UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“MATERIA PROGRAMABLE”

Tesis que presenta
Yonatan Aldana Saldañas
Matricula: 2172801635

Para optar al grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Director
Dr. José Antonio Moreno Razo

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Saul Ivan Hernandez Hernandez

Secretario: Dr. José Antonio Moreno Razo, *J Antonio Moreno*

vocal: Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castaños

Iztapalapa, Ciudad de México, (6 de julio del 2020)

AGRADECIMIENTOS

AGRADEZCO a mis padres, hermanos y personas que en su momento estuvieron a mi lado para alentarme, mis grandes apoyos: Sra. Maria Piedad y Genoveva Aldana; en especial agradecer a mi asesor el Dr. José Antonio Moreno Razo por alentarme a seguir adelante y no darme por vencido conmigo, por hacerme entender que el mundo académico es de mucha perseverancia. A todos mis profesores que me han ayudado con sus enseñanzas y experiencias, sobre todo a mi maestra Sara Maria Teresa de la Selva.

En esta travesía universitaria e conocido a un sinfín de amigos que me han alentado, ayudado y animado a seguir adelante, espero y no olvidar a ninguno de ellos, un gran agradecimiento al Área de líquidos en especial a Pedro Pablo Ramírez, Jorge (mi buen George) Munguia, Adolfo Calderón, Rosario Maya, Isaac de los Santos, Manuel Fuentes, Luis Enrique Alcaraz.

Al grupo de teatro TATUAMI, a mi profesora Silvy Corona (La Nenita Shavis y Maestra de aventuras); a mis Amigos de Viajes y Reencuentros Dialogados: Galdino Alejandro, Paola Martínez, Honorato Chávez, Claudia Zamora, Jonathan Iván, Norma Cantu, Daniel Carrillo.

Hermanos de Vida: Miguel Ángel Corona, Eric Rojas, Armando Pérez, Jesús Ordaz, Hugo Quiroz, Jose Juan Sierra, Iván de Jesus Lara, Raymundo García. Especialmente a una gran amiga y más que eso en el tiempo que curse la Maestría Nadia Stefany Hernández.

Por último mi afectuoso agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa y en especial al Área de Líquidos que me permitieron desarrollarme y desarrollar todo mi proyecto de Maestría. También un cordial agradecimiento al CONACyT con número de becario 624527 por el apoyo de la beca concedida y Agradezco a los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT IA104319 y LANCAD-UNAM-DGTIC-276.

Lista de símbolos y acrónimos	v
1. Introducción	1
2. Modelo	6
2.1. El mundo Janus	7
2.2. Tipos de partículas Janus	7
2.3. Síntesis de partículas Janus	8
2.4. Potencial de interacción	11
2.5. Potencial de esfera dura	11
2.6. Potencial de pozo cuadrado	12
2.7. El modelo de Kern-Frenkel	14
2.8. Cubrimiento circular (χ).	18
3. Metodología	22
3.1. Formulación Lagrangiana	25
3.2. Formulación Hamiltoniana	27
3.3. Integradores moleculares	29
3.4. Algoritmo de Velocity-Verlet	30
3.5. Orden hexagonal	33
3.6. Unidades reducidas	35
3.7. Función de distribución radial	35
3.8. Configuración inicial	37
3.9. Condiciones periódicas y mínima imagen	37
3.10. Radio de corte y lista de vecinos	38
4. Resultados	43
4.1. Resultados	44
4.2. Sistema: A30 – B05	45
4.3. Sistema: A30 – B15	48
4.4. Sistema: A45 – B05	54
4.5. Sistema: A45 – B15	56
4.6. Sistema: A45 – B30	60
4.7. Sistema: A60 – B05	64
4.8. Sistema: A60 – B15	66
4.9. Sistema: A60 – B30	69

4.10. Sistema: $A60 - B45$	71
5. Conclusiones	75
Bibliografía	77

LISTA DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

<i>MD</i>	Dinámica molecular
<i>MC</i>	Monte Carlo
<i>PJ</i>	Partícula Janus
<i>TBJ</i>	Triblock Janus
<i>TBJI</i>	Triblock Janus inverso
<i>FMCB</i>	Física de materia condensada blanda
<i>RMN</i>	Resonancia magnética nuclear
<i>ADN</i>	Ácido desoxirribonucleico
<i>DPPC</i>	Dipalmitoilfosfatidilcolina
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano
<i>LJ</i>	Lennard-Jones
<i>HP</i>	Esfera dura
<i>NVT</i>	Ensamble canónico
<i>NPT</i>	Ensamble isobárico-isotérmico
<i>NVE</i>	Ensamble microcanónico
<i>HS</i>	Esfera dura
<i>SS</i>	Esfera suave
<i>SW</i>	Pozo cuadrado
<i>HSW</i>	Hombro-cuadrado
<i>GCMS</i>	Generalized continuos multiple step
ϵ	Intensidad de la energía de interacción
σ	Diámetro de la molécula
λ	Alcance del potencial
<i>WCA</i>	Weeks-Chandler-Andersen
<i>PP</i>	Patchy particles
Ω	Función de dependencia angular
χ	Función de cubrimiento
β	Semiamplitud angular del parche
<i>RDF</i>	Radial distribution function
<i>g(r)</i>	Función de distribución radial
<i>W</i>	Trabajo
<i>F</i>	Fuerza
<i>E</i>	Energía total
<i>U</i>	Energía potencial
<i>K</i>	Energía cinética
<i>X</i>	Espacio fase
$\mathcal{L}$	Lagrangiano
$\mathcal{H}$	Hamiltoniano
p_i	Momentos generalizados

q_i	Coordenadas generalizadas
w	Frecuencia del oscilador
V	Volumen
V^*	Volumen reducido
P	Presión
P^*	Presión reducida
T	Temperatura
T^*	Temperatura reducida
ρ	Densidad
μ	Potencial químico
dQ	Cantidad de calor
dT	Cantidad de temperatura
dn	Cantidad de número de moles
C	Capacidad de calor
C_P	Capacidad de calorífica a presión constante
C_V	Capacidad de calorífica a volumen constante
N	Número de partículas
E	Energía
k_B	Constante de Boltzmann
Λ	Longitud de onda térmica de Broglie
PBC	Periodic boundary conditions (Condiciones periódicas de frontera)
A	Hemisferio A
B	Hemisferio B
θ_A	Ángulo de cubrimiento en grados del hemisferio A
θ_B	Ángulo de cubrimiento en grados del hemisferio B
ϵ_A	Parámetro energético del hemisferio A
ϵ_B	Parámetro energético del hemisferio B
FCC	Face centered cubic (cubico centrada en la cara)
R_{cut}	Radio de corte

¿QUÉ es un fluido?, ¿qué es la materia condensada? ¿qué es una partícula decorada?, en el mundo de la física tratamos de encontrar la explicación a estas preguntas y a veces nuestras técnicas teóricas y experimentales no nos llevan a ninguna respuesta concreta; el mundo de la física hasta estos tiempos, sigue siendo un mundo inmenso y en nuestro afán de encontrar la explicación a estas interrogantes naturales, nos hemos apoyado de varias herramientas, que con el paso del tiempo se han mejorado, actualizado y por que no decirlo, han ido superando expectativas que años atrás se creían inimaginables y aún en el presente nos siguen sorprendiendo. Uno de estos avances tecnológicos, donde la física tomó como una herramienta indispensable para el trabajo diario ha sido la computadora, desde su creación a principios de los años 40 del siglo *XX*, siendo una enorme máquina que se calentaba rápidamente y solo podía efectuar unos cuantos cálculos hasta su evolución en nuestros días tanto en el aspecto físico como en el aspecto interno, ahora su rendimiento en el cálculo han cambiado drásticamente [1]. Gracias a la computadora la física computacional ha podido replicar y explicar varios experimentos, que la física teórica y la física experimental no puede realizar a ciertas condiciones, teniendo una simplificación muy notable tanto en el tiempo como en la exactitud.

Algo que podemos decir es que la física computacional engloba gran parte de la física estadística clásica, pues a menudo emplea modelos matemáticos, teóricos o empíricos, para obtener las propiedades estáticas y dinámicas de fluidos. Estos sistemas, se pueden hacer en una o varias etapas dependiendo de la complejidad de cada uno, teniendo en cuenta que en la naturaleza los sistemas son muy complejos, de hecho sólo podemos modelar muy pocos.

Desde el punto de vista fundamental, cualquier modelo se puede reproducir en la simulación computacional sin importar que tan complicado sea la expresión matemática del potencial de interacción entre las moléculas del sistema, pues de alguna forma se pueden emplear las distintas herramientas de la física estadística. Para algunos de estos sistemas sus potenciales engloban, expresiones matemáticas sencillas o complejas. Esto es lo que nos lleva a la simulación, con *dinámica molecular* (MD) y/o *Monte Carlo* (MC).

En este trabajo se empieza con una breve reseña de nuestra herramienta principal: la computadora, la cuál ha sido una pieza fundamental en la física computacional, desde este punto de partida nos iremos adentrando a la física computacional como una parte de la física teórica y la física experimental, ya que esta a sido de gran ayuda en la simulación de líquidos complejos¹, dándonos una perspectiva de su estructura y funcionalidad. Y gran parte se debe a un método de simulación conocido como MD, que emplea el uso de la mecánica clásica para modelar la estructura dinámica de moléculas, permitiéndonos realizar la descripción microscópica de un

¹Sistemas simples hasta sistemas biológicos en materia condensada

sistema por medio de un lenguaje de programación.

La MD es capaz de hacer simulaciones con potenciales muy complejos o desde el modelo más sencillo: *Lennard-Jones* (LJ), permite simular un *pozo cuadrado* (SW) dicho potencial es una parte fundamental para modelar el potencial de Kern-Frenkel (ver más adelante), éste involucra, la parte de un potencial de SW multiplicado por una parte orientacional y a su vez sumado con un *potencial de esfera dura* (HS), donde el modelo de HS se utiliza mucho en la teoría de mecánica estadística de fluidos y sólidos. La partículas de HS no se pueden superponer imitando así la repulsión extremadamente fuerte que los átomos y moléculas esféricas experimentan a distancias muy cercanas. Y todo esto nos servirá para el desarrollo de un nuevo modelo de potencial que es muy aplicado en el mundo de las partículas decoradas y de las cuales la más conocida es la *partícula Janus* (PJ)

¿Pero que es una partícula Janus?, ¿experimentalmente como se generan?, ¿para que sirven?, ¿que investigaciones se han realizado sobre estas partículas? de eso se tratará de explicar en las posteriores secciones. Pero lo que si podemos decir es que tiene que ver con nanopartículas que se han utilizado con mucho éxito en diferentes áreas de investigación, tales como en diagnósticos terapéuticos [2], cristales fotónicos [3, 4] y esto se debe a su composición la cual tiene una gran flexibilidad estructural y una versatilidad coloidal [5]. Estas partículas han tenido un gran avance científico gracias a que en tan poco tiempo se hicieron varias investigaciones relacionadas con sus propiedades superficiales, propiedades mecánicas y aplicaciones en los métodos de fabricación[6, 7]. Esto hace que sean muy relevantes para crear partículas multifuncionales como las partículas anisotrópicas que poseen dos o más formas distintas o composiciones en una sola entidad y esto es lo que nos permite crear materiales inteligentes. Todo esto involucra en un nuevo subcampo de la materia condensada, a la cual se le conoce como *materia blanda* (Soft Matter) donde a Pierre-Gilles de Gennes se le conoce como el padre fundador y se le atribuye el término de PJ[8].

Una PJ tienen dos superficies químicas distintas hechas por materiales incompatibles y fueron llamadas así por un dios romano: Janus. La primera explicación que se le da a una PJ, se remonta con Casagrande en 1988[9] donde las describía como unas partículas esféricas de vidrio, donde uno de sus hemisferios es hidrófilo y el otro hidrófobo, esto se lograba cubriendo una parte de esos hemisferios químicamente, para tener la propiedad hidrófila. Tres años después Pierre-Gilles de Gennes[9] en su conferencia de premio nobel en 1991 las describía como unas partículas que tienen doble cara con distintas propiedades entre sí, así como dos características compartidas e importantes, uno era la complejidad y la otra era la flexibilidad; decía que en la complejidad, no solo radicaba en la geometría y la química de las partículas, sino en su ensamble estructural inducido por las interacciones entre las propias partículas, por otro lado decía que la flexibilidad se debía mostrar por la dinámica de las estructuras formadas por éstas. Dichas partículas tenían fascinado a Gennes quien les dio una nueva visión para la vinculación en el contexto de la materia blanda. Pero pasarían varios años más para darle un estudio apropiado a las PJ.

Uno de los principales obstáculos para que no se llevara a cabo el estudio de estas, era que no había la manera de sintetizarlas, la gente buscaba la mejor manera de fabricarlas con geometría y química bien definidas, así que tuvieron que pasar entre 13 y 15 años después de la conferencia de de Gennes, para que se crearan nuevos métodos para la fabricación de estas, empezando así un auge en el estudio de dichas partículas y abriendo nuevos campos de estudio. Mientras que al contrario, a partir de 1991 el estudio de materia blanda tuvo un gran progreso, siendo

el estudio de polímeros el progreso mas rápido en esa área. Se ha demostrado que en el estudio de PJ, estas tienen la capacidad para estabilizar los procesos de emulsificación así como la humectabilidad concluyendo que son tensoactivas y anfifílicas y esto es uno de los principales objetivos tanto de la física como de la química para la creación de materiales y estructuras para el desarrollo de la ciencia.

Más adelante se hablará de algunas formas de sintetizar a las PJ, de sus aplicaciones en la medicina, tecnología y de porqué la necesidad se seguir las estudiando. También este trabajo está enfocado a estudiar con simulaciones moleculares de NVT y NPT, un tipo de partículas Janus conocidas como *partículas Triblock Janus* (TBJ). Estas partículas tienen la peculiaridad de que no tienen un cubrimiento de 50 %- %50 en su superficie, como las PJ, sino que el tamaño de su cubrimiento puede variar. Realizamos simulaciones con diferentes tamaños de *parches* o cubrimientos, a distintas densidades, presiones, temperaturas, tamaño del parche, longitud de alcance del potencial, para entender y predecir el tipo de estructuras que se puede llegar a formar. Más adelante se dará detalles de la metodología que se siguió tanto para el modelo de potencial, como los distintos parámetros termodinámicos utilizados.

Hoy en día nos hemos encontrado con diferentes tipos de fluidos y unos de ellos reciben el nombre de fluidos complejos, como por ejemplo la sangre, ya que esta no se comporta como un fluido simple, estos fluidos pertenecen a un extenso campo de investigación conocido como *física de la materia condensada blanda* (FMCB) este tipo de disciplina involucra la colaboración de la física, química y biología. ¿Pero que es la *física de la materia condensada blanda*? pues es una rama de la física que se ocupa de la propiedades de las fases condensadas de la materia y se encarga del estudio de los materiales como fluidos, cristales líquidos, polímeros, coloides y emulsiones. El nombre de física de la materia condensada blanda (o suave) se debe a la relación de la física que se dedicaba al estudio de los materiales cristalinos la *física del estado sólido* considerada ahora como uno de los subcampos principales y a la *física de los materiales blandos* que es la que se encarga del estudio de líquidos y gases. Otra razón por la que recibe su nombre, es porque muchos de los conceptos y técnicas que ha desarrollado para el estudio de sistemas sólidos lo aplica también para sistemas de fluidos. Por lo tanto la FMCB abarca una amplia gama de sistemas incluyendo materiales semiconductores, superconductores, magnéticos, etc. La búsqueda de la FMCB, es comprender por medio de la mecánica cuántica, el electromagnetismo y la mecánica estadística el comportamiento de “fases condensadas” que aparecen, cuando el número de constituyentes es extremadamente grande y las interacciones entre los componentes son fuertes.

Algunos de los ejemplos de estas fases condensadas son los líquidos y sólidos, que surgen a partir de los enlaces y uniones causados por las interacciones electromagnéticas entre los átomos. Hasta ahora la FMCB abarca varios e importantes temas haciendo que esta sea un campo muy activo de la física, superponiéndose con la química, la ciencia de los materiales y la nanotecnología y teniendo una estrecha relación con la física atómica y la biofísica, a su vez compartiendo conceptos y métodos importantes con la física de partículas y la física nuclear [10].

Todo esto tuvo sus orígenes a mediados de 1940 cuando distintas áreas se agruparon en una sola para formar la *física de estado sólido*. Entre dichas áreas se encontraba la cristalografía, metalurgia, elasticidad, pero para la década de los 60's se unió la *física de líquidos* formando así la base para una nueva especialidad relacionada con la física y que tomaría el nombre de FMCB término que acuñaron Philip Warren Anderson y Volker Heine en 1967, siendo un campo importante de la física. La FMCB se divide en dos la La física de la materia condensada teórica y la

física de materia condensada experimental. La *La Física de Materia Condensada Teórica* es la que aplica el uso de modelos para comprender las propiedades de los estados de la materia. La física experimental de la materia condensada implica el uso de sondas experimentales para tratar de descubrir nuevas propiedades de los materiales. Tales sondas, incluyen efectos de campos eléctricos y magnéticos, medición de funciones de respuesta, propiedades de transporte y termometría. Los métodos experimentales comúnmente utilizados incluyen espectroscopía, con sondas como rayos X, luz infrarroja y dispersión de neutrones inelástica; estudio de la respuesta térmica, como el calor específico y el transporte a través de la conducción térmica.

Varios experimentos de materia condensada implican la dispersión de una sonda experimental, como rayos X, fotones ópticos, neutrones, etc., sobre los constituyentes de un material. La elección de la sonda de dispersión depende de la escala de energía de observación de interés. La luz visible tiene energía en la escala de 1 *electrón voltio* (eV) y se utiliza como una sonda de dispersión para medir las variaciones en las propiedades del material, como la constante dieléctrica y el índice de refracción. Los rayos X tienen energías del orden de 10 keV y, por lo tanto, son capaces de medir escalas de longitud atómica y se usan para medir variaciones en la densidad de carga de electrones.

En la física experimental de la materia condensada, los campos magnéticos externos actúan como variables termodinámicas que controlan el estado, las transiciones de fase y las propiedades de los sistemas materiales. La *resonancia magnética nuclear* (RMN) es un método mediante el cual se utilizan campos magnéticos externos para encontrar modos de resonancia de electrones individuales, proporcionando así información sobre la estructura atómica, molecular y de enlace de su vecindad. Los experimentos de RMN se pueden realizar en campos magnéticos con intensidades de hasta 60 Tesla. Los campos magnéticos más altos pueden mejorar la calidad de los datos de medición de RMN. La materia blanda o como se le conoce *soft matter* ha llegado a unificar el campo de investigación en la física, la química y biología, en donde existen una gran variedad de sistemas físicos que se deforman o alteran estructuralmente por estrés térmico, relacionados principalmente con polímeros, partículas coloidales, surfactantes y cristales líquidos. Pierre-Gilles de Gennes [11] es considerado el padre de este campo el cual dió dos características importantes sobre su complejidad y flexibilidad, explicando que lo complejo es la combinación de varios miles de átomos, y lo flexible es porque los sistemas pueden ser transformados por fuerzas externas débiles. La Materia Blanda la tenemos presente en nuestra vida diaria; desde el lodo que alguna vez moldeamos de niños, como en algunas cosas comestibles, la mantequilla la mermelada, la ketchup, mayonesa, crema batida, y en cosas que utilizamos en nuestra persona como son, la pasta de dientes, crema de afeitar, pinturas y barnices, es una larga lista de sistemas que estudia la materia blanda. Las principales características que comparten son:

- Las escalas de longitud entre tamaños atómicos y macroscópicos de la materia suave van de un rango entre decenas de nanómetros para las cadenas de polímeros y hasta un máximo de 1 micrómetro para partículas coloidales
- Y el movimiento browniano que todos los sistemas sufren debido al movimiento aleatorio continuo de las moléculas que están dentro del medio

Dentro de estas dos características hay otras más y es que los sistemas de materia blanda tienen una capacidad de formar estructuras ordenadas lo cual se conoce como *autoensamblaje* haciendo que todo esto muestre lo maravilloso que es el comportamiento de la materia blanda. Como

más ejemplos de materia en un ámbito no muy de la vida diaria tenemos: las suspensiones coloidales, los polímeros, las membranas biológicas, las cadenas de ADN, el petróleo, etc. A esta clase de materiales se les denomina blandos debido a que son mucho más sensibles que los materiales sólidos cuando se les somete a la acción de perturbaciones externas (campos electromagnéticos, campos de velocidad, campos de presión, etcétera).

