en bulto y perpendicular al eje del cilindro. DH [Dos hélices (rojo y verde)], TH [Tres hélices (rojo, verde y azul)].

5.1.2. Hélice-Columna (HC-I, HC-II)

En las Figs. (5.5)-(5.6) se muestran las estructuras tipo HC-I, donde se observan los patrones de difracción [Figs. 5.5(II), 5.6(II)] que muestran la simetría reflejada en el factor de estructura $S(k)$. En la Fig. 5.5(III) se observa el arreglo coloidal en el que se forma una pre-hélice a lo largo del cilindro, y en el centro surge un empaquetamiento coloidal columnar. Además se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura en bulto. En la Fig. 5.5 (I), se observan varios picos que definen longitudes asociadas a la separación interpartícula. En la Fig. 5.6 (I), se observan varios picos que definen las longitudes asociadas a la separación interpartícula y en la Fig. 5.6(III), se muestra el plano de proyección del cual se obtuvo $S(k)$. En la vista se aprecia una estructura que asemeja una pre-hélice con más bucles debido a una longitud mayor del cilindro y se observa además, un empaquetamiento coloidal columnar mejor definido.

En las Figs. (5.7)-(5.8) se muestran las estructuras tipo HC-II, donde se observan los patrones de difracción [Figs. 5.7(II), 5.8(II)] que revelan la simetría reflejada en el factor de estructura. En las [Figs. 5.7(III), 5.8(III)] se muestran los planos de proyección (perpendicular al eje del cilindro) con los cuales se obtuvieron los factores de estructura $S(k)$.

En la Fig. 5.7(III) se observa el arreglo HC-II, formado por una pre-hélice externa y un arreglo columnar, además de las vistas perpendicular y paralela al eje del cilindro. En la Fig. 5.8 se

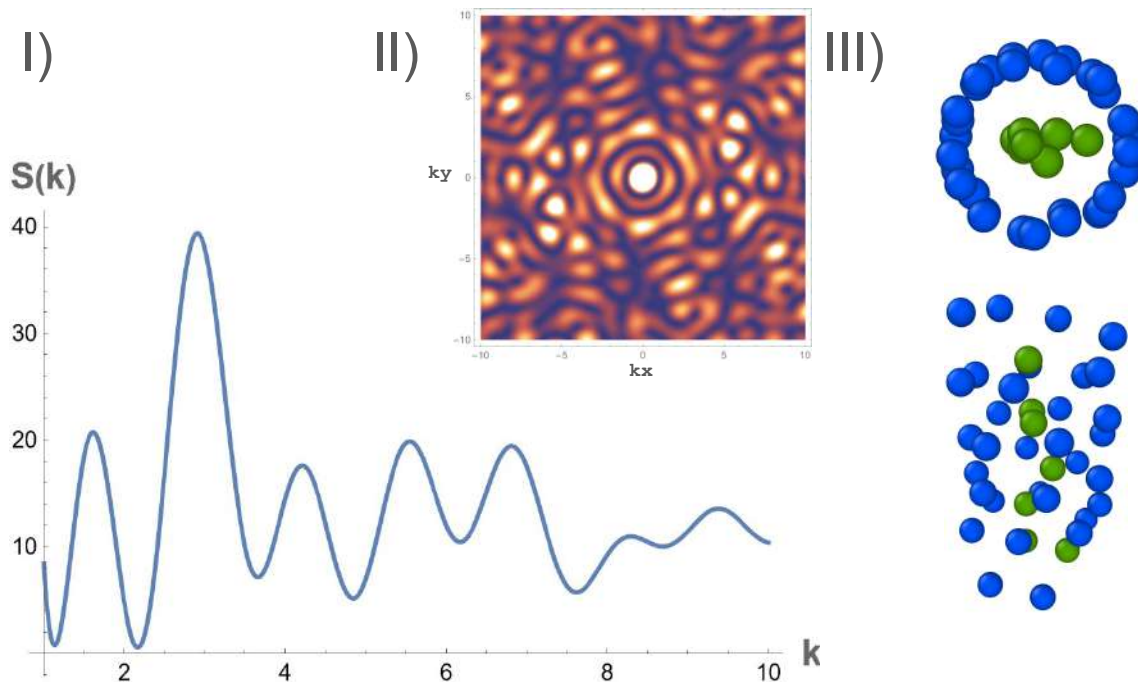


Figura 5.5: Estructura HC-I, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.2$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].

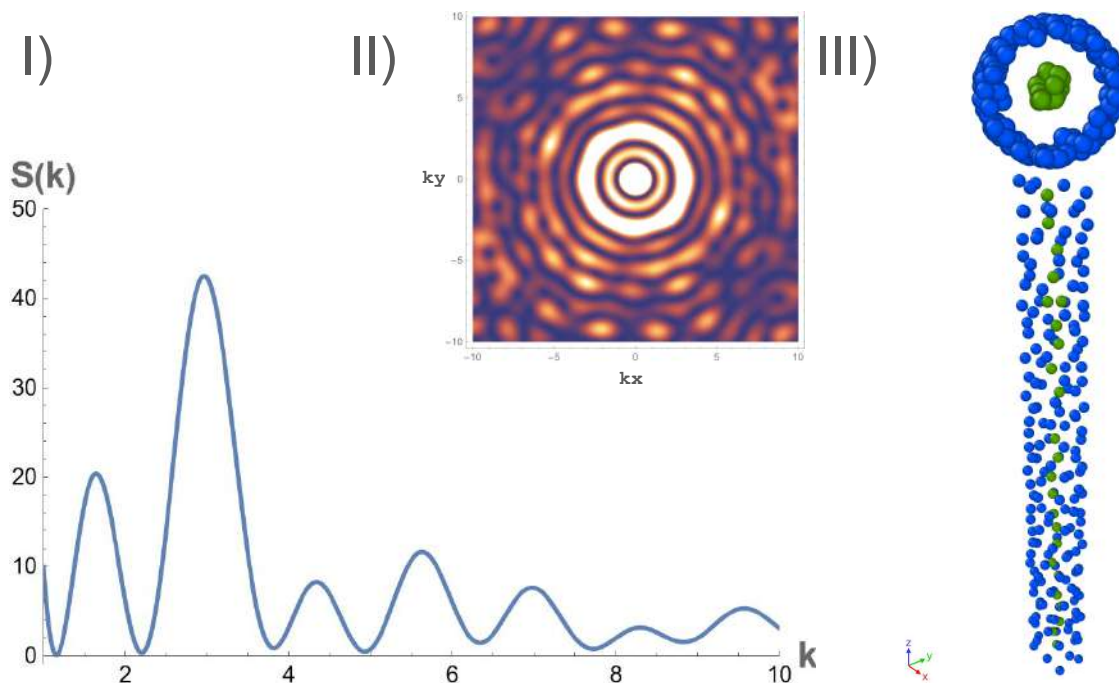


Figura 5.6: Estructura HC-I, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.2$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].

observan también una pre-hélice y un arreglo columnar, los dos de tamaño mayor respecto a la estructura HC-I donde $L = 10$.

En la Fig. 5.9 se aprecia una transición estructural debido al tamaño del cilindro ya que cuando los coloides son confinados en un cilindro de mayor tamaño surge una pre-hélice con un mayor número de bucles.

La diferencia entre las estructuras HC-I y HC-II tiene que ver con el tamaño del coloide ya que en HC-I el radio del cilindro y el tamaño de la corona es menor respecto a HC-II.

