

**VERIFICACIÓN DE LA VIABILIDAD DE CONSTRUCCIÓN DE UN NANOCABLE
FOTÓNICO VIA POTENCIAL DE AGOTAMIENTO SOBRE UNA SUPERFICIE
MOLDEADA QUIMICAMENTE USANDO SIMULACIÓN BROWNIANA Y
MÉTODOS DE MONTECARLO EN 2D.**

CARLOS ANDRES JAIMES HERNANDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

**VERIFICACIÓN DE LA VIABILIDAD DE CONSTRUCCIÓN DE UN NANOCABLE
FOTÓNICOS VIA POTENCIAL DE AGOTAMIENTO SOBRE UNA SUPERFICIE
MOLDEADA QUIMICAMENTE USANDO SIMULACIÓN BROWNIANA Y
MÉTODOS DE MONTECARLO EN 2D.**

CARLOS ANDRES JAIMES HERNADEZ

**Trabajo de grado para optar por el titilo de:
Ingeniero químico**

Director

MICHEAL A. BEVAN

Ingeniero químico, Químico, PhD.

Universidad de Texas A&M.

Lector

ALVARO RAMIREZ GARCIA

PhD, Ingeniero químico.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

AGRADECIMIENTOS

Especial agradecimiento a Dios, y a quien el con tan grande cariño trajo a mi vida, amigos y familiares. A la Universidad Industrial de Santander (UIS), forjadora de estudiantes íntegros destacados por su excelencia. A la escuela de Ingeniería Química UIS, destacada en el rango y especialmente al Dr. Álvaro Ramírez García. A la Universidad de Texas A&M (TAMU), por la calurosa bienvenida a estudiantes internacionales la cual hace sentir la distancia placentera. Al Artie McFerrin departamento de Ingeniería Química TAMU, donde Colombia ocupa un lugar especial. Al grupo de investigación en Ciencias de Coloides y de interfaces, dirigido por el Dr. Michael Bevan el cual a pesar de los problemas de comunicación por el idioma al principio me hizo comprender la importancia y necesidad de la investigación como fuente de progreso; de este grupo de investigación especial agradecimiento al Dr. Bevan, a Greg Fernandes, Pradip Bahukudumbi, Daniel Beltran y Shannon Eichmann, quienes fueron personas de las cuales aprendí mucho y además tuvieron paciencia con migo.

Para destacar algunos de los nombres de amigos y familiares, a mis padres, José María Jaimes Suárez, María Fanny Hernández Gómez, mi hermana Yazmín Sofía Jaimes Hernández, mis amigos de colegio, Cesar Augusto Zapata Barroso y su familia, Diana Esther Espinosa y Rony Cristian Sánchez Santos, a mis amigos de la Universidad Diana Rocio Ortiz Rodríguez, Marilina Castellanos Villamizar, Mayerly Suárez Ibarra y Sergio Andrés Gómez Rodríguez, y finalmente al apoyo constante de mi primo Gerardo Jaimes Pico y su esposa Diana Stella Miranda Ardila.

A Dios quien debe ser nombrado en cada momento
Y a permitido mi vida y logros, y a todas las
Personas nombradas en los
Agradecimientos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	
1. MARCO TEORICO	3
1.1 COLOIDE	3
1.2 POTENCIALES INTERPARTÍCULARES	3
1.3 MOVIMIENTO BROWNIANO Y DINÁMICA BROWNIANA	5
1.4 MÉTODOS DE MONTECARLO	7
1.5 SUPERFICIES MOLDEADAS FÍSICAS Y QUÍMICAMENTE	8
2. SIMULACION DE PARTICULAS USANDO CODIGOS DE FORTRAN	11
2.1 GENERADOR DE LA CONFIGURACION INICIAL	12
2.2 PROGRAMA DE SIMULACION DE MONTE CARLO	12
2.3 PROGRAMA DE SIMULACION DE DINAMICA BROWNIANA	14
3. METODOLOGIA	16
3.1 ESTRUCTURA COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL	16
3.2 SIMULACIÓN DEL NANOCABLE	19
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.	21
4.1 ESTRUCTURA COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL	21
4.2 SIMULACIÓN DEL NANOCABLE	23
4.2.1 Atracción de 3.25kT.	24
4.2.2 Atracción de 4.00kT.	25
4.2.3 Atracción de 7.00kT.	25
CONCLUSIONES	
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFIA	

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Localización de los coloides según su tamaño.	4
Figura 2. Representación de una mezcla de partículas de diferente tamaño que conducen a potenciales de agotamiento y la ecuación deducida por Asakura y Oosawa que predicen este potencial.	5
Figura 3. Evolución de la estructura como función del potencial descrita por Chakrabarti donde se observan los fractales para nivel alto de atracción o potencial de agotamiento. Evolución temporal de tres diferentes niveles de atracción. La primera fotografía muestra fotografías en $t = 3000, 6000, 23000$ y 40000 para $ U_m = 3.25$. La segunda columna muestra fotografías en $t = 3000, 20000, 43000$ y 84000 para $ U_m = 4.00$. La tercera columna muestra fotografías en $t = 1000, 3000, 10000$ y 86000 para $U_m = 7.00$, la morfología de los coloides agrupados muestra distintos cambios cuando la profundidad del potencial es variado.	17
Figura 4. Perfil de potencial, gráfica del potencial usado para la simulación de Dinámica Browniana con los parámetros ajustados para obtener los mínimos de 3.25 (potencial de atracción bajo), 4.00 (potencial de atracción medio,) y $7.00kT$ (potencial de atracción alto).	18
Figura 5. Representación de canal parabólico y cuadrado sobre la caja de simulación	19
Figura 6. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción $3.25kT$ para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.	21
Figura 7. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción $4.00kT$ para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.	22

Figura 8. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción $7.00kT$ para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.

22

Figura 9. Histogramas en 2D para el canal parabólico y cuadrado, profundidad $3kT$ (primer renglón), $6kT$ (segundo renglón), $9kT$ (tercer renglón) y $12kT$ (último renglón) con atracción de $3.25kT$ entre partículas (primera columna), $4.00kT$ (segunda columna y $7.00kT$ (última columna).

24

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Micropolis fotónica	31
Anexo B. Ecuaciones y modelo que describen la superficie moldeada químicamente.	32
Anexo C. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 3.25kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.	34
Anexo D. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 3.25kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la última a la configuración final.	36
Anexo E. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (último renglón) con atracción de 4.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.	38
Anexo F. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (último renglón) con atracción de 4.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.	40
Anexo G. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con	

atracción de 7.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la última a la configuración final. 42

Anexo I. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 7.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la última a la configuración final. 44

RESUMEN

TITULO: VERIFICACIÓN DE LA VIABILIDAD DE CONSTRUCCIÓN DE UN NANOCABLE FOTÓNICO VIA POTENCIAL DE AGOTAMIENTO SOBRE UNA SUPERFICIE MOLDEADA QUÍMICAMENTE USANDO SIMULACIÓN BROWNIANA Y MÉTODOS DE MONTECARLO EN 2D*.

AUTOR: Carlos Andrés Jaimes Hernández**

PALABRAS CLAVES: Cristales fotónicos, coloides, movimiento browniano, métodos de Montecarlo, potencial de agotamiento.

DESCRIPCION:

El desarrollo de materiales capaces de conducir fotones, es estudiado por la ciencia de coloides ya que dichos materiales cristalizan en forma de cristales fotónicos, tales materiales como la sílice pueden ser estudiados con dichos propósitos; La construcción de materiales de este tipo por medio de técnicas de micro fabricación es ampliamente estudiada, además del establecimiento de las condiciones (Temperatura, presión osmótica, concentración, etc.) en las cuales se puede llegar a obtener dichos materiales.

Este trabajo hace un desarrollo exploratorio de la posibilidad de construir un nanocable para la conducción de fotones, usando partículas esféricas de sílice de una micra de diámetro, por medio de simulaciones de dinámica browniana en una caja de simulación sobre una superficie modelada químicamente con potencial de agotamiento para potencial atractivo entre partículas correspondiente a un mínimo en el perfil de potencial de 3.25, 4.00 y 7.00kT a diferentes profundidades de canal. Los métodos de Montecarlo fueron usados para proveer configuraciones iniciales aleatorias realizando simulaciones con potencial de esfera rígida.

Los resultados fueron analizados usando histogramas de muestreo en 2D y ayuda visual usando VMD. Se obtuvieron entonces las bases para el desarrollo de un modelo para la construcción de un nanocable usando partículas de sílice por medio de simulación, así como una guía para los experimentos en laboratorio del sistema estudiado.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas, ingeniería química, Director Dr. Michael Bevan.

ABSTRACT

TITLE: VERIFICATION OF THE VIABILITY TO BUILD A PHOTONIC NANOWIRE VIA DEPLETION POTENTIAL ON CHEMICALLY PATTERNED SURFACES USING BROWNIAN DYNAMICS SIMULATION AND MONTECARLO METHODS IN 2D.*

Author: Carlos Andrés Jaimes Hernández**

Key Words: Photonic crystal, colloid, chemical pattern, Brownian motion, Montecarlo methods, depletion potential, Bond-order correlation functions.

DESCRIPTION:

The development of materials able to conduct photons is studied by the colloids science because of the capabilities of these materials to crystallize in form of photonic crystals, such materials like silica can be studied with these purposes. The construction of this type of materials by micro fabrication techniques is broadly studied, besides the establishment of the conditions (Temperature, osmotic pressure, concentration, etc.) in which this materials can be obtained.

This paper explain an exploratory development of the possibility of construction of a nanowire for photon conduction, using one micron diameter spherical silica particles using Brownian Dynamics simulations in a simulation box with a patterned surface and depletion potential setting the minimal in the attractive potential profile to 3.25, 4.00 and 7.00kT for different channel welldept . Montecarlo methods were used to provide random initial configurations performing simulations with hard spheres potentials.

The results were analyzed using 2D sampling histograms and visual help such VMD. Then the bases for the development of a model for the construction of a nanowire using silica particles by simulation were obtained, as well as a guide for the experiments in laboratory for the studied system.

*Degree Work

**Physical-Chemical College, Chemical Engineering Department, Advisor Michael Bevan, PhD.

INTRODUCCION

El presente documento es un informe de la pasantía de investigación realizada en College Station, Texas durante seis meses en la Universidad de Texas A&M, Artie Mcferrin departamento de ingeniería química bajo la supervisión de PhD. Michael Bevan director del grupo de investigación en ciencia de coloides e interfases en dicho establecimiento, este trabajo hace parte también de un proyecto de investigación en desarrollo de nuevos materiales a través de coloides.

Como un objetivo del grupo se encuentra el estudio de la cristalización de coloides, y una aplicación directa de esta son los cristales fotónicos que son estructuras regulares tridimensionales con los que pueden manipularse la propagación y la emisión espontánea de fotones (luz), una analogía importante es la manipulación de los electrones en los semiconductores con todas las aplicaciones que ello implica, así se podría construir equipos en los que se reemplazarían los electrones por luz (Fotones), que implica un aumento en la velocidad de procesamiento de datos, disminución del tamaño de las componentes y del tiempo de simulación así como un aumento de la capacidad de esta [1].

Los sistemas coloidales pueden presentar cambios de fase de dispersa a aglomerados [2] y presentan diagramas de fases en equilibrio que han sido desarrollados experimentalmente y por simulación [3], las fases cristal son de especial interés dado que pueden formarse cristales fotónicos [1], el estudio de la formación de dichos cristales por potenciales de agotamiento es bien entendido [3], [4], [5], [6] así como la formación de superficies moldeadas químicamente [7] y la cristalización sobre estos [7] , [8].

La transición de una fase dispersa a dos fases coexistentes de monómeros y clusters es una función de la profundidad del potencial de interacción. Incrementando la profundidad aun mas, estructuras fractales son observadas por simulación. Estas estructuras tienen una distribución híbrida en el sentido que muestran empaquetamiento hexagonal de orden cristalino en la corta escala de longitud y una naturaleza fractal ramificada en larga escala [9].

Las propiedades de transmisión de fotones han sido estudiadas ampliamente por el grupo de investigación en cristales fotónicos del instituto tecnológico de Massachussets, entre otros, para cristales en tres (3D) dos (2D) y una (1D) dimensión mencionando el conjunto de dispositivos llamado "*photonic micropolis*" en el se observan dichos cristales del cual resaltamos lo que parece un cable de color rojo, un cristal fotónico simulado por ellos como de 1D (ver anexo 1).