Por su gran impacto científico y tecnológico, los materiales blandos han sido objeto de investigación durante las últimas tres décadas. En particular, las suspensiones coloidales que son usadas como excelentes modelos mesoscópicos (escalas de longitud intermedias entre lo microscópico y lo macroscópico) que nos permiten entender parte de la física detrás de los materiales blandos y de algunos fluidos moleculares. Por ejemplo, agregados de ADN pueden formar, sorprendentemente, patrones o estructuras en forma de zig-zag cuando se les somete a la acción de campos eléctricos constantes o variables. Bajo condiciones similares, esta clase de estructuras se han observado en suspensiones coloidales. Esto significa que los mecanismos físicos detrás de este fenómeno son muy similares en ambos sistemas.

UN *sistema coloidal* o *suspensión coloidal* es un sistema de partículas insolubles de un tamaño entre 1nm y 1mm de diámetro, conformado por dos o más fases normalmente por una *fase dispersa* (la conforman partículas sólidas y se encuentran en menor proporción) y una *fase continua* (líquidos pero pueden encontrarse otros coloides en otros estados de agregación), un sistema coloidal puede ser líquido, sólido o gaseoso.

- Si la fase dispersa es un gas y la fase continua es un líquido, la suspensión se llama espuma, como la crema de afeitar y crema batida.
- Si la fase dispersa y la fase continua son líquidos los llamamos emulsión, como la mayonesa y la leche
- Si la fase dispersa es sólida y la fase continua es líquida, la suspensión se llama sol como la sangre al fluir en nuestro cuerpo. Una *suspensión* es una mezcla heterogénea formada por una fase dispersa y una fase continúa.

La palabra *coloide* proviene de la raíz griega kolos que significa pegarse, debido a que una de sus principales características y la tendencia a formar coágulos, “es un fluido pastoso que sirve para pegar”. Este término fue introducido por primera vez en 1861 [12] por el químico escocés Thomas Graham en un estudio de difusión a través de membranas. Anteriormente en el año de 1827 el botánico Robert Brown estudiaba en un microscopio el movimiento caótico de diminutas partículas de polen dispersas en agua y la importancia de ese estudio se vería explicada en 1905 [13] por Albert Einstein el cual sería llamado “movimiento browniano” siendo uno de los hitos en el establecimiento de la estructura atómica de la materia. Años más tardes Jean Perrin (Premio Nobel de Física 1926) resolvería la cuestión que data desde Demócrito 400 a. de C. de que la materia esta compuesta por átomos y moléculas.

Una consecuencia del movimiento browniano es que las partículas coloidales debido a las moléculas del solvente tienen la capacidad de alcanzar un estado de equilibrio térmico, esto quiere decir que podemos aplicar los formalismos de la mecánica estadística formulada a mitad del siglo XIX para comprender el comportamiento de fases de los sistemas coloidales, se observó que los sistemas coloides aislados se mueven a través del disolvente y disfrutan de la entropía disponible para ellos. Cuando más y más partículas se agregan a la suspensión, eventualmente también comienzan a interactuar energéticamente, ya sea repeler o atraer entre sí. Esto da lugar a un comportamiento colectivo y en última instancia conduce, bajo las condiciones termodinámicas apropiadas (densidad, temperatura), a la formación de estados similares a los líquidos y estructuras ordenadas similares a sólidos, así como estados vítreos, plásticos y cristales líquidos, es decir, las partículas coloidales se autoensamblan. El ejemplo más destacado de tal

comportamiento, predicho por Kirkwood [14], observado en simulaciones por computadora [15, 16], y más tarde confirmado por el experimento [17], donde es la formación de un cristal cúbico centrado en la cara a partir de partículas coloidales que se comportan como esferas duras.

2.1. El mundo Janus

¿Que son las partículas Janus? Para responder a esta pregunta empezaremos explicando lo siguiente, las PJ sirven para la estabilización de emulsiones con sólidos, en donde esta propiedad depende parcialmente de la habilidad que tienen estas partículas de desplazarse a una región interfacial y permanecer ahí en una forma persistente, si estas partículas están cargadas también producen una cierta repulsión electrostática que mejora la estabilidad de la emulsión, donde una *emulsión* es una mezcla homogénea de varios *líquidos inmiscibles* (son aquellos líquidos que no se disuelven entre sí). Las propiedades de las emulsiones, en particular su persistencia o estabilidad, dependen de fenómenos diferentes de los que producen los *surfactantes*. Los *surfactantes* son agentes químicos activos en superficies, que actúa como detergentes, emulsionantes o humectantes, que permiten reducir la tensión superficial que existe en un fluido. Por lo general se trata de sustancias que ejercen influencia en la zona de contacto que se crea entre dos fases. Los surfactantes humedecen, modifican, dispersan y solubilizan puesto que favorecen o impiden la formación de espuma; otra característica que tiene es que son antiestáticos. Cabe destacar que la tensión superficial refiere al nivel de energía que se necesita para que un líquido incremente su superficie por unidad de área. Esto quiere decir que hay una resistencia en el líquido a incrementar la superficie.

Los *surfactantes*, o tensoactivos se componen de partes hidrófobas (que rechazan el agua) y partes hidrófilas (que son solubles en agua). De este modo, cuando el surfactante entra en contacto con el agua, las moléculas del primer grupo quedan en el nivel superficial, mientras que las hidrófilas se sumergen. Los detergentes son surfactantes, que cuando entran en contacto con agua, desencadenan diversos fenómenos que permiten generar espuma y arrastrar la grasa y otras sustancias adheridas a aquello que se desea lavar.

Las PJ, son coloides con dos lados de diferente química o polaridad, esto los convierte en una clase única de materiales entre partículas micro o nano escala, y la falta de centrosimetría ha llevado al descubrimiento de nuevas propiedades, materiales y de un comportamiento interesante en superestructuras en diferentes longitudes y escalas; esto ha abierto un amplio campo de aplicaciones concebibles que van desde las áreas de la medicina hasta la bioquímica, pasando por la física y química definiendo así un nuevo campo interdisciplinario, debido a que su arquitectura durante mucho tiempo fue desafiante su síntesis

2.2. Tipos de partículas Janus

P. G. de Gennes menciona esta clase de partículas en su conferencia del Nobel titulada *Materia Suave* en 1991, dándose cuenta del enorme potencial e importancia que tiene esta clase de partículas, de hecho hemos sido testigos de un gran progreso, en particular en la última década, con respecto a la fabricación de tales PJ. Esto se debe a que se ha logrado un progreso importante y se ha obtenido una gran variedad de partículas superando las limitaciones de los primeros años

en que se sintetizaron. Hoy en día hay nuevos enfoques donde las PJ pueden ser divididas en varias clases, por ejemplo tenemos partículas esféricas pero se pueden crear PJ en dos tipos de cilindros, similares a discos, etc. Por lo tanto las PJ son unas nanopartículas especiales cuya superficie tiene una o más propiedades físicas distintas las cuales les permiten producir dos tipos diferentes de química en la misma partícula el caso mas simple es una dividida en dos partes distintas una parte compuesta por grupos hidrófilos y la otra mitad de grupos hidrófobos. Pero este es sólo un caso especial para las PJ además pueden tener diferentes tipos de geometrías.

Figura 2.1: *Distintas arquitecturas de PJ [18].*

Ahora bien, la falta de centrosimetría es inherente a todas estas partículas y es el mayor aspecto desafiante en su preparación, sin embargo varios grupos han informado la exitosa preparación de diferentes tipos de PJ utilizando varias técnicas sintéticas.

2.3. Síntesis de partículas Janus

El desarrollo de las técnicas de dispersión permiten un estudio detallado de las estructuras dinámicas de las diferentes fases que se forman por partículas coloidales. Estudios revelan que los principios que guían a la física de materia condensada de moléculas pequeñas, como la dinámica de sublimación y dislocación de cristales, son similares a los que rigen los sistemas coloidales. Esto fue lo que despertó el interés para el uso de partículas coloidales como un sistema modelo para estudiar el autoensamblaje y el transporte de sistemas atómicos. Podemos decir entonces que las PJ pueden ser anisótropos (podrá presentar diferentes características según la dirección analizada) y con la gran capacidad de autoensamblarse de una forma controlada este es el motivo de por el cual la investigación coloidal ha servido para demostrar diferentes métodos y técnicas para la síntesis de PJ. Para en la época de Gennes los métodos eran muy limitados en términos de control, tamaño y geometría por lo que una de las sugerencias que se hacía en ese entonces era modificar la superficie de la partícula químicamente y luego romper las partículas en fragmentos, de esa manera los fragmentos adoptarían la geometría Janus; Pero este método solo generaría partículas heterogéneas y no ofrecía control en la geometría.

De una manera más clara los problemas que uno se encuentra en la síntesis de PJ, es la capacidad de controlar la geometría de la partícula y la capacidad de producirlas en grandes cantidades. Hasta nuestro tiempo se han desarrollado diferentes formas de sintetizar PJ, pero muy pocos satisfacen los dos problemas anteriores. ¿Pero que es sintetizar partículas Janus?, pues bien es la capacidad de crear selectivamente cada lado de una partícula de tamaño nanométrico con diferentes propiedades químicas de una manera rentable y confiable produciendo

una partícula de interés en alto rendimiento. Como ya mencionamos, al principio fue una tarea difícil, pero en los últimos 10 años los métodos se han perfeccionado para hacerlo más fácil. Actualmente, se utilizan tres métodos principales en la síntesis de nanopartículas de Janus, en algunos casos teniendo unas estrategias ingeniosas para lograrlos. Estas técnicas las podemos agrupar en tres categorías, en un autoensamblaje, enmascaramiento y separación de fases ver figura 2.2.

Figura 2.2: Diagrama esquemático que muestra las tres estrategias para la preparación de nanopartículas Janus[19].

El método de revestimiento es uno de los primeros métodos con éxito de alta calidad para sintetizar nanopartículas Janus. Esta técnica se desarrolló simplemente tomando técnicas de síntesis de partículas de Janus más grandes y reduciéndolas a nanoescala. El enmascaramiento, como su nombre indica ver figura 2.3, fue el revestimiento direccional sobre una monocapa de partículas heterogéneas depositadas sobre una superficie plana implicando la protección de un lado de una nanopartícula seguida de la modificación del lado desprotegido dejando las partículas con una cobertura de 50 %, dos técnicas de enmascaramiento son comunes para producir PJ, deposición evaporativa y una técnica en la que la nanopartícula se suspende en la interfaz de dos fases. Sin embargo, solo la técnica de separación de fases se adapta bien a la escala nanométrica.

Figura 2.3: Método de revestimiento o Enmascaramiento.

este método de interfaz de fase implica atrapar nanopartículas homogéneas en la interfaz de

dos fases inmiscibles. Estos métodos típicamente involucran las interfaces líquido-líquido y líquido-sólido, pero se ha descrito un método de interfaz gas-líquido.

Método de Autoensamblaje históricamente, las primeras técnicas para preparar nanopartículas estaban en dos autoensamblajes

- El autoensamblaje de bloque de copolímeros es una estrategia flexible que se puede aplicar a muchos tipos de polímeros. Este método produce copolímeros de bloques con geometrías y composiciones bien definidas en una gran variedad de sustratos. [19] Esta técnica fue descrita por primera vez en 2001 publicado por el grupo de Müller. Los cuales Produjeron un polímero tribloque de polimetilacrilato, poliestireno y polibutadieno de bajo peso molecular. El poliestireno y el polimetilacrilato formaron capas alternas entre las cuales se encontraba el polibutadieno en esferas de tamaño nanométrico, luego los bloques se entrecruzaron y se disolvieron en *Tetrahidrofurano* (THF) y después de varias etapas de lavado, se obtuvieron partículas esféricas de Janus con poliestireno en una cara y polimetilacrilato en la otra, con un núcleo de polibutadieno. La producción de esferas, cilindros, hojas y cintas de Janus es posible usando este método ajustando los pesos moleculares de los bloques en el polímero inicial y también el grado de entrecruzamiento.
- otro es la absorción Competitiva es un tipo de ensamblaje menos explotado El aspecto clave de la absorción competitiva implica dos sustratos que se separan por fases debido a una o más propiedades físicas o químicas opuestas, cuando estos sustratos se mezclan con una nanopartícula, típicamente oro, mantienen su separación y forman dos caras. [19]

El método de Separación de fases se basa en la separación de dos o más componentes incompatibles en una mezcla. Este método ha sido explotado en el caso de materiales inorgánicos y nanocristales durante casi una década se ha aplicado en materiales poliméricos y a materiales poliméricos inorgánicos, el principio básico del método de separación de fases consta de dos sustancias incompatibles (A y B) donde se mezclan para formar una nanopartícula. después de un tiempo las sustancias se separan en sus propios dominios mientras aún forman parte de una sola nanopartícula. Este método puede implicar la producción de nanopartículas de Janus de dos sustancias inorgánicas, así como dos orgánicas. [19]

- Métodos típicos de separación de fases orgánicas utilizan para producir nanopartículas de Janus. Esta técnica se ejemplifica por el trabajo de Yoshida [20]. para producir nanopartículas de Janus donde un hemisferio tiene afinidad por las células humanas, mientras que el otro hemisferio no tiene afinidad por las células humanas. Esto se logró inyectando copolímeros de poliacrilamida poli (ácido acrílico) que no tienen afinidad por las células humanas con copolímeros biotinilados de poliacrilamida poli (ácido acrílico), que cuando se exponen a anticuerpos modificados con estreptavidina , obtienen una afinidad por las células humanas.

Hay varias técnicas pero ya solo son una derivación de las anteriores. Las PJ son una clase particular y de lo que conoce en ingles como *patchy particle* (partículas decoradas) y son de las partículas que más conocimiento se tiene, ya que han sido ampliamente estudiadas debido a las distintas propiedades que presentan cada una de sus superficies y es aquí donde tomaremos otro caso particular y este sera nuestro objeto de estudio las TBJ siendo estas otro claro ejemplo de materia programable formando estructuras sin ningún agente externo, el estudio de estas partículas aun no se a profundizado mucho.

2.4. Potencial de interacción

La materia como la conocemos esta compuesta por átomos y moléculas. Los átomos pueden formar estructuras mucho más complejas como las moléculas y estas a su vez puede constatar una molécula sencilla como el agua H_2O , o hasta una molécula mucho más compleja formada por un número mayor de átomos. Ahora enfoquémonos en algo particular como un pequeño vaso con agua, nos podremos imaginar la cantidad de moléculas que estarán interactuando en ese pequeño sistema, si sabemos que $1\text{mol} = 6.02214129 \times 10^{23}$ unidades elementales.

La dinámica colectiva de las moléculas da lugar al comportamiento macroscópico de los materiales

Hoy en día el hombre puede reproducir ciertos fenómenos de la naturaleza y en este afán de entenderlos y caracterizarlos se necesitan modelos matemáticos que describan el fenómeno en cuestión, particularmente y en la física de líquidos a menudo se emplean modelos matemáticos, para obtener las propiedades estáticas y dinámicas de los fluidos. El estudio de dichas propiedades, puede hacerse en una o varias etapas dependiendo de la complejidad del sistema, y desde este punto de vista fundamental, los modelos que reproducen el potencial de interacción entre las moléculas de un sistema son muy importantes, ya que de esta forma pueden emplearse las distintas herramientas de la física estadística. Algunos de estos modelos de potencial engloban, expresiones matemáticas sencillas, por ejemplo el potencial LJ. Una gran cantidad de estos potenciales han sido contruidos para representar el comportamiento de diversos grupos de sustancias reales a bajas y altas densidades, y generalmente se les denomina potenciales *realistas* puesto que reproducen el razonable comportamiento de dichas sustancias con bastante exactitud. Sin embargo, para la mayoría de los fluidos reales, el tratar de integrar en una sola expresión matemática todas las distintas interacciones moleculares que lo caracterizan, hace que los potenciales sean poco manipulables a nivel teórico e incluso computacional. Si bien es cierto que en la actualidad las computadoras son lo suficientemente potentes para utilizar modelos de tal complejidad, la existencia de una función mucho más sencilla que reproduzca aproximadamente la termodinámica del sistema original (aunque sea en un conjunto de estados específicos), implica una mejor comprensión del mismo desde un punto de vista físico. A estas nuevas funciones se les conoce como *potenciales efectivos*, por su propiedad de reproducir de manera aproximada las características esenciales de un potencial realista, e incluso, las de una sustancia real.

2.5. Potencial de esfera dura

Los llamados potenciales intermoleculares o efectivos¹ juegan un papel muy importante, en el estado de los fluidos pues éstos representan una interacción efectiva entre las partículas. El potencial HS es el más simple porque no tiene parte atractiva y simula una barrera repulsiva infinita. Hasta ahora se han calculado hasta ocho coeficientes del virial²; con el potencial

¹Es una aproximación que representa las interacciones molécula-molécula, lo importante de estos potenciales es la fuerte repulsión que aparece a distintos centros.