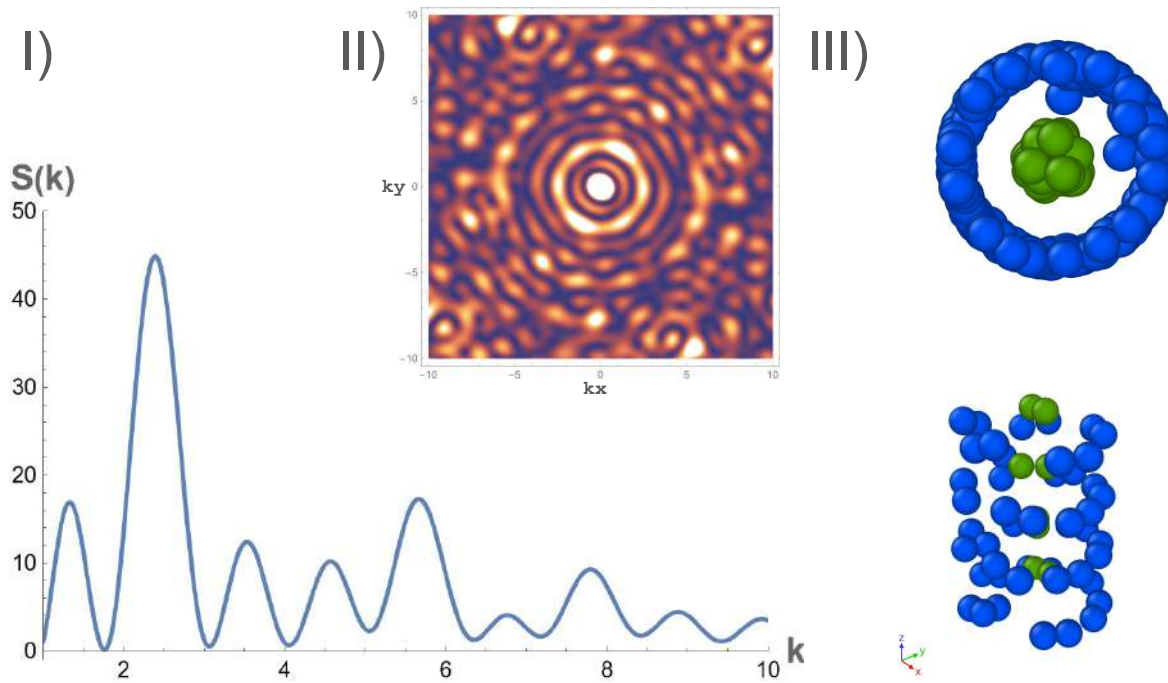


Figura 5.7: Estructura HC-II, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.5$, $\rho = 0.2$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].

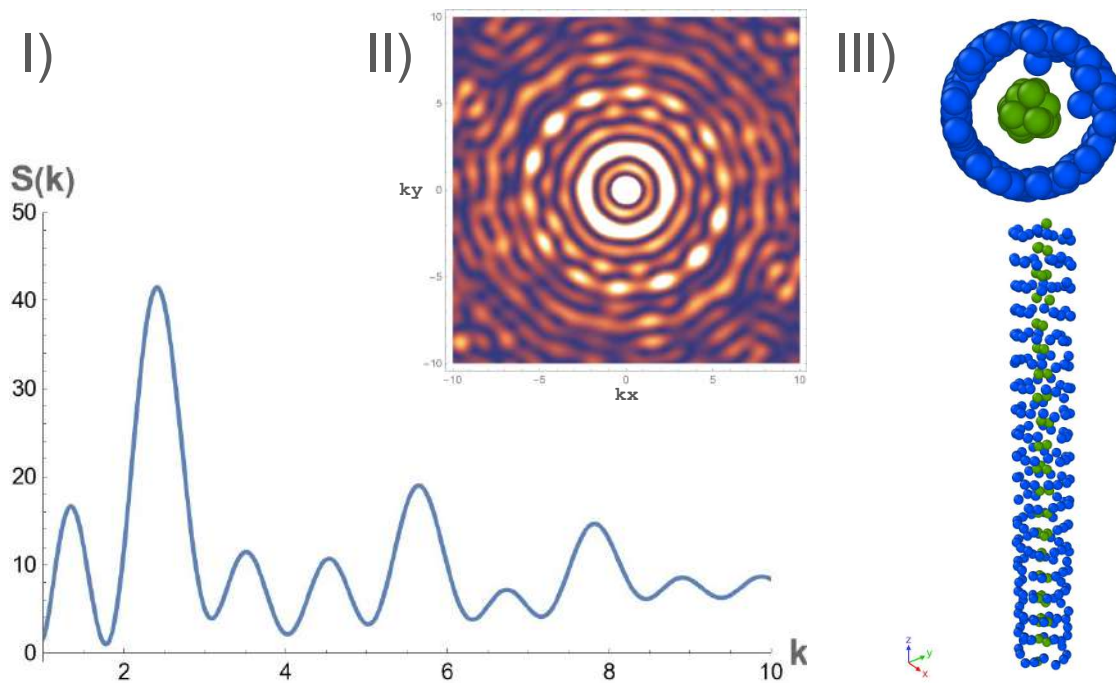


Figura 5.8: Estructura HC-II, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.5$, $\rho = 0.2$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Pre-hélice(azul), columna (verde)].

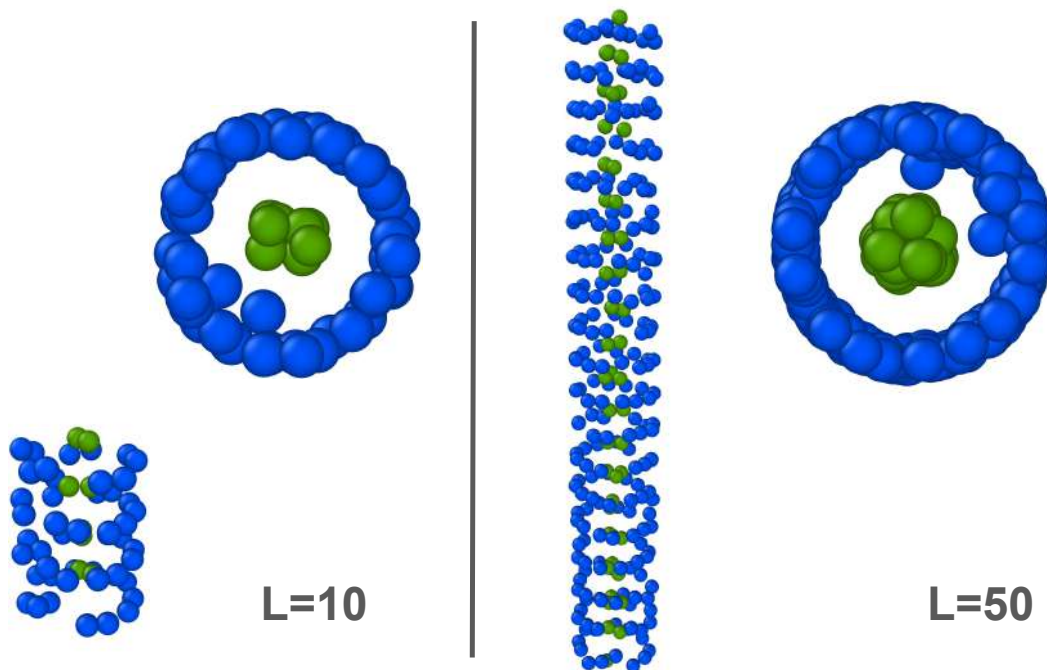


Figura 5.9: Comparación de las estructuras HC-II, donde se muestra para $L = 50$ una pre-hélice de mayor tamaño respecto a la estructura con $L = 10$.

5.1.3. Hélices Concéntricas (HCS)

En las Figs. (5.10)-(5.11) se muestran dos tipos de estructuras coloidales, por un lado en la Fig. 5.10, existe una estructura amorfa y en la Fig. 5.11 la estructura tipo HCS, que se conforman por dos hélices concéntricas empaquetadas a lo largo del cilindro, donde se observan los patrones de difracción [Figs. 5.10(II), 5.11(II)] que muestran la simetría reflejada en el factor de estructura $S(k)$. En la Fig. 5.10 (I), se observan varios picos que definen longitudes asociadas a la separación interpartícula lo cual refleja la falta de orden característica de una estructura amorfa.

En la Fig. 5.12, se muestran las hélices externa e interna (HCS para $L = 50$) ajustadas a una hélice parametrizada 4.10 donde se identifica el *pitch* (p) (distancia vertical entre cada ciclo de la hélice). En la Tabla. 5.2 se indican el grado de confinamiento p/L (razón del *pitch* sobre la longitud), r_h/L (razón del radio de la hélice sobre la longitud) y $2R/L$ (razón del diámetro sobre la longitud). Por ejemplo, en la estructura DH la cantidad $p/L \sim 0.40$ que comparada con la estructura TH ($p/L \sim 0.15$) es mayor, lo cual indica que dicho grado de confinamiento influye en el cambio de estructura.