Al unir las ideas mencionadas en los párrafos anteriores se estudia en este documento la viabilidad de construcción de un nanocable fotónico vía potencial de agotamiento usando simulación browniana y métodos de Montecarlo en 2D ubicando los fractales que crecen con estructura lineal sobre superficies moldeadas químicamente lo cual guiaría el crecimiento del cristal en una sola dirección. Este estudio explora la identificación de las diferentes estructuras predichas por Chakrabarti, y la localización de estos sistemas sobre una superficie moldeadas químicamente parabólica y cuasi-cuadrado, la creación de histogramas de muestreo en 2D con lo que se encontraron zonas de potencial aptas para la formación del nanocable además de bases para realizar los experimentos, y nuevas ideas como la realización en tres dimensiones de superficies moldeadas físicamente.

1. MARCO TEORICO

1.1 COLOIDE

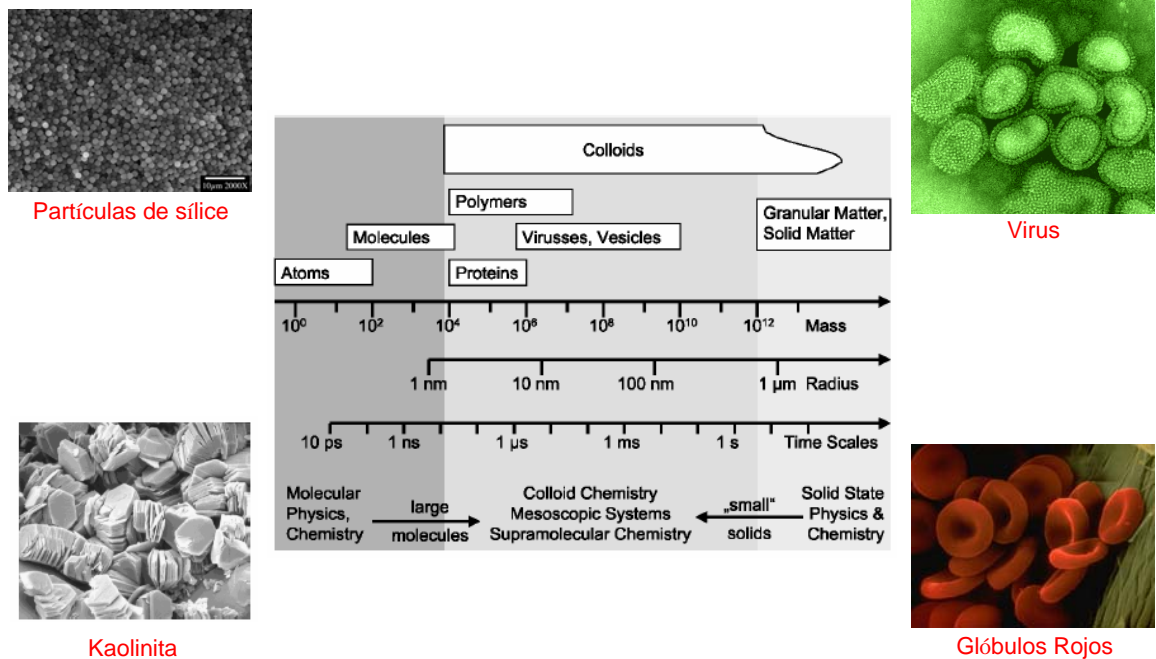
Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema físico que está compuesto por dos fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas, por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico (es decir, a medio camino entre los mundos macroscópico y microscópico). Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula. En particular, la comunidad científica define la escala mesoscópica como la situada entre unos 10 nanómetros y 10 micrómetros, como se puede observar en la figura 1.

Muchas sustancias que son familiares incluyendo mantequilla, leche, crema, aerosoles (niebla, smog, humo), pinturas, pegantes, y espuma de mar son coloides. Este campo de estudio fue introducido en 1861 al igual que su nombre "coloide" que proviene de la raíz griega kolas que significa que puede pegarse, por el científico escocés Thomas Graham, este nombre hace referencia a una de las principales propiedades de los coloides: su tendencia espontánea a agregar o formar coágulos.

1.2 POTENCIALES INTERPARTÍCULARES

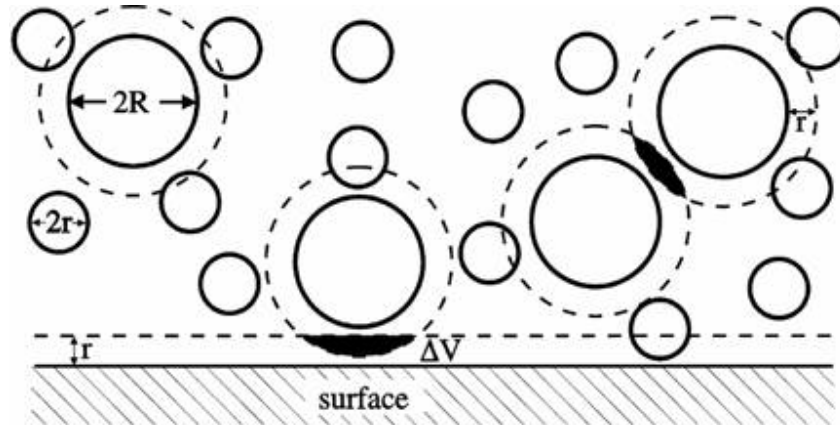
Todo cuerpo presenta una interacción con sus vecinos, el caso de los coloides no sería la excepción, muchos tipos de fuerzas interparticulares se han planteado para responder al que mantiene dispersan las partículas de tamaño coloidal o por que estas se aglomeran. Para nombrar algunas están: Fuerzas de tipo van der Waals, fuerzas de exclusión de volumen, fuerzas entrópicas y fuerzas estéricas, estas últimas producidas en soluciones donde los polímeros

Figura 1. Localización de los coloides según su tamaño.



están presentes, de especial interés para este documento son las fuerzas de agotamiento o potencial de agotamiento entre partículas las cuales son un tipo de fuerza estérica, este tipo de potencial atractivo se trata de la forma descrita teóricamente por Asakura y Oosawa [10], quienes proponen y explican detalladamente este tipo de potencial, para este documento solo se expondrá lo suficiente para entender sus variables, este tipo de potencial se presenta en soluciones de partículas con diferencias de tamaño, en donde las partículas más pequeñas (miselas) pueden generar diferencias de presión osmótica en los sitios donde no pueden penetrar cuando las partículas de mayor tamaño están muy cerca. Así este tipo de fuerzas entonces depende de la presión osmótica, dado que la presión depende del área sobre la cual es aplicada, entonces, el potencial de agotamiento depende de dos factores uno la geometría del sistema, fija para este caso puesto que son partículas esféricas en todo el documento y de la presión osmótica ejercida por una solución de partículas pequeñas, esto puede verse esquematizado en la figura 2. La segunda solución es tratada como ideal lo cual es altamente conveniente para bajas concentraciones [10].

Figura 2. Representación de una mezcla de partículas de diferente tamaño que conducen a potenciales de agotamiento y la ecuación deducida por Asakura y Oosawa que predicen este potencial.



$$\frac{u_{pp}^{AO}(h)}{k_B T} = -\frac{\pi \Pi}{6} (2r - h)^2 \left(2r + 3R + \frac{h}{2} \right)$$

Las fuerzas de exclusión de volumen o potencial de este tipo, son una forma de denominar la imposibilidad de penetración de cuerpos rígidos; también son conocidos como potenciales de esfera rígida (HS por sus iniciales en inglés) y se definen por dos expresiones para el potencial así: el potencial es cero para cualquier separación mayor al diámetro de la partícula y es infinito para separaciones menores a este.

$$U_{pp_{HS}} = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ 0, & r \geq 2a \end{cases}$$

Como se observa es una ecuación de potencial simple pero algunos sistemas coloidales se comportan de esta forma, también es de especial interés para la producción de configuraciones iniciales aleatorias en una simulación de Montecarlo como fue usada en este caso.

1.3 MOVIMIENTO BROWNIANO Y DINÁMICA BROWNIANA

Llamado así en honor a Robert Brown, científico escocés quien observó por primera vez el movimiento aleatorio de pequeñas partículas en un fluido, Brown

murió sin resolver este problema pero años sucesivos en 1905, Einstein en una de sus tres publicaciones de ese año planteó y solucionó matemáticamente este problema en su trabajo "Sobre el movimiento de partículas pequeñas en líquidos estacionarios demandado por la teoría cinético-molecular del calor", donde se explicaba la dependencia del desplazamiento cuadrático medio de las partículas desde el punto de vista estadístico [11].

Años mas tarde Langevin resolvería este problema aplicando la segunda ley de Newton a las partículas rodeadas por un fluido, con una ecuación clásica de movimiento mas un termino equivalente a una fuerza aleatoria originada por el movimiento browniano de la partícula, así en este punto podía ser incorporada una resistencia debida a la fricción con el fluido en el balance de fuerzas [12].

Basados en las ecuaciones planteadas por diferentes autores para dar solución al planteamiento matemático del movimiento browniano surgió la simulación de sistemas que pudiesen ser representados por dicho modelo. A esto se le denomina dinámica browniana, y se basa en seguir la evolución en el tiempo de una configuración inicial según las ecuaciones que lo describen , estas ecuaciones diferenciales que incluyen términos probabilísticos dado el desarrollo aleatorio del movimiento, pueden ser tan complejas como se quiera, incluyendo fuerzas intermoleculares de pares o tríos interaccionando, incluir la resistencia o fricción del fluido, la fuerza hidrodinámica (fuerzas de largo alcance ocasionadas por la capacidad de los líquidos de transmitir la presión) y la fuerza browniana. Los métodos de simulación abarcan desde stokesian dynamics (donde se incluyen las tres dimensiones y todos los tensores actuando sobre la partícula) hasta llegar a simular solo el camino aleatorio en 1D de el cual depende la difusión.

Para mayor descripción, las teorías de dinámica browniana fueron dadas Principalmente por Ermak y Mc Mammon [12], donde se presenta un algoritmo y

desarrollo de la simulación gobernados por la ecuación de Langevin con consideración de las interacciones de las partículas:

$$m \cdot \dot{v}(t) = -\lambda \cdot m \cdot v(t) + f(t) + R(t)$$

Donde m es la masa de la partícula. λ Representa el coeficiente de fricción que produce una fuerza no conservativa y no sistemática inducida por el solvente, $f(t)$ es una fuerza conservativa y sistemática debida al potencial interparticular. De mayor y particular interés es la fuerza $R(t)$ que es la responsable del movimiento browniano, el cual es considerado como un proceso gaussiano aleatorio [13]. Un algoritmo detallado para la integración de la ecuación de Langevin basada en el desarrollo de Ermak y Mc Mammon se encuentra en *Computer simulation of liquids* de Allen y Tyldesley.

1.4 MÉTODOS DE MONTECARLO

Son llamados métodos de Montecarlo todos aquellos que usan números aleatorios con el fin de resolver un problema dado; los hay desde la solución de integrales definidas hasta problemas de optimización, dado que las soluciones de estado estacionario, son problemas de optimización, de minimización de energía, cuando se trata de sistemas coloidales, se puede minimizar la energía total del sistemas de partículas para encontrar configuraciones a diferentes condiciones, de esta manera se necesita un criterio de probabilidad para aceptar o rechazar un paso en las iteraciones. El algoritmo metrópolis, con el nombre del mismo autor minimiza la energía moviendo aleatoriamente cada partícula en cada dirección de manera que esto conduce a un nuevo estado, la energía de cualquier nuevo estado es calculada de acuerdo al potencial ínterpartícula que se esta estudiando, de esta forma si la energía disminuye al probar la nueva configuración, esta es una configuración mas estable y por ende se acepta el paso, si la energía en algún caso es igual, este es aceptado con cierta probabilidad descrita por la ecuación de Boltzman [14].

Explicaciones mas detalladas de los métodos de Montecarlo aplicados a sistemas coloidales pueden ser encontradas en [13, 14].