²En general son funciones de la temperatura y están relacionados con las interacciones moleculares. Por otra parte, su utilidad radica que, a partir de la mecánica estadística, la serie del virial es la única ecuación de estado formalmente exacta para sistemas de dimensión superior a uno

HS usando estos coeficientes del viral podemos encontrar ecuaciones de estado y comparar lo potencial de HS se usa para tratar de representar la interacción repulsiva y se expresa de la siguiente forma:

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.1)$$

Apartir del potencial de HS podemos tener una extensión para el potencial de SW. Pero antes definamos la función del potencial de *esfera suave* SS

$$U_{SS}(r) = \begin{cases} \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.2)$$

donde ϵ es la intensidad de interacción, σ el diámetro molecular y n es un valor que frecuentemente toma el valor de 12 convirtiendo éste en un limite del modelo de LJ a temperaturas altas. Si n tiende a infinito se recupera el modelo de potencial de HS. Se ha observado que para $n \leq 3$ no se presentan fases termodinámicas estables. Hay que mencionar que el potencial de LJ es una expresión empírica que describe muy bien la fuerzas atractivas y repulsivas de una interacción de Van der Waals. La forma de este potencial LJ es:

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.3)$$

donde el término $(\sigma/r)^6$ es la parte atractiva y el término $(\sigma/r)^{12}$ representa la parte repulsiva; el mínimo del potencial tiene por coordenadas $(2^{1/6}\sigma, \epsilon)$. Ahora bien si truncamos el potencial de LJ y lo desplazamos obtenemos el potencial de *Weeks-Chandler-Andersen* (WCA), el cual proporciona una representación más realista de una interacción repulsiva. Este potencial se expresa de la siguiente forma:

$$U_{WCA}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon & \text{si } r \leq r_c = 2^{1/6}\sigma \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.4)$$

2.6. Potencial de pozo cuadrado

El modelado de sistemas mediante potenciales discretos tales como: *esfera dura* (HS) [21, 22], *pozo cuadrado* (SW) [23, 24], *hombro pozo-cuadrado* (HSW), *triangular*, *Yukawa* [25] y *Sutherland* [26], ha sido de gran utilidad para el entendimiento del comportamiento estructural y termodinámico de sistemas reales. Estos modelos tienen en común la representación de la interacción repulsiva por medio de una *discontinuidad* en el potencial, gracias a lo cual su solución teórica se simplifica³. Debido a su amplio uso, estos modelos se han convertido en una referencia tanto para el desarrollo de nuevas teorías y técnicas de simulación, como para su comparación con sistemas reales. El SW dependen sólo de tres parámetros, el diámetro de la partícula, la energía

³No así su solución mediante técnicas de simulación, dado que las discontinuidades en el potencial necesitan, en algunos casos, tratamientos especiales

mínima o de enlace, y el alcance del pozo. Este modelo puede considerarse como el más simple que logra capturar la separación líquido-vapor [27, 28]. Por otro lado, el modelo de HSW puede visualizarse como un tipo especial de modelo SW, donde la energía mínima definida para el SW, ϵ , tiene el signo cambiado. Es decir, el pozo se convierte en un hombro y la coexistencia líquido-vapor desaparece, este potencial es conocido como HSW [29, 30]. Este modelo HSW mantiene una forma matemáticamente simple y ha permitido capturar comportamientos complejos de sustancias reales, tal como la transición de fase líquido-gel en mezclas [31], transiciones de fase de componentes puros [29, 32] y transiciones fluido-cristal [33, 34]. Estos comportamientos complejos aparecen en sustancias tan comunes como agua, fósforo, carbón, cristales metálicos (cerio y cesio), materiales micelares, sílica, materiales granulares, proteínas, coloides, entre otras. Es sabido que algunas sustancias puras presentan comportamientos termodinámicos anómalos. Por ejemplo, para el agua, además de su bien conocida curva de fusión con pendiente negativa, se ha postulado la existencia de un segundo punto crítico en su diagrama de fases a presiones elevadas, e incluso una transición líquido-líquido a altas presiones. Diversos estudios [29] han demostrado que el modelo HSW es capaz de capturar cualitativamente estas anomalías termodinámicas.

El modelo de potencial SW ha sido estudiado desde hace décadas, incorpora tanto las fuerzas repulsivas como atractivas entre las moléculas. La expresión matemática del potencial de pozo cuadrado se expresa como:

$$U_{SW}(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 < r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } \lambda\sigma < r \end{cases} \quad (2.5)$$

donde $\lambda\sigma$ es el alcance del potencial, ϵ es la profundidad del pozo y σ es el diámetro de la esfera dura. Sabemos que en la naturaleza no existe ningún fluido que tenga interacciones mediante un potencial que tiene la forma de la ecuación anterior, aunque recientemente [34], se ha utilizado este modelo para la interacción entre proteínas. Hasta ahora, no existen resultados experimentales con los cuales se pueda comparar la teoría, por ello nos apoyamos mediante la simulación molecular usando modelos como se muestran en la figura 2.4 donde podemos observar el comportamiento de cada una de las expresiones matemáticas que representan a los potenciales antes mencionados

Figura 2.4: Representación grafica de los potenciales HS, SS, LJ, SWA y SW.

2.7. El modelo de Kern-Frenkel

Dos potenciales (HS y SW) sirven de base para el potencial de *Kern-Frenkel* el cual es muy aplicado en la simulación con MC para *patchy particle* (PP) o partículas decoradas (JP, TBJ, *Triblock Janus Inverso* (TBJI)). Algunas simulaciones de MC aplicando el modelo de Kern-Frenkel[35] han revelado, que para ciertos fluidos Janus en la fase de vapor existe la formación de grupos preferidos, formados por un número de partículas bien definidos. La formulación de este modelo de potencial se debe a N. Kern y D.Frenkel quienes estudiaron a través de experimentos computacionales, un nuevo modelo de fluido hecho de esferas duras con atracciones irregulares de pozos cuadrados, siendo su versión más simple el caso de parche único, donde el modelo sólo depende de la cobertura de superficie (χ) del parche y el rango de atracción. Este potencial se a utilizado para describir la materia blanda [8], materiales biológicos y no biológicos como proteínas globulares en solución, y suspensiones coloidales o líquidos moleculares.

Sciortino et. al [36] utilizan el modelo de esfera dura de parche único, donde dos partículas esféricas se atraen a través de un potencial de SW sólo si la línea que une los centros de las dos esferas intersecta el parche en la superficie de una partícula al parche en la superficie de la otra partícula. Este principio se aplica para los diferentes tipos de *Partículas Parchadas* (PP). Por lo

tanto el modelo de Kern-Frenkel[37] es un potencial discreto formado por una parte que es el producto de un potencial de SW con una función de dependencia angular Ω

$$U_{KF}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) = U_{SW}(r_{ij})\Omega(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) \quad (2.6)$$

$$U_{SW}(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} < \sigma_{ij} \\ -\epsilon & \text{si } \sigma_{ij} \leq r_{ij} < \lambda\sigma_{ij} \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma_{ij} \end{cases} \quad (2.7)$$

Aquí $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \equiv \hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j$ representa el vector unitario relativo entre la partícula i y la partícula j , r_{ij} su magnitud y $\hat{\mathbf{n}}_i$ el vector unitario que apunta a lo largo del eje molecular de la i -ésima partícula. La función $\Omega(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ esta definida de la siguiente manera: es 1 si la línea que une los centros de masa de un par de partículas intersecta sus superficies atractivas al mismo tiempo, es 0 en otro caso, pero dicha función Ω en cada uno de los caso de partículas decoradas como PJ, TBJ y TBJI por mencionar algunas, esta función Ω difiere un poco en cada una de ellas, y la expresamos de la siguiente forma, para PJ tenemos que Ω es:

$$\Omega(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)_{PJ} = \begin{cases} 1 & \text{si } \begin{cases} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{n}}_i \geq \cos \alpha \\ \hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \hat{\mathbf{n}}_j \geq \cos \alpha \end{cases} \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.8)$$

Figura 2.5: Cuando los cubrimientos de color cyan satisfacen las condiciones $\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} \leq \cos(\alpha)$ y $\hat{\mathbf{n}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij} \leq \cos(\alpha)$ se atraen entre sí, de otra forma es simplemente repulsiva HS

para el caso de TBJI:

$$\Omega(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)_{TBJI} = \begin{cases} 1 & \text{si } \begin{cases} |\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{n}}_i| \leq \cos \alpha \\ |\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \hat{\mathbf{n}}_j| \leq \cos \alpha \end{cases} \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.9)$$

Figura 2.6: Cuando el cubrimiento de color cyan satisfacen las condiciones $|\hat{n}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}| \leq \cos(\alpha)$ y $|\hat{n}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}| \leq \cos(\alpha)$ se atraen entre sí y si no es simplemente repulsiva HS

y para el caso de TBJ:

$$\Omega(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)_{TBJ} = \begin{cases} 1 & \text{si } \begin{cases} |\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{n}}_i| \geq \cos \alpha \\ |\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \hat{\mathbf{n}}_j| \geq \cos \alpha \end{cases} \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.10)$$

Figura 2.7: Cuando los cubrimientos de color cyan satisfacen las condiciones $|\hat{n}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}| \geq \cos(\alpha)$ y $|\hat{n}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}| \geq \cos(\alpha)$ se atraen entre sí y si no es simplemente repulsiva HS

La ventaja de usar el modelo de Kern-Frenkel consiste en la posibilidad de pasar de una interacción isotrópica de pozo cuadrado al limite de esfera dura, cambiando un sólo parámetro, el recubrimiento χ . Este parámetro se define propiamente como la fracción de superficie cubierta por el parche y se relaciona con el ángulo de modulación (semiamplitud angular del parche) α , el calculo para “surface coverag” para una esfera con un cubrimiento se deduce de la siguiente manera primero conociendo el área de una esfera y el área del casquete esferico.

$$A_{esfera} = 4\pi R^2 \quad (2.11)$$

$$A_{casco} = 2\pi R h \quad (2.12)$$

Figura 2.8: R el radio, h altura, r radio del casquete

de la figura anterior (2.8) la parte de color cyan es la parte surface coverag la cual se define de la siguiente manera.

$$\chi = \frac{A_{esfera}}{A_{casco}} \quad (2.13)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.11) y (2.12) en (2.13).

$$\chi = \frac{2\pi Rh}{4\pi R^2} = \frac{h}{2R} \quad (2.14)$$

para el calculo de h se procede de la siguiente manera.

$$\cos(\alpha) = \frac{R - h}{R} \quad (2.15)$$

$$R\cos(\alpha) = R - h \quad (2.16)$$

$$h = R - R\cos(\alpha) \quad (2.17)$$

$$h = R(1 - \cos(\alpha)) \quad (2.18)$$

sustituyendo la ecuación (2.18) en la ecuación (2.14) tenemos que.

$$\chi = \frac{1 - \cos(\alpha)}{2} \quad (2.19)$$

por último aplicando una relación trigonométrica.

$$\cos(2\theta) = 1 - 2\sin^2(\theta) \quad (2.20)$$

despejando $\sin^2(\theta)$.

$$\sin^2(\theta) = \frac{1 - \cos(2\theta)}{2} \quad (2.21)$$

donde.

$$(2\theta) = \alpha \quad (2.22)$$

por lo tanto la ecuación (2.14).

$$\chi = \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.23)$$

Lo que podemos decir finalmente es que el cálculo de cubrimiento por cada sistema antes analizado es:

$$\chi_{1P} = \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.24)$$

$$\chi_{TBJ} = 2\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.25)$$

$$\chi_{TBJI} = 1 - 2\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.26)$$

2.8. Cubrimiento circular (χ).

Para el cálculo de nuestro cubrimiento χ se procedió en conocer el perímetro y el arco de una circunferencia como se ve en la figura ??.

$$S = R * \alpha \quad (2.27)$$

$$P = 2R * \pi \quad (2.28)$$

por lo tanto el cubrimiento χ para 2D y con α tomada en grados queda:

$$\chi = \frac{S}{P} \quad (2.29)$$

$$\chi = \frac{R * \alpha}{2R * \pi} \quad (2.30)$$

$$\chi = \frac{\alpha}{360} \quad (2.31)$$

Algo que podemos constatar es que podemos encontrar modelos de potencial discretos así como modelos continuos. La mayoría de reportes que se encuentran en la literatura son modelos discretos muy aplicables a simulaciones con MC; el modelo que utilizaremos describe bien la siguiente figura.

Figura 2.9: *TBJ con cubrimientos diferentes*

En este trabajo se propone un nuevo modelo de potencial que es continuo y se ajusta muy bien para la simulación de dinámica molecular de nuestras PP, que es otro caso especial de las TBJ pero con cubrimientos diferentes. La forma del potencial propuesto es:

$$U_{TBJGCMs}(r_{ij}) = w - \epsilon_1 f_r f_i f_j - \epsilon_2 g_r g_i g_j \quad (2.32)$$

$$w = \epsilon \left(\frac{\lambda}{r - \sigma + \lambda} \right)^{n_0} \quad (2.33)$$

$$f_r = \frac{\epsilon_1}{1 + \exp \left[\frac{n_1}{\lambda_1} (r - \sigma - \lambda_1) \right]} \quad (2.34)$$

$$f_i = \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{1 + \cos \theta_i}}{\sqrt{2} \sin \left(\frac{\theta_1}{2} \right)} \right)^{n_1} \right] \quad (2.35)$$

$$f_j = \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{1 - \cos \theta_j}}{\sqrt{2} \sin \left(\frac{\theta_1}{2} \right)} \right)^{n_1} \right] \quad (2.36)$$

$$g_r = \frac{\epsilon_2}{1 + \exp \left[\frac{n_2}{\lambda_2} (r - \sigma - \lambda_2) \right]} \quad (2.37)$$

$$g_i = \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{1 - \cos \theta_i}}{\sqrt{2} \sin \left(\frac{\theta_2}{2} \right)} \right)^{n_2} \right] \quad (2.38)$$

$$g_j = \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{1 + \cos \theta_j}}{\sqrt{2} \sin \left(\frac{\theta_2}{2} \right)} \right)^{n_2} \right] \quad (2.39)$$

donde la w proporciona la parte repulsiva, f_r y g_r la parte atractiva del potencial σ el diámetro del core, λ el alcance del potencial, ϵ la profundidad del pozo y las funciones f_i, f_j, g_i, g_j de manera coloquial diremos que son unos switch que me prenderán o apagarán la parte atractiva conforme el producto punto entre éstos sea 1. En pocas palabras, si los cubrimientos están uno frente del otro tendrán una atracción, y si los cubrimientos son diferentes tendrán una repulsión, y lo podemos notar en las siguientes figuras.

HOY en día, las simulaciones por computadora nos permiten estudiar las propiedades de un gran número de sistemas formados por muchas partículas, pero hay que tener en cuenta que no todas las propiedades se pueden obtener de forma directa por la simulación, de hecho, algunas propiedades no se pueden medir directamente en el experimento. Por lo tanto, si deseamos utilizar la simulación para compararla con el experimento, necesitamos relacionar las propiedades macroscópicas y microscópicas del fluido por medio de la mecánica estadística, siendo ésta una base de la MD, porque en aquellos sistemas se consideran normalmente a miles de millones de partículas en un volumen determinado. Lo que hace la simulación por MD es evaluar las fuerzas y los momentos de las fuerzas que actúan sobre las moléculas y debido a las interacciones entre ellas se resuelven las ecuaciones de movimiento, de una manera que al final de la simulación se conoce como fue la evolución del sistema. La solución numérica que aborda la MD es para sistemas en equilibrio térmico, es en este punto donde la mecánica estadística proporciona una descripción formal basada en la función de partición de un sistema en equilibrio pero con algunas excepciones notables; no hay respuestas cuantitativas a menos que se introduzcan aproximaciones severas, e incluso entonces, es necesario asumir sistemas grandes (esencialmente infinitos).

La ciencia requiere observación y comprensión, pero sin observación no hay hechos que comprender y sin comprensión la ciencia es mera documentación. La base para la comprensión es la teoría y el lenguaje de la teoría es la matemática, la teoría se construye sobre una base de hipótesis; las hipótesis necesarias para explicar las observaciones existentes y predecir nuevos fenómenos, cuanto más se plantea más se relaciona la simulación con la teoría física[38]. La teoría, por lo tanto, depende en gran medida de aproximación, tanto analítica como numérica, pero esto a menudo no está controlado y, por lo tanto, la fiabilidad puede ser difícil de establecer. Por lo tanto, se podría decir que la simulación descansa sobre los fundamentos teóricos básicos, pero trata de evitar gran parte de la aproximación normalmente asociado con la teoría, reemplazándola por un esfuerzo de cálculo más elaborado. Donde la teoría y la simulación difieren es en relación con el costo. La teoría requiere pocos recursos más allá del cerebro y por lo tanto es *barato*; la simulación necesita el hardware y es algo costoso. La base teórica para MD incorpora muchos de los resultados importantes producidos por los grandes nombres de la mecánica analítica: Euler, Hamilton, Lagrange, Newton, etc[39]. Sus contribuciones ahora se encuentran en textos introductorios de mecánica[40]. Algunos de estos resultados contienen observaciones fundamentales sobre el aparente funcionamiento de la naturaleza; otros son reformulaciones elegantes que generan más desarrollo de teorías; poniendo en práctica estos formalismos matemáticos en la MD:

- Una de las formas más simple de MD, es la de partículas sin estructura, donde implica poco más que la segunda ley de Newton.
- Las moléculas rígidas requieren el uso de las ecuaciones de Euler, tal vez expresadas en términos de los cuaterniones de Hamilton.
- Moléculas con grados internos de libertad, pero que también están sujetos a restricciones estructurales, que podría involucrar el método Lagrange para incorporar restricciones geométricas en las ecuaciones dinámicas.

Teniendo en cuenta que la mecánica estadística tiene su base en las leyes de la mecánica clásica establecidas por Newton, dichas leyes se postularon para analizar y estudiar el comportamiento de los planetas, astros y objetos a gran escala, pero resulta ser que estas leyes para algunos casos a nivel molecular son una buena aproximación¹, de hecho las leyes de la mecánica clásica aplicada a los sistemas microscópicos es en lo que se basa la metodología de la MD[41]. La MD tiene un éxito notable en la capacidad de predecir ciertos comportamientos termodinámicos y dinámicos, es por eso que las leyes de Newton son la forma más simple y elegante de describir las leyes de movimiento y las cuales desempeñan un papel fundamental en la mecánica estadística; estas leyes rigen la interacción entre objetos: en ausencia de fuerzas externas, un cuerpo estará en reposo o en movimiento. La acción de una fuerza externa $\mathbf{F}$ en un cuerpo, le produce una aceleración igual a la fuerza dividida por la masa m del cuerpo ($\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$). Cuando un cuerpo ejerce una fuerza sobre otro, éste ejerce sobre el primero una fuerza igual y de sentido opuesto. Con los argumentos anteriores, es posible escribir cuantitativamente el movimiento de un objeto con un vector de posición $\mathbf{r}(t)$ dependiente del tiempo t

$$\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t)) \quad (3.1)$$

en este punto sabemos que la aceleración es igual a la segunda derivada de la posición con respecto al tiempo de manera que podemos expresar la segunda ley de Newton como una ecuación diferencial de segundo orden:

$$m \frac{\delta^2 \mathbf{r}}{\delta t^2} = \mathbf{F} \quad (3.2)$$

siendo la ecuación (3.2) una ecuación de segundo orden y es necesario especificar dos condiciones iniciales, una para la posición inicial $\mathbf{r}_0$ y la otra, para la velocidad inicial $\mathbf{v}_0$. Una vez sujeta a estas condiciones iniciales podremos especificar con exactitud y de forma única el movimiento del objeto en un instante de tiempo.

Sabemos que el trabajo es la habilidad o capacidad que tiene una fuerza para desplazar a un objeto por una trayectoria el cual se define como la siguiente integral:

$$W_{AB} = \int_A^B \mathbf{F} \cdot \delta \mathbf{l} \quad (3.3)$$

donde $\delta \mathbf{l}$ es el vector tangente a la trayectoria del desplazamiento y $\mathbf{F}$ es la fuerza que realiza el trabajo de la ecuación (3.3); se hace notar que sólo la componente paralela al desplazamiento

¹Donde el verdadero comportamiento es descrito por las leyes de la mecánica cuántica.

de la fuerza es la que realiza trabajo la cual queda definida como:

$$\begin{aligned}\delta W &= \mathbf{F} \cdot \delta \mathbf{l} \\ &= F \cos(\theta) \delta l\end{aligned}\quad (3.4)$$

En general, retomando la ecuación (3.3), el trabajo es independiente de la trayectoria y solo depende de los puntos finales que recorre. Teniendo esto en cuenta se define en este punto un tipo de fuerza llamada fuerza conservativa o dicho de otra manera, una *fuerza es conservativa* cuando el trabajo que realiza sobre un cuerpo depende sólo de los puntos inicial y final y no de la trayectoria dando lugar a varias implicaciones[42]:

- Que sólo las fuerzas conservativas dan lugar a la energía potencial.
- El trabajo realizado por una fuerza conservativa a lo largo de una trayectoria cerrada es cero.
- Cuando movemos un cuerpo venciendo una fuerza conservativa que se opone, aumenta la energía potencial del cuerpo.
- Las fuerzas conservativas conservan la energía mecánica del sistema.
- las fuerzas no conservativas o disipativas disipan la energía mecánica del sistema.