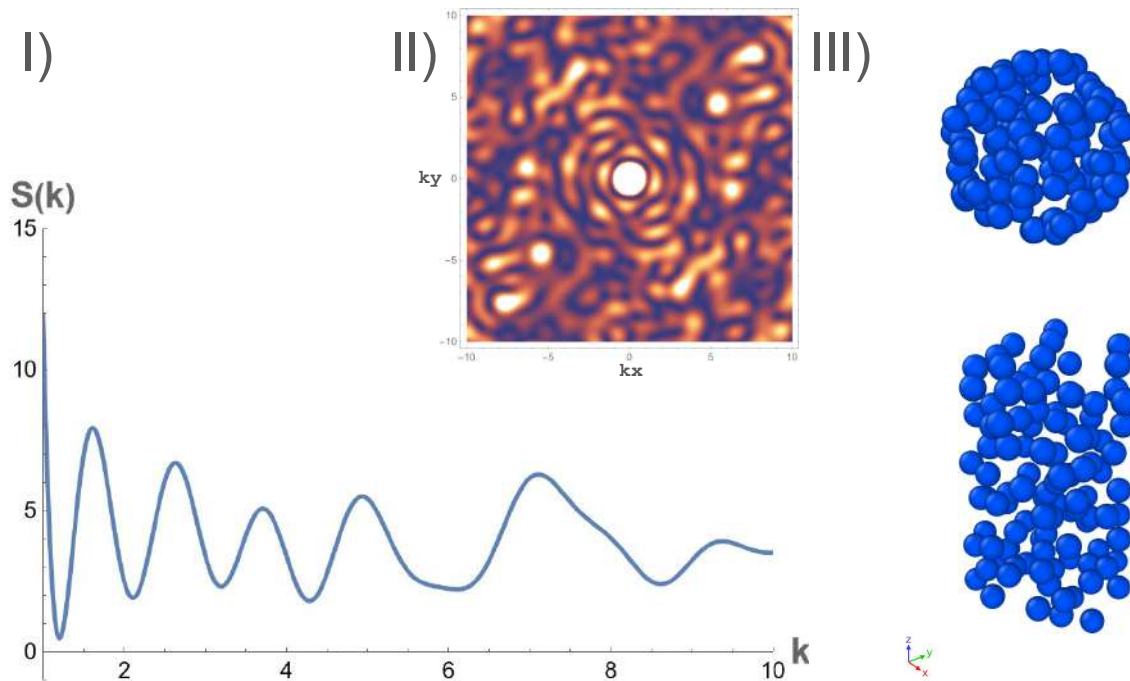


Figura 5.10: Estructura HCS, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 10$. I) Factor de Estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto.

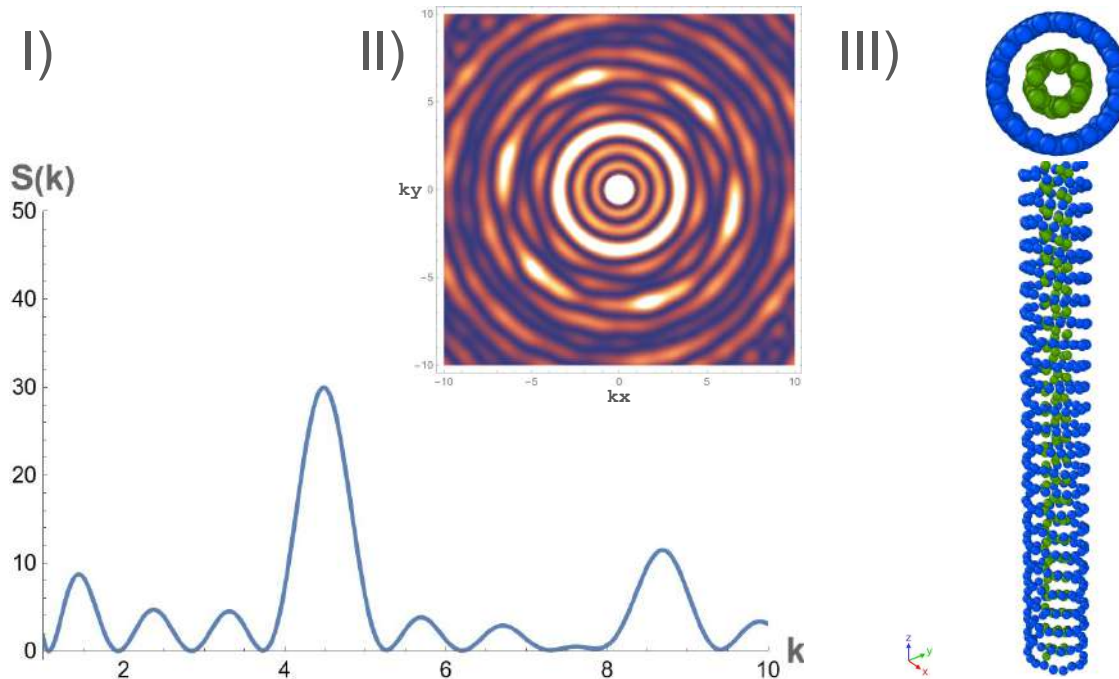


Figura 5.11: Estructura HCS, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Hélice externa(azul), Hélice interna (verde)].

Cuadro 5.2: Parámetro de las hélices. Donde r_h es el radio de la hélice, p es el *pitch*, L es la longitud del cilindro y D el diámetro.

Estructura	r_h	Pitch p	L	p/L	r_h/L	D/L
HCS (externa)	3.0	2.05	50	0.04	0.06	0.12
HCS (interna)	1.0	2.11	50	0.04	0.024	0.048
DH verde	1.5	4.0	10	0.4	0.15	0.3
DH roja	1.5	4.02	10	0.40	0.15	0.3
TH azul	1.5	8.03	50	0.16	0.03	0.06
TH verde	1.5	7.92	50	0.15	0.03	0.06
TH roja	1.5	8.02	50	0.16	0.03	0.06

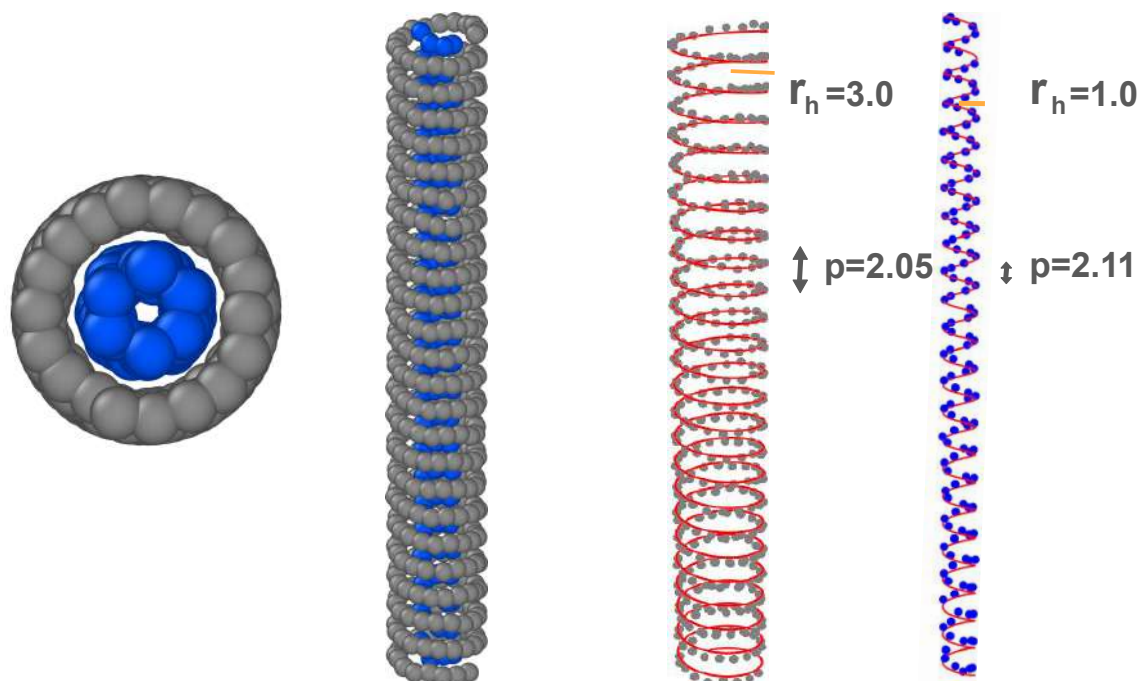


Figura 5.12: Estructura HCS con $L = 50$. Izquierda: HCS proyección y en bulto (hélice interna en azul y hélice interna en gris). Derecha: ajuste (en rojo) del modelo de hélice (*pitch* p , radio de la hélice r_h).