1.5 SUPERFICIES MOLDEADAS FÍSICAS Y QUÍMICAMENTE

Una superficie lisa sobre la cual permanece un sistema coloidal puede ser cambiada física o químicamente para generar diferentes topologías y estudiar los fenómenos interfaciales de los sistemas coloidales, una superficie moldeada químicamente o físicamente pretende crear una diferencia de potencial distinta a la que se generaría con la superficie lisa.

Supóngase un sistema de partículas esféricas de sílice sobre una superficie con la cual no interactúa, o se desprecia, y sobre esta se establece un canal con una profundidad dada que proporciona una diferencia en el potencial gravitacional que afecta al coloide, o un simple agujero en la superficie creado de manera especial, esto es denominado una superficie moldeada físicamente.

Si en lugar de crear un agujero de manera física se deposita otro material sobre la superficie lisa, este interactuará de manera distinta con las partículas en comparación a como lo haría una superficie lisa de un solo material. Supóngase ahora que sobre una superficie de vidrio se distribuye una fina lamina de oro con un arreglo especial de espesores tal que genera diferentes formas de interacción entre una partícula de sílice y la superficie de oro según el espesor, dependiendo de la posición, el cambio en el potencial ahora no se ha dado físicamente, se ha hecho químicamente con un nuevo material.

La simulación de las superficies moldeadas químicamente es posible en 2D mas no las físicas, pero estas últimas pueden ser aproximadas en 2D de la forma en que se describirá más adelante.

La auto-asociación de micro esferas coloidales monodispersas en un cristal coloidal es un fenómeno científicamente importante y tecnológicamente útil en parte por que tales cristales pueden servir como plantillas para *3-Dimensional photonic bandgap material* (materiales fotónicos) [15]. Las superficies moldeadas químicamente asisten el proceso de autoasociación hacia materiales útiles con formas definidas.

Para la simulación en 2D de una superficie moldeada químicamente se crea un potencial extra en dirección normal al plano, ahora si las partículas se difunden sobre la superficie tendrán mayor probabilidad de estar en valores mas bajos de potencial, luego se adiciona al código fortran unos renglones en los cuales cuando la partícula esta fuera de determinada distancia del centro de la caja de simulación, o zona del canal (por la geometría usada en este caso a ser estudiada), el potencial en dirección normal agregado es cero y para la región cercana al centro o zona del canal esta descrito por la siguiente ecuación.

$$\frac{U_{pp}(r)}{kT} = \left(wd \cdot \left(\frac{r}{wth \cdot a} \right)^n - wd \right)$$

Donde U_{pp} es el potencial en la zona del canal, wd es la profundidad, y wth el ancho del canal expresado como unidades de radio.

El exponente n depende de dos tipos de canales estudiados, el canal parabólico y el canal cuadrado, el canal parabólico $n=2$ que proporciona una ecuación armónica. El canal cuadrado necesitaría una pendiente negativa infinita en las proximidades del canal lo cual no es posible, para esto se construye un potencial con n par suficientemente grande para lograr dicha pendiente y que semeje un canal cuadrado. Aunque es aproximado, se escoge $n=200$ por que le toma poco decaer a cero para el ancho de canal escogido, el potencial denominado cuadrado intenta describir una superficie moldeada físicamente en 2D.

Se escogió un ancho de canal (w) de 3.1 y diferentes profundidades de canal (d), 3, 6, 9 y 12kT. La explicación de la deducción de la ecuación se puede encontrar en el anexo 2.

2. SIMULACION DE PARTICULAS USANDO CODIGOS DE FORTRAN

No se presenta el código usado, este fue desarrollado por el grupo de investigación basado en el libro "*Computer Simulation of Liquids*" de Allen Tyndesley donde se encuentra la descripción detallada de la matemática, en este documento solo se describen los datos necesarios para llevar a cabo la simulación de forma tal que sea suficiente para entender los procedimientos realizados así como los cambios en los tipos de fuerzas o potenciales introducidos y también los parámetros cambiados.

Resumen del procedimiento:

- Calcular los parámetros de simulación usando el documento de MathCAD '2d.es.parameters'. (este documento es una hoja de calculo básicamente donde las ecuaciones de los parámetros son modificadas dependiendo de las condiciones de la simulación)
- Generar una matriz 2D de coordenadas de partículas usando el código de generación de configuración inicial.
- Completar una simulación de Monte Carlo 2D usando el código de Monte Carlo y el correspondiente archivo run.txt.
- El simulaciones de Dinámica Browniana se pueden empezar a partir del la matriz 2D de la configuración inicial o a partir de la última configuración de la resultado de una simulación de Monte Carlo.
- Completar los análisis de muestreo, MSD, $g(r)$ etc. Usar VMD para visualizar la simulación.

2.1 GENERADOR DE LA CONFIGURACION INICIAL

Una matriz 2D de coordenadas de partículas es creada basada en los parámetros de entrada, a todas las partículas se les es dada una coordenada común z y todas las coordenadas resultantes están en unidades del radio de la partícula y normalizadas por este. El programa requiere las siguientes entradas:

- Fracción de área (basada en el diámetro de la partícula esférica esta ecuación se usa para el calculo del tamaño de la ventana de simulación con una fracción de área fija)

$$\varphi = \frac{n_{part} \pi r_{part}^2}{window_area}$$

- Número requerido de partículas

Variable declarada integer (un valor entero)

- Nombre del archivo de datos de salida.

Name.txt

- Coordenada z normalizada por el radio.

$$\frac{h_m}{a}$$

Se abre el código y se ejecuta, se entran los parámetros requeridos en la ventana del programa y el archivo de salida es guardado donde esta localizado el código.

2.2 PROGRAMA DE SIMULACION DE MONTE CARLO

Simulación 2D la cual provee coordenadas de partículas para la cual la energía de la configuración es mínima, las coordenadas están en unidades del radio de la partícula, un análisis de $g(r)$ es también una salida de este programa. Las entradas requeridas son:

- Número de partículas

Un valor entero (integer) debe ser igual al ingresado en el código de generación de configuración inicial.

- Número de ciclos (pasos)
- Número de pasos entre datos guardados
- Empezar a recolectar datos después de "" pasos
Al menos entre 10000 y 100000.
- Entrar el nombre del archivo de la configuración inicial de partículas
'Name.txt'
- Nombre del archivo de información de salida
Name_info.txt
- Nombre del archivo de la configuración de partículas de salida
Name_xyz.txt
- Nombre del archivo de salida para el g(r)
Name_gr.txt
- Radio de la partícula (nm)
- Temperatura (°C)
- Distancia para el cutoff (en radios de partícula)
Ver en la grafica del potencial versus distancia normalizada por el radio de la partícula el valor del eje x en el cual el potencial entre partículas tiende a cero.
- Densidad, fracción de área (basada en el diámetro de la partícula esférica esta ecuación se usa para el calculo del tamaño de la ventana de simulación con una fracción de área fija)
$$\varphi = \frac{n_{part} \pi r_{part}^2}{window_area}$$
- B_{pp}/kT se refiere a parámetros del potencial
- Kappa*A (referente a parámetros del potencial también)

Se deben suplir los parámetros necesarios en el archivo run.txt y guardarlo en la carpeta donde el código de Monte Carlo está localizado, también guardar la configuración inicial en este folder. Abrir el código de Montecarlo e iniciar el programa, los archivos de salida serán guardados en el mismo lugar que el código Monte Carlo.

2.3 PROGRAMA DE SIMULACION DE DINAMICA BROWNIANA

Este programa simula la difusión de partículas coloidales en 2D; la configuración de partículas de entrada puede ser tomada como la última configuración de partículas de una simulación de Montecarlo. El programa simula en dos dimensiones permaneciendo la coordenada z constante e igual a la introducida en el código de generación de configuración inicial, las interacciones hidrodinámicas entre partículas son despreciadas en la simulación, interacciones hidrodinámicas con el fluido (resistencia) e interacciones partícula-partícula están incluidas; las coordenadas de salida de las partículas son dadas en unidades de nm. Las entradas requeridas son:

- Número de partículas
Un valor entero (integer) debe ser igual al ingresado en el código de generación de configuración inicial.
- Número de ciclos (pasos)
- Intervalo para escribir datos de salida (pasos entre líneas de salida)
- Empezar a recolectar datos después de "" pasos
Al menos entre 10000 y 100000.
- Entrar el nombre del archivo de la configuración inicial de partículas
'Name.txt'
- Nombre del archivo de la configuración de partículas de salida
Name_xyz.txt
- Radio de la partícula (nm)

- Temperatura (°C)
- Fracción de área en términos del radio de la partícula

$$\varphi = \frac{n_{part} \pi r_{part}^2}{window_area}$$

- Paso de tiempo para la integración (ms)
- Tiempo inicial para empezar(ms)
- Tag: 'n' para nuevo archivo de coordenadas, 'o' para continuar un archivo
- Iduumy (entero negativo)

La simulación incorpora un programa de generación de números aleatorios como parte del cálculo de la "fuerza browniana". Dos simulaciones idénticas que corren con el mismo numero dummy inicial (idummy) proveerán resultados idénticos

- Fgrav (parámetro relacionado a la fuerza de gravedad ejercida sobre la partícula)
- Debye (longitud de Debye necesaria solo cuando fuerzas electrostáticas son estudiadas)
- Bpp (parámetro del potencial electrostático entre partículas)
- F_{hW} (constante de boltzman multiplicada por la temperatura y normalizada por el radio de la partícula)
- Fac1 y Fac2 (son constantes relacionadas con la resistencia que opone al fluido)

Se suplen los parámetros necesarios en el documento run.txt y se guarda el archivo en la carpeta donde el código de Dinámica Browniana esta localizado. También se guarda la configuración inicial en esta carpeta. Abrir el código de Dinámica Browniana y correr el código, los archivos de salida se guardan en la misma carpeta donde el código esta localizado.

3. METODOLOGIA

Las simulaciones realizadas se dividen en dos grupos básicos ambos como simulaciones en Dinámica Browniana, el primer grupo de simulaciones pretende reproducir el comportamiento descrito por Chakrabarti y colaboradores a pequeña escala y con fracción de área 0.3 de la estructura como función del potencial atractivo de tipo agotamiento, y en el segundo tipo de simulaciones se observa cómo responden este tipo de estructuras a diferentes tipos de atracción de una superficie moldeada químicamente en forma de parábola y cuadrada o cuasi-física.

3.1 ESTRUCTURA COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL

Chakrabarti y colaboradores [9], muestran como al incrementar el potencial atractivo de tipo agotamiento la estructura morfológica de los cristales formados es distinta, como se observa en la figura 4. (Tomada directamente de la referencia) a bajos potenciales de atracción la estructura son cristales circulares y la fase dispersa no cristal es abundante tal y como nos imaginaríamos la fusión de un sólido, para nivel medio de potencial los cristales son mas largos que anchos y la fase dispersa no cristal es poca tal como la sublimación de un sólido, y por ultimo tenemos que para altos potenciales la morfología es ramificada y lineal lo que denominan fractal sin presencia de fase dispersa como un cristal y vacio.

Antes de efectuar la simulación del nanocable se debió primero demostrar que el código de Dinámica Browniana desarrollado por el grupo de investigación reproducía el comportamiento ya descrito pero en un sistema a menor escala sobretodo el nivel mas alto de atracción 7.00kT el cual posee la estructura lineal de interés con la cual se pretende desarrollar el cable. Se tomaron 256 partículas de sílice con un radio de 500nm y fracción de área 0.3, el tamaño de la miscela

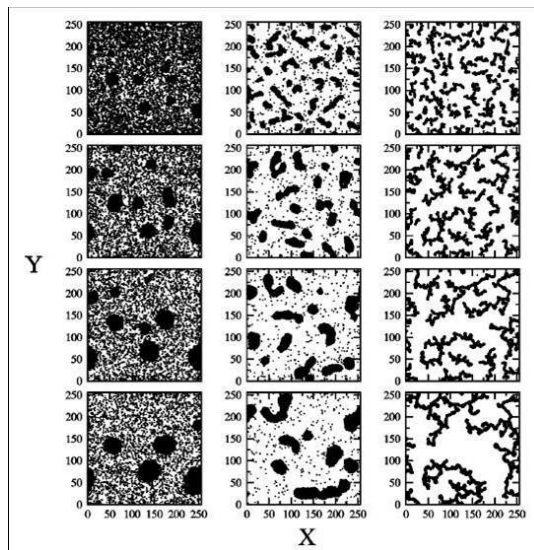
50nm de radio, el potencial de agotamiento es como lo describen Azakura y Oosawa [10] más una función que simula la esfera rígida como lo uso Chakrabarti dado por la siguiente expresión:

$$u_{pp}(r) := k \cdot T \cdot \left(\frac{r}{2a} \right)^{-36} - \frac{4\pi}{3} (a + L)^3 \left[1 - \frac{3r}{4(a + L)} + \frac{(r)^3}{16 \cdot (a + L)^3} \right] (P)$$

Donde a representa el radio de la partícula coloidal, L el radio de la miscela y P la presión osmótica calculada como una solución ideal según la ley de van Hoff, k es la constante de Boltzmann, y U_{pp} es el potencial partícula-partícula.