Por esta razón cuando nos referimos a que el trabajo es realizado por el sistema indica que hay una fuerza intrínseca del sistema, pero si deseamos calcular el trabajo realizado contra tal fuerza por algún agente externo, entonces este trabajo sera el negativo del que se obtiene de la ecuación (3.3).

Sabemos que la mecánica estadística se ocupa del comportamiento de grandes cantidades de partículas que se pueden ver como las componentes fundamentales de un modelo microscópico particular, ya sean átomos, moléculas, macromoléculas, etc. cada uno de estos sistemas está compuesto por un gran número de partículas que lo constituyen (N -partículas en 3-dimensiones), generalizando la segunda ley de Newton de una partícula que experimenta una fuerza debido a todas las partículas o agentes externos que la rodean la expresamos de la siguiente forma:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (3.5)$$

Pero si la fuerza $\mathbf{F}_i$ depende solo de una contribución individual por otra partícula entonces puede ser expresada como:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_i) = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \mathbf{f}^{(ext)}(\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (3.6)$$

Donde el primer término de la ecuación (3.6) describe fuerzas que son intrínsecas al sistema, mientras que el segundo término describe fuerzas que son totalmente externas al sistema. Generalizando este sistema de partículas, la segunda ley de Newton queda:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (3.7)$$

Teniendo ahora una ecuación diferencial de segundo orden más general, la cual se puede resolver dando un conjunto de posiciones iniciales, $\{\mathbf{r}_1(0), \dots, \mathbf{r}_N(0)\}$ y velocidades iniciales $\{\dot{\mathbf{r}}_1(0), \dots, \dot{\mathbf{r}}_N(0)\}$ como en el caso para una sola partícula. Ahora bien para cualquier sistema realista la complejidad es muy alta para una solución analítica dado que las fuerzas entre partículas son funciones altamente no lineales, y esto se debe a que el sistema puede contener $N \sim 10^{23}$ partículas haciendo difícil el cálculo de propiedades físicas observables a partir de una descripción macroscópica. Para esto las reglas de la mecánica estadística proporcionan una conexión entre las leyes microscópicas y observables macroscópicas, afortunadamente muchas propiedades macroscópicas están bien convergidas para sistemas con cantidades de partículas muy pequeñas. Todo lo anterior es la esencia de la técnica de MD.

A menudo es preferible trabajar con el momento de la partícula, la cual está relacionada con la velocidad

$$\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i \quad (3.8)$$

$$= m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.9)$$

con esto podemos expresar de otra forma la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (3.10)$$

$$= m_i \frac{\delta \mathbf{v}_i}{\delta t} \quad (3.11)$$

$$= \frac{\delta \mathbf{p}_i}{\delta t} \quad (3.12)$$

Donde ahora tendremos una forma general para un sistema de N -partículas $6N$ funciones $\{\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)\}$ que constituyen el estado microscópico del sistema, las cuales son suficientes para caracterizarlo. Supongamos que en algún momento en el tiempo las posiciones y los momentos del sistema son $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ estos números son un solo punto en el espacio tridimensional $6N$ llamado espacio fase; el espacio fase es un espacio cartesiano que puede construirse a partir de $6N$ mutuamente ortogonales denotando un punto en el espacio fase se define como.

$$X = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N \quad (3.13)$$

y como un vector espacial de fases jugando un rol central en la mecánica estadística clásica se expresa de la siguiente manera:

$$X_t = (\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)) \quad (3.14)$$

3.1. Formulación Lagrangiana

La mecánica estadística requiere una formulación de la mecánica clásica para caracterizar el número de estados microscópicos disponibles para un sistema. La cual esta conectada estrechamente con el espacio fase que proporciona una descripción geométrica en términos de posiciones y momentos, en particular buscamos que las ecuaciones clásicas de movimiento tengan algunos procedimientos en formulaciones lagrangianas y hamiltonianas lo cual se requiere que

las fuerzas sean conservativas las cuales se definen con cantidades vectoriales que son derivables desde una función escalar conocida como una función de energía potencial $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.15)$$

donde $\nabla_i = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$. Ahora bien en la sección anterior, se mencionó algo sobre el trabajo ahora podemos definirlo de una forma general, el trabajo realizado por una fuerza $\mathbf{F}_i$ en una partícula en movimiento i a lo largo de una trayectoria particular se expresa como:

$$W_{AB} = \int_A^B \mathbf{F}_i \cdot d\boldsymbol{\ell} \quad (3.16)$$

donde la ecuación (3.15) en la ecuación (3.16) se convierte en una diferencia de potencial entre los puntos A y B donde notamos que el trabajo sólo depende de la diferencia de potenciales independientes de la trayectoria: $W_{AB} = U_A - U_B$, llegando así a una conclusión que el trabajo hecho por fuerzas conservativas es independiente de la trayectoria entre A y B y es por lo tanto un camino cerrado:

$$\oint \mathbf{F}_i \cdot d\boldsymbol{\ell} = 0 \quad (3.17)$$

Generalizando ahora la energía cinética para un sistema de partículas con velocidades se expresa de la siguiente manera:

$$K(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \quad (3.18)$$

con esta ultima ecuación podemos definir el Lagrangiano $\mathcal{L}$ de un sistema de partículas que no es más que la diferencia entre la energía cinética y la energía potencial.

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = K(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.19)$$

Este lagrangiano sirve como generador de las ecuaciones de movimiento a través de la ecuación de *Euler-Lagrange*

$$\frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = 0 \quad (3.20)$$

sustituyendo la ecuación (3.19) en la ecuación (3.20) llegamos a la ecuación (3.7).

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.21)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.23)$$

$$= \mathbf{F}_i \quad (3.24)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i \quad (3.25)$$

$$= 0 \quad (3.26)$$

que es sólo la segunda ley de movimiento de Newton. Es importante tener en cuenta que cuando las fuerzas en un sistema particular son conservativas, entonces las ecuaciones de movimiento satisfacen una importante ley de conservación de energía. La energía total viene dada por la suma de cinética y potencial:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.27)$$

Para verificar que E es constante, solo necesitamos demostrar que $\delta E / \delta t = 0$

$$\frac{\delta E}{\delta t} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.28)$$

$$= \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \left[m_i \ddot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (3.29)$$

$$= \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot [m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i] \quad (3.30)$$

$$= 0 \quad (3.31)$$

donde lo último se deduce del hecho de que $\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$.

El poder de la formulación lagrangiana de la mecánica clásica radica en el hecho de que las ecuaciones de movimiento en un sistema con coordenadas arbitrarias, podría no ser fácil de escribir directamente de la segunda ley de Newton, pero pueden derivarse directamente a través de la ecuación de *Euler-Lagrange*.

3.2. Formulación Hamiltoniana

Ya en este punto derivaremos una nueva formulación de la mecánica clásica en términos de posiciones y momentos en lugar de posiciones y velocidades, recordando que el momento cartesiano de una partícula $\mathbf{p}_i$ es sólo $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$. Curiosamente, el impulso también se puede obtener como una derivada del lagrangiano con respecto a $\dot{\mathbf{r}}_i$:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.32)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \dot{\mathbf{r}}_j^2 - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \quad (3.33)$$

$$= m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.34)$$

Teniendo en cuenta que, por medio de la ecuación (3.34), las velocidades se pueden expresar fácilmente como funciones de momentos, $\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_i) = \mathbf{p}_i / m_i$. Por lo tanto, sustituyendo las funciones que se acaban de mencionar en la transformación de Legendre de f ecuación (3.35):

$$\bar{f}(s_1, \dots, s_n) = f(x_1(s_1, \dots, s_n), \dots, x_n(s_1, \dots, s_n)) - \sum_{i=1}^n s_i x_i(s_1, \dots, s_n) \quad (3.35)$$

la nueva función queda expresada de la siguiente manera:

$$\bar{\mathcal{L}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1(\mathbf{p}_1), \dots, \dot{\mathbf{r}}_N(\mathbf{p}_N)) - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_i) \quad (3.36)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \right]^2 - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.37)$$

$$= - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.38)$$

La función, $-\bar{\mathcal{L}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ se conoce como hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.39)$$

El hamiltoniano es simplemente la energía total del sistema expresado en función de posiciones y momentos y está relacionado con el lagrangiano por

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_i) - \mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1(\mathbf{p}_1), \dots, \dot{\mathbf{r}}_N(\mathbf{p}_N)) \quad (3.40)$$

Dado el hamiltoniano, uno puede obtener las ecuaciones de movimiento para el sistema del hamiltoniano de acuerdo con

$$\dot{\mathbf{q}}_\alpha = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \quad (3.41)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_\alpha = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \quad (3.42)$$

que se conocen como las ecuaciones de movimiento de Hamilton.

Mientras que las ecuaciones de Euler-Lagrange constituyen un conjunto de ecuaciones diferenciales de segundo orden $3N$, las ecuaciones de Hamilton constituyen un conjunto equivalente de ecuaciones diferenciales de primer orden $6N$. Cuando están sujetas a las mismas condiciones iniciales, las ecuaciones de movimiento de Euler-Lagrange y Hamilton deben producir la misma trayectoria. Las ecuaciones de Hamilton deben resolverse sujetas a un conjunto de condiciones iniciales en las coordenadas y momentos, $\{\mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{p}_{3N}(0), \mathbf{q}_1(0), \dots, \mathbf{q}_{3N}(0)\}$. Ecuaciones (3.41) y (3.42) las cuales son completamente equivalentes a la segunda ley de movimiento de Newton. Para ver esto explícitamente, apliquemos las ecuaciones de Hamilton al simple hamiltoniano cartesiano de la ecuación (3.39):

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (3.43)$$

$$= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.44)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.45)$$

$$= - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.46)$$

$$= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

Tomando la derivada del tiempo de ambos lados de la primera ecuación y sustituyendo el resultado tenemos que

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} \quad (3.48)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (3.49)$$

$$= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.50)$$

se muestra que las ecuaciones de Hamilton reproducen la segunda ley de movimiento de Newton.

3.3. Integradores moleculares

La MD es una técnica en la cual se calculan las posiciones y velocidades de un sistema clásico de muchos cuerpos. Por tanto, la parte central de este método lo constituye el algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento de Newton utilizando esta técnica el campo de aplicación de las simulaciones por dinámica molecular ha crecido enormemente y se aplica por ejemplo en: líquidos, cristales líquidos, cristales, proteínas, membranas, superficies, cúmulos, defectos, fricción, mojado, fracturas, ADN, galaxias, etc.

Hay tres aspectos principales para un cálculo de MD:

- Uno es el modelo, describiendo las interacciones entre partículas.
- El cálculo de energías y fuerzas de el modelo, que debe hacerse con precisión y eficiencia.
- El algoritmo utilizado para integrar las ecuaciones de movimiento.

Cada uno de estos aspectos puede influir fuertemente en la calidad del cálculo y su capacidad para muestrear un número suficiente de microestados para obtener promedios fiables. Y es por esto que la trayectoria de un sistema se puede seguir con la ayuda de la *dinámica hamiltoniana*. La dinámica hamiltoniana se introdujo en 1834 como una generalización de la ecuaciones del movimiento de Newton para una partícula puntual en un campo de fuerza. Las ecuaciones de *Hamilton* son de primer orden y por la simetría entre los momentos y las posiciones, la *formulación hamiltoniana* es mucho más fácil de simular numéricamente que otra formulación como la de *Euler-Lagrange*.

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masas m_i que interaccionan por parejas mediante un potencial que depende de la distancia entre ellas $U(r_{ij})$. El hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas, que en coordenadas cartesianas puede escribirse como

$$\mathcal{H} = K + V = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) \quad (3.51)$$

siendo $\mathbf{p}_i$ el momento lineal de la partícula i , ($\dot{\mathbf{p}}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$) el movimiento de cada partícula el cual esta determinado clásicamente por la segunda ley de Newton.

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (3.52)$$

donde $\ddot{\mathbf{r}}$ es la aceleración de la partícula i y $\mathbf{F}_i$ la fuerza que actúa sobre ella. Clásicamente, el estado de un sistema está definido por las posiciones y momentos de todas las partículas que lo integran, de modo que la evolución temporal del mismo queda especificada mediante estas $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden. Alternativamente, podemos resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema.

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \dot{\mathbf{p}}_i/m_i \quad (3.53)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\nabla \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (3.54)$$

constituidas por un conjunto de $6N$ ecuaciones de primer orden acopladas, $3N$ para las posiciones y $3N$ para los momentos. En el caso de una simulación de esferas rígidas [43] las partículas solo interactúan entre si en el momento del choque, de modo que siguen trayectorias rectas y con velocidad constante entre los choques. La solución de las ecuaciones del movimiento se deduce, en este caso, mediante sencillas operaciones algebraicas y la trayectoria se obtiene de forma analítica. En la práctica, las partículas que integran al sistema no pueden tratarse como esferas rígidas de forma realista. El sistema esta compuesto por partículas cuya energía potencial varia continuamente con el tiempo, ya que cada partícula interacciona simultáneamente con muchas otras, de manera que sus trayectorias no siguen lineas rectas y sus velocidades no son constantes entre las colisiones. Por ello, la resolución analítica del conjunto de las ecuaciones diferenciales ecuación (3.54) es imposible y como consecuencia hay que abordar su resolución de forma numérica.

3.4. Algoritmo de Velocity-Verlet

Podemos mencionar que la mayoría de los problemas que se enfrenta hoy en día la ciencia se encuentran íntimamente vinculados con el uso y la aplicación de las computadoras, ya sea para resolver parte de un problema (evaluación de una integral, resolución de un sistema de ecuaciones, etc.) o bien generar un modelo y construir su solución lo más exacta posible. Por lo que podemos destacar, que la simulación por computadora es una gran posibilidad para el análisis de diferentes modelos o sistemas, los cuales al poder simularlos podemos observar el comportamiento que probablemente no podríamos ver en un laboratorio o por medio de una solución analítica. Por esta razón el algoritmo de Velocity-Verlet facilita el análisis en computo y nos da una solución numérica, es decir este algoritmo nos ayuda para algunos sistemas mecánicos particulares, como por ejemplo en el análisis de partícula libre[44], de tal forma que la intención de los algoritmos de Verlet es la de resolver las ecuaciones de movimiento de sistemas formados por muchas partículas en los que pueden haber interacciones de diferentes formas (gravitacional, eléctrica, dipolar, de colisión, etc.) e incluso entre diferentes tipos de partículas, los problemas pueden ser muy complejos como problemas no lineales los cuales tienen muy pocas posibilidades de encontrar una solución exacta cuya propuesta, para esta solución es una aproximación. Entonces llega una necesidad de agilizar y generar una solución, la idea es que esta solución aproximada nos permita discernir sobre el comportamiento del sistema bajo un

estudio con la menor cantidad de error posible y para muchos problemas reales, sin la necesidad explícita de un laboratorio. Lo que se requiere de la solución, por un lado, es que haga una buena descripción del evento o fenómeno y, por otro, la posibilidad de predecir el comportamiento futuro del sistema (al menos dentro de un ámbito restringido). Las fórmulas de Verlet son una expresión simple que nos sirve como fundamento y como algoritmo para describir el movimiento rectilíneo uniforme en un espacio sin fuerzas que tiene como base la discretización del tiempo, tomando esta discretización pequeña y constante como dt . podemos definir lo siguiente:

$$dx = vdt \quad (3.55)$$

para dos o más dimensiones

$$d\mathbf{r} = \mathbf{v}dt \quad (3.56)$$

donde $\mathbf{v}$ es un vector de velocidad constante.

$$d\mathbf{r} = \mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t) \quad (3.57)$$

la ecuación anterior (3.57) es la diferencia de posiciones entre un instante de tiempo t a otro instante $t + dt$. Por lo tanto sustituyendo la ecuación 3.56 en la ecuación 3.57 y despejando el termino de un tiempo posterior tenemos:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v} \quad (3.58)$$

esta ecuación (3.58) nos permite encontrar la posición en el tiempo $(t + dt)$ en términos de la posición al tiempo t y de la velocidad $\mathbf{v}$, esta es una forma de calcular la posiciones en un tiempo discretizado, siendo una aplicación del método de Euler de primer orden. Pero para una mejor aproximación cuando la velocidad no es constante es útil considerar las expansiones en serie de Taylor de $\mathbf{r}(t + dt)$ y $\mathbf{r}(t - dt)$ como se mostrara en las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + dt\frac{\delta}{\delta t}\mathbf{r}(t) + \frac{dt^2}{2}\frac{\delta^2}{\delta t^2}\mathbf{r}(t) + \dots \quad (3.59)$$

$$\mathbf{r}(t - dt) = \mathbf{r}(t) - dt\frac{\delta}{\delta t}\mathbf{r}(t) + \frac{dt^2}{2}\frac{\delta^2}{\delta t^2}\mathbf{r}(t) - \dots \quad (3.60)$$

sumando las ecuaciones (3.59) y (3.60) y truncando la serie a cuarto orden ($\mathcal{O}(\delta t^4)$), tenemos:

$$\mathbf{r}(t + dt) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - dt) + \mathbf{a}(t)dt^2 \quad (3.61)$$

donde

$$\mathbf{a} = \frac{\delta}{\delta t}\mathbf{v}(t) \quad (3.62)$$

$$= \frac{\delta}{\delta t}\left(\frac{\delta \mathbf{r}}{\delta t}\right) \quad (3.63)$$

Ahora para la aproximación de la velocidad se obtiene al restar las ecuaciones (3.59) y (3.60) y obtenemos lo siguiente:

$$[\mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t - dt)] = 2dt\mathbf{v}(t) \quad (3.64)$$

donde $\mathbf{v}(t) = \frac{\delta}{\delta t}\mathbf{r}(t)$. Sustituyendo t por $t + dt$ en la ecuación (3.64) tenemos una expresión equivalente a la ecuación (3.61) pero con la velocidad.