5.2. Anillos

5.2.1. Anillos Columna (AC)

En las Figs. (5.13)-(5.14) se muestran las estructuras tipo AC, donde se observan los patrones de difracción [ver Figs. 5.13(II), 5.14(II)] que muestran la simetría reflejada en el factor de estructura $S(k)$ (ver Figs. 5.13(I)-5.14(I)). En la Fig. 5.13(III) se observa la estructura (AC) que se compone de una disposición de anillos equidistantes además de un arreglo columnar en el interior y se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura en bulto.

En la Fig. 5.14(III) se observa la estructura AC que se compone de una disposición de un número mayor de anillos equidistantes respecto a la estructura anterior (cuya longitud es menor, donde $L = 10$) y además se muestra un arreglo columnar en el interior de mayor tamaño. También se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura en bulto.

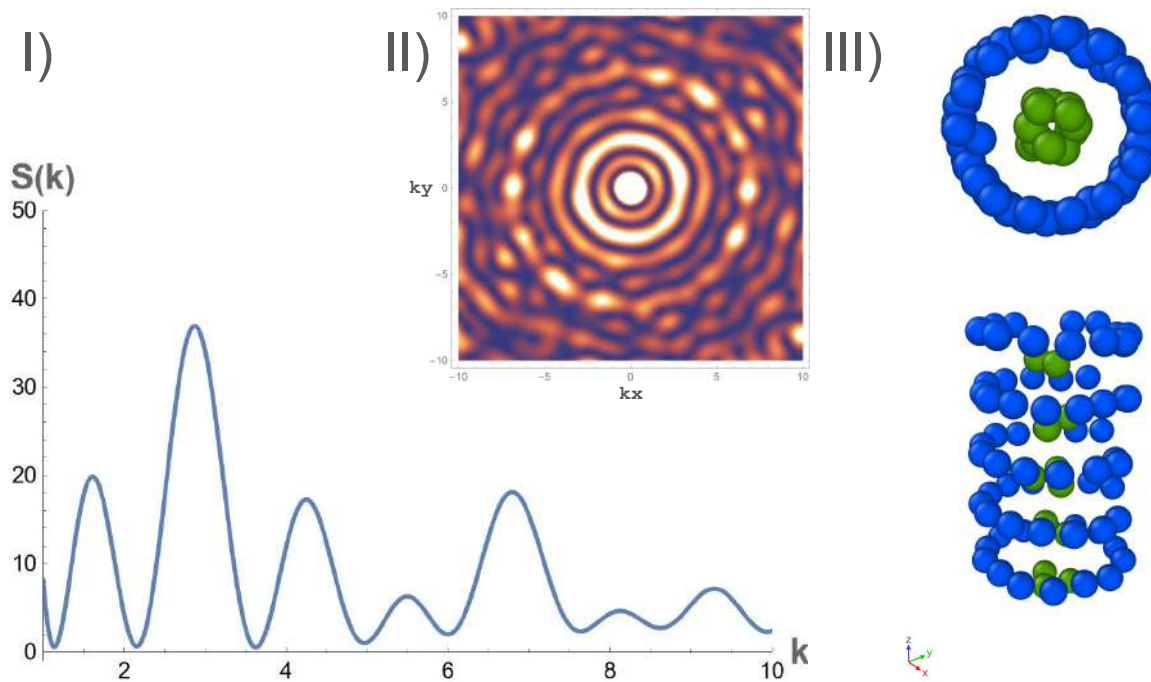


Figura 5.13: Estructura AC, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Anillos (azul), columna (verde)].

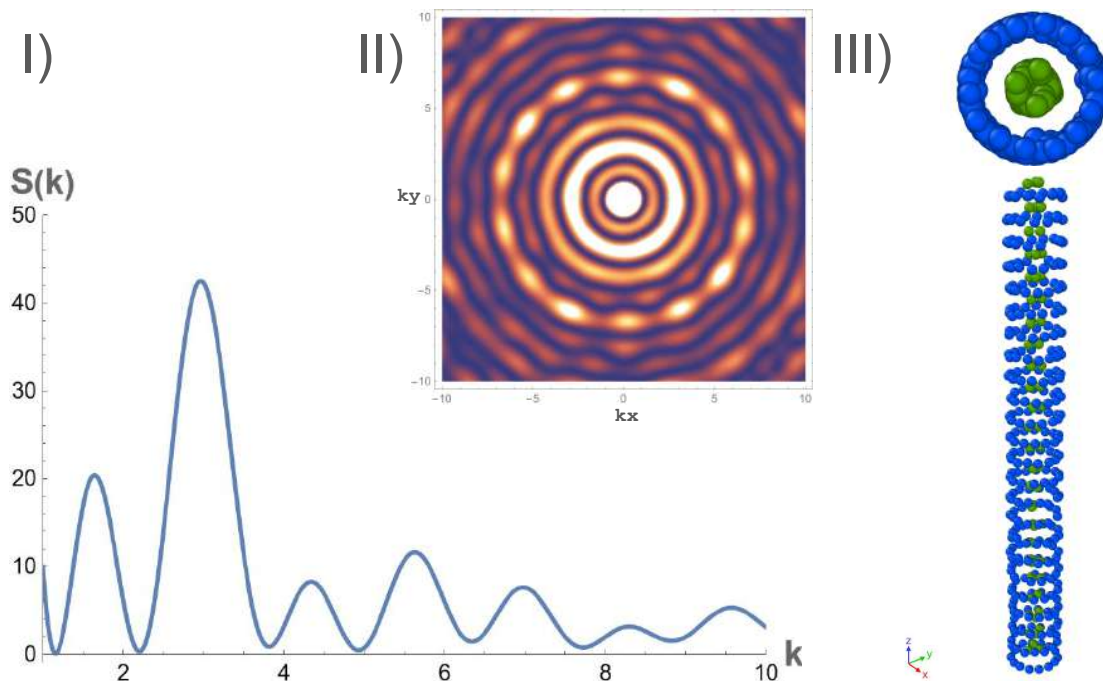


Figura 5.14: Estructura AC, donde $R = 2.5$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.4$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Anillos (azul), columna (verde)].

5.3. Capas

5.3.1. Capas Coaxiales-Columna (CIC)

En las Figs. (5.15)-(5.16) se muestran las estructuras tipo CIC, donde se observan los patrones de difracción [Figs. 5.15(II), 5.16(II)] que muestran la simetría reflejada en el factor de estructura $S(k)$. En la Fig. 5.15(III) se observa el arreglo (CIC), formado por dos capas compactas de hebras "retorcidas" alrededor del cilindro y una columna central donde además se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura en bulto. En la Fig. 5.15 (I), se observan varios picos que definen el empaquetamiento de la estructura lo mismo que en la Fig. 5.16 (I), donde también se ven varios picos que sugieren una estructura similar.

En la Fig. 5.16(III) se hace evidente una estructura más compleja debido al aumento de la longitud del cilindro visualizando las mismas dos capas de hebras retorcidas que en la estructura CIC con $L = 10$ y una columna interna. Además se muestra el plano de proyección con el cual se obtuvo $S(k)$ de la estructura en bulto.

En la Fig. 5.17 se presentan las dos estructuras ($L = 10$ y $L = 50$) donde se muestra que en la vista lateral hay un orden quasi-hexagonal de las partículas, siendo más pronunciada en la estructura de mayor tamaño ($L = 50$).