La ecuación descrita posee un mínimo el cual mide la fuerza de la atracción, este se fija para ser de 3.25, 4.00 y 7.00 kT, entendiendo que kT tiene unidades de energía.

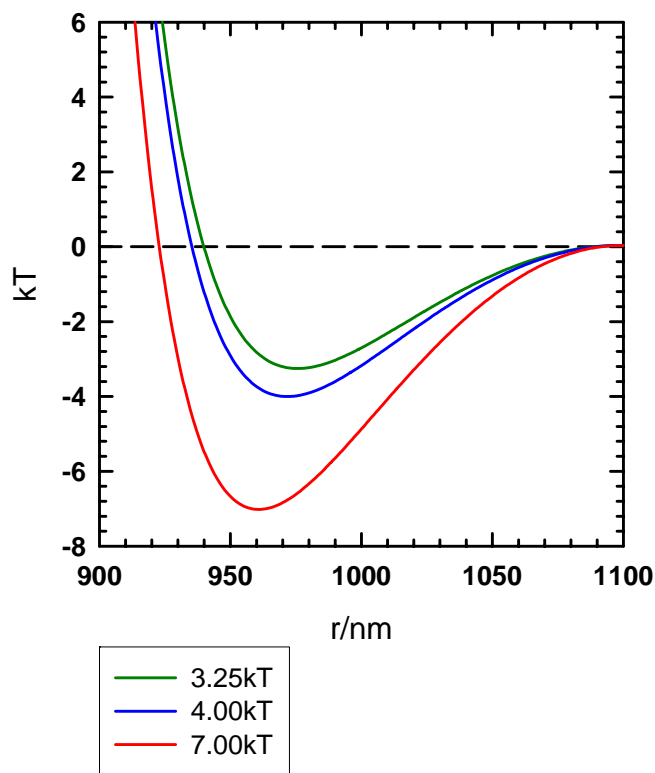
Figura 3. Evolución de la estructura como función del potencial descrita por Chakrabarti donde se observan los fractales para nivel alto de atracción o potencial de agotamiento. Evolución temporal de tres diferentes niveles de atracción. La primera fotografía muestra fotografías en $t = 3000, 6000, 23000$ y 40000 para $|U_m| = 3.25$. La segunda columna muestra fotografías en $t = 3000, 20000, 43000$ y 84000 para $|U_m| = 4.00$. La tercera columna muestra fotografías en $t = 1000, 3000, 10000$ y 86000 para $U_m = 7.00$, la morfología de los coloides agrupados muestra distintos cambios cuando la profundidad del potencial es variado.



Así las simulaciones que se realizaron fueron las mismas descritas por Chakrabarti siguiendo el siguiente esquema y con los perfiles de potencial mostrados en la figura 4:

Figura 4. Perfil de potencial, gráfica del potencial usado para la simulación de Dinámica Browniana con los parámetros de ajustados para obtener los mínimos 3.25 (potencial de atracción bajo), 4.00 (potencial de atracción medio,) y 7.00kT (potencial de atracción alto).

Potencial Profile



- Construir una configuración inicial Cúbica Centrada en las Caras en 2D para 256 partículas con fracción de área 0.3 con el código generador de la configuración inicial.
- Realizar una simulación de Montecarlo con potencial de Esfera Rígida MCHS (HS por sus iniciales en inglés), con fracción de área 0.3, 1000000

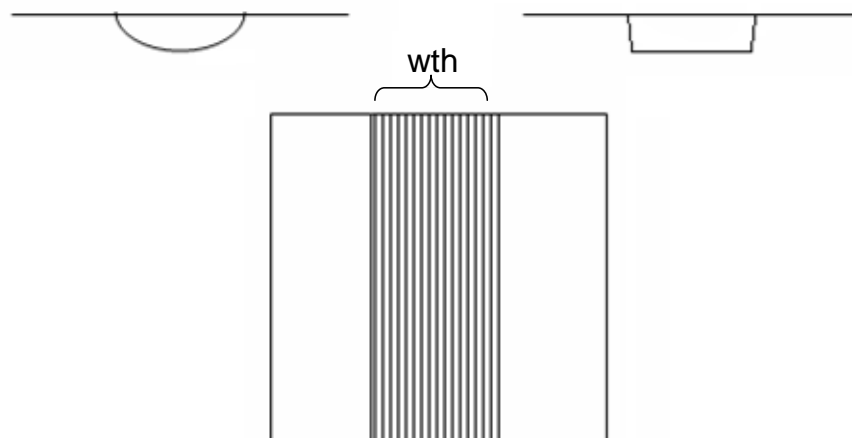
de pasos en total, empezando a recolectar pasos a partir del paso 50000 y guardando datos cada 1000 pasos con el código de Montecarlo.

- Tomar la última configuración de MCHS como configuración inicial para las simulaciones en BD.
- Realizar las simulaciones en BD para atracción de 3,25, 4.00 y 7.00kT con 50000000 pasos en total, escribiendo cada 10000 pasos e ignorando los primeros 10000, con fracción de área de 0.3 y un paso para integración de 0.0011ms.
- Construir un video con ayuda de VMD para visualizar los resultados.
- Comparar cualitativamente los resultados con los descritos por Chakrabarti.

3.2 SIMULACIÓN DEL NANOCABLE

El sistema anteriormente descrito se redujo en tamaño a aproximadamente la quinta parte para economizar en tiempo de simulación, además según datos reportados por el grupo de investigación de simulaciones anteriores para efectos de superficies moldeadas físicas y químicas se obtienen datos estadísticos confiables a pequeña escala.

Figura 5. Representación de canal parabólico y cuadrado sobre la caja de simulación, la zona rayada corresponde al lugar donde este es aplicado dentro de la caja de simulación.



Se tomaron 50 partículas para ser simuladas con las mismas características de atracción interparticular pero sobre un canal ubicado en el centro de la caja de simulación a manera de superficie moldeada químicamente como se muestra en la figura 3, el ancho de canal escogido fue de 3.1, con el objetivo de fijar cerca de 3 partículas en el canal y el 0.1 adicional para permitir el movimiento browniano dentro de este.

Entonces se siguió el siguiente esquema para las simulaciones del nanocable:

- Construir una configuración inicial Cúbica Centrada en las Caras en 2D para 50 partículas con fracción de área 0.3 con el código generador de la configuración inicial.
- Realizar una simulación de Montecarlo con potencial de Esfera Rígida MCHS (HS por sus iniciales en ingles), con fracción de área 0.3, 1000000 de pasos en total, empezando a recolectar pasos a partir del paso 50000 y guardando datos cada 1000 pasos con el código de Montecarlo.
- Tomar la última configuración de MCHS como configuración inicial para las simulaciones en BD.
- Construcción de la ecuación para describir el potencial de la superficie moldeada químicamente y derivarla para encontrar la fuerza como función de la distancia.
- Ajustar los parámetros de potencial interparticular iguales a 3.25, 4 y 7kT como en la sección 3.1.
- Realizar las simulaciones en BD para atracción de 3,25, 4.00 y 7.00kT con 50000000 pasos en total, escribiendo cada 10000 pasos e ignorando los primeros 10000, con fracción de área de 0.3 y un paso para integración de 0.0011ms, cada uno de estos con profundidad de canal igual a 3, 6, 9 y 12kT para canal parabólico y cuadrado.
- Construir un video con ayuda de VMD para observar la simulación, y construir los histogramas en 2D de muestreo de partículas.

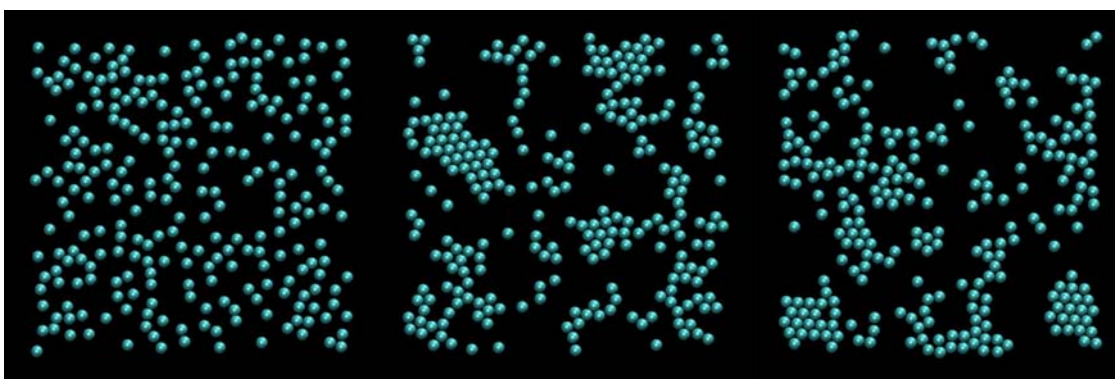
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1 ESTRUCTURA COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL

Las simulaciones realizadas en dinámica browniana arrojan como resultado una serie de tablas las cuales deben ser convertidas y visualizadas, las siguientes son fotos del la evolución de los sistemas construidos para intentar reproducir el comportamiento ya descrito por Chakrabarti y colaboradores.

Para el mínimo en el perfil de potencial de atracción correspondiente a $3.25kT$ no se observa en las fotos figura 6 pero si en el video (incluido como material adicional), que los cristales se forman y disuelven, se podría pensar en una dependencia del tamaño del sistema, o explicarse según la teoría de nucleación, es posible que el tamaño necesario para empezar la formación del cristal sea mas grande que 256 partículas aun así esta explicación necesita mas soportes.

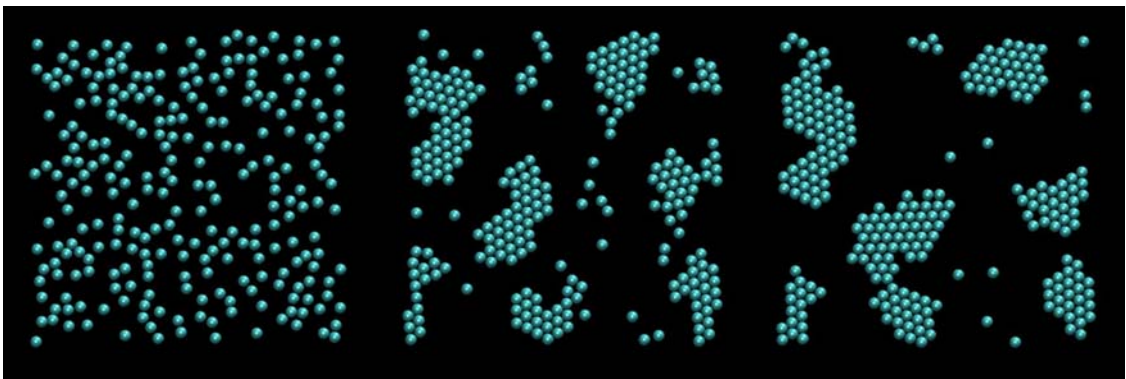
Figura 6. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción $3.25kT$ para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.