$$\mathbf{v}(t + dt) = \frac{[\mathbf{r}(t + 2dt) - \mathbf{r}(t)]}{2dt} \quad (3.65)$$

las ecuaciones (3.61) y (3.65) conforman el algoritmo básico de Verlet o Leap-Frog. Pero cuando el movimiento involucra fuerzas simultáneas las dos cantidades que definen el estado de movimiento de una partícula posición $\mathbf{r}_i$ y velocidad $\mathbf{v}_i$ conocidas en un tiempo t_0 , es decir $\mathbf{r}_i(t_0)$ y $\mathbf{v}_i(t_0)$ para $i = 1, 2, 3 \dots, N$ entonces deberíamos poder conocer los valores de las posiciones y velocidades después de un intervalo de tiempo dt de la siguiente manera $\mathbf{r}_i(t_0 + dt)$ y $\mathbf{v}_i(t_0 + dt)$. Esto es complicado en el algoritmo original de Verlet, de tal modo que para conocer la posición y la velocidad en un $t + dt$ necesitamos conocer la posición en un tiempo t , $t - dt$ y $t + 2dt$. Con el objetivo de tener las posiciones y velocidades evaluadas en el mismo instante lo que hace más claro el algoritmo es transformar las ecuaciones (3.61) y (3.65), tomando la ecuación (3.65) sumaremos y restaremos términos por conveniencia teniendo así lo siguiente:

$$\mathbf{v}(t + dt) = \frac{1}{2dt} [\mathbf{r}(t + 2dt) - \mathbf{r}(t) + \{\mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t + dt)\} + \{\mathbf{r}(t - dt) - \mathbf{r}(t - dt)\}] \quad (3.66)$$

$$= \frac{\mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t - dt)}{2dt} + \frac{\mathbf{r}(t + 2dt) - \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t + dt) + \mathbf{r}(t - dt)}{2dt} \quad (3.67)$$

donde el primer termino de la ecuación (3.67) corresponde a la expresión (3.64). Por otro lado, reemplazando el término $-\mathbf{r}(t + dt)$ por $-2\mathbf{r}(t + dt) + \mathbf{r}(t + dt)$ y el término $-\mathbf{r}(t)$ por $-2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t)$ en la ecuación (3.67) se tiene:

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{dt}{2} \left[\frac{\mathbf{r}(t + 2dt) - 2\mathbf{r}(t + dt) + \mathbf{r}(t)}{dt^2} + \frac{\mathbf{r}(t + dt) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - dt)}{dt^2} \right] \quad (3.68)$$

de acuerdo a la forma de la ecuación (3.61) tenemos que la ecuación (3.68) queda

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{dt}{2} [\mathbf{a}(t + dt) + \mathbf{a}(t)] \quad (3.69)$$

finalmente, las ecuaciones del algoritmo de velocidades de Verlet son:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)dt + \mathbf{a}(t)\frac{dt^2}{2} \quad (3.70)$$

y

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + dt)] dt}{2}. \quad (3.71)$$

Un punto importante que se puede conocer en un sistema, es la fuerza, esto es que las ecuaciones (3.70) y (3.71) se pueden escribir en términos de la fuerza neta actuando sobre una masa que es constante por lo que las podemos reescribir de la siguiente forma:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)dt + \mathbf{F}(t)\frac{dt^2}{2m} \quad (3.72)$$

y

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{[\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + dt)] dt}{2m}, \quad (3.73)$$

Estas ecuaciones (3.72) y (3.73) pueden interpretarse como los incrementos en la posición y en la velocidad. Si pasamos restando al lado izquierdo el primer término de cada una de las expresiones al lado derecho se tienen los cambios de posición y velocidad entre t y $t + dt$:

$$d\mathbf{r} = \mathbf{v}(t)dt + \frac{\mathbf{F}(t)dt^2}{2m} \quad (3.74)$$

y

$$d\mathbf{v} = \frac{[\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + dt)] dt}{2m} \quad (3.75)$$

por lo tanto estas ecuaciones (3.74) y (3.75) representan los incrementos correspondientes al desplazamiento y al cambio de velocidad que sufre una partícula bajo el efecto de una fuerza neta $\mathbf{F}$. En el caso de dos partículas con interacción mutua habrá que evaluar la fuerza una sola vez ya que, de acuerdo a la tercera ley de Newton, esta misma fuerza consentido contrario, actuará sobre la otra partícula.

3.5. Orden hexagonal

La fase hexática se predijo como un estado intermedio entre un cristal y un líquido en la teoría de la fusión bidimensional de 2D[45]. La fase hexática 2D se caracteriza por un orden de orientación por un alcance 6 veces de largo, mientras que el orden posicional es de corto alcance. Se han encontrado fases con un orden hexático 2D en diferentes sistemas, como coloides poliméricos, electrones en la superficie de helio, vórtices superconductores y *cristales líquidos esmécticos* (LCs); según la teoría de Halperin y Nelson[46], la fase hexática surge como una consecuencia de la simetría traslacional rota de un cristal 2D, inducida por la disociación de pares de dislocación excitados térmicamente.

La estructura de los hexáticos se estudia tradicionalmente por medio de rayos X o difracción de electrones en un área de dominio único de una película hexática. Esta técnica mide la función de autocorrelación de densidad-densidad transformada por Fourier. De hecho, la medición de la evolución del parámetro de orden orientacional sólo es posible debido al acoplamiento entre las fluctuaciones de densidad del líquido y los parámetros del orden hexático. Dentro de este enfoque, los parámetros del orden orientacional se determinan ajustando la distribución de intensidad azimutal medida con la serie de Fourier del seno. La presencia del parámetro de orden orientacional en la fase hexática rompe la isotropía angular del factor de estructura y conduce a una modulación de seis veces de la dispersión en el plano.

La fase hexática se presenta cuando la densidad se correlaciona con el espaciado intermolecular promedio entre los centroides de las partículas, dentro de un patrón de puntos periódicos adecuados para una referencia de comparación precisa. Los parámetros que son claves para esto son el número de partículas (N) dentro de la caja, y el otro es el área abarcada por esa caja (A_{box}). Este número de partículas por área define la intensidad ecuación (3.76),

$$\lambda = \frac{(N)}{(A_{box})} \quad (3.76)$$

y se puede usar para calcular el espaciado promedio entre partículas vecinas en el estado hexagonal[47].

El parámetro de orden hexático, es una medida de si la distribución de la fase tiende a ordenarse en un arreglo triangular. Se define el parámetro de hexático como:

$$\Psi_6 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \psi_6(\mathbf{r}_i) \quad (3.77)$$

$$\psi_6(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \exp(i6\theta_j(\mathbf{r}_i)) \quad (3.78)$$

y eligiendo la parte real de la ecuación (3.78), entonces:

$$\psi_6(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \cos(i6\theta_j(\mathbf{r}_i)) \quad (3.79)$$

donde N es el número total de partículas, N_i es el número de vecinos de la partícula i y $\theta_j(\mathbf{r}_i)$ es el ángulo entre la horizontal y la recta que une las partículas i con j .

$$\theta_j(\mathbf{r}_i) = \arctan\left(\frac{z_i - z_j}{y_i - y_j}\right) \quad (3.80)$$

De hecho este parámetro de orden no es más que $\langle \cos(6\theta) \rangle$. Lo que falta es decidir el criterio de vecindad, es decir, cuando dos partículas son vecinas, una definición teórica es cuando dos partículas son vecinas si comparten un límite de una celda de Voronoi, en $2D$ una partícula j es vecina de i si está centrada dentro de la circunferencia de radio $R_0 = 1.5\sigma$ centrada en i .

La transformada de Fourier de las posiciones ($\mathbf{r}_i$) de las partículas en el sistema es equivalente a obtener el patrón de difracción de rayos X. Al realizar este cálculo, se obtiene obtener la estructura cristalina del autoensamblado, pues el patrón de difracción muestra la forma más clara de cuando un arreglo tiene cierta simetría dada. El patrón de difracción esta definido mediante las siguiente ecuación:

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \quad (3.81)$$

donde N es el número de partículas, $\mathbf{q}$ es el vector de red recíproca y $\mathbf{r}_j$ es el vector de posición de la partícula j .

3.6. Unidades reducidas

En la dinámica molecular, las magnitudes físicas se manejan de manera adimensional, es decir, sin dimensión física asociada. Esto significa que escogemos una unidad conveniente, para luego escribirlas en otras cantidades en términos de estas unidades básicas. En pocas palabras para obtener unidades reducidas, se debe tener claro que factor de relación adimensional se requiere o se pretende utilizar, para después tener así magnitudes tales como posición, energía y masa donde se requiere escalar estas magnitudes a unos valores reducidos que faciliten el cálculo computacional. De esta forma, se obtiene que para reducir la masa se utiliza el factor que es la masa atómica del protón y de esta manera se consigue una magnitud de masa atómica adimensional de unos pocos dígitos, por otro lado, si se requiere reducir la energía, entonces se utiliza el electrón voltio que es equivalente para realizar la relación de energía adimensional, por último, para reducir la posición o distancia entre las partículas se utiliza el amstrong. De esta manera, se obtienen las expresiones de reducción siguientes, para masa, posición y energía. Teniendo en cuenta que las unidades reducidas siempre podrán ser traducidos a unidades reales, en la siguiente lista se muestran algunas unidades reducidas marcadas con un asterisco

Magnitud	Unidad Reducida
Distancia	$r^* = r/\rho$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$
Temperatura	$T^* = TK_B/\epsilon$
Energía	$E^* = E/N\epsilon$
Compresibilidad adiabática	$k_s^* = k_s/(\sigma^3/\epsilon)$
Calor específico a volumen constante	$C_V^* = C_V/NK_B$
Calor específico a presión constante	$C_P^* = C_P/NK_B$
Presión	$P^* = P/(\epsilon/\sigma^3)$
Tiempo	$t^* = t/(\sigma\sqrt{m/\epsilon})$
Fuerza	$f^* = f(\epsilon\sigma)$
Torca	$\tau^* = \tau/\epsilon$
Velocidad	$v^* = v/(\sqrt{\epsilon/m})$
Momento de inercia	$I^* = I/m\sigma^2$
Tensión superficial	$\gamma = \gamma/(\epsilon/\sigma^2)$
Momento dipolar	$\mu^* = \mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$
Momento cuadrupolar	$Q^* = Q/\sqrt{4\pi\epsilon\sigma^5}$

Tabla 3.1: *Unidades reducidas*

3.7. Función de distribución radial

La función de distribución radial $g(r)$ (RDF: Radial Distribution Function), nos permite conocer la distribución promedio del resto de moléculas respecto a una cualquiera, y por tanto nos informa de la separación entre pares de moléculas y aceptando la aproximación de pares. Ésta sería toda la información necesaria para poder cuantificar las interacciones intermoleculares

y su contribución a las propiedades termodinámicas y estructurales de los fluidos, la RDF se define como

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad \text{donde } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (3.82)$$

aquí notamos que el resultado depende solo de $r = |\mathbf{r}|$ para un líquido isotrópico. Las RDF's de modelos simples, como las esferas duras, pueden predecirse con precisión mediante teorías de ecuaciones integrales, la ecuación (3.82) con frecuencia se utiliza como base para modelar la estructura de una amplia gama de fluidos, mediante simulación por computadora. En la práctica, la función delta se reemplaza por una función que no es cero en un rango pequeño de separación, y se compila un histograma de todas las separaciones de pares que se encuentran dentro de cada rango. Esta RDF es útil, no sólo porque proporciona información sobre la estructura de un fluido, sino también porque el promedio de un conjunto de cualquier función de pares puede expresarse en la forma

$$\langle a(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) a(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.83)$$

o, en un líquido isotrópico

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i}^N a(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty g(r) a(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.84)$$

Por ejemplo, la energía, la presión y el potencial químico podemos escribirlas como:

$$E = \frac{3}{2} N k_\beta T + 2\pi N \rho \int_0^\infty r^2 v(r) g(r) dr \quad (3.85)$$

$$PV = N k_\beta T - \frac{2}{3} \pi N \rho \int_0^\infty r^2 w(r) g(r) dr \quad (3.86)$$

$$\mu = k_\beta T \ln(\rho \Lambda^3) + 4\pi N \rho \int_0^1 d\zeta \int_0^\infty r^2 v(r) g(r, \zeta) dr \quad (3.87)$$

con $\Lambda = (h^2/2\pi m k_\beta T)^{1/2}$, como es habitual con el potencial químico, hay un giro, la fórmula implica una función de distribución de pares $g(r, \zeta)$ que depende de un parámetro ζ que acople los dos átomos, y es necesario integrarlo. La definición de la RDF puede extenderse al caso molecular cuando la función $g(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j)$ depende de la separación y las orientaciones de las moléculas, esto se puede evaluar en una simulación compilando histogramas, como en el caso atómico, pero, por supuesto, ahora existe el problema de que hay muchas más variables involucradas, y se necesitará una tabla multidimensional muy grande.

²siendo la longitud de onda térmica de Broglie

3.8. Configuración inicial

Como en la naturaleza las moléculas, partículas ocupan una posición en el espacio o en algún sistema, justamente en la simulación de dinámica molecular lo primero que se hace es especificar las posiciones iniciales de estas partículas en una caja de simulación, generando así una configuración inicial a lo cual nos llevara a que el sistema llegue a un equilibrio. Es decir si consideremos un sistema compuesto por N – partículas, la forma más sencilla de establecer la estructura inicial de un fluido, cuya densidad numérica de partículas sea ρ consiste en asignar posiciones aleatorias a las N – partículas dentro de un volumen N/ρ . Sin embargo, este procedimiento planea varios inconvenientes prácticos, porque algunas partículas quedan muy próximas entre si, ocasionando que la energía de interacción entre ellas sea extremadamente alta, situación que dificulta la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema [43]. Por ello, resulta conveniente situar a las partículas inicialmente en las posiciones de una red cristalina, lo que evita traslapes inesperados entre ellas. Esta estructura cristalina se fundirá al iniciar la propagación del sistema equilibrándose para llegar a las temperaturas y densidades típicas de los fluidos simulados. En principio puede elegirse cualquier tipo de red cristalina. En la práctica, se comprueba que los resultados de la simulación son independientes de cual sea la red cristalina inicial. Por ello, se utiliza la más sencilla de todas, la red cúbica centrada en las caras (FCC face centered cubic). El número de partículas contenidas en una red será $N = 4n^3$ siendo n un número entero positivo. Ello implica que la red sólo puede construirse con unos determinados números de partículas: 32, 108, 256, 500, 864 y así sucesivamente. Una vez asignadas todas las posiciones de las partículas del sistema, es conveniente saber también las velocidades iniciales. Usualmente las velocidades iniciales se asignan de forma aleatoria, dentro de un solo intervalo, distribuidas de manera uniforme o mediante una distribución gaussiana.

3.9. Condiciones periódicas y mínima imagen

Las *condiciones periódicas de frontera*, PBC (Periodic boundary conditions) son de suma importancia cuando se realiza una simulación de MD, pues es el número de partículas que integran el sistema. Y el comportamiento de los sistemas finitos es muy diferente al comportamiento de sistemas infinitos, porque el tiempo de ejecución de los programas de MD crece rápidamente con el número de partículas del sistema, y es debido fundamentalmente a la evaluación de las fuerzas entre las partículas, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible. En los sistemas macroscópicos, solo una pequeña fracción de los átomos se encuentra cerca de los límites (paredes del contenedor en el que reside el sistema). Si consideramos un líquido como ejemplo típico caracterizado por $N = 10^{21}$, el número de átomos en las proximidades de las paredes sería del orden $N^{2/3} = 10^{14}$, lo que significa que 1 de cada 10^7 es un átomo que se encuentra en la superficie del mismo, por lo que el líquido está rodeado de superficies en las que las moléculas no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, lo cual no es una simulación realista del líquido. La solución más conveniente para superar tanto el problema del tamaño finito y minimizar los efectos de la superficie es usar PBC. El uso PBC implica que las partículas están encerradas en una caja (primaria), que se replica mentalmente al infinito en todas las direcciones de la caja primaria, llenado completamente el espacio; las replicas se les conoce como cajas imagen, estas cajas imagen contienen las mismas partículas que las caja pri-

maria y todas las partículas “imagen” se mueven solidariamente con su partícula “original” de la caja primaria y, de hecho, sólo una de ellas es efectivamente simulada. Cuando una partícula entra o sale de la región de simulación, una partícula de imagen sale o entra en esta región, de modo que el número de partículas de la región de simulación siempre se conserva. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema, por lo que se puede ver fácilmente que los efectos de la superficie se eliminan virtualmente y que la posición de los límites de la caja no juega ningún papel. Uno de los resultados del uso PBC, es el cálculo de interacciones de cada partícula, es decir si una partícula i en su caja primaria sino también con sus imágenes. Aparentemente, el número de pares que interactúan aumenta enormemente. Sin embargo, este inconveniente se puede superar si se usa un potencial con un rango finito, ya que la interacción de dos partículas separadas por una distancia que excede un límite *radio de corte* (R_{cut}) puede ser ignorada. Suponiendo que el tamaño de la caja es mayor que $2R_{cut}$ a lo largo de cada dirección cartesiana, es obvio que a lo sumo uno entre los pares formados por una partícula i en la caja y todas las imágenes periódicas de otra partícula j estarán dentro de la distancia de corte R_{cut} y por lo tanto, interactuará. Esta es la esencia del criterio mínimo de imagen: entre todas las imágenes de una partícula, considere sólo las más cercanas y descuide el resto. Después de cada paso de integración, se deben examinar las coordenadas de las partículas. Si se descubre que una partícula ha salido de la región de simulación, sus coordenadas deben reajustarse para que vuelva a entrar, lo que es equivalente a introducir una partícula de imagen a través del límite opuesto. Así, por ejemplo, suponiendo que las coordenadas x se definan entre 0 y L , si $x < 0$ (la partícula sale del cuadro en la dirección negativa del Ox), entonces la coordenada debe corregirse agregando el tamaño del cuadro L . Si $x > L$ (la partícula sale en la dirección Ox positiva), L debe restarse de la coordenada de la partícula, a esto se le conoce como corrección de coordenadas de partículas:

$$\begin{aligned} \text{if } x < 0 \text{ entonces } x &\longrightarrow x + L \\ \text{if } x > L \text{ entonces } x &\longrightarrow x - L \end{aligned}$$

3.10. Radio de corte y lista de vecinos

La implementación de las condiciones periódicas de frontera requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula por todas las demás moléculas del sistema. Si consideramos un sistema cuya celda primaria contiene N moléculas y suponemos que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre parejas de moléculas, entonces existen $N - 1$ términos en esa suma. Pero en principio hemos de incluir también las interacciones con las moléculas de las celdas imágenes. Esta suma contiene, por tanto, infinitos términos y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance (por ejemplo el potencial de Lennard-Jones) podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la molécula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las moléculas que están dentro de esta caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras $N - 1$ moléculas. Este procedimiento se denomina criterio de la mínima imagen, y es una consecuencia natural del uso de las condiciones periódicas de contorno. En el caso de potenciales de interacción de largo alcance no es posible aplicar, tal cual, esta aproximación, pues las fuerzas son todavía intensas en torno a las longitudes típicas de las cajas utilizadas en las simulaciones de MD. En los bucles

internos de los programas MD y MC, consideramos una molécula i y hacemos un bucle sobre todas las moléculas j para calcular las separaciones mínimas de imagen. Si las moléculas están separadas por distancias mayores que el límite potencial, el programa salta al final del bucle interno, evitando cálculos costosos y considera el próximo vecino. En este método, el tiempo para examinar todas las separaciones de pares es proporcional a N^2 . Verlet (1967)[43] sugirió una técnica para mejorar la velocidad de un programa manteniendo una lista de los vecinos de una molécula particular, que se actualiza a intervalos. Entre las actualizaciones de la lista de vecinos, el programa no verifica todas las moléculas j , sino solo las que aparecen en la lista. El número de separaciones de pares consideradas explícitamente se reduce. Esto ahorra tiempo al recorrer j , imágenes mínimas, calcular r_{ij}^2 y verificar el corte, para todas esas partículas que no están en la lista. Obviamente, no hay cambio en el tiempo que realmente se usa para calcular la energía y las fuerzas que surgen de los vecinos dentro del límite potencial. En esta sección, describimos algunos métodos útiles para ahorrar tiempo en la lista de vecinos. Estos métodos son igualmente aplicables a las simulaciones MC y MD, y por conveniencia utilizamos el método MD para ilustrarlos. Existen diferencias con respecto a los tamaños relativos de las listas de vecinos requeridas en MC y MD y volvemos a este punto al final de la siguiente sección. Se pueden usar técnicas relacionadas para acelerar MD de sistemas duros[48]. En este caso, el objetivo es construir y mantener, de la manera más eficiente posible, una tabla de colisiones futuras entre pares de moléculas. La programación de colisiones moleculares ha sido discutida en detalle por Rapaport (1980) y Bannerman (2011) [49]. En el método original de Verlet, la esfera de corte potencial, de radio r_c , alrededor de una molécula particular está rodeada por una piel para dar una esfera más grande de radio $r_\uparrow$. En el primer paso de una simulación, se construye una lista de todos los vecinos de cada molécula, para la cual la separación de pares está dentro de $r_\uparrow$. Estos vecinos se almacenan en una matriz, llamada, lista. La lista es bastante grande, de dimensiones aproximadamente $4\pi r_\uparrow^3 \rho N/6$. Al mismo tiempo, se construye una segunda matriz de indexación, de tamaño N . El punto (i) apunta a la posición en la lista de la matriz donde se puede encontrar el primer vecino de la molécula i . Como el punto $(i + 1)$ apunta al primer vecino de la molécula $i + 1$, entonces el punto $(i + 1) - 1$ apunta al último vecino de la molécula i . Por lo tanto, usando el punto podemos identificar fácilmente la parte de la gran lista que contiene vecinos de i . El radio de la esfera de la lista, r es un parámetro que podemos elegir libremente. A medida que aumenta r , la frecuencia de actualizaciones de la lista de vecinos disminuirá. Sin embargo, con una lista grande, la eficacia de los pasos de no actualización disminuirá. Para sistemas de unos pocos cientos de partículas, la mejora inicial refleja el intervalo entre actualizaciones, que es cuando se necesita un cálculo de todos los pares. El costo real de usar la lista es relativamente pequeño, y se observa un aumento significativo de la velocidad hasta r . A medida que aumenta el tamaño del sistema, aumenta el tamaño de la matriz de la lista.