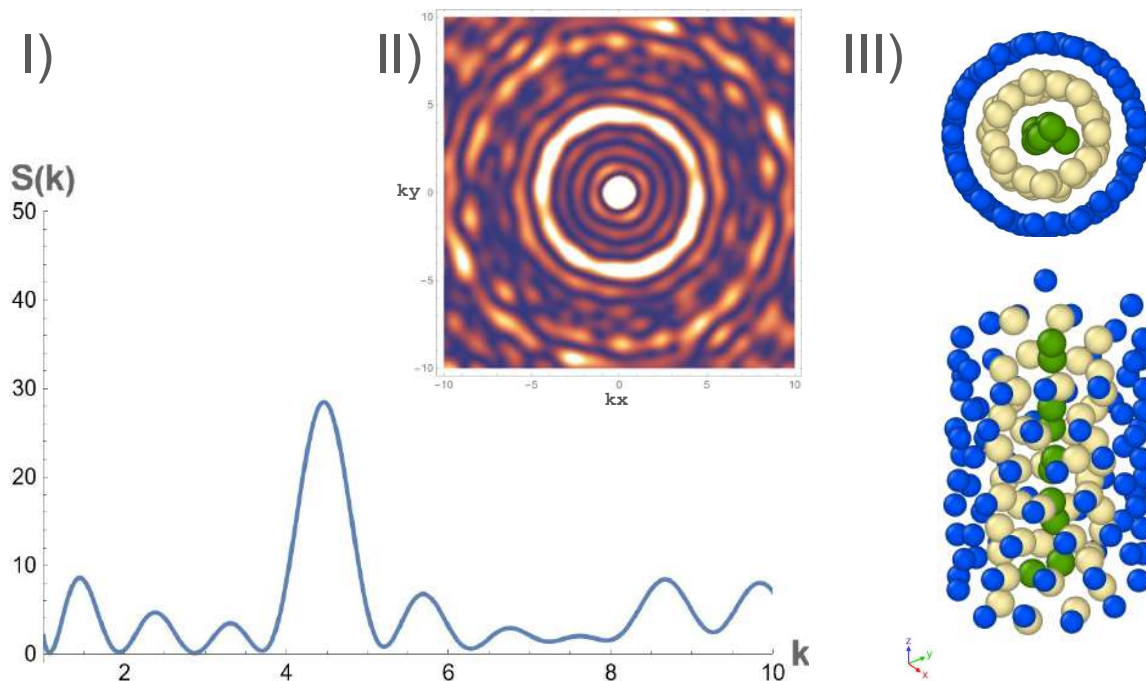


Figura 5.15: Estructura CIC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 1.5$, $\rho = 0.5$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa (azul), capa intermedia (amarillo), columna (verde)].

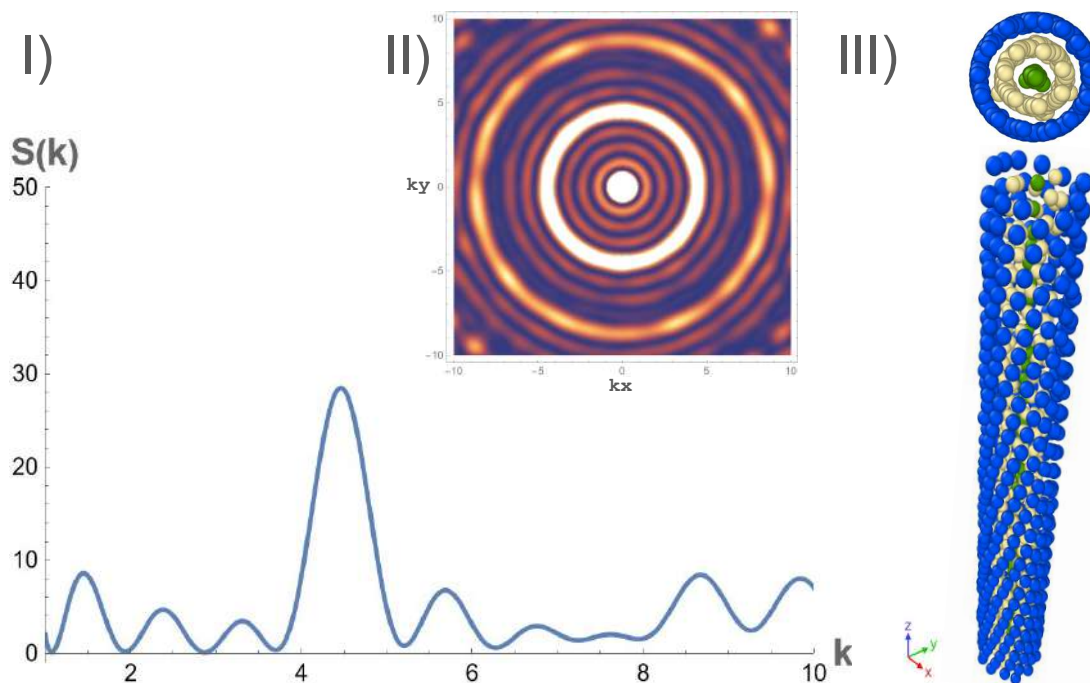


Figura 5.16: Configuración CIC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 1.5$, $\rho = 0.5$ y $L = 50$. I) Patrón de difracción, II) Factor de estructura y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa (azul), capa intermedia (amarillo), columna (verde)].

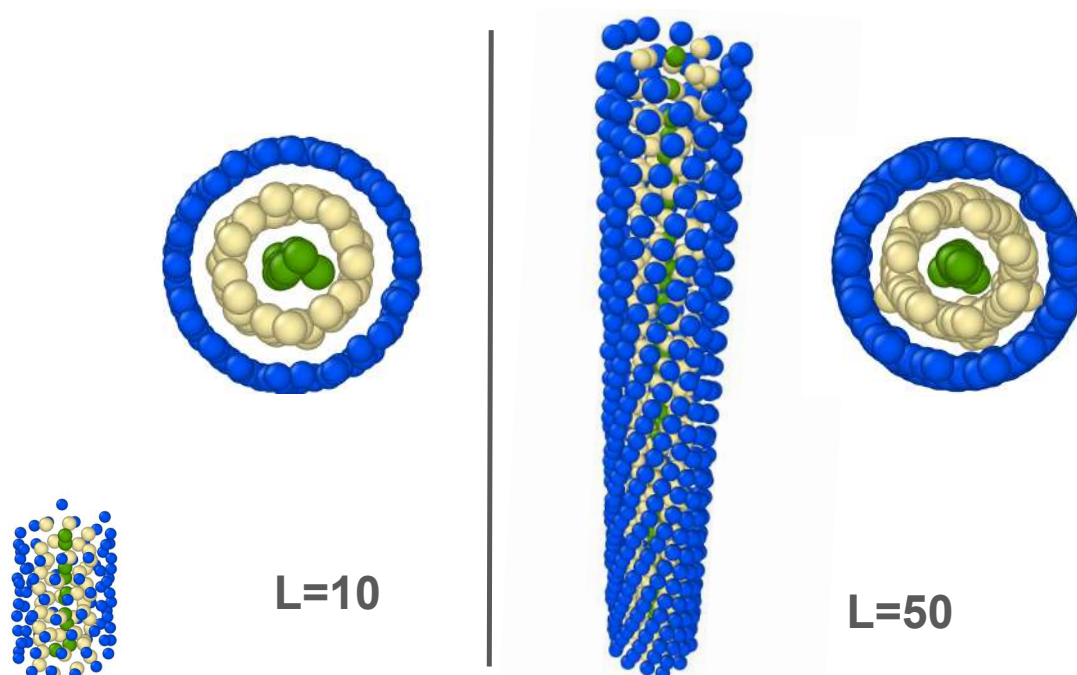


Figura 5.17: Comparación de las estructuras CIC para $L = 10$ (izquierda) y $L = 50$ (derecha). La capa externa se muestra en color azul, la intermedia en amarillo y la columna central en verde.