Para el mínimo en el perfil de potencial de atracción correspondiente a $4.00kT$ La figura 7 muestra los resultados que se encuentran muy similares a los mostrados por Chakrabarti, las partículas se agregan en formas casi redondeadas y

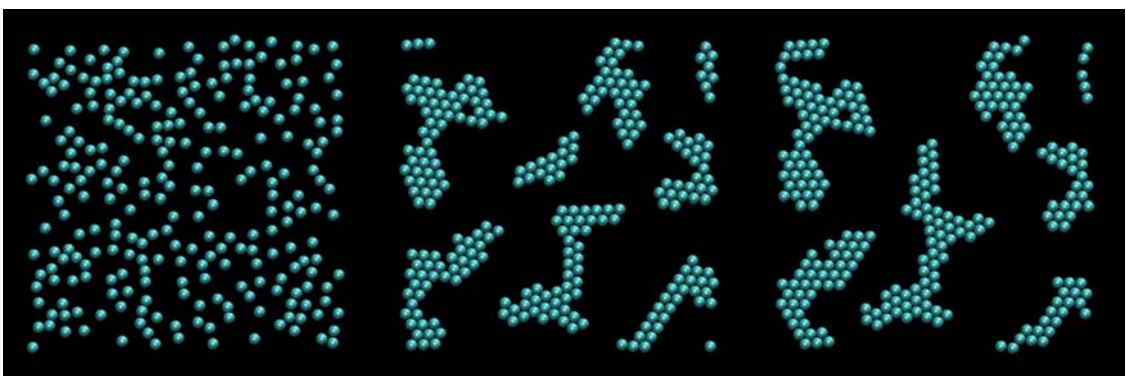
formando cristales además las partículas de la frontera del cristal se liberan y unen constantemente pero con la permanencia del cristal, este es un comportamiento de dos fases la dispersa y el cristal.

Figura 7. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción 4.00kT para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.



Para el mínimo en el perfil de potencial de atracción correspondiente a 7.00kT las partículas se agregan en estructura lineal sin formar una segunda fase dispersa como se observa en la figura 8, este tipo de estructura es la de primera importancia en este documento pues es a partir de la cual se pretende crear el nanocable.

Figura 8. Evolución en el tiempo para el sistema de atracción 7.00kT para la configuración inicial, la mitad del tiempo y la configuración final en dinámica browniana.



El que para 3.25kT de atracción no se encuentren los mismos resultados que Chakrabarti reporta no es de preocupar dado que la estructura mas importante que se estaba buscando eran los fractales formados en niveles altos de atracción, en este punto se demuestra que el código aunque no en su totalidad, y sin saberse la verdadera razón, reproduce los resultados esperados para proseguir con la simulación del nanocable lo cual es satisfactorio.

4.2 SIMULACIÓN DEL NANOCABLE

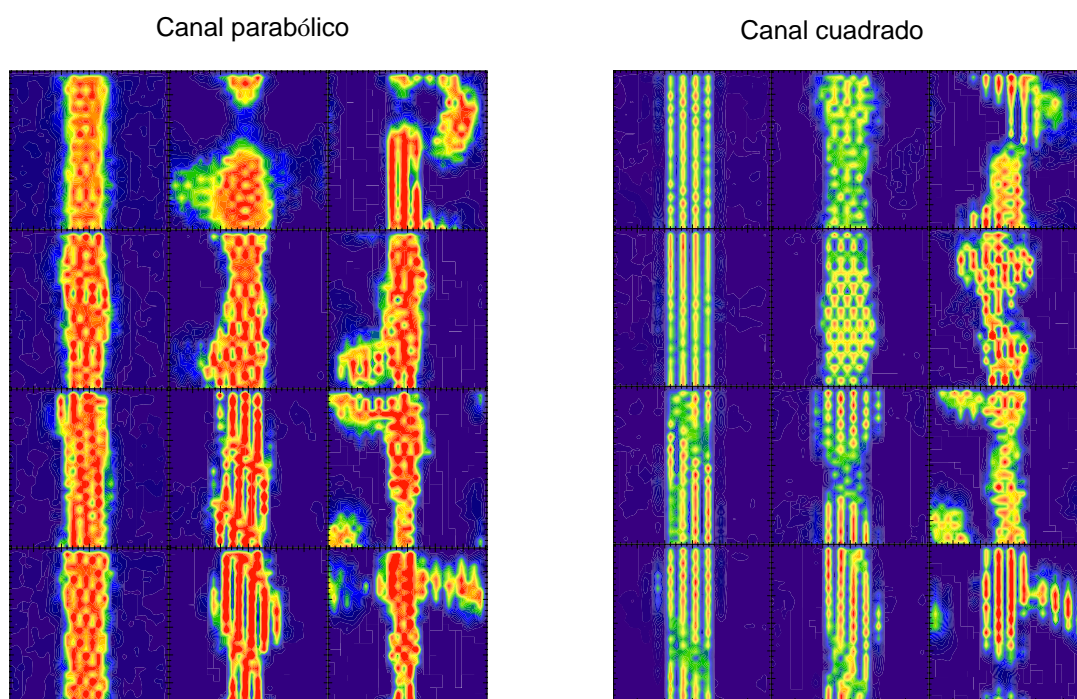
Los resultados de la simulación del nanocable también se visualizan en VMD y se adicionan dos línea blancas sobre la superficie para delimitar el canal creado, la superficie dentro de las dos líneas corresponde a la superficie moldeada químicamente sobre la cual se pretende crear el nanocable, los dos tipos de canales creados, parabólico y cuasi-cuadrado (o físico) son analizados en cuanto a si forman o no un cristal lineal sobre su superficie con los diferentes tipos de atracción entre partículas con ayuda de los histogramas en 2D.

El canal parabólico se escogió por que el grupo ha investigado sobre superficies moldeadas químicamente con esta geometría antes pero no en forma de canal, para estos ha desarrollado ya teorías sobre la difusión, y la cantidad de energía necesaria para abandonar la superficie y migrar [16], y el canal cuadrado por que simula una superficie moldeada físicamente.

Este es el primer estudio que el grupo realiza sobre el tipo de superficies moldeadas químicamente que se escogió, por ende, no se posee una teoría sobre su comportamiento ni de su difusión sobre estos, es así que el presente aunque es un estudio por simulación, también es experimental, puesto que se hacen varios intentos a diferentes condiciones para observar solo el comportamiento.

Los histogramas muestran las zonas de mayor muestreo de las partículas, donde las zonas moradas corresponden a bajo nivel de muestreo y las zonas rojas a altos niveles de muestreo, las dos graficas no se encuentran a la misma escala de color, este se ajusto de manera que permitiera ver la estructura cristalina.

Figura 9. Histogramas en 2D para el canal parabólico y cuadrado, profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (último renglón) con atracción de 3.25kT entre partículas (primera columna), 4.00kT (segunda columna) y 7.00kT (última columna).



En la figura 8 se puede observar primero que todo que la superficie moldeada químicamente existe por que las partículas pasan la mayoría del tiempo en la zona del canal y se observa una estructura hexagonal en el empaquetamiento dentro del cristal propia de un cristal coloidal en 2D.

4.2.1 Atracción de 3.25kT. Los histogramas muestran que se presentan mayor localización y orden en de las partículas dentro del canal cuadrado que el parabólico, pero presentándose aun migraciones y disolución del cristal en el tiempo (obsérvese el video en el material adjunto), este tipo de comportamiento

presentaría dificultades si se intentara construir el nanocable con estas condiciones.

Los anexos C y D muestran la representación en VMD de las simulaciones sobre el canal parabólico y cuadrado respectivamente, con atracción de 3.25kT entre partículas. Para todas las profundidades estudiadas en los dos tipos de canal la introducción de la atracción con la nueva superficie ayuda en el desarrollo de la fase cristal y esta aumenta con la profundidad del canal.

4.2.2 Atracción de 4.00kT. En esta ocasión es evidente que la atracción hace que la fase dispersa sea menor y la mayoría de las partículas se agolpen hacia el cristal (obsérvese el video en el material adjunto), pero no se presenta la disolución del cristal como en el caso de 3.25kT de atracción, en estas el cristal siempre permanece en el centro para todos los casos y además se observa que la profundidad de 3kT no es capaz de orientar totalmente el crecimiento del cristal de forma lineal -como se ve en los histogramas- en el canal parabólico lo cual si sucede en el canal cuadrado mostrando nuevamente ventajas la configuración cuadrada frente a la parabólica.

El anexo E y F muestran la representación en VMD de las simulaciones sobre el canal parabólico y cuadrado respectivamente con atracción entre partículas de 4.00kT donde se observa también que a medida que aumenta la profundidad del canal la orientación de crecimiento del cable permanece como en el caso de profundidad de canal correspondiente a 9kT y 12kT. Esto es favorable para la construcción del nanocable.

4.2.3 Atracción de 7.00kT. Es tal vez, el sistema sobre el cual se tienen mayores expectativas para los resultados puesto es una de las motivaciones la estructura fractal que se predijo formaban con el tipo de potencial que se estaba estudiando, pero en contra a todo, esta configuración como se observa en los anexos 7 y 8 no

presento los mejores resultados para cualquiera de las simulaciones realizadas en los dos tipos de canales, la atracción entre partículas es tan grande que no es posible redireccionar el crecimiento del cristal, así el que las partículas se encuentren en dos fases dispersa y cristal hace posible que difundan y pasen sobre este quedándose ahí como en los casos de atracción baja y media.

Como se observa en los histogramas no de manera lamentable, este nivel de atracción genera la formación de cristales en regiones fuera de la superficie del canal, es también notable que el cristal es bastante estable presentándose no difusión de monómeros y si el movimiento del cristal en conjunto (obsérvese el video en el material adjunto).

Este tipo de comportamiento no previsto no es satisfactorio en lo que refiere a la formación del nanocable sobre la superficie moldeada químicamente a partir de una estructura fractal, pero los resultados muestran que la atracción media es un medio posible de construcción.

Los videos adjuntos muestran que sobre los canales al intentar construir el cristal se desarrollan defectos lineales y de borde de grano, los cuales se mueven a través del cable, este tipo de defecto podría presentarse por la pequeña curva que provoca el forzar con el exponente igual 200 en el canal cuadrado, pero esto no es una conclusión dado que necesita desarrollarse entonces simulaciones en 3D para corroborar este hecho.

CONCLUSIONES

El código de dinámica browniana desarrollado por el grupo de investigación en coloides del Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University es capaz de reproducir un comportamiento observado antes por Chakrabarti para el caso de atracción de potencial de agotamiento de $7.00kT$ entre partículas que es sobre el cual se pensaba construir el nanocable.

El presente trabajo demuestra que es viable construir un nanocable fotonico sobre una superficie moldeada químicamente vía potencial de agotamiento, desde un punto de vista exploratorio, pero que las mejores condiciones para dicho crecimiento no son a partir de cristales fractales como se supuso en un comienzo sino a través de potenciales medios de atracción del potencial estudiado como por ejemplo $4.00kT$ los cuales desarrollan la difusión de monómeros de partículas de sílice sobre toda la superficie de simulación con lo que se permite a estas ubicarse sobre el canal.

Se demostró también de manera exploratoria y visual que un canal cuadrado (o cuasi-físico) presenta mejor control del crecimiento del cable sobre el canal que una superficie parabólica, las cuales fueron probadas en este documento, pero también que los dos presentan un tipo de defectos en las zonas del canal. Estos tipos de defectos se asumieron podrían presentarse por la pequeña curva presentada al forzar un cuadrado con el exponente $n=200$ en la ecuación para el potencial de la superficie moldeada químicamente ya que representan en mayores ocasiones en el canal cuadrado.

RECOMENDACIONES

Realizar simulaciones en sistemas de mayor tamaño para verificar una dependencia del número de partículas sobretodo en atracción entre partículas de 3.25kT donde no se presento formación de cristal para observar si existe un tamaño crítico para empezar el crecimiento como se explicaría por la teoría de la nucleación.

Ya que el canal cuadrado (o cuasi físico) presenta las mejores condiciones para el desarrollo del cristal se deberían realizar simulaciones en tres dimensiones para obtener un comportamiento mas real, así también se deberá incluir un tipo de interacción entre la pared no moldeada químicamente según el material que se escoja.

Cambiar el tipo de potencial que simula una esfera rígida que asume Chakrabarti por un potencial repulsivo de tipo electroestático entre las partículas con los datos para sílice en medio acuosa alcalina, ya que estas son las condiciones que se pueden crear el laboratorio del grupo de investigación.

Desarrollar un modelo para la difusión sobre el canal analizando el desplazamiento cuadrático medio sobre el canal, sobre la superficie exterior al canal, y sobre toda la superficie para posibilidades de comparación y observar los tiempos necesarios para que el sistema estabilice.