Teniendo todo lo mencionado en cuenta podemos resumir que para hacer DM se necesita los siguientes pasos:

- Preparación del sistema.
- Establecer o elegir una configuración inicial compuesta de N átomos y definir las condiciones de equilibrio.
- Llevar el sistema a un equilibrio donde se mantenga la energía constante por medio de ensambles ya sea canónico, microcanónico o isotérmico-isobárico.

- Dependiendo del esquema a utilizar, se pueden definir condiciones constantes de energía, presión (P) y/o temperatura (T).
- Definir el tiempo de ejecución. Este es el paso que requiere el mayor tiempo, pues puede ir de pocos pico segundos a nanosegundos hasta horas o semanas.
- Se realiza el cálculo de fuerzas del sistema con lo que se pueden obtener las propiedades fisicoquímicas de interés.
- Resultados. Finalmente, se analizan los resultados y se obtiene la información deseada.
- Dependiendo del paquete utilizado, se puede hacer el cálculo de un muchos parámetros, además, se puede analizar la trayectoria o comportamiento del sistema (animación o película) por medio de visualizadores moleculares con interfaces gráfica.

Por medio de DM, se pueden calcular diferentes propiedades fisicoquímicas del sistema como la energía libre, entropía, solubilidad, viscosidad, presión, temperaturas de cambio de fase, y en sistemas biológicos, permite medir la fuerza de interacción entre posibles fármacos, e incluso, describir el comportamiento de una proteína y moléculas complejas bajo ciertas condiciones, por mencionar algunas de sus capacidades. Si bien, tomando en cuenta que las ecuaciones del movimiento no describen el sistema a nivel cuántico (lo cual requeriría una capacidad de cálculo extremadamente grande), este tipo de estudios han mostrado buena correlación con resultados experimentales, y se pueden realizar con equipos de cómputo ciertamente convencionales, pero que cumplan ciertas especificaciones técnicas.

Hoy en día, la DM se aplica para el análisis de prácticamente cualquier sistema fisicoquímico de interés, siempre y cuando se disponga de una configuración inicial adecuada.

Hemos visto que la simulación tiene una gran importancia en nuestro mundo actual pues nos permite resolver problemas complejos teniendo como resultado una aproximación a la solución. Otro método de simulación es *Monte Carlo* que nos permite resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias, este es un método de carácter probabilístico o estocástico que hace un uso intensivo de un generador de números aleatorios [50].

Como ya vimos la DM nos proporciona información de la posición y la velocidad de cada partícula en cada instante de tiempo. Sin embargo en MC lo que se obtiene son configuraciones en las posiciones de cada partícula, con una frecuencia proporcional a la distribución de probabilidad de equilibrio, que corresponda más a la mecánica estadística [51], pero si queremos estudiar fenómenos de transporte dinámico es obsoleto MC. Como en la DM, MC siguen una serie de etapas comunes:

Información que genera una corrida

- DM es la posición y la velocidad en cada instante de tiempo.
- MC es la posición de las partículas en cada paso de la simulación empleando técnicas de la mecánica estadística

El ensamble convencional

- DM es el ensamble microcanónico, (N, V, E).
- MC es el canónico, (N, V, T).

aunque hasta ahora se han desarrollado técnicas [50] para llevar simulaciones de MC a otros ensambles, así como simulaciones de DM en ensamble canónico. Un punto más y último que mencionaré será en la diferencia entre DM y MC para generar las trayectoria:

- DM lo hace mediante la integración de las ecuaciones de Newton permitiendo calcular propiedades dinámicas
- MC usa un método probabilístico que hace que no le de un seguimiento a través del tiempo, excluyendo así propiedades dinámicas

Figura 3.1: Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional [50].

Concluyendo, estos dos métodos tendrán unas pequeñas diferencias pero para ciertas simulaciones específicas cada uno tendrá su efectividad en el punto que se requiera y sobre todo son de mucha importancia y de gran apoyo para la física computacional, dándole de cierto modo una herramienta más a la física, permitiendo a que se descubra y se entiendan más los fenómenos que nos rodean. Para este trabajo la simulación por MD será en la cual nos apoyaremos para analizar, estudiar y ver resultado de las partículas TBJ.

HABLAR de materia programable, es hablar de auto-ensamblaje y el cual es un proceso reversible que se controla mediante diseños de estructuras para propósitos adecuados, induciendo esto a generar nuevos materiales, que en gran parte están relacionados en el ámbito de estudios coloidales. Las PJ han tenido que recorrer un gran camino para poder obtener el mayor estudio posible de aplicaciones potenciales. Algunas de sus aplicaciones potenciales es estabilizar las emulsiones, ayudar a la catálisis química impulsando la actividad catalítica, aplicaciones en la entrega de medicamentos, existen aplicaciones potenciales para ensamblar vías adaptadas de conductividad eléctrica. Aquí enfatizaremos el uso de partículas decoradas TBJ como bloques de construcción, con un énfasis en las consecuencias de su anisotropía única. Estas partículas decoradas tienen en su superficie un cubrimiento químico diferente en cada uno de sus polos. Atractivos para la misma química y repulsivos para cubrimientos diferentes, esto genera una ruta de conexión durante el proceso de auto-ensamblaje para la construcción en arquitecturas como redes, bloques, cadenas, cluster, etc., siendo estas estructuras una parte fundamental en este trabajo. La arquitectura más analizada hasta ahora e importante recibe el nombre de red kagome pues es de sumo interés en el transporte de fármacos, en el fenómeno de percolación que describe de manera simple la criticalidad de algunos sistemas complejos y auto-organizados, tales como fenómenos físicos, biológicos y sociales.

Al estar utilizando un esquema de simulación por computadora independientemente de si es MD o MC, la configuración producida debe ser aleatoria y de aquí que la entropía es el factor impulsor del ensamblaje molecular y los sistemas pueden resolverse por la cantidad de permutaciones posibles entre las partículas.

El orden estructural es particularmente importante en una amplia variedad de campos que van desde la óptica y la nanotecnología, hasta la biología y la biomedicina. Los sistemas de nanoescala autoensamblados con baja interacción, como los coloides, tienden a un orden de largo alcance, pero no perfecto, debido a la competencia entre las fuerzas motrices cinéticas y termodinámicas lo mismo es cierto en la naturaleza, ya que los sistemas vivos tienden a ser bien ordenados pero no perfectamente. La capacidad de describir cuantitativamente la estructura relativa y el orden es muy valiosa, particularmente para aquellos que confían en análisis de imágenes para comprender y probar sistemas experimentales.

En este trabajo se realizaron simulaciones por MD y MC en los ensamble *NVT* y *NPT* con 1000 partículas y en promedio se realizaron 6×10^6 pasos de integración, con un radio de corte de 1.3σ , un diámetro molecular de $\sigma = 1.0$, un alcance de potencial $\lambda\sigma = 1.10$ y con diferentes valores de la intensidad de interacción ϵ . Estos parámetros se le aplicaron a 9 sistemas con diferente cubrimiento los cuales representamos de la siguiente manera: *A30 – B05*, *A30 – B15*, *A45 – B05*, *A45 – B15*, *A45 – B30*, *A60 – B05*, *A60 – B15*, *A60 – B30* y *A60 – B45*, donde

A , B representan un cubrimiento (χ) diferente en cada polo de nuestra partícula y el número que le procede es el alcance del cubrimiento en la esfera dada en grados. Por cada sistema se generaron tres tipos de casos donde variamos la intensidad de interacción a cada cubrimiento. Para el primer caso tenemos a los dos cubrimientos con la misma intensidad de interacción tanto A y B su valor es $\epsilon = 1.0$ para nuestro segundo caso el polo A su valor fue de $\epsilon = 5.0$ y el polo B el valor $\epsilon = 1.0$, para el caso final tenemos que el cubrimiento A su valor de $\epsilon = 1.0$ y el cubrimiento B $\epsilon = 5.0$.

4.1. Resultados

En las siguientes páginas se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones moleculares en el ensamble NPT para todos los sistemas simulados. Recordemos que la notación utilizada para nuestros sistemas es la siguiente: $A\theta_A - B\theta_B$ donde A y B representan a los dos hemisferios de las partículas anisótropas esféricas y θ_i (en grados) representa el cubrimiento del hemisferio A ó B . Para todos los sistemas el alcance del potencial se mantuvo constante e igual a un valor de $\lambda_A = \lambda_B = 1.1\sigma_0$ y para entender los efectos energéticos en la formación de las distintas estructuras en el sistemas se combinaron 3 profundidades del parámetro energético (ϵ_i) en el pozo de potencial, estas fueron:

1. $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 1$.
2. $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_B = 1$.
3. $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$.

4.2. Sistema: A30 – B05

Figura 4.1: Diagrama de fases en el plano T^* vs. ρ^* para el sistema A30 – B05.

En la figura (4.1) se muestran los diagramas de fases T^* vs. ρ^* al variar el parámetro energético ϵ_i de los tres sistemas estudiados. Para el caso cuando $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y a presiones bajas, esto es a $P^* = 0.25$ y $P^* = 0.5$, en el sistema no se observa ningún cambio de fase hasta las temperaturas aquí simuladas. En la figura (4.2) se muestran la función de distribución radial y una configuración instantánea del sistema a la $T^* = 0.10$, se observa claramente que el sistema no muestra algún tipo de ordenamiento.

Figura 4.2: A30 – B05 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ a $T^* = 0.10$ para ambos sistemas.

Mientras que para las presiones superiores, por ejemplo $P^* = 1.0$ se observan algunos cambios de pendiente en las isóbaras indicando una transición de fase, esto se muestra en la figura (4.3), donde se muestra que el sistema presenta un orden hexagonal indicado por el diagrama de Voronoi y en valor del parámetro hexático de 0.883 ± 0.111 .

Figura 4.3: A30 – B05 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $P^* = 1.0$ a $T^* = 0.10$.

El mismo comportamiento se puede observa para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ a las presiones $P^* = 5$ y $P^* = 10$; mientras que para presiones bajas sí observamos una transición de fases, semejante a la del sistema $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 1$. Por otro lado, en contraste con el sistema cuyo parámetro energético es de $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ solo se observan cambios de pendiente a presiones de $P^* = 5$ a las mismas temperaturas que los dos sistemas anteriores; en cambio a $P^* = 10$ se observa una transición a temperaturas mayores. Para averiguar que ocurre en el sistema se muestra en la figura (4.4) la configuración instantánea final del sistema, así como la función de distribución radial a $T^* = 1.41$.

Figura 4.4: A30 – B05 con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a $P^* = 10.00$ y $T^* = 1.41$.

Esto se debe a que el hemisferio con menor cubrimiento es más atractivo $\epsilon_B = 5$ que el otro hemisferio cuyo parámetro energético es de $\epsilon_A = 1$, y esto trae como consecuencia que a temperaturas altas el sistema se ensamble por el hemisferio de menor cubrimiento exponiendo por tanto al de mayor cubrimiento y esto se manifiesta en el ordenamiento a temperaturas altas en el sistema.

4.3. Sistema: A30 – B15

Figura 4.5: Diagrama de fases en el plano T^* vs. ρ^* para el sistema A30 – B15.

En la figura (4.5) se muestran los diagramas de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A30 – B15. El panel izquierdo representa el caso cuando $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, el panel central representa el caso cuando $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y el panel de la derecha representa el caso cuando $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. Para este sistema el cubrimiento de un hemisferio aumentó a $\chi = 0.041\%$ manteniendo el cubrimiento del otro hemisferio igual que el caso anterior ($\chi = 0.083\%$), esto es, cuando A30 – B05. Del diagrama de fases se observa que cuando la $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y a la presión de $P^* = 0.25$ no se observa ningún cambio de fase, cuando se incrementa la presión de 0.5 a 1.0 el sistema muestra una formación de cadenas, esto se puede observar en la función de distribución radial y en las configuraciones instantáneas mostradas en la figura (4.6). Se puede apreciar que cuando la presión es baja $P^* 0.50$ y a la temperatura es de $T^* = 0.17$ el sistema tiende a formar cadenas cortas desordenadas y esto se puede apreciar en la función de distribución radial con la aparición de un segundo pico a una distancia de $r^* = 2\sigma$; al enfriar el sistema observamos que las cadenas tienden a orientarse en una dirección dada, esto se ve claramente a la temperatura de $T^* = 0.12$ manteniendo su formación de cadena que se puede comprobar con la función de distribución radial. Cuando la presión se incrementa hasta un valor de $P^* = 1.0$ y a temperatura de $T^* = 0.20$ seguimos observando la formación de una fase tipo cadenas cortas desordenadas pero al disminuir la temperatura a un valor de $T^* = 0.15$ observamos de función de distribución radial que el sistema tiende a formar una fase hexagonal, esto también se observa en el patrón de rayos X mostrado en la figura (4.7).

Figura 4.6: A30 – B15 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a $P^* = 0.50$ y $T^* = 0.17 - T^* = 0.12$ (de izquierda a derecha).

Figura 4.7: A30 – B15 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a $P^* = 0.1.00$ y $T^* = 0.20 - T^* = 0.15$ (de izquierda a derecha).

Para el sistema A30 – B15 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a las presiones de $P^* = 5$ y $P^* = 10$, no se observa la formación de cadenas, sino que presenta una fase isotrópica a las temperaturas altas y conforme el sistema se enfría llega a formar la fase hexagonal; esta fase hexagonal se observa en la figura (4.16) donde se muestra la función de distribución radial, la configuración instantánea y los rayos X para una presión $P^* = 5$ y a una temperatura $T^* = 0.52$. El mismo comportamiento lo podemos notar en la presión $P^* = 10$ pero a una temperatura $T^* = 1.09$ y se muestra también

su función de distribución radial, configuración instantánea y el patrón de rayos X en la figura (4.9).

Figura 4.8: A30 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 1$ a $P^* = 5$ y $T^* = 0.52$.

Figura 4.9: A30 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 1$ a $P^* = 10$ y $T^* = 1.09$.

En el sistema donde los valores de la energía son $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_B = 1$ el comportamiento es completamente diferente. En este caso en la figura (4.10) se puede observar que en las tres primeras presiones $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ y $P^* = 1.0$ en un intervalo de temperaturas existe una coexistencia entre un cristal, dímeros y pequeñas cadenas. En la figura (4.10, parte superior) con presión $P^* = 0.25$ y temperatura de $T^* = 0.19$ se logra apreciar un cúmulo grande de cristal con una coexistencia de cadenas cortas, conforme la presión aumenta las coexistencias del sistema se van conformando en grandes cúmulos (conglomerados) ordenados como se muestra en la figura (4.10, parte media e inferior).

Figura 4.10: Sistema A30 – B15 $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$. Panel superior: $P^* = 0.25$ con $T^* = 0.24 - T^* = 0.19$ de izquierda a derecha. Panel medio: $P^* = 0.50$ con $T^* = 0.28 - T^* = 0.23$ de izquierda a derecha y panel inferior a $P^* = 1.00$ con $T^* = 0.33 - T^* = 0.28$ de izquierda a derecha.

Para las presiones mayores de $P^* = 5$ y $P^* = 10$ de este mismo sistema con $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_A = 1$ se puede observar en la figura (4.11) la función de distribución radial, la configuración instantánea y en los rayos X a la presión $P^* = 5$ y temperatura $T^* = 0.6$ que el sistema llega a una fase hexagonal y a la presión de $P^* = 10$ con la temperatura de $T^* = 1.14$ se observa el mismo comportamiento y esto se puede comprobar con la función de distribución radial, la configuración instantánea y en los rayos X mostrados en la figura (4.12).

Figura 4.11: A30 – B15 con $\epsilon_A = 5$ a $P^* = 5$ y $T^* = 0.6$.

Figura 4.12: A30 – B15, $\epsilon_A = 5$, $P^* = 10$ y $T^* = 1.14$.

Por último, para este sistema de A30 – B15 y con energía $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ notamos que tiene un comportamiento parecido al caso donde la energía es de $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, los cuales forman cadenas en las presiones bajas, $P^* = 0.25$ y $P^* = 0.5$, ver las figuras (4.13) y (4.14). Pero estas cadenas son más largas o más estructuradas lo que se puede notar es que conforme la presión va en aumento el orden en el sistema se nota más; y es factible pues al aumentar la presión las cadenas se comprimen siguiendo una orientación y esto se muestra en la figura (4.15) donde la presión del sistema es de $P^* = 1.0$.

Figura 4.13: Función de distribución radial y la configuración final para el sistema A30–B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 5$ a una $P^* = 0.25$ con $T^* = 0.22 - T^* = 0.17$ de izquierda a derecha.

Figura 4.14: Función de distribución radial y la configuración final para el sistema A30–B15 con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a una $P^* = 0.50$ con $T^* = 0.23 - T^* = 0.18$ de izquierda a derecha.

Figura 4.15: Función de distribución radial y la configuración final para el sistema A30 – B15 con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a una $P^* = 1.0$ con $T^* = 0.29 - T^* = 0.24$ de izquierda a derecha.