5.3.2. Capas Concéntricas (CC)

En las Figs. (5.18)-(5.19) se muestran las estructuras tipo CC, donde se observan los patrones de difracción [Figs. 5.18(II), 5.19(II)] que muestra la simetría reflejada en el factor de estructura.

En la Fig. 5.18 se observa el arreglo (CC), formado por dos capas compactas de hebras "retorcidas" alrededor del cilindro y ve además en el contorno (vista lateral) un patrón hexagonal (ver Fig. 5.18(III) como *hexágonos* en rojo).

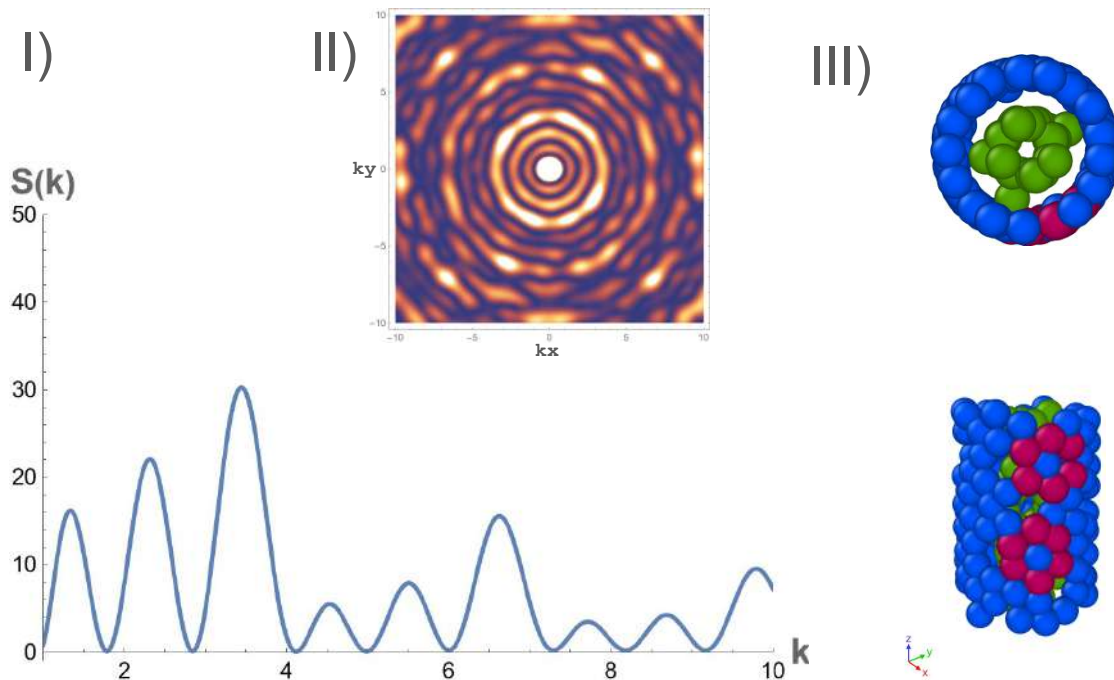


Figura 5.18: Estructura CC, donde $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 10$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa(azul), Capa interna (verde), arreglo hexagonal (rojo)].

En la Fig. 5.19, se observa la estructura en bulto formada por dos capas compactas de hebras alrededor del cilindro (éstas de mayor tamaño) a lo largo de la longitud del cilindro y una estructura columnar empaquetada en el centro. Se observa igual que en la estructura de longitud menor un arreglo hexagonal en la capa externa (ver Fig. 5.20). En las Figs. 5.18(III), 5.19(III), se muestra el plano de proyección (perpendicular a la longitud del cilindro) con el cual se obtuvo $S(k)$ y la vista de la estructura en bulto.

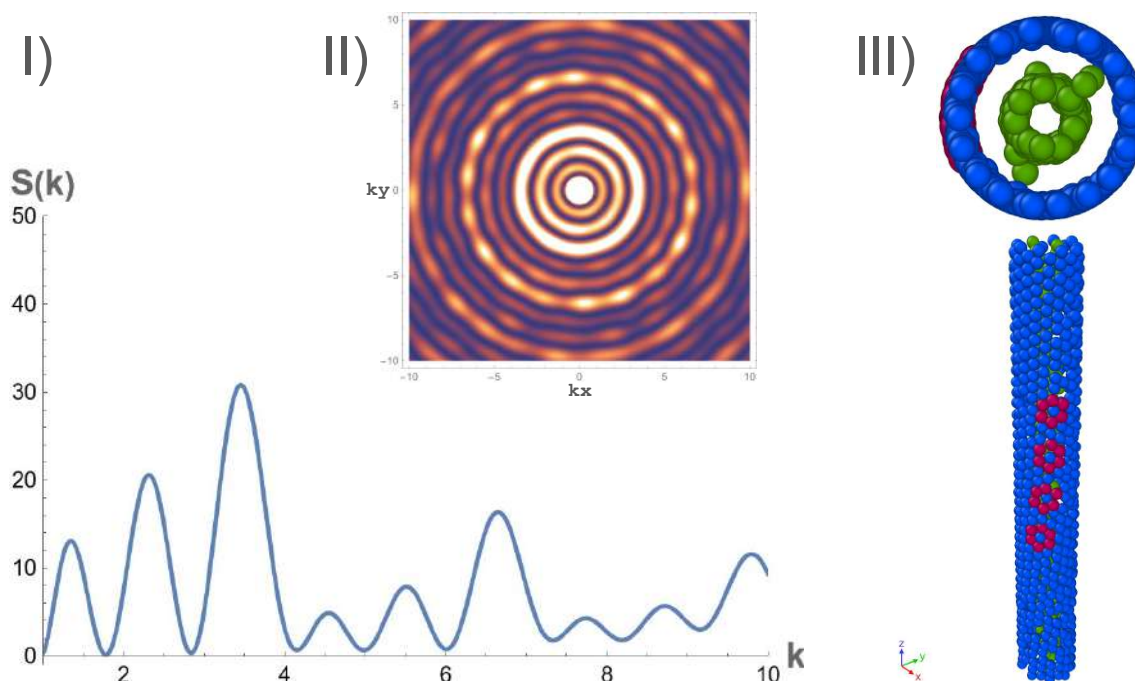


Figura 5.19: Estructura CC, $R = 3.0$, $\lambda = 2.0$, $\rho = 0.6$ y $L = 50$. I) Factor de estructura, II) Patrón de difracción y III) Vista perpendicular al eje del cilindro y la estructura en bulto [Capa externa(azul), Capa interna (verde), arreglo hexagonal (rojo)].

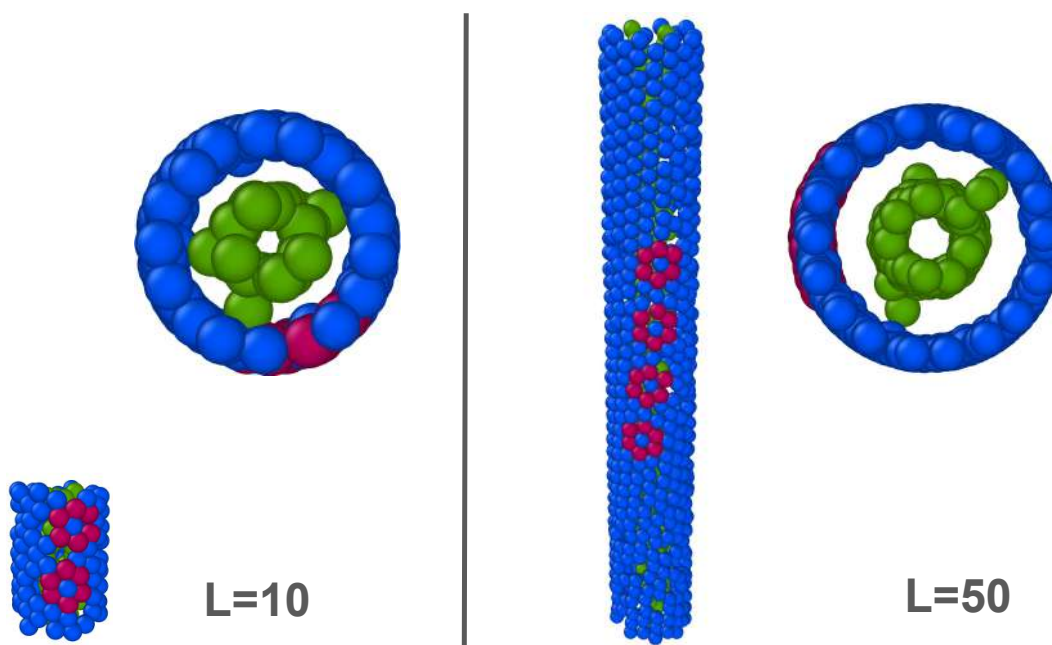


Figura 5.20: Estructuras CC para $L = 10$ (izquierda) y $L = 50$ (derecha), donde se observa la capa externa (azul) definiendo una estructura hexagonal (hexágonos en rojo) y una capa interna (verde).



Capítulo 6

Conclusiones

Se implementaron simulaciones moleculares de partículas coloidales modeladas con un potencial core-corona confinadas en un cilindro duro. Estas simulaciones se realizaron con el método de Monte-Carlo y se obtuvieron diversas estructuras que se agruparon en tres clases:

- **Hélices:** Doble Hélice (DH), Triple Hélice (TH), Hélice-Columna I (HC-I), Hélice-Columna II (HC-II), Hélices Concéntricas (HCS);
- **Anillos-Columna (AC);**
- **Capas:** Capas Coaxiales-Columna (CIC) y Capas Concéntricas (CC).

Las estructuras DH, TH, HC-I, II y HCS se caracterizaron en conjunto por el surgimiento de agregados helicoidales. La primera clase de estructuras (**Hélices**) corresponde a doble hélice (DH) y triple hélice (TH) que se distinguen por hélices entrecruzadas alrededor del cilindro. En este caso hay un resultado significativo donde se da una transición desde la estructura DH hasta la estructura TH, aumentando la longitud del cilindro. Una segunda clase corresponde a las estructuras hélice-columna I y II donde se forman pre-hélices y un agregado columnar a lo largo del eje del cilindro, las cuales se diferencian por el tamaño del coloide. Una tercera clase se asocia a hélices-concéntricas (HCS) descritas como un agregado helicoidal externo e interno formado cuando la longitud del cilindro aumenta desde una estructura amorfa. La estructura HCS se describió a través de un modelo de hélice parametrizada, lo cual nos permitió definir la distancia vertical entre cada paso de la hélice (p) y definir el radio de la hélice (r_h), tanto de la hélice externa como de la interna lo cual sugiere que el grado de confinamiento (en particular p/L) determina el surgimiento del agregado helicoidal. El resto de las estructuras tipo hélice se describieron a través de la visualización obteniendo el *pitch* y el radio de la hélice con lo cual se identificó el grado de confinamiento que determina la formación de dichas estructuras.

Las estructuras tipo **Anillos-Columna** (AC), se definieron por anillos equidistantes y columnas en el centro. En este caso al aumentar la longitud del cilindro se formó una estructura con un número mayor de anillos.

Dentro de las estructuras tipo **Capas** se encontraron dos clases: capas coaxiales-columna (CIC) y capas concéntricas (CC), las cuales se distinguen por tres capas (CIC) y dos capas (CC) de agregados coloidales similares a hebras "retorcidas".

Todas las estructuras fueron caracterizadas a través del factor de estructura con un plano perpendicular al eje del cilindro donde se mostró un comportamiento tipo líquido a excepción de la estructura HCS para $L = 10$, la cual no muestra ningún orden. Las estructuras también fueron caracterizadas con técnicas de visualización con lo cual se describieron las estructuras CC que presentan un arreglo hexagonal en la vista lateral. Además con estas técnicas se definieron las estructuras internas (arreglos columnares, hélices internas, capas internas) y externas (capa externa, hélices, pre-hélices y anillos).

Podemos concluir que los tamaños del cilindro y del coloide que tienen que ver con los factores de empaquetamiento, influyen en la formación de todas estas estructuras, como en el caso de la formación de la estructura TH y la formación de la estructura HCS desde un agregado amorfo, debido al aumento de la longitud L .

Es importante mencionar, la gran riqueza de estructura formadas a partir de un potencial sencillo, como el potencial core-corona ya que la aportación significativa de este trabajo tuvo que ver con el surgimiento de estructuras adicionales variando la longitud del cilindro. Como trabajo a futuro se pretende construir un diagrama de fases involucrando los parámetros de densidad y longitud de la corona para cilindros cortos ($L = 10$) y largos ($L = 50$). Los resultados de esta tesis tienen un impacto tecnológico en el diseño de cristales coloidales empaquetados en tubos y nanopartículas confinadas en cilindros estructurados donde es importante el tamaño del cilindro.

Este trabajo puede extenderse usando otros potenciales moleculares y con una modelación matemática de las transiciones de fase a través del uso de modelos matemáticos asociados a hélices. En el caso del modelo matemático se define la transición a través de la densidad y el tamaño del coloide que tiene que ver con el radio de la hélice r_h .



Referencias

1. Langer, R. y Tirrell, D. A. Designing materials for biology and medicine. *Nature* **428**, 487-492. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. (2023) (abr. de 2004).
2. Xu, Z., Wang, L., Fang, F., Fu, Y. y Yin, Z. A Review on Colloidal Self-Assembly and their Applications. *Current Nanoscience* **12**, 725-746. ISSN: 15734137 (31 de oct. de 2016).
3. Serna, H., Noya, E. G. y Gózdź, W. T. Assembly of Helical Structures in Systems with Competing Interactions under Cylindrical Confinement. *Langmuir* **35**, 702-708. ISSN: 0743-7463, 1520-5827 (22 de ene. de 2019).
4. Sanwaria, S. *et al.* Helical Packing of Nanoparticles Confined in Cylindrical Domains of a Self-Assembled Block Copolymer Structure. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 9090-9093. ISSN: 1433-7851, 1521-3773. (2024) (18 de ago. de 2014).
5. Wu, G., Cho, H., Wood, D. A., Dinsmore, A. D. y Yang, S. Confined Assemblies of Colloidal Particles with Soft Repulsive Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 5095-5101. (2024) (12 de abr. de 2017).
6. Jiménez-Millán, S., García-Alcántara, C., Ramírez-Hernández, A., Sambriski, E. y Hernández, S. Self-Assembly of core-corona colloids under cylindrical confinement: A Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids* **335**, 116219. ISSN: 01677322. (2023) (ago. de 2021).
7. Kingsley Ogemdi, I. Properties and Uses of Colloids: A Review. *Colloid and Surface Science* **4**, 24. ISSN: 2578-9120. (2024) (2019).
8. Beneduce, C., Sciortino, F., Šulc, P. y Russo, J. Engineering Azeotropy to Optimize the Self-Assembly of Colloidal Mixtures. *ACS Nano* **17**, 24841-24853. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. (2024) (26 de dic. de 2023).
9. Petrucci, R. H. *Química general: principios y aplicaciones modernas* 10a ed. 1528 págs. ISBN: 9788483226803 (Prentice Hall, Madrid, 2011).
10. Doi, M. *Soft matter physics* First edition. OCLC: ocn857650756. 257 págs. ISBN: 9780199652952 (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2013).



11. Jones, R. A. L. *Soft condensed matter Oxford master series in condensed matter physics* **6**. 195 págs. (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2002).
12. Askeland, D. R. y Wright, W. *Ciencia e ingeniería de materiales (7a. ed.)*. OCLC: 979108533. 882 págs. ISBN: 9786075260631 (CENGAGE Learning, Distrito Federal, 2015).
13. Kim, H. C. y Sodano, H. A. Ultra-High Toughness Fibers Using Controlled Disorder of Assembled Aramid Nanofibers. *Advanced Functional Materials* **33**, 2208661. ISSN: 1616-301X, 1616-3028. (2023) (ene. de 2023).
14. Glotzer, S. C., Solomon, M. J. y Kotov, N. A. Self-assembly: From nanoscale to microscale colloids. *AIChE Journal* **50**, 2978-2985. ISSN: 0001-1541, 1547-5905 (dic. de 2004).
15. Evans, D. F. y Wennerstrom, H. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet* 2nd ed. 632 págs. ISBN: 9780471242475 (Wiley-VCH, New York, 1999).
16. Brant, J. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces. *Journal of Membrane Science* **241**, 235-248. ISSN: 03767388 (oct. de 2004).
17. Lu, Y.-C. y Chou, K.-S. A simple and effective route for the synthesis of nano-silver colloidal dispersions. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **39**, 673-678. ISSN: 03681653. (2024) (nov. de 2008).
18. Durgun, M. Y. y Atahan, H. N. Strength, elastic and microstructural properties of SCCs' with colloidal nano silica addition. *Construction and Building Materials* **158**, 295-307. ISSN: 09500618 (ene. de 2018).
19. Manoharan, V. N. Colloidal matter: Packing, geometry, and entropy. *Science* **349**, 1253751. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. (2024) (28 de ago. de 2015).
20. Boles, M. A., Engel, M. y Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials. *Chemical Reviews* **116**, 11220-11289. ISSN: 0009-2665, 1520-6890 (28 de sep. de 2016).
21. Huang, Y., Wu, C., Chen, J. y Tang, J. Colloidal Self-Assembly: From Passive to Active Systems. *Angewandte Chemie International Edition* **63**, e202313885. ISSN: 1433-7851, 1521-3773. (2024) (26 de feb. de 2024).
22. Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V. y Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews* **110**, 389-458. ISSN: 0009-2665, 1520-6890. (2024) (13 de ene. de 2010).
23. Kagan, C. R. Flexible colloidal nanocrystal electronics. *Chemical Society Reviews* **48**, 1626-1641. ISSN: 0306-0012, 1460-4744. (2024) (2019).

24. Jiang, L. *et al.* Inside Cover: Helical Colloidal Sphere Structures through Thermo-Reversible Co-Assembly with Molecular Microtubes (Angew. Chem. Int. Ed. 12/2013). *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 3284-3284. ISSN: 1433-7851, 1521-3773 (18 de mar. de 2013).
25. Jiang, L. *et al.* Helical Colloidal Sphere Structures through Thermo-Reversible Co-Assembly with Molecular Microtubes. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 3364-3368. ISSN: 1433-7851, 1521-3773. (2024) (18 de mar. de 2013).
26. Tymczenko, M. *et al.* Colloidal Crystal Wires. *Advanced Materials* **20**, 2315-2318. ISSN: 0935-9648, 1521-4095. (2024) (18 de jun. de 2008).
27. Menath, J. *et al.* Defined core-shell particles as the key to complex interfacial self-assembly. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **118**, e2113394118. ISSN: 0027-8424, 1091-6490. (2023) (28 de dic. de 2021).
28. Serna, H., Pozuelo, A. D., Noya, E. G. y Gózdź, W. T. Formation and internal ordering of periodic microphases in colloidal models with competing interactions. *Soft Matter* **17**, 4957-4968. ISSN: 1744-683X, 1744-6848. (2024) (2021).
29. Frenkel, D. y Smit, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* 2nd ed. *Computational science series* **1**. 638 págs. ISBN: 9780122673511 (Academic Press, San Diego, 2002).
30. Hansen, J.-P. Phase Transition of the Lennard-Jones System. II. High-Temperature Limit. *Physical Review A* **2**, 221-230. ISSN: 0556-2791 (1 de jul. de 1970).
31. Malescio, G. y Pellicane, G. Stripe phases from isotropic repulsive interactions. *Nature Materials* **2**, 97-100. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. (2024) (1 de feb. de 2003).
32. Fonseca, E. R. y Mendoza, C. I. Self-assembly of core-corona particles confined in a circular box. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 015101. ISSN: 0953-8984, 1361-648X (1 de ene. de 2020).
33. Fomin, Y. D., Ryzhov, V. N. y Tsiok, E. N. Complex Phase Behavior of The System of Particles with Smooth Potential with Repulsive Shoulder and Attractive Well. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 044523. ISSN: 0021-9606, 1089-7690. (2024) (28 de ene. de 2011).
34. Malescio, G. Complex phase behaviour from simple potentials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 073101. ISSN: 0953-8984, 1361-648X. (2024) (21 de feb. de 2007).
35. Allen, M. P. y Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* 2.^a ed. (2024) (Oxford University PressOxford, 22 de jun. de 2017).
36. Beale, P. D. y Pathria, R. K. *Statistical Mechanics*. 3rd ed. OCLC: 721193981. 745 págs. ISBN: 9780123821898 (Elsevier Science, Burlington, 2011).



37. Reif, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics* reiss. 651 págs. ISBN: 9781577666127 (Waveland Press, Long Grove, Ill, 2009).
38. Simon, S. H. *The Oxford solid state basics* Primera edición. 290 págs. (Oxford University Press, Oxford, 2013).
39. *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics* (ed. Binder, K.) (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995). ISBN: 9783540601746 9783540446644. (2024).
40. Steinhauser, M. O. *Computational multiscale modeling of fluids and solids: theory and applications* 427 págs. ISBN: 9783540751168 (Springer, Berlin ; New York, 2008).
41. Metropolis, N. y Ulam, S. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association* **44**, 335-341. ISSN: 0162-1459. (2024) (sep. de 1949).
42. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012. ISSN: 0965-0393, 1361-651X. (2023) (1 de ene. de 2010).
43. Inc., W. R. *Mathematica, Version 14.0* Champaign, IL, 2024.
44. Stewart, J. *Multivariable calculus* 7th ed. 687 págs. ISBN: 9780538497879 (Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, CA, 2012).

Símbolos

Símbolo	Nombre	Ecuación
β	Factor de escala $k_B T$	3.11
δ	Diferencial	3.17
ϵ, ε	Magnitud del Potencial	3.1, 3.3
κ	Curvatura de la hélice	4.11
λ	Longitud de la Corona	3.3
H	Hamiltoniano general	3.3
Ω_C	Número de microestados de C	3.20
Ω_R	Número de microestados de R	3.22, 3.21
Ω	Número de microestados	3.18
ρ	Densidad	3.8
ρ_C	Densidad de Probabilidad Sistema C	3.20
σ	Diámetro molecular	3.1, 3.3
τ	Torsión de la Hélice	4.12
A	Cantidad Observable	3.26
c	Parámetro de la Hélice en z	4.10
E_C	Energía del Sistema C (Helmholtz)	3.19
E_R	Energía del Reservorio R	3.19, 3.20
E	Energía Total	3.19
$f(\vec{k})$	Factor de Forma	4.7
f^*	Fuerza U. Reducidas	3.8
\vec{F}	Fuerza Total	3.13
$g(r)$	Función de Distribución Radial	3.9
h	Constante de Planck	3.27
H	Hamiltoniano	3.16
$I(\vec{k})$	Intensidad de Onda Dispersada	4.7

k_B	Constante de Boltzmann	3.18
k_i	Magnitud de Vector de Onda i-ésimo	5.1
\vec{k}	Vector de Onda	3.10
\mathcal{L}	Lagrangiano	3.14
L	Longitud del Cilindro	4.3
l_i	Longitud Característica de \vec{k}_i	5.1
l	Celda Simulación	4.6
m	Masa	3.29
N	Número de Partículas	3.9
P_{eq}	Probabilidad de Transición	3.34
P^*	Presión U. Reducidas	3.6
P	Presión	3.8
p	Momento de q	3.15
q	Coordenada de Movimiento	3.15
r_c	Radio de Corte	4.6
r_h	Radio Hélice	4.10
r	Distancia Intermolecular	3.9
R	Radio Cilindro	4.3
$S(k)$	Factor de Estructura	3.11, 4.8
S	Entropía	3.18
S_R	Entropía de R	3.23
T^*	Temperatura U. Reducidas	3.6
T	Temperatura	3.23
t	Parámetro independiente	4.10
U^*	Energía U. Reducidas	3.8
$U(r)$	Energía Potencial	3.1
V	Volumen	3.9, 4.3
X_i	Coordenadas Espacio Fase	3.34
X'_i	Nuevas Coordenadas Espacio Fase	3.34
Z_{NVT}	Función de Partición NVT	3.27

S. D. G.