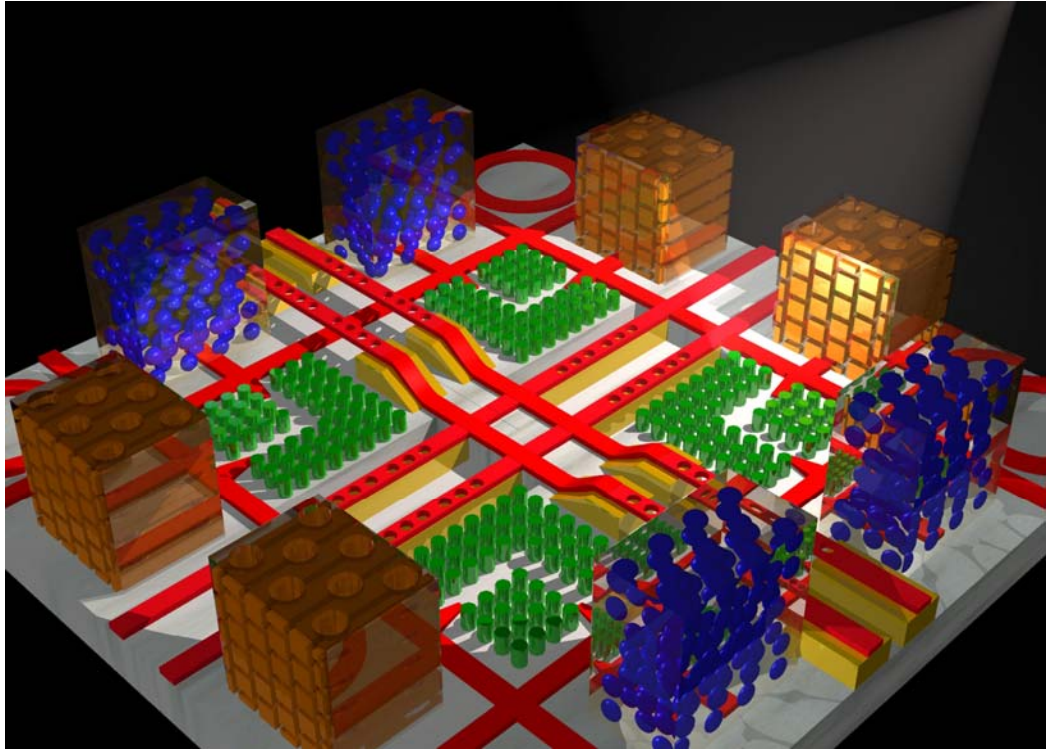
Calcular las funciones de muestreo, $g(r)$, función de correlación de orden de enlace Ψ_6 y desplazamiento cuadrático medio para compararlas con la teoría existente de la referencia 16 para la superficie moldeada químicamente estudiada en ese caso.

BIBLIOGRAFIA

1. VAN BLAADEREN, A.V., Krassimir P. HOOGENBOOM, Jacob P. VOSSEN, Dirk L. J. YETHIRAJ, Anand. DULLENS, Roel. VAN DILLEN, Teun, POLMAN Albert, *Manipulating colloidal crystallization for photonic applications: from self-organization to do-it-yourself organization*. C.M. Soukoulis (ed.). *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century*, © 2001 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands., 2001: p. 239-251.
2. GAST, A.P.R., William B, *Simple order in complex fluids*. *Physics today*, 1998.
3. Anderson, V.J. and H.N.W. Lekkerkerker, *Insights into phase transition kinetics from colloid science*. *Nature*, 2002. 416(6883): p. 811-815.
4. Marjolein Dijkstra, J.M.B.a.R.E., *Phase behaviour and structure of model colloid-polymer mixtures*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999. 50(10079-10106): p. 0953-8984.
5. J.W. Tavaolia, P.J.D.a.A.F.R., *The polymer and salt induced aggregation of silica particles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007. 293(1-3): p. 167-174.
6. Huang H, R.E., *Thermodynamically stable dispersions induced by depletion interactions*. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005. 290(2): p. 336–342.
7. Denis, F.A., et al., *Nanoscale Chemical Patterns Fabricated by Using Colloidal Lithography and Self-Assembled Monolayers*. *Langmuir*, 2004. 20(21): p. 9335-9339.
8. M. Allard, E.H.S.P.C.L.E.K., *Colloidal Crystals Grown on Patterned Surfaces*. *Advanced Materials*, 2004. 16(15): p. 1360-1364.
9. Juan J. Cerdà, T.S., C. M. Sorensen, and A. Chakrabarti, *Kinetics of phase transformations in depletion-driven colloids*. *Physical review E* 2004. 70(011405).

10. Sho Asakura, F.O., *Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules*. Journal of Polymer Science, 1958. 33(126): p. 183-192.
11. ALBERT EINSTEIN, P.D., *INVESTIGATIONS ON THE THEORY OF THE BROWNIAN MOVEMENT*. DOVER PUBLICATIONS, INC., 1905.
12. Donald, L.E. and J.A. McCammon, *Brownian dynamics with hydrodynamic interactions*. The Journal of Chemical Physics, 1978. 69(4): p. 1352-1360.
13. CHEN, J.C.K., Albert S. , *Brownian dynamics, Molecular dynamics, and Montecarlo Modeling of colloidal system*. Advances in colloid and interfacial science, 2004. 112: p. 159-173.
14. Nicholas, M., et al., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. The Journal of Chemical Physics, 1953. 21(6): p. 1087-1092.
15. Lee, W. and P.V. Braun, *Epitaxially grown colloidal crystals of silica microspheres on patterned substrate of triangular arrays*. Materials Science and Engineering: C, 2007. 27(5-8): p. 961-967.
16. Bevan, M. and Bahukudumbi P. Imaging energy landscapes with concentrated diffusing colloidal probes. The Journal of Chemical Physics, 2007. 126(24): p. 24

Anexo A. Micropolis fotónica



“La figura de arriba retrata una micropolis fotonica, un collage imaginario de muchas diferentes dispositivos cristales fotonicos. En lugar de tratar de atribuir alguna asociación con sentido colectivo, solo se describen los diferentes componentes que se pueden observar en la figura.” (Tomada directamente de la página Web del grupo de investigación en cristales fotonicos del Instituto de Tecnología de Masachuset)

Anexo B. Ecuaciones y modelo que describen la superficie moldeada químicamente.

La ecuación de una parábola desplazada Wd unidades hacia el eje negativo y esta dada por la siguiente ecuación en el plano xy :

$$y = 4 \cdot ax^2 - wd$$

Si y representa el potencial extra adicionado por la superficie moldeada químicamente y x la separación entre partículas r se tiene la forma de calcular el valor de $4a$ para un ancho de canal dado wth en el cual el potencial es igual a cero es decir:

$$r = wth \rightarrow \frac{U}{kT} = 0$$

$$r = 0 \rightarrow \frac{U}{kT} = -wd$$

Introduciendo esto y cambiando las variables se tiene la ecuación que describe la superficie moldeada químicamente en términos del ancho y profundidad del canal parabólico.

$$\frac{U}{kT} = \left(\frac{wd}{wth} \right) \cdot r^2 - wd$$

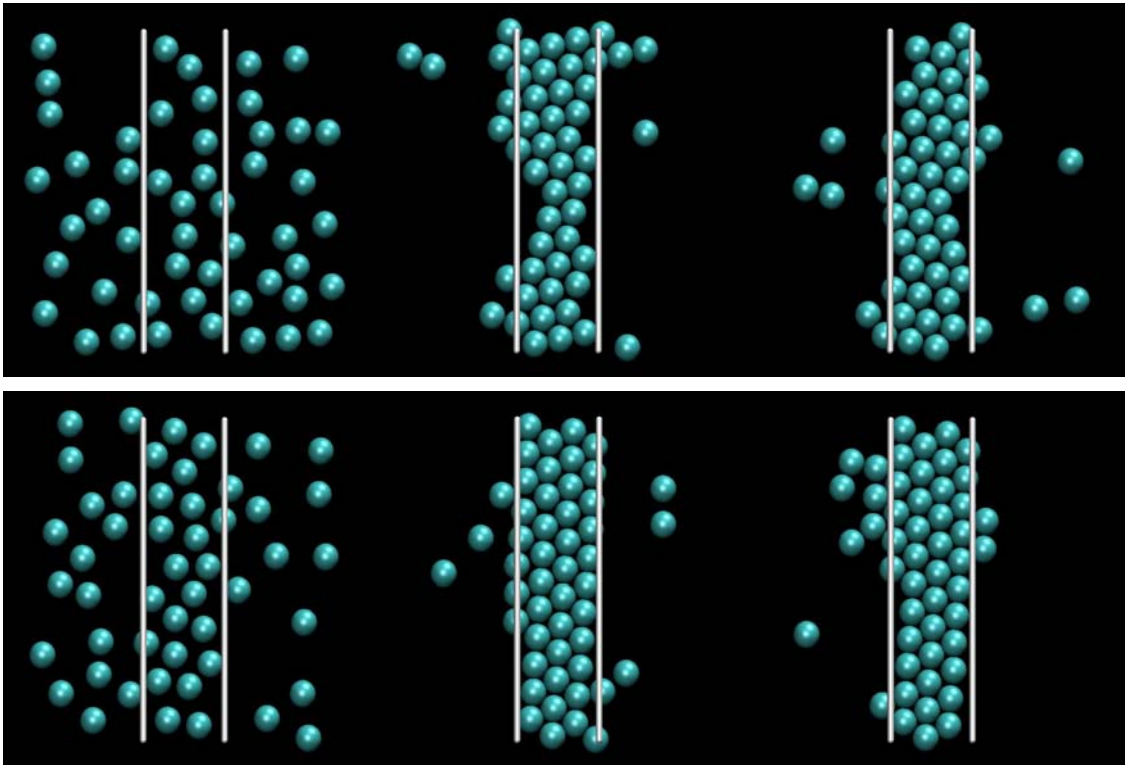
Para la construcción del canal cuadrado es necesario solamente modificar el exponente 2 por 200, dado que esto aplana la curva.

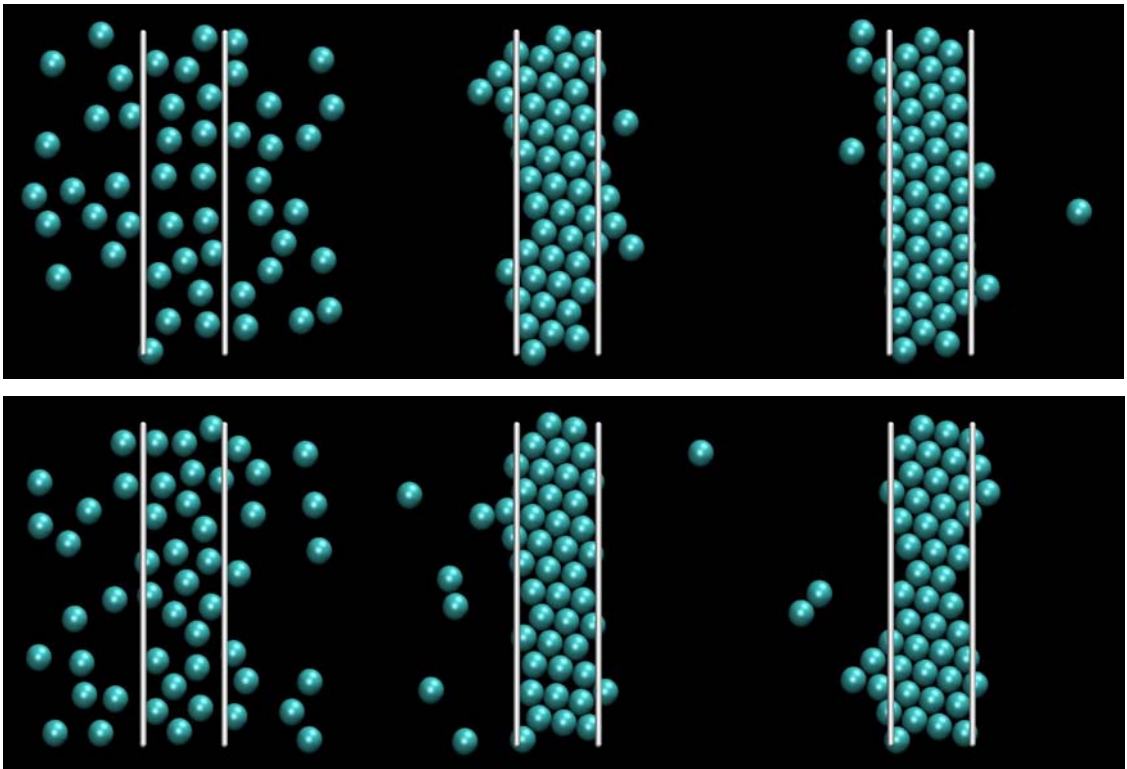
Esta ecuación descrita arriba es el potencial, puesto que su derivada es la fuerza ejercida sobre las partículas debe ser derivada e insertada dentro del código para esto se adiciono una constante de dimensionalidad C para llevar las unidades a nanometros y nanoNewtons que son las unidades que maneja el programa.

$$F = C \cdot kT \frac{d}{dr} \left[\left(\frac{wd}{wth} \right) \cdot r^2 - wd \right]$$

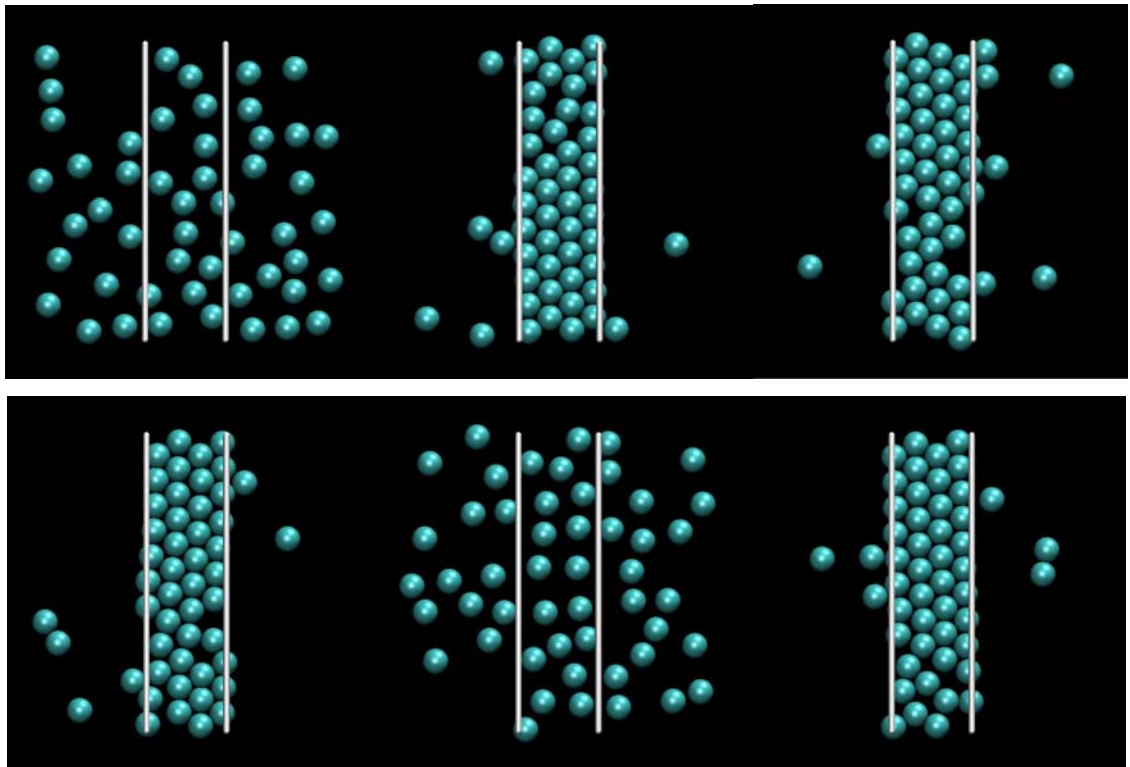
La anterior ecuación fue la adicionada al código fortran para cuando la separación en el canal era inferior a w_{th} .

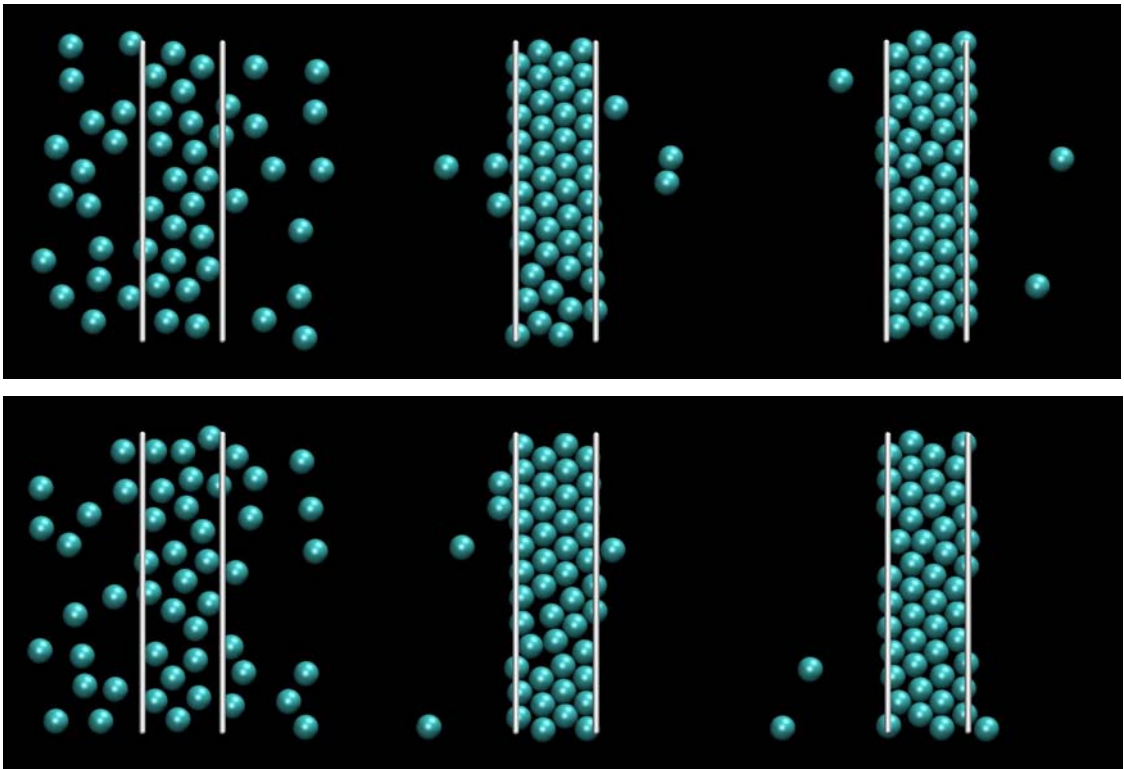
Anexo C. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 3.25kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.



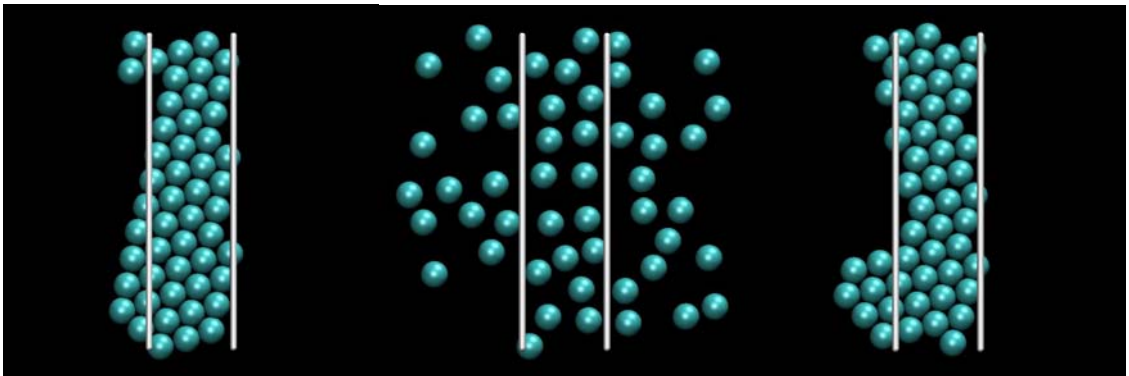
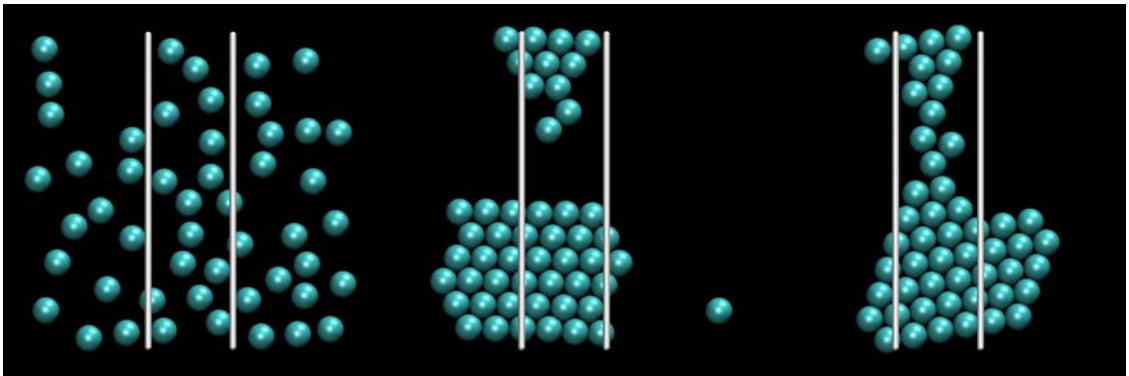


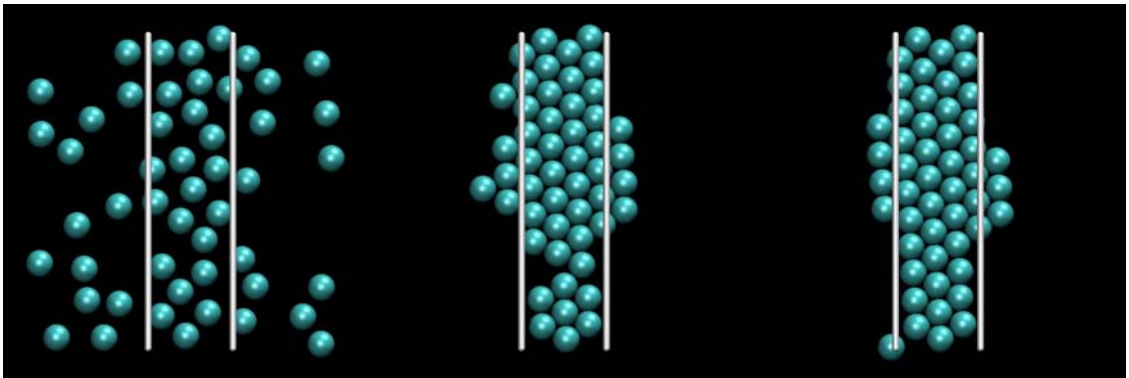
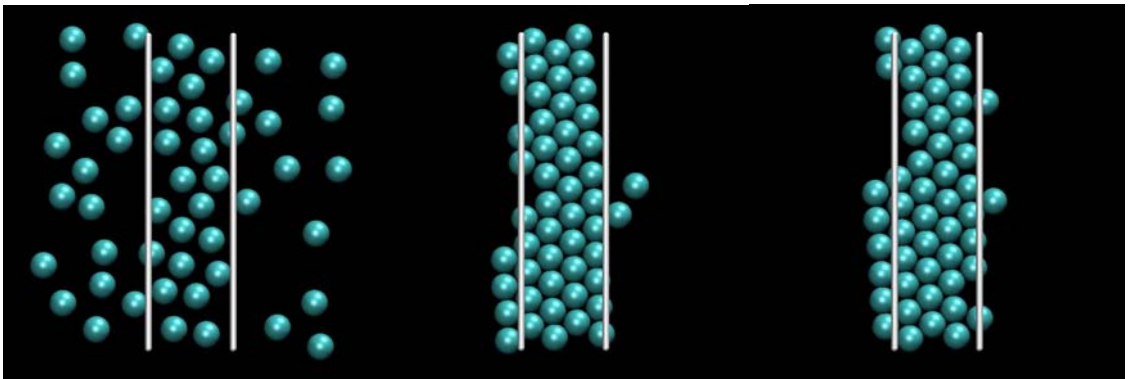
Anexo D. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 3.25kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.



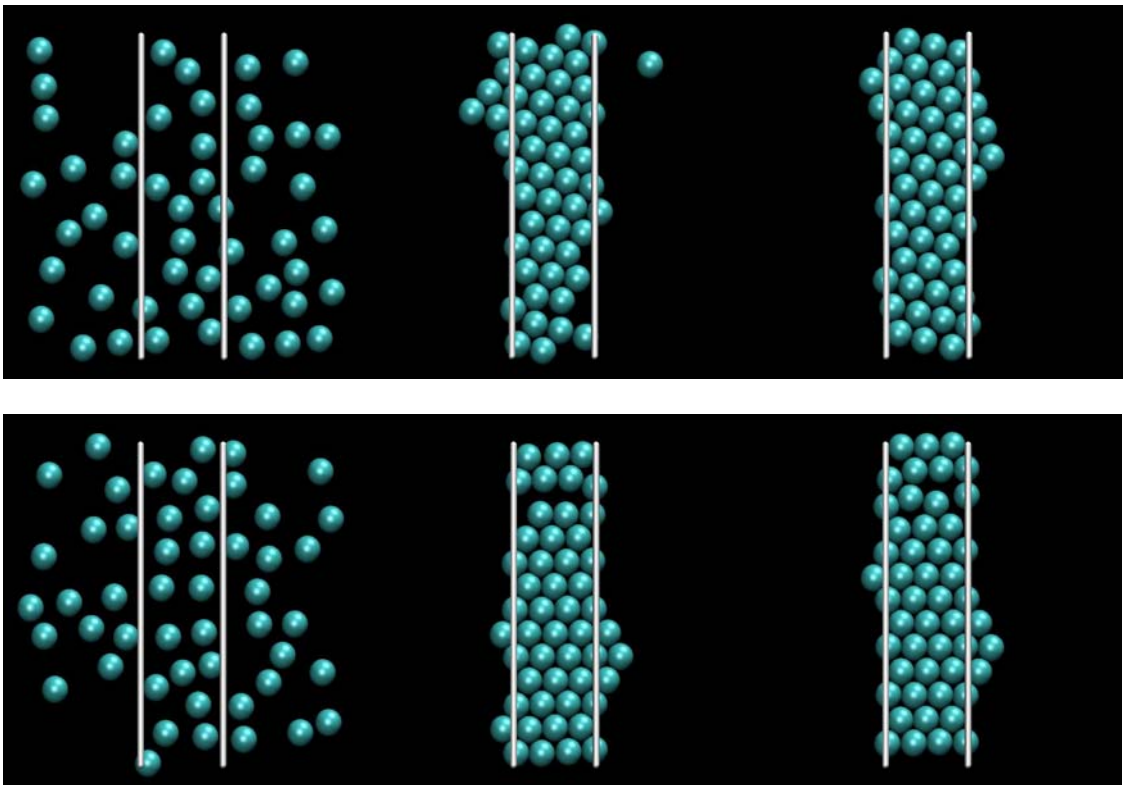


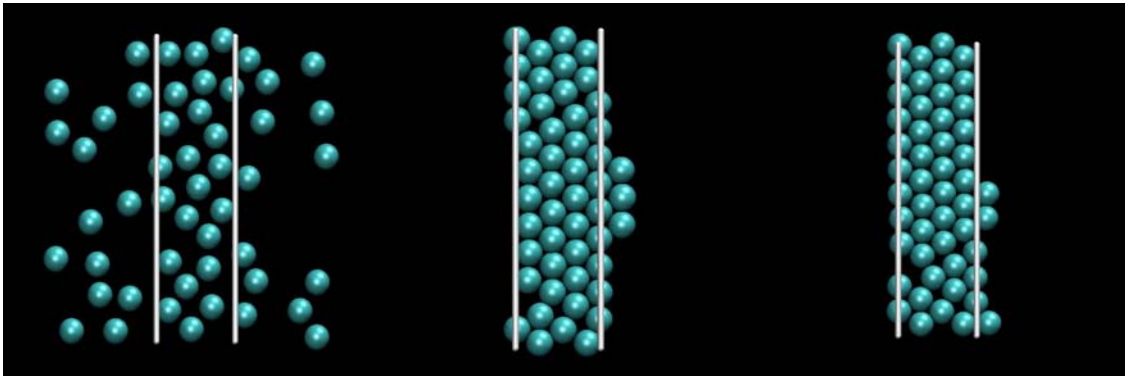
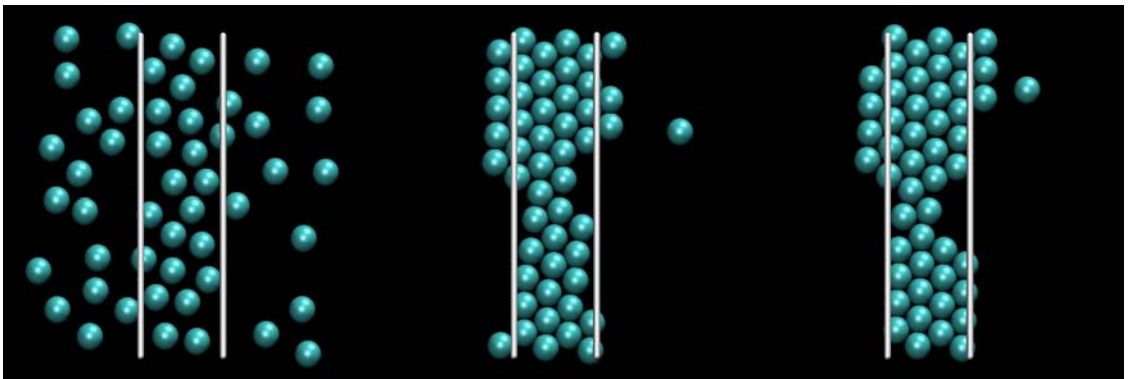
Anexo E. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 4.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.



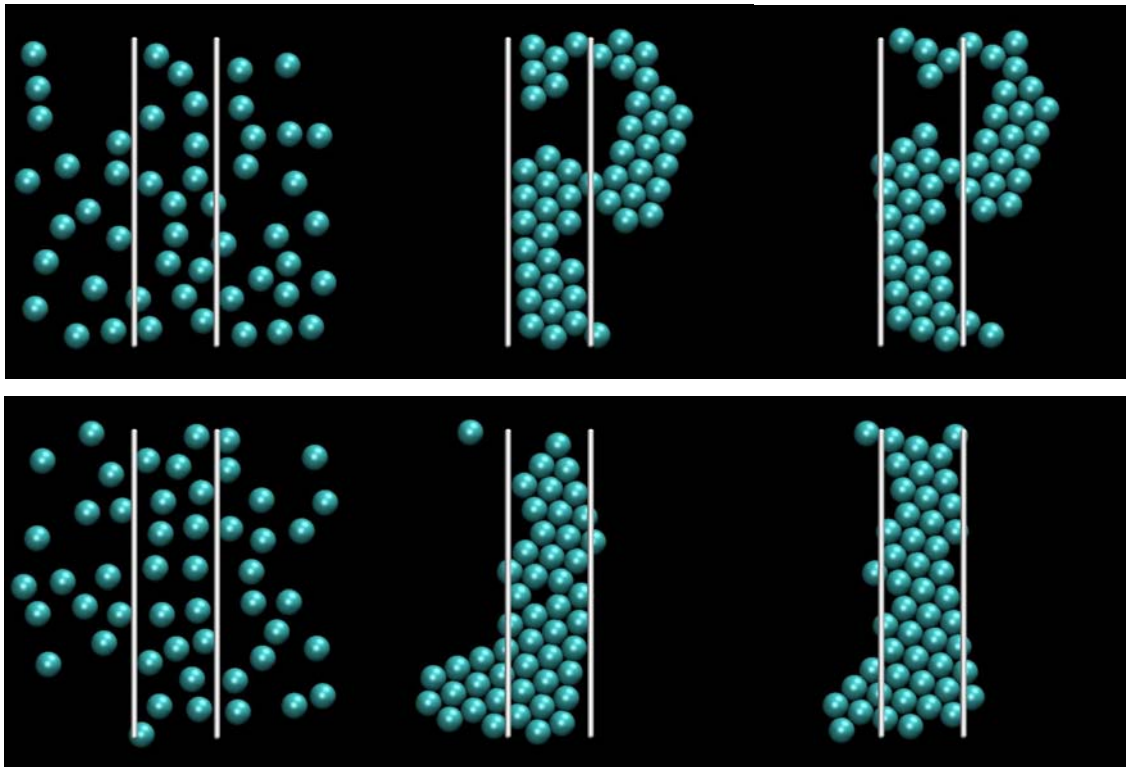


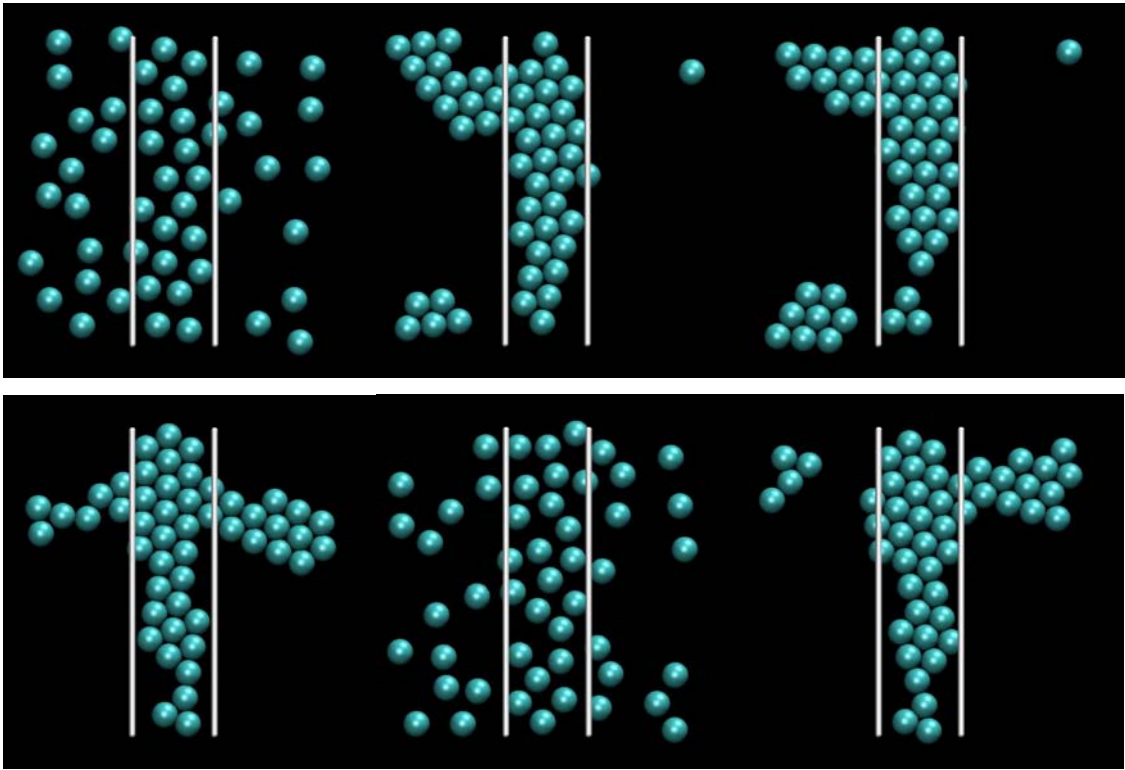
Anexo F. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 4.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.





Anexo G. Simulaciones sobre el canal parabólico de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 7.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.





Anexo I. Simulaciones sobre el canal cuadrado de profundidad 3kT (primer renglón), 6kT (segundo renglón), 9kT (tercer renglón) y 12kT (ultimo renglón) con atracción de 7.00kT entre partículas, la primera columna corresponde a la configuración inicial, la segunda columna a la mitad del tiempo de simulación y la ultima a la configuración final.