Para el caso donde la presión es de $P^* = 5$ a una temperatura de $T^* = 0.57$ se nota una fase hexagonal, la cual se puede observar en la figura 4.16 donde se muestra su función de distribución radial, la configuración instantánea y su respectiva imagen de rayos X, al igual que en el caso donde la $P^* = 10$ notamos la misma fase pero a una temperatura $T^* = 1.13$ y se observa en la figura 4.17.

Figura 4.16: A30 – B15 con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a una $P^* = 5$ y $T^* = 0.57$.

Figura 4.17: A30 – B15 con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a una $P^* = 10$ y $T^* = 1.13$.

4.4. Sistema: A45 – B05

Figura 4.18: Diagrama de fases en el plano T^* vs. ρ^* para el sistema A45 – B05.

En la figura (4.18) se muestran los diagramas de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A45 – B05; en el lado izquierdo se muestra el caso cuando $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, en la parte central esta el caso cuando $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y a la derecha esta el caso cuando $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. Para este sistema, el cubrimiento de un hemisferio fue $\chi = 0.125\%$ y mientras que para el otro hemisferio el cubrimiento fue de ($\chi = 0.014\%$). Podemos observar en la figura (4.18) que para los tres casos: $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ a presiones de $P^* = 0.25$ y $P^* = 0.50$ no hay cambio de fase alguno, pero cuando la presión incrementa a $P^* = 1.0$ para los sistemas con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ notamos una transición de fase y se puede apreciar en la función de distribución radial que se muestra en la figura (4.19) y también en las configuraciones instantáneas mostradas en la misma figura.

(a) Izq. $T^* = 0.18$. Der. $T^* = 0.13$. (b) Izq. $T^* = 0.17$. Der. $T^* = 0.12$.

Figura 4.19: Sistema A45 – B05 a $P^* = 1.0$ y (Izq.) $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, (Der.) $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_B = 1$.

En la figura (4.19) se muestran configuraciones instantáneas para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ a presión constante de $P^* = 1.00$. En el panel derecho (a) se muestran la función de correlación radial y la configuración instantánea a las temperaturas de $T^* = 0.18$ y $T^* = 0.13$. En el panel izquierdo (b), a la temperatura de $T^* = 0.17$ se puede apreciar que el sistema tiende a formar cúmulos en forma de trímeros. Estos se acomodan de tal manera que el hemisferio de las partículas con mayor cubrimiento ($\epsilon_A = 5$) se coordinan para formarlos. La figura (4.20) muestra un histograma donde se observa el análisis de cúmulos utilizando un radio de $r_{cut} = 1.05\sigma$ resultando que la estructura trimérica presenta la mayor frecuencia en el sistema. También en la figura 4.19, inciso (b) (panel derecho) mostramos el mismo análisis de cúmulos para la temperatura de $T^* = 0.12$ y se puede apreciar que la estructura trimérica permanece. La función de distribución radial mostrada en la figura (4.19) indica que el sistema se encuentra en una fase hexagonal ya que la función de distribución radial muestra los picos característicos de una fase hexagonal a la distancia de $\sqrt{3}\sigma$ y el otro a la distancia de 2σ .

Para el sistema $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a presiones de $P^* = 5.0$ y $P^* = 10.0$ no se observan cambios significativos en el sistema, esto es, el sistema pasa de la fase desordenada (isótropa) a una fase hexagonal (no se muestran las configuraciones); mientras que para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y cuando $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ sí se observan pequeños cambios en la estructura en el sistema cuando la temperatura se reduce; se observan la formación de trímero como en el caso ya discutido en la figura (4.20).

Figura 4.20: **Histograma del sistema A45 – B05** con $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ a una presión de $P^* = 1.0$ y dos temperaturas (Izq.) $T^* = 0.17$ y (Der.) $T^* = 0.12$.

4.5. Sistema: A45 – B15

Figura 4.21: **Diagrama de fases en el plano T^* vs. ρ^* para el sistema A45 – B15.**

Para el sistema A45 – B15 en la figura (4.21) se muestran los diagramas de fases T^* vs. ρ^* donde el lado izquierdo muestra el caso cuando $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, en la parte central esta el caso cuando $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y a la derecha esta el caso cuando $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. El cubrimiento de este sistema en uno de sus hemisferios aumentó hasta un valor de $\chi = 0.041$ %, mientras que en el otro hemisferio no sufrió ningún incremento en su cubrimiento *se dejó igual*. En este sistema A45 – B15 notamos que en la gráfica de la izquierda y la gráfica de la derecha presentan cambios o discontinuidades en todas las isóbaras, mientras que para la gráfica del centro, cuyo valores de energía son $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_B = 1$, no se observa ese fenómeno. También podemos notar que las

transiciones entre el sistema de la izquierda ($\epsilon_A = \epsilon_B = 1$) y el sistema de la derecha ($\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$), las transiciones que se observan en sus isóbaras se presenta en el mismo intervalo de temperaturas; notemos también que a las $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ y $P^* = 1.0$ en la gráfica de la izquierda, se observa un ligero cambio en la densidad al decrecer la temperatura a diferencia del sistema de la derecha donde se ve un cambio más abrupto.

Estos cambio de fase se observan claramente en la función de distribución radial y en la configuración instantánea en donde $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a la presión de $P^* = 0.25$ se nota, que lo primero que tiende el sistema a formar a la temperatura $T^* = 0.18$ son cadenas al igual como lo vimos en un sistema anterior concorde a la temperatura va disminuyendo se da una coexistencia de corrales o anillos de partículas y cluster o cúmulos grandes de partículas acomodadas en una forma de zig-zag la cual se observa en la figura (4.22).

Figura 4.22: Sistema A45 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 1$ a una $P^* = 0.25$ y $T^* = 0.18$ (lado izquierdo), $T^* = 0.13$ (lado derecho).

A su vez que la presión aumenta en este sistema y a temperaturas elevadas como $T^* = 0.19$, cambia de formar cadenas a formar trímeros y el resultado final a temperaturas bajas es una coexistencia con pequeños cúmulos de trímeros, lo podemos ver en la figura (4.23) a la $T^* = 0.14$ en la presión $P^* = 0.50$.

Figura 4.23: Sistema A45 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 1$ a la $P^* = 0.50$ y $T^* = 0.19$ (lado izquierdo), $T^* = 0.14$ (lado derecho).

Si se observa este sistema a la presión de $P^* = 1.0$ notamos que los trímeros a una temperatura $T^* = 0.23$ son mas notorios y que a una $T^* = 0.18$ se forma un cristal pero de manera más ordenada como se observa en la figura (4.24).

Figura 4.24: Sistema A45 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 1$ a una $P^* = 1.00$ y las $T^* = 0.23$ (lado izquierdo), $T^* = 0.21$ (centro) y $T^* = 0.18$ (lado derecho).

Para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ a las presiones de $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ y $P^* = 1.0$ no se observan cambios de fase, pero si revisamos las configuraciones instantáneas se observan la formación de anillos y trímeros de acuerdo al aumento de presión y disminución de la temperatura como se da a notar en la figura (4.25).

Figura 4.25: Sistema A45 – B15 con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$ y a $P^* = 0.25$ (lado izquierdo), $P^* = 0.50$ (centro) y $P^* = 1.0$ (lado izquierdo).

Para este mismo sistema $A45 - B15$ y con la misma energía $\epsilon_A = 5$ y $\epsilon_B = 1$ pero a las presiones $P^* = 5.0$ y $P^* = 10.0$ se puede notar en las configuraciones instantáneas que el sistema a temperaturas bajas forman estructuras hexagonales las cuales son mostradas en la siguientes figuras, donde la figura (4.26) es la presión $P^* = 5.0$ a una temperatura $T^* = 0.81$ lado izquierdo y $T^* = 0.76$ lado derecho y la figura (4.27) es la presión $P^* = 10.0$ a una temperatura $T^* = 1.37$ lado izquierdo y $T^* = 1.32$ lado derecho.

Figura 4.26: Sistema $A45 - B15$ con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$ a $P^ = 5.0$ y $T^* = 0.81$ (izq.), $T^* = 0.76$ (der.).* *Figura 4.27: Sistema $A45 - B15$ con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 5$ a $P^* = 10.0$ y $T^* = 1.37$ (izq.), $T^* = 1.32$ (der.).*

Por último el sistema $A45 - B15$ con energías $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ notamos que tiene una gran similitud al caso cuando el cubrimiento fue de $A30 - B15$ con la misma energía $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$, pues al igual en este sistema $A45 - B15$ con energías $\epsilon_A = 1$ y $\epsilon_B = 5$ se forman cadenas pero como vaya disminuyendo la temperatura tienden a tener una coexistencia entre un cristal de cadenas escalonadas y solo cadenas largas esto lo podemos observar en las configuraciones instantanes mostradas en la siguiente figura (4.28) en la parte superior tenemos a la presión $P^* = 0.25$ con un rango de $T^* = 0.23 - T^* = 0.18$ central $P^* = 0.50$ con un rango $T^* = 0.28 - T^* = 0.23$ e inferior $P^* = 1.0$ con un rango $T^* = 0.33 - T^* = 0.28$.

Figura 4.28: Sistema A45 – B15 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 5$ a una de $P^* = 0.25$ (arriba), $P^* = 0.50$ (centro) y $P^* = 1.0$ (abajo).

4.6. Sistema: A45 – B30

Figura 4.29: Diagrama de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A45 – B30.

En la figura (4.29) se muestran los diagramas de fase T^* vs. ρ^* del sistema A45 – B30 donde el valor de cubrimiento de uno de sus hemisferios aumento $\chi = 0.083\%$ dejando el otro hemisferio

sin cambio alguno. Del lado izquierdo tenemos la gráfica T^* vs. ρ^* cuando la $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, en la parte central tenemos la gráfica T^* vs. ρ^* con energías $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y por último la gráfica del lado derecho T^* vs. ρ^* con energías $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. En la figura (4.29) se puede observar que las isóbaras en todas las gráficas sufren un cambio a ciertas temperaturas aunque estos cambios en algunos casos es un cambio suave y en otros muy abrupto. Para el sistema donde la energía $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ se observa que a la presión $P^* = 0.25$ a temperaturas altas el sistema forma trímeros agrupándose en forma de corrales como se puede notar en la figura (4.30) a la $T^* = 0.15$ lado izquierdo y conforme disminuye la temperatura a $T^* = 0.10$ lado derecho nuestro sistema llega a formar pequeños cluster de cristales orientados.

Figura 4.30: Sistema A45 – B30 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a una $P^* = 0.25$ con temperaturas de $T^* = 0.15$ (izq.) y $T^* = 0.10$ (der.).

El sistema a las presiones $P^* = 00.50$ y $P^* = 01.00$ a temperaturas elevadas se observa la formación de trímeros pero a diferencia de la presión de $P^* = 0.25$ esta no forma esas estructuras de cadenas lo que se observa en la figura (4.31) es una coexistencia de trímeros y cúmulos grandes de cristales pero de una forma orientada.

(a) $P^* = 00.50$ en un intervalo de $T^* = 0.19 - T^* = 0.14$.

(b) $P^* = 01.00$ en un intervalo de $T^* = 0.24 - T^* = 0.19$.

Figura 4.31: Sistema A45 – B30 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$.

Lo que se puede hacer notar también, en la figura (4.31) es que a la presión $P^* = 1.00$ figura ((4.31)(b)) a parte de tener el mismo comportamiento, como cuando la presión es $P^* = 00.50$ figura ((4.31)(a)) se puede notar una coexistencia entre trímeros y un cristal pero a temperaturas bajas la formación del cristal es más organizada que en la presión anterior $P^* = 00.50$. Para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ se observa que a la presión $P^* = 0.25$ la formación de corrales con trímeros es más prominente que en el sistemas donde la $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a la misma presión y se observa en la figura (4.33).

(a) $P^* = 00.25$ en un intervalo de $T^* = 0.15 - T^* = 0.10$.

(b) $P^* = 00.50$ en un intervalo de $T^* = 0.15 - T^* = 0.10$.

(c) $P^* = 01.00$ en un intervalo de $T^* = 0.21 - T^* = 0.16$.

Figura 4.32: Sistema A45 – B30 con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$.

Lo que podemos deducir que para el último sistema ocurrirá lo mismo que en los casos ya antes mencionado, pero no. Para el sistema A45 – B30 pero con $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ si existe una coexistencia, pero de cadenas y cluster de cristales en forma de cadena escalonada como se podra apreciar en la siguiente figura.

(a) $P^* = 00.25$ en un intervalo de $T^* = 0.30 - T^* = 0.25$. (b) $P^* = 00.50$ en un intervalo de $T^* = 0.35 - T^* = 0.30$. (c) $P^* = 01.00$ en un intervalo de $T^* = 0.39 - T^* = 0.34$.*Figura 4.33: Sistema A45 – B30 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 5$.*

Por ultimo hacemos notar que no se describio en estos ultimos sistemas las presiones $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.0$ porque al igual que los sistemas antes mencionados donde se han descrito estas presiones igual aqui presentan solo una transición de fase isotropa a hexagonal.

4.7. Sistema: A60 – B05

Figura 4.34: Diagrama de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A60 – B05.

Para este sistema se muestran los diagramas de fase T^* vs. ρ^* en la figura (4.34) con cubrimiento $\chi = 167$ en uno de sus hemisferios y $\chi = 0.014$ en el otro hemisferio, este sistema muestra un comportamiento muy similar en los tres valores energéticos $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. A presiones de $P^* = 5.0$ y $P^* = 10.0$ se observan transiciones de la fase isotropa a una fase con arreglo hexagonal en todos los sistemas (no se muestran configuraciones). A presiones de $P^* = 0.25$, $P^* = 0.5$ y $P^* = 1.0$ para el sistema $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ observamos una coexistencia de la fase a una forma hexagonal ver figura (4.35).

Figura 4.35: Sistema A60 – B05 a una $P^* = 1.0$ y con temperaturas de $T^* = 0.17 - T^* = 0.12$ (izq. a der.).

donde se observa el cambio desde $T^* = 0.17$ a $T^* = 0.12$ (Panel superior) en la figura (4.35) (panel inferior) mostramos los diagramas de Voronoi, donde se puede observar las regiones donde se forma la fase cristalina y a $T^* = 0.12$ se observa en los diagramas la fase hexagonal. Mientras que para el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ a las mismas presiones $P^* = 0.25$ (izquierdo) a $T^* = 0.21$, $P^* = 0.50$ (centro) a $T^* = 0.20$ y $P^* = 1.0$ (derecha) a $T^* = 0.32$ se observa la formación de cadenas dobles con distinta longitud ya que la energía del parche mayor es dominante y tal motivo se observa ese fenómeno en la figura (4.36).

Figura 4.36: **Sistema** A60 – B05 $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$.

Para el sistema $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ a la presión $P^* = 1.0$ observamos una coexistencia entre la fase isotrópica y la fase hexagonal, y se presentan las configuraciones instantáneas de $P^* = 1.0$ a las siguientes temperaturas $T^* = 0.18$, $T^* = 0.16$, $T^* = 0.14$, $T^* = 0.12$ y $T^* = 0.10$ como se observa en la figura (4.37).

Figura 4.37: **Sistema** A60 – B05 con $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 5$ y $P^* = 1.0$ a temperaturas de $T^* = 0.18, 0.16, 14, 12$ y 0.10 (de izq. a der.)

mientras que a presiones bajas el sistema presenta la fase fluida.

4.8. Sistema: A60 – B15

Figura 4.38: Diagrama de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A60 – B15.

Para este sistema el cubrimiento A60 – B15 de uno de los hemisferios aumento a $\chi = 0.041\%$ el cual hace que se formen estructuras cada vez más complejas en la figura (4.38) se muestra como cambia la densidad al variar la temperatura para las presiones $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ y $P^* = 1.00$ la figura (4.39) se muestra las configuraciones instantáneas relacionadas con los puntos en la figura (4.38) curva negra, roja y verde.

Figura 4.39: **Sistema A60 – B15 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a presiones de $P^* = 0.25$ (arriba), $P^* = 0.50$ (centro) y $P^* = 1.00$ (abajo).**

en el panel superior se muestran los resultados a $P^* = 0.25$ donde a la $T^* = 0.15$ se ve la formación de *cadena escalonada* y a medida de que se enfría el sistema esa formación de *cadena escalonada* aumenta, lo mismo ocurre a $P^* = 0.50$ panel medio figura (4.39) a temperaturas altas $T^* = 0.18$ y cuando $P^* = 1.00$ se presenta a $T^* = 0.21$, lo cual nos indica que un aumento en la presión ayuda a la formación de *cadena escalonada*. Este mismo fenómeno se presenta en sistemas reales de partículas coloidales magnéticas [5] sometidas a un campo magnético.

Figura 4.40: **Resultados experimentales de autoensamblado dirigido. Micrografía de de partículas Janus formando cadenas en la dirección del campo aplicado H.**

Mientras que a $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.00$ el sistema pasa de la fase isotrópica a una fase hexagonal perdiendo la estructura de cadena escalonada, una configuración instantánea se muestra en la figura (4.41), donde mostramos a la misma temperatura de $T^* = 0.10$ las estructuras de Voronoi y los rayos X donde claramente se observa una fase cristalina.

Figura 4.41: Panel superior: configuración instantánea a $P^ = 5.00$ (izq.) y $P^* = 10.00$ (der.). Panel central: celdas de Voronoi donde muestran la estructura local del sistema. panel inferior: patrón de difracción de rayos X.*

Al promover la energía en el hemisferio con cubrimiento mayor, es decir $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ se observa que se promueve la formación de una fase hexagonal a presión mayor de 1.00 esto se puede observar en la RDF mostrada en la figura (4.42)

Figura 4.42: Sistema A60 – B15 con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$. Izquierda: $P^ = 1.00$ a $T^* = 0.32 - T^* = 0.10$ de arriba a abajo. Centro: $P^* = 5.00$ a $T^* = 1.00 - T^* = 0.10$ de arriba a abajo. Derecha $P^* = 10.00$ a $T^* = 1.50 - T^* = 0.10$ de arriba a abajo.*

Mientras que para $P < 1.00$ observamos formación de cúmulos a temperaturas bajas, mientras que a temperaturas altas se observa la formación de trímeros promovido por la orientación de los parches energéticamente más favorables, esto se observa en la figura (4.43)

Figura 4.43: Sistema A60 – B15 con $\epsilon_A = 5$ $\epsilon_B = 1$. $P^* = 0.50$ a $T^* = 0.32 - T^* = 0.10$

Cuando aumenta la atracción del cubrimiento menor, es decir $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ a presiones bajas $P^* = 0.25$, $P^* = 0.50$ y $P^* = 1.00$ se puede observar una forma de cadena escalonada más estable que en el caso cuando $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ ver figura (4.39). A presiones de $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.00$ no se observa la formación de cadenas escalonadas, más bien obtenemos una fase cristalina.

4.9. Sistema: A60 – B30

Figura 4.44: Diagrama de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A60 – B30.

En la figura (4.44) se presentan los diagramas de fase T^* vs. ρ^* donde en el lado izquierdo se muestra el sistema con valor energético de $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, en el centro la gráfica T^* vs. ρ^* con valor

energético $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y a la derecha la gráfica con un valor energético de $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ estas gráficas muestran el comportamiento del sistema donde uno de sus hemisferios aumento $\chi = 0.083$ en su cubrimiento dejando el otro hemisferio intacto. Este sistema A60 – B30 mostró que a presiones de $P^* = 5.0$ y $P^* = 10.0$ hay transiciones de la fase isotrópica a una fase con arreglo hexagonal en todos los sistemas con valores energéticos $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ (no se muestran configuraciones). Para los sistemas $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ a presiones $P^* = 0.25$, $P^* = 0.5$ y $P^* = 1.0$ tienen el mismo comportamiento que el sistema analizado anteriormente A60 – B15, los cuales presentan una coexistencia de cúmulos de trímeros a un cristal de cadenas escalonadas y conforme la presión aumenta las cadenas escalonadas se orientan de una forma más ordenada (no se muestran configuraciones) Por ultimo para el sistema donde la energía es $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ presenta en regiones de altas temperaturas la formación de cadenas no muy alargadas, mientras que la temperatura disminuye presenta una formación de cúmulos de cristales con cadenas escalonadas como se muestra en la figura (4.45). Mientras que para las presiones $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.00$ tenemos a presiones bajas como por ejemplo a la temperatura $T^* = 0.10$ la formación de una fase hexagonal y esto se puede observar en la figura (4.46).

Figura 4.45: Sistema A60 – B30 $\epsilon_A = 1$ $\epsilon_B = 5$. $P^* = 0.25$ a temperaturas de $T^* = 0.30 - T^* = 0.10$, $P^* = 0.50$ a temperaturas de $T^* = 0.35 - T^* = 0.10$, $P^* = 1.00$ a temperaturas de $T^* = 0.38 - T^* = 0.10$,

Figura 4.46: A60 – B30 $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ $P^* = 5.00$ a $T^* = 0.10$, $P^* = 10.00$ a $T^* = 0.10$

4.10. Sistema: A60 – B45

Figura 4.47: Diagrama de fases T^* vs. ρ^* para el sistema A60 – B45.

En la figura (4.47) mostramos las gráficas T^* vs. ρ^* del sistema A60 – B45 donde nuestro sistema en uno de los hemisferios aumentamos un $\chi = 0.125\%$ de cubrimiento, dejando el otro sin cambio alguno, al igual como en los casos anteriores al lado izquierdo tenemos el sistema con un valor de energía $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$, en el centro $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ y por ultimo de lado derecho la gráfica T^* vs. ρ^* de energía $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$. Lo que podemos notar en este sistema a la energía $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a la presión $P=0.25$ tenemos la formación de una fase isotropa a temperaturas elevadas y a temperaturas bajas la formación de una estructura kagome, esto se muestra en la figura (4.48) donde se puede observar la imagen de la configuración instantánea de una temperatura de $T^* = 0.21$ y $T^* = 0.15$ los diagramas de Voronoi como las imágenes de los rayos X y la RDF son para enfatizar la diferencia entre sus estructuras de una temperatura a la otra.

Figura 4.48: A60 – B45 con $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ a $P^* = 0.25$ y $T^* = 0.21 - T^* = 0.15$.

Para la presión $P^* = 0.50$ se puede observar en la figura (4.49) que existe una coexistencia entre un cristal y una estructura kagome entre las temperaturas $T^* = 0.25$ y $T^* = 0.19$.

Figura 4.49: A60 – B45 $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ $P^* = 0.50$ a $T^* = 0.25 - T^* = 0.19$

Para esta presión presenta una fase isotrópica a temperaturas altas y temperaturas baja el sistema llega a una fase hexagonal. Para las ultimas dos presiones presentan una fase isotrópica y una fase hexagonal

Figura 4.50: A60 – B45 $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ $P^* = 1.00$ $T^* = 0.30 - T^* = 0.10$

El sistema con energías $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ No se tienen estructuras definidas como el caso anterior solo las fase isotrópica y fase hexagonal a presiones $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.00$. Por ultimo para ara el sistema $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ podemos observar la formación de trímeros a temperaturas altas llegando a una estructura kagome a temperaturas bajas para la presión $P^* = 00.50$.

Figura 4.51: A60 – B45 $\epsilon_A = 1, \epsilon_B = 5$ $P^* = 0.25$ $T^* = 0.34 - T^* = 0.29$

Figura 4.52: A60 – B45 $\epsilon_A = 1$, $\epsilon_B = 5$ $P^* = 0.50$ $\alpha T^* = 0.37 - T^* = 0.32$

Figura 4.53: A60 – B45 $\epsilon_A = 1$, $\epsilon_B = 5$ $P^* = 1.00$ $\alpha T^* = 0.35$ $\gamma T^* = 0.29$

EN el presente trabajo se mostro un extenso analisis con dinámica molecular sobre partículas decoradas conocidas como triblock janus, en dicha simulación se aplico un modelo de potencial sencillo y simple de escribir, basando el hecho de que el modelo de potencial que se ha utilizado en simulaciones es el modelo de potencial de Kern-Frenkel para simulaciones en monte carlo. El potencial de Kern-Frenkel no es aplicado en la simulación de dinámica molecular pues este, no es un potencial derivable es discontinuo en ciertas regiones. Como se dijo en un principio nuestro modelo de potencial es muy sencillo de escribir y los parámetros que tiene para modelar la amplitud del cubrimiento (estos valores se dan en grados) son muy fáciles de modificar, como la suavidad llegando a replicar muy bien el potencial de Kern-Frenkel, dando la posibilidad de que este potencial al que nosotros llamamos *Triblock Janus Generalized Continuous Multiple Step* (TBJGCMS) se aplique muy bien en la simulación con MD. Nuestro modelo de potencial se ajusto muy bien y facilito la simulación de nuestros sistemas de partículas decoradas TBJ permitiéndonos estudiar sus propiedades termodinámicas en ensamble NPT y NVT pero solo en este trabajo se mostraron los estudios realizados por el ensamble NPT. En conclusión el modelo de potencial TBJGCMS es un modelo muy general pues tiene contribuciones tanto repulsivas como atractivas y es ajustable en los parámetros de orientación, alcance, suavidad y en la intensidad de la energía (profundidad del pozo).

Nuestro modelo de potencial que aplicamos en nuestra simulación nos permitio generar 12 sistemas con cubrimientos diferentes así como poder tener control en la suavidad, intensidad de la energía, y en el angulo del cubrimiento en los hemisferios de nuestras partículas llegando a las siguientes conclusiones.

Para el sistema $A30 - B05$ no se generaron formas definidas en los sistemas con energía $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ solo se pudo observar una fase isotropa y fase hexagonal en las presiones altas $P^* = 5.00$ y $P^* = 10.00$. Donde solo se observa una coexistencia de trimeros a cristales de cadenas escalonadas es en el sistema con valores energéticos $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$. Aunque el valor energético sea muy grande en el cubrimiento pequeño no asegura un autoensamblaje definido estable. Pero al aumentar el cubrimiento a uno de los hemisferios de 5° a 15° muestra en el auto-ensamblado estructuras más definidas en la coexistencia de estructuras de cadenas a un cristal de cadenas escalonadas. El sistema $A45 - B05$ al igual que en el caso $A30 - B05$ no mostro ninguna estructura solo una transición de una fase isotropa a una fase hexagonal, con el aumento de χ en uno de los hemisferios, teniendo ahora un sistema $A45 - B15$, siendo así un mayor rango de cubrimiento, tiene una mayor estabilidad en el auto-ensamblaje generando la formación de cumulos de cristales; mientras en este sistema, mayor sea la energía en el hemisferio de cubrimiento menor, se tendra la formación de cadenas pero más grandes que en comparación de las cadenas formadas por el sistema $A30 - B15$ y llegando a una estructura

cristalina de cadenas escalonadas a temperaturas muy bajas. Bien si al sistema se le aumenta el cubrimiento en uno de sus hemisferios llegando a un sistema $A45 - B30$ Se pudo notar que cualquiera de los dos cubrimientos en los hemisferios puede aceptar más de una partícula cada uno generando así la formación de trimeros anillos con una coexistencia de un cristal de cadenas escalonadas cuando tienen las energías $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$. Para la $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ tenemos la formación de cadenas con una coexistencia de cumulos de cristales de cadenas escalonadas.

El sistema $A60 - B05$ no mostro ninguna estructura relevante solo las transiciones conocidas en los casos anteriores de una fase isotrópica a una fase hexagonal. Pero en el caso $A60 - B15$ a $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ tenemos una formación de cadenas dobles llegando a una fase cristalina pero frágil a temperaturas bajas, con la energía $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ la estructura cristalina esta mejor configurada y ya no hay esa coexistencia entre cadenas dobles si no entre trimeros. Por último para $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ no podemos decir si son configuraciones de cadenas o es una sola cadena a temperatura altas pero a temperaturas bajas tenemos una estructura cristalina frágil de cadenas escalonadas

Para el sistema $A60 - B30$ si tenemos coexistencia y las estructura más relevantes se dan a las energías $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$, en el caso donde las energías son iguales podemos ver una coexistencia que se da entre la formación de anillos formados por trimeros a un cristal frágil de cadenas escalonadas. Para la otra energía se pudo mostrar que existe la coexistencia entre cadenas y cumulos de cristales. Teniendo sin relevancia alguna el caso donde $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$. Por último en el sistema $A60 - B45$ tenemos la estructura kagome esta estructura es muy notoria cuando el sistema tiene energías $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$ a presiones menores $P^*05.00$ teniendo así una coexistencia entre trimeros y una estructura kagome, en el caso donde $\epsilon_A = 5$ con $\epsilon_B = 1$ se pensaría que llegaríamos a la misma formacion que en los casos anteriores pero no es así como que ese aumento de energía en el χ mayor hace que el sistema no sea estable en la formación de esas estructuras (kagome) y solo presenta una coexistencia entre trimeros y un cristal.

Por lo tanto en la simulación con dinámica molecular para partículas decoradas cuando sus hemisferios tienen cubrimientos diferente se puede tener el auto-ensamblado de trimeros, cadenas, cristales con estructura de cadenas escalonadas y estructura kagome. Pero que, a cualquier sistema cuando uno de sus hemisferios tiene una $\chi = 0.014\%$ no hay formacion de estructuras relevantes en su auto-ensamblado y que cualquier formación que se haya generado en χ mayores de 0.041% se destruirán (se romperán) a presiones iguales o mayores de $P^* = 5.00$ y todos los sistemas presentaran una interfase entre una fase isotrópica y una fase hexagonal; por ultimo que a partir del cubrimiento $A60 - B45$ a presiones menores de $P^* = 5.00$ podemos encontrar la estructura kagome a energías $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ y $\epsilon_A = 1$ con $\epsilon_B = 5$.

- [1] R. Lahoz-Beltrá. *La computación, Turing: Pensando en máquinas que piensan*. National Geographic, 2012.
- [2] Y. Zhang, K. Huang, J. Lin, and P. Huang. Janus nanoparticles in cancer diagnosis, therapy and theranostics. *Biomater. Sci.*, 7(4):1262, 2019.
- [3] C. Huang, Y. Cheng, H. Zhang, and J. Wei. Janus multicolored photonic crystal beads for real-time magnetic responsive patterns. *Part. Part. Syst. Charact.*, 36(9):1900238, 2019.
- [4] S. S. Liu, C. F. Wang, X. Q. Wang, J. Zhang, Y. Tian, S. N. Yin, and S. Chen. Tunable janus colloidal photonic crystal supraballs with dual photonic band gaps. *J. Mater. Chem. C*, 2(44):9431, 2014.
- [5] B. Bharti and O. D. Velev. Assembly of reconfigurable colloidal structures by multidirectional field-induced interactions. *Langmuir*, 31(29):7897, 2015.
- [6] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, and L. Wu. Fabrication, properties and applications of janus particles. *Chem. Soc. Rev.*, 41(11):4356, 2012.
- [7] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, and S. Granick. Janus particle synthesis and assembly. *Adv. Mater.*, 22(10):1060, 2010.
- [8] P. G. Gennes. Soft matter. *Rev. Mod Phys.*, 64(3):645, 1992.
- [9] Z. Yang, A. H. E. Muller, C. Xu, P. S. Doyle, J. M. DeSimone, J. Lahann, F. Sciortino, S. Glotzer, L. Hong, D. A. L. Aarts, et al. *Janus particle synthesis, self-assembly and applications*. RSC, 2012.
- [10] M. L. Cohen. Essay: Fifty years of condensed matter physics. *Phys. Rev. Lett.*, 101(25):250001, 2008.
- [11] G. Avvisati. *Phase behaviour of colloidal molecules with anisotropic interaction*. PhD thesis, Utrecht University, 2017.
- [12] T. Graham. X. liquid diffusion applied to analysis. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 151:183, 1861.
- [13] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, 322(8):549, 1905.
- [14] J. E. Kirkwood. Phase transformations in solids, 1951.
- [15] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. Further results on monte carlo equations of state. *J. Chem. Phys*, 22(5):881, 1954.

- [16] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27(5):1208, 1957.
- [17] P. N. Pusey and M. W. Van. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320(6060):340, 1986.
- [18] A. Walther and A. H. E. Müller. Janus particles. *Soft Matter*, 4(4):663, 2008.
- [19] M. Lattuada and T. A. Hatton. Synthesis, properties and applications of janus nanoparticles. *Nano Today*, 6(3):286, 2011.
- [20] M. Yoshida, K.H. Roh, S. Mandal, S. Bhaskar, D. Lim, H. Nandivada, X. Deng, and J. Lahann. Structurally controlled bio-hybrid materials based on unidirectional association of anisotropic microparticles with human endothelial cells. *Adv. Mater.*, 21(48):4920, 2009.
- [21] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational science. Elsevier Science, 2001.
- [22] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere systemphase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208, 1957.
- [23] A. L. Benavides and A. Gil-Villegas. The thermodynamics of molecules with discrete potentials. *Mol. Phys.*, 97(12):1225, 1999.
- [24] A. Vidales, A. L. Benavides, and A. Gill-Villegas. Perturbation theory for mixtures of discrete potential fluids. *Mol. Phys.*, 99(9):703, 2001.
- [25] P. Orea, C. Tapia-Medina, D. Pini, and A. Reiner. Thermodynamic properties of short-range attractive yukawa fluid: simulation and theory. *J. Chem. Phys.*, 132(21):114108, 2010.
- [26] R. Melnyk, P. Orea, I. Nezbeda, and A. Trokhymchuk. Liquid/vapor coexistence and surface tension of the sutherland fluid with a variable range of interaction: Computer simulation and perturbation theory studies. *J. Chem. Phys.*, 132:134504, 04 2010.
- [27] R. López-Rendón, Y. Reyes, and P. Orea. Thermodynamic properties of short-range square well fluid. *J. Chem. Phys.*, 125(109):084508, 2006.
- [28] N. M. Barraz, E. Salcedo, and M. C. Barbosa. Thermodynamic, dynamic, and structural anomalies for shoulderlike potentials. *J. Chem. Phys.*, 131:094504, 2009.
- [29] A Skibinsky, S. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. Stanley. Liquid-liquid phase transitions for soft-core attractive potentials. *Phys. Rev. E* (3), 69:061206, 07 2004.
- [30] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. Buldyrev, and H. Stanley. Liquid-liquid phase transition for an attractive isotropic potential with wide repulsive range. *Phys. Rev. E* (3), 71:061504, 07 2005.
- [31] G Odriozola, A Schmitt, J Callejas-Fernandez, R Martinez-Garcia, R Leone, and R. Hidalgo-Alvarez. Simulated reversible aggregation processes for different interparticle potentials: the cluster aging phenomenon. *J. Phys. Chem. B*, 107(10):2180, 2003.

- [32] S. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky, and H. Stanley. Models for a liquid–liquid phase transition. *Physica A*, 304:23–42, 02 2002.
- [33] S. J. Mejía-Rosales, A. Gil-Villegas, B. I. Ivlev, and J Ruiz-Garcia. Computer simulations of confined colloidal systems at the air/water interface. *J. Phys.-Condes. Matter*, 14(19):4795, may 2002.
- [34] S. J. Mejía-Rosales, A. Gil-villegas, B. I. Ivlev, and J. Ruiz-Gracia. Predicting the phase diagram of two-dimensional colloidal systems with long-range interactions. *J. Phys. Chem. B*, 110(44):22230, 2006.
- [35] N. Kern and D. Frenkel. Fluid–fluid coexistence in colloidal systems with short-ranged strongly directional attraction. *J. Chem. Phys.*, 118(21):9882, 2003.
- [36] F. Sciortino, A. Giacometti, and G. Pastore. Phase diagram of janus particles. *Phys. Rev. Lett.*, 103(23):237801, 2009.
- [37] Z. W. Li, Z. Y. Lu, and Z. Y. Su. Soft janus particles: ideal building blocks for template-free fabrication of two-dimensional exotic nanostructures. *Soft Matter*, 10(30):5472, 2014.
- [38] D. C. Rapaport and D. C. R. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [39] John R Taylor. *Classical mechanics*. University Science Books, 2005.
- [40] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko. *Classical mechanics*, 2002.
- [41] M. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2010.
- [42] Fernández J. L. Fuerzas conservativas. url<https://www.fisicalab.com/apartado/fuerzas-conservativas>, 2015. Accedido 01-10-2019.
- [43] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids: Second Edition*. OUP Oxford, 2017.
- [44] JF Rojas, R Martínez, and MA Morales. Mecánica 3d: python y el algoritmo de verlet. *Rev. mex. de fís. E*, 60(1):51, 2014.
- [45] I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, E. A. Sulyanova, O. Y. Gorobtsov, A. G. Shabalin, A. V. Zozulya, A. P. Menushenkov, M. Sprung, A Krówczyński, E Górecka, et al. Structural studies of the bond-orientational order and hexatic–smectic transition in liquid crystals of various compositions. *Soft Matter*, 13(17):3240, 2017.
- [46] B. I. Halperin and D. R. Nelson. Theory of two-dimensional melting. *Phys. Rev. Lett.*, 41(2):121, 1978.
- [47] M. Bumstead, K. Liang, G. Hanta, L. S. Hui, and A. Turak. dislocate: tools to rapidly quantify local intermolecular structure to assess two-dimensional order in self-assembled systems. *Sci. Rep.*, 8(1):1, 2018.

- [48] Masaharu Isobe. Hard sphere simulation by event-driven molecular dynamics: Breakthrough, numerical difficulty, and overcoming the issues. In *Advances in the Computational Sciences: Symposium in Honor of Dr Berni Alder's 90th Birthday*, page 83. World Scientific, 2017.
- [49] M. N. Bannerman, R. Sargant, and L. Lue. Dynamo: a free \calo (n) general event-driven molecular dynamics simulator. *J. Comput. Chem.*, 32(15):3329, 2011.
- [50] G. Gutiérrez. Elementos de simulación computacional: Dinámica molecular y método de monte carlo. *Universias de Santiago de Chile*, 2001.
- [51] M. I. R. Hermida. Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de co2 por nanotubos de carbono: un estudio de simulación. Master's thesis, Universidad de Sevilla, 2012.

TEMÁTICA PROGRAMABLE

YONATAN ALDANA SALDAÑAS
ALUMNO

REVISÓ

INTRA ROCELA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 18:00 horas del día 4 del mes de julio del año 2026 por VÍA REMOTA ELÉCTRICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. SAUL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ
DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES
DR. JOSÉ ANTONIO MORENO RAZO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario al último, se reunieron para proveer el Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: YONATAN ALDANA SALDAÑAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A P R O B A R

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CUI

DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. SAUL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

VICED

DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA
CASTAÑARES

SECRETARIO

DR. JOSÉ ANTONIO MORENO RAZO

El presente documento cuenta con la firma –autógrafo, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella