



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Efectos del gradiente de curvatura en la  
distribución y difusión de coloides confinados a  
curvas y superficies”

**Tesis que presenta**

**Omar Alejandro Ramírez Garza**

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Directores de tesis: Dr. José Miguel Méndez Alcaraz  
Dr. Pedro González Mozuelos

Ciudad de México

Julio, 2021



---

---

## Resumen

Las propiedades estructurales y difusivas de coloides confinados a moverse sobre curvas y superficies ofrece un terreno fértil para originales análisis, puesto que las restricciones geométricas inducen interesantes características que no están presentes en espacios planos. Dada la pertinencia de tales fenómenos a los procesos biológicos y fisicoquímicos, ambos con innovadoras y potenciales aplicaciones, el desarrollo de conceptos y metodologías necesarias para su profundo entendimiento es imprescindible. El presente estudio discute dos algoritmos generales y rigurosos sobre la implementación de simulaciones de dinámica browniana, que resuelven las dificultades y deficiencias inherentes a los esquemas convencionales de primer orden. Aún basados en el precepto de Ermak-McCammon, este enfoque identifica los fundamentos de los espacios curvos, y señala las propiedades canónicas que deben cumplir los algoritmos que simulan estos sistemas. En particular para los sistemas sobre curvas, se encuentra que para partículas libres de gas ideal, el desplazamiento cuadrático medio,  $\langle(\Delta S)^2\rangle$ , tendrá la misma forma y regímenes, siempre y cuando se exprese en coordenadas de arco  $S$ , definidas por medio de la primera forma fundamental. Manifestando un régimen libre y uno saturado, el cambio de un régimen al otro se presenta cuando la difusión ha alcanzado aproximadamente una porción de  $1/2\pi$  ( $\sim 16\%$ ) del perímetro. Para sistemas con interacciones de largo alcance, se observa correlación con la curvatura y concavidad de la curva; la función de distribución de un sólo cuerpo,  $g_\omega(S)$ , presenta sus mayores valores para los sitios cóncavos de mayor curvatura, y valores siempre por debajo del valor de control para los convexos de mayor curvatura. Por otro lado, para coloides confinados a superficies, se encuentra que su auto-difusión,  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r}; t)$ , exhibe una dependencia con el gradiente de curvatura, propagándose más deprisa hacia las regiones de mayor curvatura gaussiana, que hacia los de menor curvatura. Además, una vez alcanzadas tales regiones, la propagación se ralentiza notoriamente, de manera que su estructura muestra una correlación con la curvatura gaussiana. La minimización de la energía libre de Helmholtz, aunada a las restricciones geométricas, ofrecen una explicación para la aparición de estructuras en ambos sistemas.

---

---

## Abstract

The structural and diffusive properties of colloids confined to moving over curves and surfaces offer fertile ground for original analyses, since geometric constraints induce interesting features that are not present in flat spaces. Given the pertinence of such phenomena to biological and physicochemical processes, both with innovative and potential applications, the development of concepts and methodologies necessary for their deep understanding is essential. The present study discusses two general and rigorous algorithms about the implementation of Brownian dynamics simulations, which solve the difficulties and deficiencies inherent to conventional first-order schemes. Still based on the Ermak-McCammon guideline, this approach identifies the foundations of curved spaces, and indicates the canonical properties that the algorithms that simulate these systems must accomplish. In particular, for systems along curves, it is found that for free ideal gas particles, the mean square displacement,  $\langle(\Delta S)^2\rangle$ , will have the same shape and regimes, as long as it has expressed in arc coordinates  $S$ , defined by means of the first fundamental form. Manifesting a free regime and a saturated one, the change from one regime to the other occurs when the diffusion has reached approximately a portion of  $1/2\pi$  ( $\sim 16\%$ ) of the perimeter. For systems with long-range interactions, a correlation with the curvature and concavity of the curve is observed; the one-body distribution function,  $g_\omega(S)$ , presents its highest values for the concave sites with greater curvature, and values always below of the control value for the convex ones with greater curvature. On the other hand, for colloids confined to surfaces, it is found that their self-diffusion,  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};t)$ , exhibits a dependence on the curvature gradient, propagating faster towards the regions of greater Gaussian curvature, than towards those with less curvature. Furthermore, once such regions are reached, the propagation slows down markedly, so their structure shows a correlation with the Gaussian curvature. Helmholtz energy minimization, coupled with geometric constraints, offers an explanation for the appearance of structures in both systems.

*Gracias por su apoyo*

*Jesús Ramírez*

*Blanca Garza*

*Adriana Martínez*

---

---

## Agradecimientos

Pretendiendo siempre ser fiel a los ideales de uno mismo, posiblemente se emprendan enrevesados caminos, que algunas veces se tornarán bastante difíciles de transitar. El persistente y entrañable apoyo de tus más allegados seres es primordial e, inclusive, estabilizador en algunas ocasiones.

Francamente, la lista que se presenta a continuación no podría ser totalmente inclusiva; agradezco mucho a mis padres, Jesús y Blanca, quienes me transmitieron valores loablemente, con los cuales me he conducido hasta aquí. Durante los momentos más angustiantes, he tenido la fortuna de contar con el apoyo de Adriana, ella sabe que zambullirse en los misterios que la ciencia nos ofrece es supremamente interesante y retador; y soy muy venturoso de disfrutar de su compañía.

Notablemente he sido asistido por mis hermanos; mediante sus vidas me han ayudado a esclarecer los objetivos de la mía. El invaluable apoyo del grupo de trabajo ha resultado crucial a lo largo de esta travesía, donde el Dr. Pedro ha añadido una componente introspectiva, no sólo al presente trabajo, si no también a todo el que vendrá. Desde otros ángulos he recibido originales comentarios de Abraham, Leopoldo, Claudia, y todos y cada uno de los sinodales.

Muchas gracias también a todos mis amigos no mencionados hasta el momento, José, Ricardo, Francisco, Omar, Erik, Jose Juan, Juan Pablo, Alberto, Carlos, Víctor, Ciro, Mario y todo el *squad*, y por supuesto, al X-Team. Todos han contribuido de algún modo a la realización de este trabajo. Por otro lado, la llegada de nuevos miembros de mi familia han marcado este camino, espero algún día influir de la mejor manera a mis sobrinos Caleb y David, quienes este año completarán 3 vueltas al sol.

Agradezco a Cinvestav, Conacyt y mis asesores, los doctores Pedro González y José Méndez, por darme la oportunidad y recursos para llevar a cabo esta investigación que me ha valido el grado. Es importante mencionar que el acceso al Cluster Híbrido de Supercómputo Xihcoatl fue clave para elaborar los resultados presentados aquí. Por último, a todos aquellos quienes por descuido mío olvido: muchas gracias.

---

---

# Tabla de contenido

<b>Resumen</b>	III
<b>Abstract</b>	IV
<b>Agradecimientos</b>	VI
<b>Índice de figuras</b>	IX
<b>Índice de tablas</b>	XIII
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>2. Fundamentos geométricos</b>	<b>4</b>
2.1. Ecuaciones de Frenet-Serret . . . . .	4
2.2. Primera forma fundamental . . . . .	9
2.3. Segunda forma fundamental . . . . .	11
2.4. Curvatura de Gauss . . . . .	13
2.5. Curvas Geodésicas . . . . .	16
<b>3. Fundamentos físicos</b>	<b>20</b>
3.1. Balance detallado . . . . .	20
3.2. Ecuación de Langevin . . . . .	21
3.3. Ensamble canónico . . . . .	23
<b>4. Algoritmos</b>	<b>25</b>
4.1. Contraste dual. . . . .	25
4.2. Algoritmo de Ermak-McCammon. . . . .	27
4.3. Algoritmo para curvas. . . . .	28
4.4. Algoritmo para superficies. . . . .	32
4.5. Atributos medidos en curvas. . . . .	37
4.6. Atributos medidos en superficies. . . . .	39

<b>5. Sistema modelo</b>	<b>43</b>
5.1. Sistema modelo para curvas . . . . .	43
5.2. Sistema modelo para superficies . . . . .	46
<b>6. Resultados</b>	<b>49</b>
6.1. Resultados en curvas . . . . .	49
6.2. Resultados en superficies . . . . .	56
<b>7. Conclusiones</b>	<b>71</b>
7.1. Conclusiones para curvas . . . . .	71
7.2. Conclusiones para superficies . . . . .	73
7.3. Comentarios finales . . . . .	75
<b>Bibliografía</b>	<b>76</b>



---



---

## Índice de figuras

<b>2.1.</b> Los puntos oscuros, $P$ y $Q$ , son el resultado de evaluar $\mathbf{r}(S)$ y $\mathbf{r}(S + \Delta S)$ respectivamente. La línea azul representa a la curva $\mathbf{r}$ , mientras que la línea oscura punteada muestra la circunferencia con la cual la aproximamos. Nótese que a medida que $P$ y $Q$ se aproximan, la línea punteada tiende a superponerse.	6
<b>2.2.</b> Curva cerrada con cambios de concavidad. Las regiones donde el vector curvatura $\hat{\mathbf{n}}$ apunta hacia afuera las llamaremos convexas, y están marcadas con morado. Mientras que las regiones donde el vector apunta hacia adentro, cóncavas, con línea negra.	7
<b>2.3.</b> Sección de una superficie con vértices: $r(u^1, u^2)$ , $r(u^1 + \delta u^1, u^2)$ , $r(u^1, u^2 + \delta u^2)$ y $r(u^1 + \delta u^1, u^2 + \delta u^2)$ . Su área $dA$ es determinada mediante 2.21.	10
<b>2.4.</b> Definición de la curvatura normal	12
<b>2.5.</b> Las curvas $C_1$ y $C_2$ pertenecen a la superficie. El centro de curvatura correspondiente $\kappa_n$ de la curva $C_1$ (naranja) está hacia donde apunta $\hat{\mathbf{N}}$ , por lo que su curvatura $\kappa_n$ será positiva. Mientras que el centro de curvatura de $C_2$ está en el lado opuesto del sentido de $\hat{\mathbf{N}}$ . La curvatura $\kappa_n$ de $C_2$ es entonces negativa.	15
<b>2.6.</b> Los vectores rojos corresponden con $\hat{\mathbf{N}}$ , los azules con $\hat{\mathbf{t}}$ , y los celestes con $\hat{\mathbf{n}}$ ; $C$ es el centro de la esfera. Todos y cada uno de esos vectores, definidos a lo largo de las trayectorias verde y naranja, pertenecen al plano en el que $C$ , $A$ y $B$ están contenidos. Las trayectorias marcadas en verde y naranja son geodésicas, pero sólo la trayectoria naranja marca el camino más corto entre los puntos $A$ y $B$ .	17
<b>3.1.</b> La condición de balance detallado se cumple si la probabilidad de cambiar de $i$ a $j$ es la misma que de $j$ a $i$ .	21
<b>3.2.</b> Esquematización del ensamble canónico, también llamado ensamble $NVT$ , puesto que su número de partículas, volumen y temperatura son constantes.	23
<b>4.1.</b> Posibles contrastes de los resultados obtenidos mediante simulación, experimentación y teoría.	26
<b>4.2.</b> Algoritmo de Ermak-McCammon modificado para curvas.	29

<b>4.3.</b> En (a) se presenta una curva cerrada arbitraria parametrizable. En (b) una sección de la curva presentada en (a). Se esquematizan histogramas de posición $S$ , de una partícula de gas ideal, dado que están en la posición $S_0^p$ a tiempo $t^* = 0$ y ha transcurrido un tiempo $\tau_2$ . . . . .	31
<b>4.4.</b> Cuatro caminos geodésicos sobre una porción de área $\Delta A$ . Sobre cada camino se representa el histograma de posición medido en cada caso. El histograma corresponde a la probabilidad condicional: dada una partícula de gas ideal que se encuentra en $A$ a $t = 0$ y a transcurrido un tiempo $\tau_3$ . . . . .	34
<b>4.5.</b> Algoritmo de Ermak-McCammon modificado para superficies. . . . .	35
<b>4.6.</b> Se muestra como $\Delta\phi$ es el ángulo entre los vectores tangentes $t_1$ y $t_2$ , correspondientes a las curvas geodésicas radiales $G_1$ y $G_2$ en el punto $r_0$ . La coordenada $\varrho$ corresponde con la longitud de las trayectorias geodésicas radiales. . . . .	40
<b>4.7.</b> Se muestra un ejemplo de mapeo exponencial. Las curvas en color rojo, rosa y celeste son geodésicas radiales; mientras que las curvas naranjas y verde son círculos geodésicos. En el mapeo exponencial los círculos geodésicos (a) son círculos geométricos (todo punto a la misma distancia de otro punto fijo que llamaremos centro), aún cuando las curvas correspondientes sobre la superficie (b) no estén contenidas en un plano y por tanto no sean círculos geométricos. Toda geodésica que pase por el centro del mapeo exponencial será mapeada como una línea recta. Fijando una geodésica de referencia (curva celeste), y usando el mapeo exponencial, veremos a las coordenadas geodésicas $(\varrho, \phi)$ como coordenadas polares. . . . .	41
<b>5.1.</b> Emulsiones estabilizadas por <i>fenómeno Pickering</i> . También llamadas <i>emulsiones Pickering</i> . La figura muestra el sistema de interés: gotas de aceite en agua. . . . .	46
<b>6.1.</b> Desplazamiento cuadrático medio en coordenadas de longitud de arco $S$ para todas las trayectorias de la tabla <b>5.1</b> , y el caso de una partícula libre de gas ideal. El valor $1/2\pi$ divide los regímenes temporales, mostrando el libre del lado izquierdo y geométrico en el derecho. . . . .	50
<b>6.2.</b> Distribución de un sólo cuerpo $g_\omega(S)$ de tres curvas cerradas. Dos de ellas tienen variación en su vector de curvatura $ \mathbf{n} $ y cambios de concavidad. Los picos mayores a 1 ( $g_\omega(S) > 1$ ) corresponden con la <i>mayor curvatura cóncava</i> (segmentos rojos en la trayectoria); mientras que los picos con $g_\omega(S) < 1$ a las de <i>mayor curvatura convexa</i> (segmentos celestes). . . . .	52
<b>6.3.</b> Distribución de un sólo cuerpo $g_\omega(S)$ , para la última trayectoria mostrada en la tabla <b>5.1</b> y diferentes valores de $\Gamma$ . El eje izquierdo cuantifica $g_\omega(S)$ , mientras que el derecho los valores de curvatura correspondientes, $\kappa$ . La curvatura es representada en morado. El color de fondo indica la concavidad, gris claro para cóncavo y oscuro para convexo. . . . .	54

<b>6.4.</b> Función de distribución de dos cuerpos $g( S_0 - S )$ , de cuatro trayectorias cerradas. La información de las figuras con pétalos no exhiben cambios radicales con respecto a la circunferencia. . . . .	55
<b>6.5.</b> Representación tres-dimensional de la función de distribución de un sólo cuerpo $g_\omega(u^1, u^2)$ en equilibrio, correspondiente con $N = 21$ partículas brownianas. El panel superior corresponde con una superficie elipsoidal oblata, mientras que el inferior al caso prolato. Ambas superficies comparten el valor numérico de área total $A_T = 125664,7\text{nm}^2$ . . . . .	57
<b>6.6.</b> Se muestra la información de la microestructura $g_\omega(u^1)$ correspondiente al caso esférico, oblato y prolato. La cantidad de nanopartículas adsorbidas es $N = 11, 21, 31$ para los paneles superior, medio e inferior respectivamente . . . . .	59
<b>6.7.</b> Visualización de las redes geodésicas empleadas en el caso oblato (panel superior) y prolato (panel intermedio) inicializadas en $u_o^1 = 45^\circ$ y $u_o^2 = 45^\circ$ . El círculo geodésico más externo (en color verde) corresponde con $Q_{mas} = 141\text{nm}$ . La geodésica radial, en color rosa, cruza por el polo norte y corresponde con $\phi = 90^\circ$ ; mientras que la geodésica radial celeste con $\phi = 0^\circ$ . Las particiones angulares constantes, $\Delta\phi = 45^\circ$ , indicadas por colores en panel inferior, son las usadas en el análisis de grano grueso. Los colores marcan los intervalos promediados entre sí, a los cuales se le asignan siglas. . . . .	60
<b>6.8.</b> Representación dos-dimensional de $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ para el caso prolato y $N = 11$ partículas. El punto de partida está dado por $u^1 = 45^\circ$ y $u^2 = 45^\circ$ . El panel superior corresponde con lo encontrado a $t = 1000\tau_0$ y el inferior con $t = 7000\tau_0$ . El símbolo rojo indica la posición del polo norte y la línea con puntos amarilla marca el recorrido ecuatorial. . . . .	62
<b>6.9.</b> Representación dos-dimensional de $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ para el caso oblato y $N = 11$ partículas. El punto de partida está dado por $u^1 = 45^\circ$ y $u^2 = 45^\circ$ . El panel superior corresponde con lo encontrado a $t = 1000\tau_0$ y el inferior con $t = 7000\tau_0$ . El símbolo rojo indica la posición del polo norte y la línea con puntos amarilla marca el recorrido ecuatorial. . . . .	63
<b>6.10.</b> Función de auto-difusión de grano grueso $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$ para el caso esférico. En esta geometría $\phi_m$ es independiente de $\Delta\phi$ y por tanto la información presentada es equivalente $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ . . . . .	64
<b>6.11.</b> Función de auto-difusión de grano grueso $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$ para el caso prolato. Las circunstancias corresponden con las mostradas en <b>6.8</b> . Las direcciones son explicadas en <b>6.7</b> . . . . .	66
<b>6.12.</b> Función de auto-difusión de grano grueso $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$ para el caso oblato. Las circunstancias corresponden con las mostradas en <b>6.9</b> . Las direcciones son explicadas en <b>6.7</b> . . . . .	67
<b>6.13.</b> Representación en dos dimensiones de $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ para el caso oblato con $N = 21$ partículas. La partícula etiquetada parte del polo norte. Los paneles superior, intermedio e inferior corresponden respectivamente con $t = 100\tau_0, t = 7000\tau_0$ y $t = 15000\tau_0$ . . . . .	69

<b>6.14.</b> Función de auto-difusión de grano grueso $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$ para el caso prolato (panel superior) y oblato (panel inferior). La partícula etiquetada comienza en el polo norte. En estos casos la información mostrada es independiente de $\phi_m$ y $\Delta_\phi$ y por tanto es equivalente a $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho; t)$ . . . . .	70
<b>7.1.</b> Se presenta un sistema dos-dimensional donde la difusión podría ocurrir en múltiples caminos. No es descartable que en tales circunstancias pudiera presentarse fenómenos no reportados. . . . .	72

---

---

## Índice de tablas

5.1. Una compilación de todas las trayectorias presentadas en este trabajo es mostrada. . . . .	45
--	----

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción.

*“There can be Argumentum ad verecundiam legitimate, but fallacy occur when one party presses too hard in deploying authority to try to suppress the critical questioning of the other party”*

*Douglas Walton [1]*

En el presente trabajo estudiamos dos clases de sistemas: partículas coloidales restringidas a moverse sobre superficies y restringidas a moverse sobre curvas. En ambos casos consideramos superficies y curvas cerradas, arbitrarias y analíticamente tratables.

Aunque la dinámica coloidal sobre superficies es una generalización de la dinámica sobre curvas, los temas responden a intereses físicos diferentes. La dinámica sobre curvas es conocida en la literatura como difusión en fila única o SFD (*Single File Diffusion*), y se refiere al movimiento restringido de partículas a lo largo de canales cuyo diámetro es comparable con el diámetro de las partículas, de manera que éstas no puedan rebasarse entre sí. La difusión en fila única exhibe peculiaridades en comparación con el movimiento tridimensional o bidimensional no confinado y su existencia silvestre se ha reportado desde hace más de 50 años en el campo de la biología. Se presenta a nivel celular en canales iónicos y poros de membranas biológicas [2-6]. El fenómeno SFD está relacionado con el transporte de nutrientes hacia la célula y por tanto, con su mecanismo de vida, de manera que entender este fenómeno desde el punto de vista físico relaciona ambas ciencias, por lo que comúnmente y aún sin llegar a un consenso, la exploración de los temas con estas características pertenece al dominio de la biofísica. Más recientemente, hace aproximadamente 25 años, se comenzó a especular que el fenómeno pudiera ser aprovechado artificialmente en el campo de la nanotecnología, donde nanotubos pudieran ser usados para generar transporte selectivo de moléculas por tamaños [7,8], logrando con ello ingeniería mesoscópica, la cual hace referencia a la manipulación de la materia en un

rango de escalas entre nanómetros y micras. Esto comenzó a ser ampliamente estudiado desde hace 15 años aproximadamente, llevando a cabo procesos selectivos experimentales mediante nanotubos de carbono [9-13]. El interés sobre esta tecnología versa en el filtrado de sustancias, incluyendo en ello la desalación y depuración de agua, separación de CO<sub>2</sub> de biocombustibles y la producción de fármacos [14-17].

Por su parte, la dinámica coloidal sobre superficies tiene un rol crítico en una amplia gama de procesos de desarrollo, como la migración celular [18-20] y la difusión de proteínas sobre membranas [21-25]. Asimismo, dilucidar los mecanismos que rigen esos procesos puede ayudar a incrementar el entendimiento sobre la formación de defectos durante la cristalización y el empaquetamiento de partículas sobre superficies [26-32]; inclusive puede ayudar en la comprensión del movimiento colectivo de partículas activas confinadas [33-36]. Al igual que en la difusión en fila única, esta clase de fenómenos ha sido de interés para el campo de la biología a lo largo de las últimas décadas, y recientemente lo son para la físico-química [37-47], dándole así un carácter interdisciplinario al tema. Los conceptos y técnicas desarrollados para el análisis de sistemas bidimensionales pueden también emplearse para mejorar nuestro entendimiento sobre emulsiones Pickering [48-57], las cuales tienen muchas potenciales aplicaciones industriales y biomédicas [36, 53-59]. A fin de estabilizar esas suspensiones, partículas coloidales anfifílicas son adsorbidas sobre la superficie de una gota esférica de aceite, la cual se encuentra inmersa en agua, de manera que, realizar experimentos simples pero atractivos, de la dinámica estocástica considerada aquí es asequible [44]. En general, aunque los sustratos tienden a ser esféricos, bajo circunstancias particulares pueden adoptar formas no esféricas (como elipsoides o toroides) [26]. En esas situaciones, desarrollar herramientas que consideren los aspectos de la movilidad coloidal en superficies con gradientes de curvatura es crucial.

Ambos fenómenos, la difusión sobre superficies y curvas, responden a intereses convergentes en la física, química y biología, de manera que comparten un carácter altamente interdisciplinario y de igual manera la dificultad para abordarlos apropiadamente. Durante este trabajo nos centraremos en el enfoque que nos brinda la física estadística. Presentaremos el desarrollo y uso de un par de sofisticados algoritmos de dinámica browniana, los cuales nos permiten simular los sistemas mencionados. Ambos parten del algoritmo estándar de dinámica browniana, conocido como *Algoritmo de Ermak-McCammon*, al que posteriormente se le incorpora la información geométrica intrínseca a cada modelo en particular. De modo que el resultado es un par de algoritmos

geométricos. Además, veremos cómo la condición de balance detallado tiene un rol crucial en esta investigación, y en buena medida, marca una referencia en la construcción de nuestros algoritmos.

Sobre la organización de este trabajo: comenzaremos detallando los fundamentos geométricos y físicos en los capítulos dos y tres, respectivamente. El capítulo cuatro versa sobre los algoritmos geométricos con los cuales generamos resultados, abordando todas las dificultades que se superaron durante su construcción. Posteriormente se presentan los sistemas modelos propuestos. En el capítulo seis se someten los resultados a un estricto escrutinio escéptico. El texto concluye con el capítulo siete, donde se expresan algunas conclusiones y perspectivas.



# CAPÍTULO 2

---

## Fundamentos geométricos

*“It is not knowledge, but the act of learning, not possession but the act of getting there, which grants the greatest enjoyment.”*

*Carl Friedrich Gauss [60]*

En este capítulo se describen los principales aspectos geométricos que competen a este trabajo. Iniciando con las ecuaciones de Frenet-Serret [61,62], un tema indispensable en el entendimiento de trayectorias. Seguido de la primera y segunda forma fundamental [63], lo cual nos da las bases para el tratamiento de superficies. Finalizando con la curvatura de Gauss y las ecuaciones geodésicas, tópicos cruciales y ampliamente mencionados en el transcurso de los capítulos subsecuentes.

### 2.1. Ecuaciones de Frenet-Serret

Cualquier curva continua y diferenciable, en el espacio euclidiano tridimensional  $\mathbb{R}^3$ , puede ser descrita mediante un parámetro, y expresada de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(\alpha) = \left( x(\alpha), y(\alpha), z(\alpha) \right). \quad (2.1)$$

Luego, podemos expresar el diferencial de arco,  $dS$ , en función del parámetro  $\alpha$ , siguiendo la definición de distancia:

$$dS \equiv \sqrt{d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}} = \sqrt{\frac{d\mathbf{r}}{d\alpha} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{d\alpha}} d\alpha \Rightarrow dS = \left\| \frac{d\mathbf{r}}{d\alpha} \right\| d\alpha. \quad (2.2)$$

Es decir, integrando la última igualdad es posible obtener la coordenada de longitud de arco de una curva cualquiera  $S(\alpha)$ , en función de algún parámetro  $\alpha(S)$  (o el valor del parámetro correspondiente a su coordenada de arco). Definimos ahora el vector tangente unitario a la curva:

$$\hat{\mathbf{t}} \equiv \frac{\frac{d\mathbf{r}}{d\alpha}}{\left\| \frac{d\mathbf{r}}{d\alpha} \right\|} = \frac{\frac{d\mathbf{r}}{d\alpha}}{\frac{dS}{d\alpha}} \Rightarrow \hat{\mathbf{t}} = \frac{d\mathbf{r}}{dS}. \quad (2.3)$$

Dado que  $\hat{\mathbf{t}}$  es un vector unitario entonces podemos hacer lo siguiente

$$\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{t}} = 1 \Rightarrow \hat{\mathbf{t}} \cdot \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} = 0, \quad (2.4)$$

de manera que  $d\hat{\mathbf{t}}/dS$  es ortogonal al vector tangente. Con esto construimos los vectores  $\mathbf{n}$  y  $\hat{\mathbf{n}}$ , los cuales son ortogonal y ortonormal, respectivamente, al vector  $\hat{\mathbf{t}}$ :

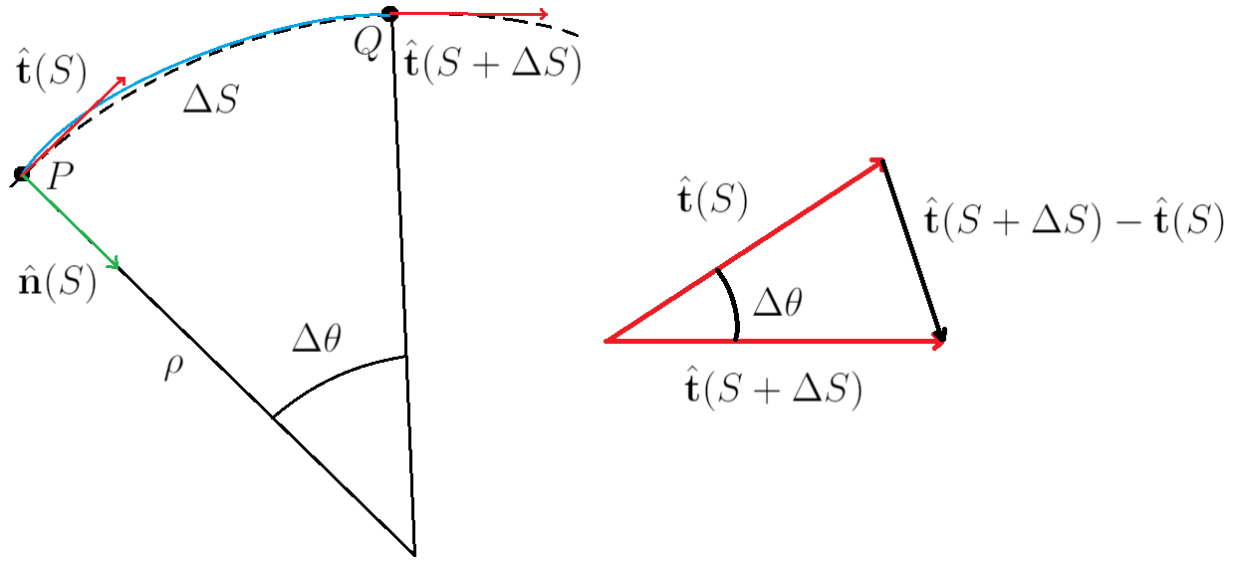
$$\mathbf{n}(S) \equiv \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \quad ; \quad \hat{\mathbf{n}}(S) \equiv \frac{\frac{d^2\mathbf{r}}{dS^2}}{\left\| \frac{d^2\mathbf{r}}{dS^2} \right\|} = \frac{\frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS}}{\left\| \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \right\|}. \quad (2.5)$$

El diagrama [2.1](#) muestra la información que tenemos hasta el momento. La trayectoria de la curva  $\mathbf{r}$  está representada en color azul, los vectores unitarios tangentes evaluados en los puntos  $P$  y  $Q$  en color rojo, y el vector normal unitario evaluado en  $P$  en verde. La línea obscura punteada es una circunferencia con la que aproximamos la trayectoria entre  $P$  y  $Q$ . A medida que  $\Delta S \rightarrow 0$  las líneas azul y punteada se superponen.

Dado que  $\hat{\mathbf{n}}$  está dado por la derivada del vector unitario tangente con respecto a la longitud de arco, es conveniente usar la definición de derivada a fin de interpretar la ecuación anterior:

$$\frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\hat{\mathbf{t}}(S + \Delta S) - \hat{\mathbf{t}}(S)}{\Delta S}. \quad (2.6)$$

De la derecha de la figura [2.1](#) observamos:  $\left\| \hat{\mathbf{t}}(S + \Delta S) - \hat{\mathbf{t}}(S) \right\| = (\Delta\theta)$ ; mientras que de la izquierda de esa figura vemos:  $\Delta S = \rho\Delta\theta$ . Sustituyendo esto en [2.6](#) tenemos:



**Figura 2.1:** Los puntos oscuros,  $P$  y  $Q$ , son el resultado de evaluar  $\mathbf{r}(S)$  y  $\mathbf{r}(S + \Delta S)$  respectivamente. La línea azul representa a la curva  $\mathbf{r}$ , mientras que la línea oscura punteada muestra la circunferencia con la cual la aproximamos. Nótese que a medida que  $P$  y  $Q$  se aproximan, la línea punteada tiende a superponerse.

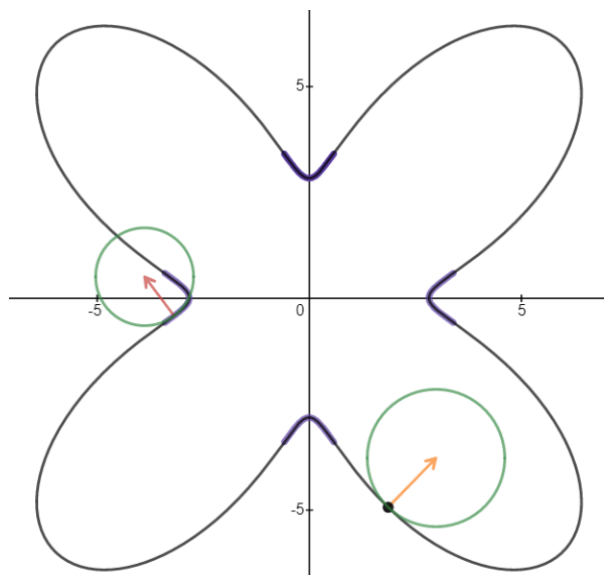
$$\left\| \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \right\| = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\rho\Delta\theta} = \frac{1}{\rho} = \kappa \Rightarrow \|\mathbf{n}\| = \kappa. \quad (2.7)$$

De la figura [2.1](#) vemos que  $\rho$  es el radio de la circunferencia que usamos para aproximar la curva  $\mathbf{r}$ . El recíproco de esa cantidad le llamaremos  $\kappa$ , la cual es una medida de desviación de la curva  $\mathbf{r}$  con respecto a una línea recta. Es decir, mientras más grande sea la circunferencia que mejor se ajuste al trozo de trayectoria  $\Delta S$ , más recta será la trayectoria y más pequeño será  $\kappa$ ; y tanto más pequeña sea la circunferencia ajustada, más grande será  $\kappa$ . Dicho de otro modo, a medida que  $\kappa$  se incrementa, la trayectoria  $\mathbf{r}$  será más curva. Llamaremos entonces a  $\kappa$ : la curvatura de la curva. Notemos de [2.6](#) que la magnitud del vector normal  $\mathbf{n}$  es igual a la curvatura de curva, de modo que tiene sentido llamarlo también: vector de curvatura.

Es importante señalar que para el caso de curvas cerradas planas, esta definición nos ayuda a definir si la curva es cóncava o convexa. Si el vector de curvatura apunta hacia adentro de la curva, lo llamaremos convexo y si apunta hacia afuera, lo llamaremos cóncavo. Se ilustra esta arbitraria definición en la figura [2.2](#). En la cual podemos ver las regiones convexas

marcadas con línea morada, y las cóncavas en negro. Además, el círculo que mejor ajusta al par de puntos señalados se representan en verde.

Es importante advertir que cuando se presenta un cambio de concavidad, el radio de curvatura presenta una transición. Es decir, el radio del círculo que mejor se ajusta a la curva tiende a cero. Es entonces que analizando el comportamiento de la curvatura, podremos conocer donde ocurren los cambios de concavidad de la curva.



**Figura 2.2:** Curva cerrada con cambios de concavidad. Las regiones donde el vector curvatura  $\hat{\mathbf{n}}$  apunta hacia afuera las llamaremos convexas, y están marcadas con morado. Mientras que las regiones donde el vector apunta hacia adentro, cóncavas, con línea negra.

Podemos definir ahora el vector binormal unitario  $\hat{\mathbf{b}}$ , el cual es ortonormal a  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $\hat{\mathbf{n}}$ . Con ello tendremos una triada de vectores ortonormales, que nos ayudarán a caracterizar la naturaleza de toda curva:

$$\hat{\mathbf{b}} \equiv \hat{\mathbf{t}} \times \hat{\mathbf{n}} \quad ; \quad \hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{b}} \times \hat{\mathbf{t}} \quad ; \quad \hat{\mathbf{t}} = \hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{b}}. \quad (2.8)$$

Las últimas dos relaciones de [2.8](#) son una consecuencia de la construcción del vector binormal. Por otro lado, si diferenciamos la primera relación (la definición del vector binormal), con respecto a  $S$ , tendremos:

$$\frac{d\hat{\mathbf{b}}}{dS} = \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \times \hat{\mathbf{n}} + \hat{\mathbf{t}} \times \frac{d\hat{\mathbf{n}}}{dS}, \quad (2.9)$$

en donde dado que  $\hat{\mathbf{n}}$  tiene la misma dirección que  $d\hat{\mathbf{t}}/dS$ , podemos anular el primer término. Y debido a la ortonormalidad de la triada [2.8](#), podemos asumir que  $d\hat{\mathbf{n}}/dS$  será una combinación lineal de  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $\hat{\mathbf{b}}$ , puesto que su resultado será ortogonal a  $\hat{\mathbf{n}}$ , como ocurrió en [2.4](#).

$$\frac{d\hat{\mathbf{b}}}{dS} = \hat{\mathbf{t}} \times (\beta\hat{\mathbf{t}} + \gamma\hat{\mathbf{b}}) = -\gamma(\hat{\mathbf{b}} \times \hat{\mathbf{t}}) \Rightarrow \frac{d\hat{\mathbf{b}}}{dS} = -\gamma\hat{\mathbf{n}}, \quad (2.10)$$

donde el término  $\hat{\mathbf{t}} \times \beta\hat{\mathbf{t}}$  se anula por colinealidad. Notemos además que hemos usado la segunda relación de la triada [2.8](#). Podemos entonces interpretar  $\gamma$  como la variación del vector binormal a medida que  $S$  cambia. Es decir, es una medida de la rotación del plano al cual pertenecen los vectores  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $\hat{\mathbf{n}}$  con respecto a  $\hat{\mathbf{t}}$ . Dependiendo de su signo la rotación de ese plano será en una dirección o en otra. Es entonces que llamaremos a  $\gamma$ : torsión de la curva.

Para finalizar esta sección y por completez, derivamos con respecto a  $S$  la segunda relación de [2.8](#), y usamos los argumentos que ya hemos usado para encontrar [2.10](#):

$$\frac{d\hat{\mathbf{n}}}{dS} = \frac{d\hat{\mathbf{b}}}{dS} \times \hat{\mathbf{t}} + \hat{\mathbf{b}} \times \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \Rightarrow \frac{d\hat{\mathbf{n}}}{dS} = \gamma\hat{\mathbf{b}} - \kappa\hat{\mathbf{t}}. \quad (2.11)$$

Y con ello hemos reunido las ecuaciones de Frenet-Serret, las cuales relacionan todas las características de cualquier curva. Involucrando la triada [2.8](#) de vectores ortonormales que caracterizan a cada punto de la curva, así como su curvatura y torsión:

$$\frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} = \kappa\hat{\mathbf{n}} \quad ; \quad \frac{d\hat{\mathbf{b}}}{dS} = -\gamma\hat{\mathbf{n}} \quad ; \quad \frac{d\hat{\mathbf{n}}}{dS} = \gamma\hat{\mathbf{b}} - \kappa\hat{\mathbf{t}}. \quad (2.12)$$

## 2.2. Primera forma fundamental

Cualquier superficie continua y diferenciable en el espacio euclidiano tridimensional  $\mathbb{R}^3$  puede ser descrita mediante dos parámetros, y es expresada de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(u^1, u^2) = \left( x(u^1, u^2), y(u^1, u^2), z(u^1, u^2) \right). \quad (2.13)$$

Es conveniente definir ahora los vectores tangentes a la superficie, los cuales en general no son ortogonales entre sí.

$$\mathbf{e}_\alpha = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^\alpha} = \partial_\alpha \mathbf{r} \quad ; \quad \alpha = 1, 2. \quad (2.14)$$

De manera que el diferencial total de [2.13](#) puede escribirse como una combinación lineal de los vectores tangentes. Es entonces que se constituye un vector  $d\mathbf{r}$ , capaz de apuntar en cualquier dirección en el plano tangente desde algún punto determinado sobre la superficie.

$$d\mathbf{r} = \mathbf{e}_1 du^1 + \mathbf{e}_2 du^2. \quad (2.15)$$

Tal y como hemos hecho en [2.1](#), haremos uso de la definición de distancia:

$$dS \equiv \sqrt{d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}} \Rightarrow dS^2 = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 (du^1)^2 + 2\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 (du^1 du^2) + \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 (du^2)^2. \quad (2.16)$$

Es ventajoso definir el objeto matemático  $g_{\alpha\beta}$ , comúnmente llamado métrica, y con ello reescribir [2.16](#). Notemos que debido a la conmutabilidad del producto escalar:  $g_{\alpha\beta} = g_{\beta\alpha}$ .

$$g_{\alpha\beta} = \mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_\beta \Rightarrow dS^2 = g_{11}(du^1)^2 + 2g_{12}(du^1 du^2) + g_{22}(du^2)^2. \quad (2.17)$$

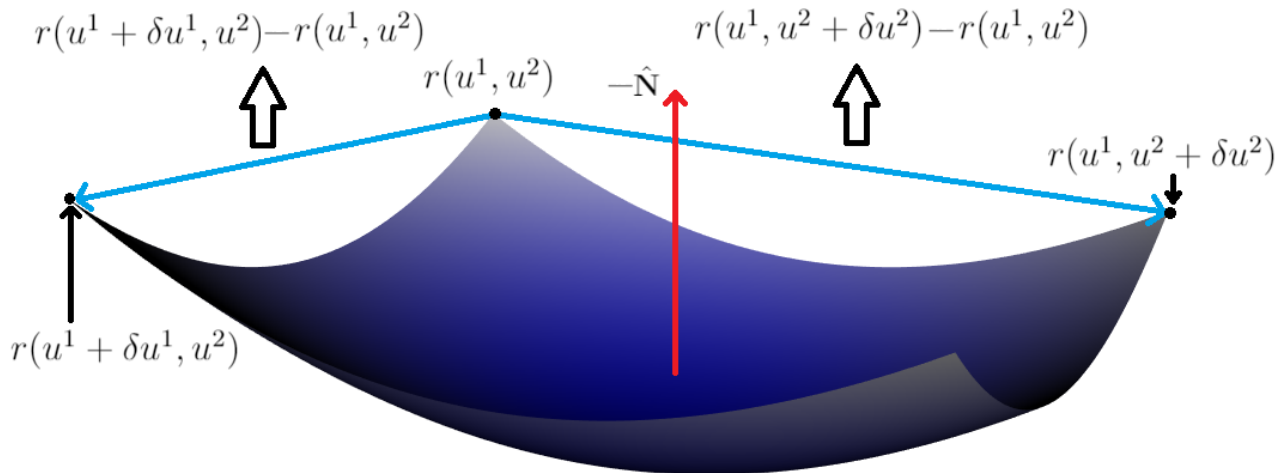
La segunda ecuación de [2.17](#) es conocida como *primera forma fundamental* y la representaremos con el símbolo  $F_1$ .  $F_1$  contiene la información para mensurar distancias en la superficie definida por [2.13](#), es decir, en sus coeficientes  $g_{\alpha\beta}$  se codifica la información de la geometría del espacio. Notemos que para llegar a ello, hemos usado la definición más básica de distancia, la cual proviene del concepto de distancia en un espacio plano; nos hemos apoyado en el *teorema de planicidad local*.

Notemos que para el caso de una sola dimensión (un solo parámetro), únicamente podremos formar un vector tangente  $\mathbf{e}_\alpha$ , por lo que la primera forma fundamental tendrá un sólo coeficiente  $g_{\alpha\alpha}$ . En ese caso la *primera forma fundamental* tomará la siguiente forma, la cual es equivalente a [2.2](#):

$$dS = \sqrt{g_{11}} du^1. \quad (2.18)$$

Haciendo uso de aproximar cualquier espacio curvo como localmente plano, podemos encontrar el área del paralelogramo con vértices  $r(u^1, u^2)$ ,  $r(u^1 + \delta u^1, u^2)$ ,  $r(u^1, u^2 + \delta u^2)$  y  $r(u^1 + \delta u^1, u^2 + \delta u^2)$ , tal y como es ilustrado en la figura [2.3](#). De la definición de derivada parcial podemos ver que:

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^\alpha} = \lim_{\delta u^\alpha \rightarrow 0} \frac{r(u^\alpha + \delta u^\alpha, u^\beta) - r(u^\alpha, u^\beta)}{\delta u^\alpha} \Rightarrow \mathbf{e}_\alpha \delta u^\alpha = r(u^\alpha + \delta u^\alpha, u^\beta) - r(u^\alpha, u^\beta). \quad (2.19)$$



**Figura 2.3:** Sección de una superficie con vértices:  $r(u^1, u^2)$ ,  $r(u^1 + \delta u^1, u^2)$ ,  $r(u^1, u^2 + \delta u^2)$  y  $r(u^1 + \delta u^1, u^2 + \delta u^2)$ . Su área  $dA$  es determinada mediante [2.21](#).

Cuando  $\delta u^1 \rightarrow 0$  y  $\delta u^2 \rightarrow 0$  es válido encontrar el área mediante:

$$dA = \|\mathbf{e}_1 du^1 \times \mathbf{e}_2 du^2\|. \quad (2.20)$$

Luego, haciendo uso de la identidad vectorial  $\|\mathbf{A} \times \mathbf{B}\| = \sqrt{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) - 2(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})}$ , y usando la definición de  $g_{\alpha\beta}$  vista en [2.17](#) llegamos a:

$$dA = \sqrt{g_{11}g_{22} - (g_{12})^2} du^1 du^2. \quad (2.21)$$

Es decir, haciendo uso de los coeficientes de la primera forma fundamental,  $g_{\alpha\beta}$ , podemos encontrar el área de cualquier superficie suave. La información sobre la medición de distancias y áreas de cualquier superficie analíticamente tratable la podemos obtener mediante  $g_{\alpha\beta}$ .

Construimos ahora el vector normal unitario a la superficie mediante el producto vectorial de los vectores tangentes  $\mathbf{e}_\alpha$  [\(2.14\)](#):

$$\hat{\mathbf{N}} = \frac{\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2}{\|\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2\|}. \quad (2.22)$$

El vector unitario normal es una característica que podemos asociar a cada punto sobre una superficie. De la misma manera como lo es la curvatura, torsión y el vectores unitario tangente, normal y binormal, a la curva.

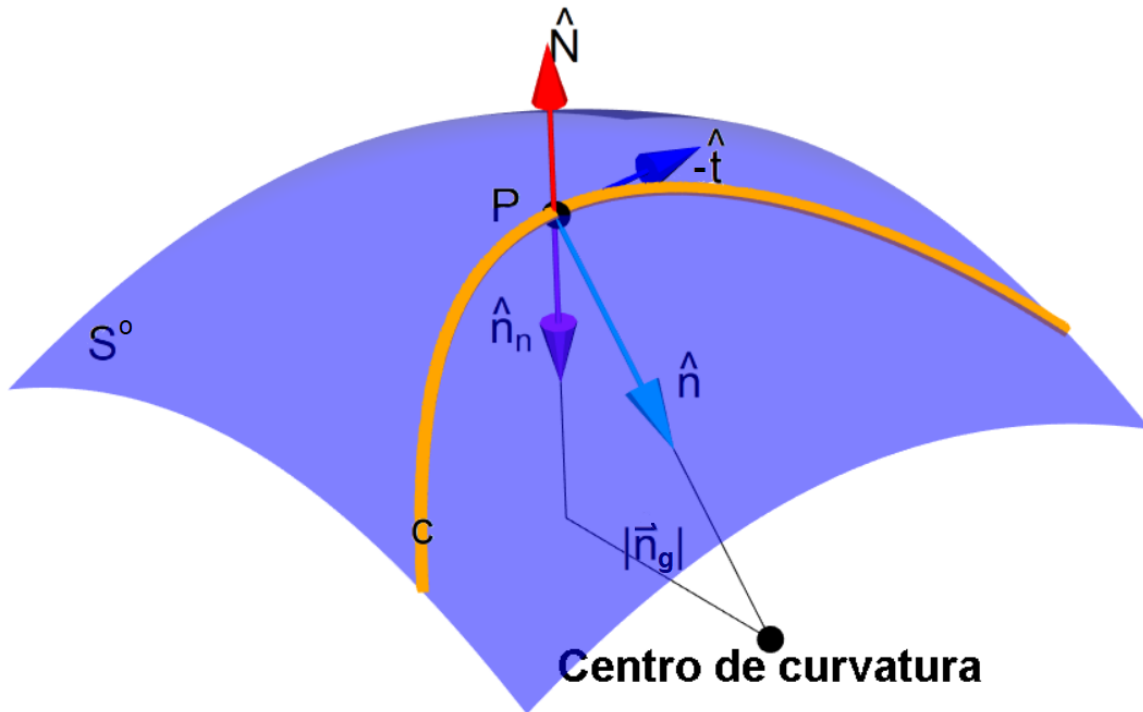
## 2.3. Segunda forma fundamental

A fin de cuantificar la curvatura de una superficie  $S^o$ , debemos considerar una curva  $C \in S^o$  que pase por el punto  $P$  tal como se muestra en la figura [2.4](#). El vector de curvatura [2.5](#) de la curva  $C$  en  $P$  puede ser expresado como la suma de dos vectores. Uno que tenga la dirección de la normal de la superficie, y otro cuya dirección y magnitud sea la necesaria para que al sumarse al primero, dé como resultado el vector de curvatura de  $C$  en  $P$ :

$$\mathbf{n} = \kappa \hat{\mathbf{n}} = \mathbf{n}_n + \mathbf{n}_g \quad ; \quad \mathbf{n}_n = \kappa_n \hat{\mathbf{N}}, \quad (2.23)$$

donde  $\kappa_n$  es la curvatura de la superficie en  $P$  en la dirección  $\hat{\mathbf{N}}$ . Es decir,  $\kappa_n$  es la magnitud de la proyección del vector de curvatura  $\mathbf{n}$  sobre la normal a la superficie  $\hat{\mathbf{N}}$





**Figura 2.4:** Definición de la curvatura normal

por lo que se le conoce como *curvatura normal*. Es posible demostrar que para un punto determinado de la superficie,  $\kappa_n$  dependerá únicamente del vector tangente unitario de la curva,  $\hat{\mathbf{t}}$ . Es decir, existirán una infinidad de valores  $\kappa_n$ , cada uno asociado a una dirección diferente. La interpretación geométrica de  $\kappa_n$  es la misma que la que le hemos dado a  $\kappa$ , es el recíproco del radio de la circunferencia que mejor se aproxima a la curva en el punto  $P$ , pero con la diferencia que esta circunferencia está contenida en el plano que contiene a  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $\hat{\mathbf{N}}$ .

Dado que el vector  $\hat{\mathbf{t}}$  es tangente a la curva en el punto  $P$ , entonces pertenece al plano tangente a la superficie, y por tanto es ortonormal a  $\hat{\mathbf{N}}$ . Diferenciando el producto  $\hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{t}} = 0$  con respecto a  $S$  obtenemos:

$$\frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \cdot \hat{\mathbf{N}} + \hat{\mathbf{t}} \cdot \frac{d\hat{\mathbf{N}}}{dS} = 0, \quad (2.24)$$

y por tanto

$$\kappa_n = -\hat{\mathbf{t}} \cdot \frac{d\hat{\mathbf{N}}}{dS} = -\frac{d\mathbf{r}}{dS} \cdot \frac{d\hat{\mathbf{N}}}{dS}. \quad (2.25)$$

Donde reconocemos el denominador como la *primera forma fundamental* [2.17](#). Si definimos el objeto matemático  $b_{\alpha\beta} = \partial\mathbf{e}_\alpha/\partial u^\beta \cdot \hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{N}} \cdot \partial^2\mathbf{r}/\partial u^\alpha\partial u^\beta$  (usando [2.14](#)), podemos reescribir el numerador de la siguiente forma:

$$F_2 = -d\mathbf{r} \cdot d\hat{\mathbf{N}} = b_{11}(du^1)^2 + 2b_{12}(du^1du^2) + b_{22}(du^2)^2. \quad (2.26)$$

La expresión anterior es llamada *segunda forma fundamental* y  $b_{\alpha\beta}$  son entonces sus coeficientes. Es posible demostrar que por construcción se cumple:  $b_{\alpha\beta} = b_{\beta\alpha}$ . Al igual que como encontramos para la *primera forma fundamental*, veremos que los coeficientes  $b_{\alpha\beta}$  contienen información sobre la geometría de la superficie, la cual nos permitirá clasificar regiones de la misma. [61](#) [63](#).

## 2.4. Curvatura de Gauss

Reescribiendo la ecuación [2.25](#) como la razón de la primera y segunda formas fundamentales, y caracterizando a una curva por medio de un parámetro  $\lambda$  que cumple con  $\lambda = du^2/du^1$ , vemos que la curvatura normal toma la siguiente forma:

$$\kappa_n = \frac{F_2}{F_1} = \frac{b_{11} + 2b_{12}\lambda + b_{22}\lambda^2}{g_{11} + 2g_{12}\lambda + g_{22}\lambda^2}. \quad (2.27)$$

Donde podemos ver que  $\kappa_n(\lambda)$ , y en  $\lambda$  está contenida la información de la dirección, de modo que, como en la sección anterior, vemos que  $\kappa_n$  está definida por la dirección de la curva en algún punto determinado. Podemos encontrar los valores extremos de  $\kappa_n$  mediante la resolución de  $d\kappa_n/d\lambda = 0$ , es decir

$$F_1(b_{22}\lambda + b_{12}) - F_2(g_{22}\lambda + g_{12}) = 0 \Rightarrow \kappa_n = \frac{b_{22}\lambda + b_{12}}{g_{22}\lambda + g_{12}}. \quad (2.28)$$

Luego, si factorizamos  $F_1 = (g_{11} + g_{12}\lambda) + \lambda(g_{12} + g_{22}\lambda)$ ,  $F_2 = (b_{11} + b_{12}\lambda) + \lambda(b_{12} + b_{22}\lambda)$ , y sustituimos en la primera ecuación de [2.28](#) obtendremos

$$\kappa_n = \frac{b_{12} + b_{22}\lambda}{g_{12} + g_{22}\lambda} = \frac{b_{11} + b_{12}\lambda}{g_{11} + g_{12}\lambda}. \quad (2.29)$$

Por lo tanto, los valores extremos de  $\kappa_n$  satisfacen simultáneamente dos ecuaciones:

$$(b_{11} - \kappa_n g_{11})du^1 + (b_{12} - \kappa_n g_{12})du^2 = 0 \quad (2.30)$$

$$(b_{12} - \kappa_n g_{12})du^1 + (b_{22} - \kappa_n g_{22})du^2 = 0. \quad (2.31)$$

Es decir, un problema de eigenvalores que tendrá soluciones no triviales si y sólo si su determinante es igual a cero. Con lo cual llegamos a la siguiente ecuación cuadrática para  $\kappa$

$$\kappa_n^2 - 2H\kappa_n + K = 0, \quad (2.32)$$

donde  $K = (b_{11}b_{22} - b_{12}^2)/(g_{11}g_{22} - g_{12}^2)$  y  $H = (g_{11}b_{22} + g_{22}b_{11} - 2g_{12}b_{12})/(2(g_{11}g_{22} - g_{12}^2))$ . Las soluciones a [2.32](#), los eigenvalores del sistema, son entonces de la siguiente forma

$$\kappa_{max} = H + \sqrt{H^2 - K} \quad ; \quad \kappa_{min} = H - \sqrt{H^2 - K}. \quad (2.33)$$

Por lo tanto,  $\kappa_{max}$  es la curvatura máxima del punto  $P$  de la superficie; mientras que  $\kappa_{min}$  será la curvatura mínima de ese mismo punto. A tales curvaturas se les conoce como curvaturas principales. A medida que cambiemos el vector tangente  $\hat{\mathbf{t}}$ , es decir, la dirección de la curva que pasa por el punto  $P$ , veremos que la proyección de la curvatura de  $C$  tendrá un único valor máximo, y un único mínimo.

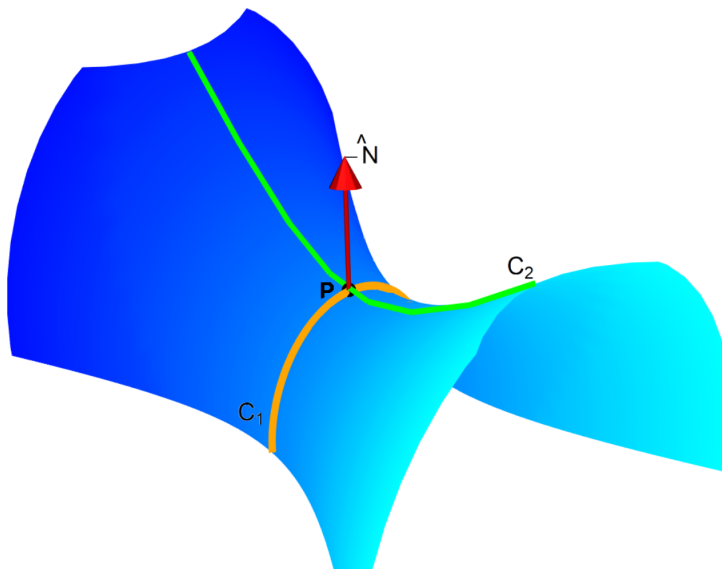
De [2.33](#) vemos que las cantidades  $H$  y  $K$  pueden ser rescritas de la siguiente manera:

$$K = \kappa_{max}\kappa_{min} \quad (2.34)$$

$$H = \frac{\kappa_{max} + \kappa_{min}}{2}. \quad (2.35)$$

Donde  $H$  es llamada *curvatura media* y  $K$  *curvatura de Gauss*. La curvatura media es entonces el promedio de todas las proyecciones de los vectores de curvatura que pueden ser asociados a  $P$ . Es decir, es la media de los valores  $\kappa_n$  vistos en [2.23](#) asociados a  $P$ . Notemos que a diferencia de la curvatura de una curva ([2.7](#)), la cual es definida positiva, sus proyecciones en la normal de la superficie,  $\kappa_n$ , pueden ser negativos. Su signo responde a una convención dada por la orientación del centro de curvatura determinado por  $\kappa_n$ , en relación al plano normal a la curva en  $P$ .  $\kappa_n$  será positiva si el centro de curvatura de la sección normal a la curva, la cual es una curva que pasa por  $P$ , cortada por un plano que contiene a  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $\hat{\mathbf{N}}$ , está del mismo lado del plano normal. Si el centro de curvatura dado por  $\kappa_n$  está en el lado opuesto que el plano tangente entonces [2.27](#) será negativa:

$$\kappa_n = -\frac{F_2}{F_1}. \quad (2.36)$$



**Figura 2.5:** Las curvas  $C_1$  y  $C_2$  pertenecen a la superficie. El centro de curvatura correspondiente  $\kappa_n$  de la curva  $C_1$  (naranja) está hacia donde apunta  $\hat{\mathbf{N}}$ , por lo que su curvatura  $\kappa_n$  será positiva. Mientras que el centro de curvatura de  $C_2$  está en el lado opuesto del sentido de  $\hat{\mathbf{N}}$ . La curvatura  $\kappa_n$  de  $C_2$  es entonces negativa.

Algunas superficies, como el hiperboloide, tendrán puntos con una de sus curvaturas principales negativa y otra positiva. Una superficie cilíndrica tendrá una curvatura

principal nula. Una elipsoide tendrá ambas curvaturas principales del mismo signo. De modo que la *curvatura de Gauss*  $K$  [2.34], y la *curvatura media*  $H$  [2.35], son definiciones útiles para describir la naturaleza de una superficie. La característica a la que haremos referencia en este trabajo es la *curvatura de Gauss*  $K$ . Exploraremos cómo la variación de esta cantidad juega un papel importante en la física de coloides confinados a superficies.

## 2.5. Curvas Geodésicas

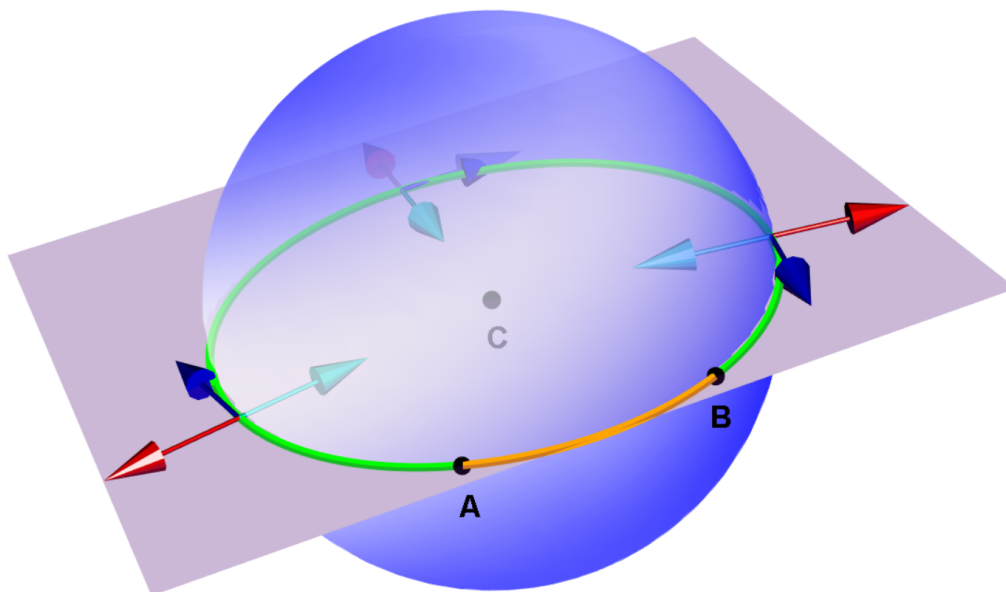
La trayectoria geodésica es usualmente definida como el camino más corto entre dos puntos; para los casos a tratar en este trabajo ese par de puntos pertenecen a una superficie. Sin embargo, esa definición, aunque bastante intuitiva, no siempre es satisfactoria, puesto que para superficies cerradas o periódicas, veremos que no cubre adecuadamente todos los casos.

Una definición más apropiada para los temas a tratar aquí, y que además contiene los casos que se describen con la definición anterior, es la siguiente: las geodésicas son curvas con  $\|\mathbf{n}_g\| = 0$ , véase [2.4]. De modo que es conveniente llamar a  $\mathbf{n}_g = \kappa_g \hat{\mathbf{n}}_g$  vector de curvatura geodésico, y su magnitud  $\kappa_g$  curvatura geodésica, que corresponde con la componente de  $\kappa$  en el plano tangente a  $P$ . La ecuación [2.23], es entonces reescrita de la siguiente manera:

$$\kappa \hat{\mathbf{n}} = \kappa_n \hat{\mathbf{n}}_n + \kappa_g \hat{\mathbf{n}}_g. \quad (2.37)$$

Si se cumple que  $\kappa_g = 0 \forall P \in C \Rightarrow C$  es una geodésica. Por tanto  $\kappa = \kappa_n$ , la curvatura de  $C \in S^o$  que pasa por  $P$  es completamente su proyección en  $\mathbf{N}$ . Esto ocurre cuando el plano que contiene a  $\hat{\mathbf{t}}$  y a  $\hat{\mathbf{n}}$  también contiene a  $\hat{\mathbf{N}}$ .

De esta definición podemos ver que la geodésica que une a dos puntos cualesquiera  $A$  y  $B$  sobre una esfera, son los llamados círculos máximos. Un círculo máximo es la curva que obtenemos al cortar a una esfera por un plano que contenga al centro del círculo y a los dos puntos los cuales queremos unir,  $A$  y  $B$ . Además, ese plano es el mismo plano que contiene simultáneamente a  $\hat{\mathbf{t}}$ ,  $\hat{\mathbf{n}}$  y  $\hat{\mathbf{N}}$ , y por tanto  $\kappa_g = 0$ . Es decir, la intersección de ese plano con la esfera determina los puntos que componen a la geodésica de esa geometría. Sin embargo, existen dos posibles trayectorias que unen a los puntos  $A$  y  $B$ . La representación gráfica de las ideas anteriores es mostrada en la figura [2.6].



**Figura 2.6:** Los vectores rojos corresponden con  $\hat{\mathbf{N}}$ , los azules con  $\hat{\mathbf{t}}$ , y los celestes con  $\hat{\mathbf{n}}$ ;  $C$  es el centro de la esfera. Todos y cada uno de esos vectores, definidos a lo largo de las trayectorias verde y naranja, pertenecen al plano en el que  $C$ ,  $A$  y  $B$  están contenidos. Las trayectorias marcadas en verde y naranja son geodésicas, pero sólo la trayectoria naranja marca el camino más corto entre los puntos  $A$  y  $B$ .

Siguiendo la regla de la mano derecha y observando [2.4](#), podemos escribir  $\hat{\mathbf{n}}_g = \hat{\mathbf{N}} \times \hat{\mathbf{t}}$ , y dado que  $\kappa_g = \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{n}}_g$  entonces:

$$\kappa_g = \frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} \cdot (\hat{\mathbf{N}} \times \hat{\mathbf{t}}). \quad (2.38)$$

La curva mencionada en la figura [2.4](#) puede ser expresada en términos de los parámetros de la superficie de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(S) = \mathbf{r}(u^1(S), u^2(S)). \quad (2.39)$$

La forma [2.39](#) puede ser representada en el espacio euclídeo tridimensional, siendo equivalente a [2.1](#). Expresando  $\mathbf{r}$  como función de  $u^\alpha$  podemos ahora representar a  $\hat{\mathbf{t}}$  y  $d\hat{\mathbf{t}}/dS$  usando [2.14](#) de la siguiente manera:

$$\hat{\mathbf{t}} = \mathbf{e}_\alpha \frac{du^\alpha}{dS} \quad (2.40)$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{t}}}{dS} = \partial_\gamma \mathbf{e}_\beta \frac{du^\beta}{dS} \frac{du^\gamma}{dS} + \mathbf{e}_\beta \frac{d^2 u^\beta}{dS^2}, \quad (2.41)$$

donde  $\partial_\gamma \mathbf{e}_\beta = \partial \mathbf{e}_\beta / \partial u^\gamma$ . Sustituyendo [2.40](#) y [2.41](#) en [2.38](#) y usando  $\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A})$ , llegamos a:

$$\kappa_g = \left[ (\mathbf{e}_\alpha \times \partial_\gamma \mathbf{e}_\beta) \frac{du^\alpha}{dS} \frac{du^\beta}{dS} \frac{du^\gamma}{dS} + (\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta) \frac{d^2 u^\beta}{dS^2} \frac{du^\alpha}{dS} \right] \cdot \hat{\mathbf{N}}. \quad (2.42)$$

Sabemos que las curvas geodésicas deben satisfacer  $\kappa_g = 0$ . Aplicando esta condición a [2.42](#), sustituyendo en ella [2.22](#), [2.17](#), y usando  $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$ , llegamos a la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2 u^\beta}{dS^2} + \Gamma_{\alpha\gamma}^\beta \frac{du^\alpha}{dS} \frac{du^\gamma}{dS} = 0. \quad (2.43)$$

El resultado [2.43](#) es la ecuación de las geodésicas. Al resolver este sistema para superficies obtendremos la familia de curvas que pertenecen a la superficie y cuya curvatura geodésica  $\kappa_g = 0$ ; es decir  $\hat{\mathbf{N}} = \pm \hat{\mathbf{n}}$ . Los coeficientes que vemos en [2.43](#),  $\Gamma_{\alpha\gamma}^\beta$ , son los llamados *símbolos de Christoffel*, y la forma más general de expresarlos es la siguiente:

$$\Gamma_{\alpha\gamma}^\beta = \frac{g^{\beta\omega}}{2} \left( \frac{\partial g_{\omega\alpha}}{\partial u^\gamma} + \frac{\partial g_{\omega\gamma}}{\partial u^\alpha} - \frac{\partial g_{\alpha\gamma}}{\partial u^\omega} \right), \quad (2.44)$$

donde  $g^{\beta\omega}$  es el inverso de la matriz  $g_{\beta\omega}$ , y por tanto, usando la *delta de Kronecker*, cumple con  $g^{\beta\omega} g_{\beta\omega} = \delta_\omega^\beta$ . Aunque [2.44](#) es la forma más general de expresar los *símbolos de Christoffel*, y en consecuencia, la forma más general de expresar la ecuación de las geodésicas. Sin embargo, para superficies la ecuación de las curvas geodésicas, [2.43](#), se expresa como sigue:

$$\frac{d^2 u^1}{dS^2} + \Gamma_{11}^1 \left( \frac{du^1}{dS} \right)^2 + 2\Gamma_{12}^1 \frac{du^1}{dS} \frac{du^2}{dS} + \Gamma_{22}^1 \left( \frac{du^2}{dS} \right)^2 = 0, \quad (2.45)$$

$$\frac{d^2 u^2}{dS^2} + \Gamma_{11}^2 \left( \frac{du^1}{dS} \right)^2 + 2\Gamma_{12}^2 \frac{du^1}{dS} \frac{du^2}{dS} + \Gamma_{22}^2 \left( \frac{du^2}{dS} \right)^2 = 0. \quad (2.46)$$

Las ecuaciones [2.45](#) y [2.46](#) forman un sistema de dos ecuaciones diferenciales no lineales acopladas de segundo orden. Las cuales, al introducir  $T^\alpha = du^\alpha/dS$ , pueden ser rescritas como un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales no lineales acopladas de primer orden:

$$\frac{du^1}{dS} = T^1 \quad (2.47)$$

$$\frac{du^2}{dS} = T^2 \quad (2.48)$$

$$\frac{dT^1}{dS} = -\Gamma_{11}^1 (T^1)^2 - 2\Gamma_{12}^1 T^1 T^2 - \Gamma_{22}^1 (T^2)^2 \quad (2.49)$$

$$\frac{dT^2}{dS} = -\Gamma_{11}^2 (T^1)^2 - 2\Gamma_{12}^2 T^1 T^2 - \Gamma_{22}^2 (T^2)^2. \quad (2.50)$$

Las cuatro ecuaciones anteriores son entonces el sistema a resolver para determinar la trayectoria geodésica, partiendo desde cualquier punto dado por  $u^1$  y  $u^2$ , y apuntando hacia cualquier dirección dada por  $T^1$  y  $T^2$ .



# CAPÍTULO 3

---

## Fundamentos físicos

*“Argumentum ad antiquitatem is a fallacy that occurs when it is assumed that something is better or correct simply because it is older or traditional”*

*Michael C. LaBossiere [64]*

El objetivo de este capítulo es dar a conocer la teoría física en que se sustenta el presente trabajo, abordando un principio clave para la conjunción de los conceptos físicos y geométricos, la condición de balance detallado, seguido de la ecuación de Langevin, que retomaremos en el capítulo siguiente. Finalizaremos con información propia de la física estadística: el ensamble canónico.

### 3.1. Balance detallado

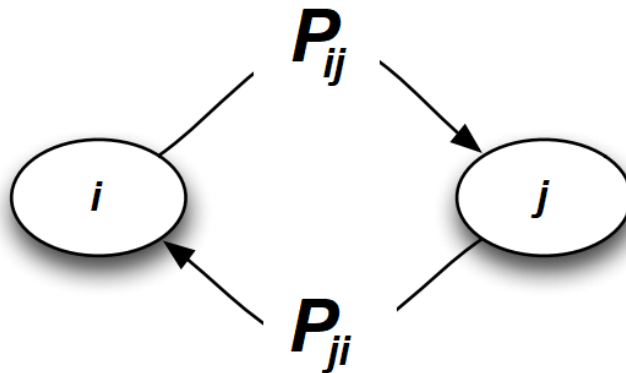
Imaginemos un sistema que tiene  $n$  estados posibles. La probabilidad de que pase del estado  $j$  al estado  $i$  es  $P_{ji}$ , mientras que la probabilidad de que pase del  $i$  al  $j$  será  $P_{ij}$ . Balance detallado se cumple sí:

$$P_{ij} = P_{ji}. \quad (3.1)$$

Notemos que el sistema que hemos imaginado se caracteriza por tener cambios de estado, es decir, el sistema presenta un movimiento. A esos sistemas se les llama *sistemas cinéticos*.

Con todo lo anterior podemos decir que: balance detallado es una condición que implica equilibrio entre los procesos elementales de sistemas cinéticos.

El equilibrio que involucra la condición de balance detallado en los procesos elementales de un sistema se ve reflejado en su condición global. Además, en sentido contrario este



**Figura 3.1:** La condición de balance detallado se cumple si la probabilidad de cambiar de  $i$  a  $j$  es la misma que de  $j$  a  $i$ .

razonamiento es también acertado, un sistema que está en equilibrio global necesariamente cumple con la condición de balance detallado.

## 3.2. Ecuación de Langevin

Para poder describir el movimiento a escala mesoscópica ( $nm$  a  $\mu m$ ), vale la pena pensar en el movimiento browniano. Con un simple microscopio, en 1827 Robert Brown observó que los granos de polen en el agua se mueven al azar, sin embargo, no se determinó la causa de movimiento en aquel tiempo. Desde una perspectiva newtoniana, esto es sorprendente ya que se requiere fuerza para iniciar el movimiento y causar cambios de dirección. Algunos años después, el misterio fue resuelto por Albert Einstein, quien demostró que las fuerzas generadas por las moléculas de agua excitadas térmicamente, pueden explicar el movimiento de los granos.

Le ecuación de Langevin es una ecuación diferencial estocástica usada para describir la evolución temporal de variables que cambian lentamente con respecto a otras, lo cual la hace adecuada para describir una partícula inmersa en un solvente, puesto que el cambio de velocidad de la partícula inmersa es lento en relación al cambio velocidad de una partícula de solvente. Se sabe que, por cada partícula inmersa en el solvente existen miles o millones de partículas del solvente, por lo que describir el sistema como una colección de ecuaciones de movimiento, una por cada partícula involucrada, es demasiado complicado. Es entonces

que usamos la ecuación de Langevin.

La ecuación de Langevin cuenta con un término determinista, uno estocástico y uno de fricción. La información del solvente está contenida en los términos estocástico y de fricción, mientras que la posible interacción entre las partículas brownianas, en el determinista.

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \gamma \mathbf{v}_i + \mathbf{f}_i, \quad (3.2)$$

donde  $\mathbf{F}_i = -\sum_j \nabla u(r_{ij})$  es la fuerza neta ejercida sobre la partícula  $i$  debido a todas las demás partículas del sistema,  $\mathbf{f}_i$  es la fuerza estocástica, la que siente la partícula browniana debido al choque con las partículas del solvente,  $\gamma$  es el coeficiente de fricción,  $m$  es la masa de la partícula browniana y  $\mathbf{v}_i$  es su velocidad.

La fuerza estocástica debe de cumplir que su promedio en el tiempo sea nulo. Esto quiere decir que no apunte en promedio hacia ninguna dirección; que no presente dirección preferencial.

$$\langle \mathbf{f}_i(t) \rangle = \mathbf{0}. \quad (3.3)$$

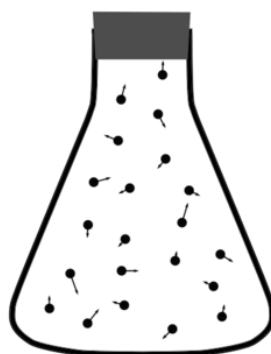
Además, para sistemas donde la condición de balance detallado se cumple, la fuerza estocástica se auto-correlaciona en el tiempo de la siguiente manera:

$$\langle \mathbf{f}_i(t_1) \cdot \mathbf{f}_i(t_2) \rangle = 2K_B T \gamma \delta(t_1 - t_2) \mathbf{1}. \quad (3.4)$$

El solvente transferirá a la partícula browniana una magnitud de fuerza neta en cada intervalo de tiempo  $t_1 - t_2$ . Y que además, en promedio, la fuerza transferida es cero (3.3). Las fuerzas aleatorias que obedecen estos supuestos se denominan *ruido blanco*, o más precisamente, *ruido gaussiano blanco*. En resumen, la distribución de probabilidad de  $\mathbf{f}_i(t)$  es de tipo gaussiana con media (3.3) y varianza (3.4). Es entonces que un aumento de temperatura implica un aumento de varianza en la distribución gaussiana de  $\mathbf{f}_i(t)$ .

### 3.3. Ensamble canónico

Un ensamble es un conjunto hipotético de sistemas termodinámicos, los cuales se usan para estudiar el comportamiento estadístico de un sistema real. Es decir, es un artilugio en el cual se exploran todas las posibles versiones microscópicas que un sistema termodinámico pudiera tener. Existe más de un ensamble estudiado por la mecánica estadística. Sin embargo, concentraremos nuestros esfuerzos en el ensamble canónico. Éste consiste en un sistema termodinámico cerrado, en contacto con un reservorio térmico, es decir, un sistema que puede intercambiar energía con el reservorio pero no partículas. En consecuencia su temperatura  $T$ , volumen  $V$  y número de partículas  $N$ , son constantes. Un ejemplo de ello es una botella cerrada, que permanece inmóvil al fondo de un lago, siendo el lago el reservorio térmico.



**Ensamble  
canónico  
(const. NVT)**

**Figura 3.2:** Esquemmatización del ensamble canónico, también llamado ensamble  $NVT$ , puesto que su número de partículas, volumen y temperatura son constantes.

Consideremos un gas o líquido clásico con  $N$  partículas cuyas posiciones y momentos son denotados por  $\mathbf{r}^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  y  $\mathbf{p}^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$  respectivamente. Su función de densidad de probabilidad en el espacio fase está dada como

$$\rho^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{h^{dN} N! Q(N, V, T)}, \quad (3.5)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $d$  es la dimensión del sistema y  $\beta = 1/K_B T$ , siendo  $K_B$  la constante de Boltzmann.  $Q(N, V, T)$  es la constante de normalización, y por lo

tanto la función de partición del sistema. Considerando un sistema conservativo donde el hamiltoniano tiene una energía potencial que sólo depende las posiciones, y una energía cinética que sólo depende de los momentos:

$$H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^N + U(\mathbf{r}^N), \quad (3.6)$$

donde  $m$  corresponde a la masa de cada partícula. Adicionalmente consideraremos un potencial aditivo por pares  $U(r^N) = \sum_{i<j} U(|\mathbf{r}_{ij}|)$ . Luego, integrando sobre los momentos podemos reescribir la función de densidad de probabilidad de la siguiente forma:

$$P^N(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z(N, V, T)}, \quad (3.7)$$

Con  $Z(N, V, T)$  como la función de partición simplificada:

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N. \quad (3.8)$$

Una de las conexiones con la termodinámica que se satisfacen para el ensamble canónico es la relación de la función de partición con la energía libre de Helmholtz  $F(N, V, T)$ :

$$F(N, V, T) = -K_B T \ln Z(N, V, T). \quad (3.9)$$

Para sistemas donde la energía potencial interpartícula decae con la distancia ( $1/r^n$ ), se cumple que, la minimización de la energía potencial implica también la minimización de la energía libre de Helmholtz. En sentido contrario, este razonamiento es también válido: por lo que si se realiza una medición indirecta de  $F$  a lo largo del tiempo y se encuentra una minimización de ésta, podremos decir que microscópicamente, el sistema ha llegado a un estado estable. Esto es importante porque es posible medir la energía potencial media en una simulación y, en principio, es factible medir su análogo macroscópico  $F$  en un experimento.

Como comentario final y a modo de resumen y contexto: las simulaciones presentadas aquí se rigen por la dinámica de Langevin, cumpliendo, como veremos en el capítulo siguiente, la condición de balance detallado, y se encuentran en el formalismo del ensamble canónico, con  $N$ ,  $V$  (o su análogo) y  $T$  constantes.

# CAPÍTULO 4

---

## Algoritmos

*“You need the willingness to fail all the time. You have to generate many ideas and then you have to work very hard only to discover that they don’t work. And you keep doing that over and over until you find one that does work.”*

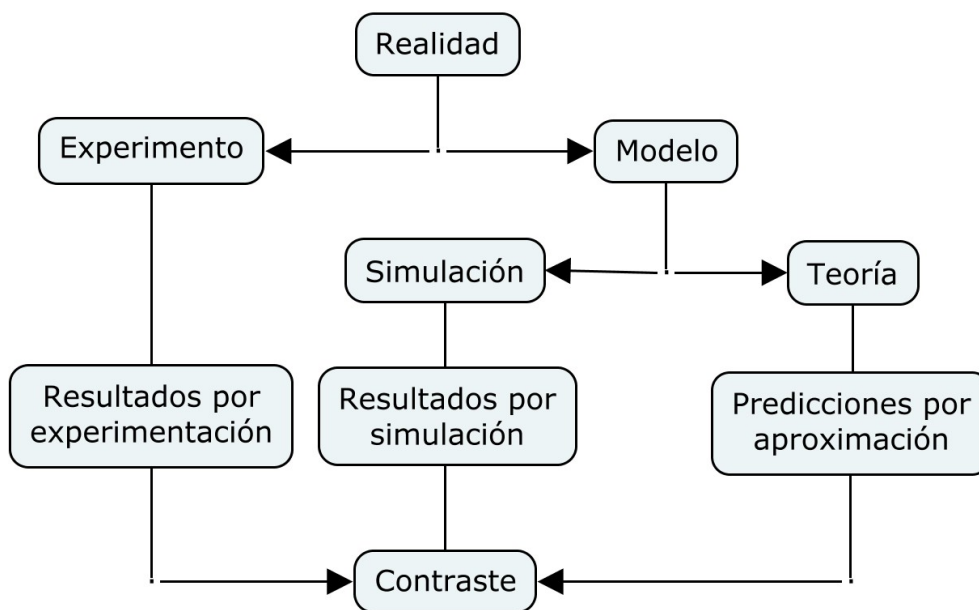
*John Backus [65]*

En este capítulo se describen los algoritmos usados para generar la información presentada en el capítulo 6. Abordaremos las ideas necesarias para llegar a cada uno de ellos, así como los problemas y soluciones que se presentan en cada implementación.

### 4.1. Contraste dual.

Las teorías físicas tienen muy pocos ejemplos en los que se encuentren soluciones exactas a problemas planteados. Posiblemente no exista una sola situación del mundo real en donde, sin hacer uso de aproximaciones, se llegue a un resultado analítico. En general, será necesario hacer uso de una o más aproximaciones para encontrar soluciones analíticas. La preocupación está en si la física es realmente capturada al hacer una aproximación dentro de una teoría, la cual, en cierta medida ya es idealizada. Además del hecho que, aún mediante el uso de aproximaciones, podrían no existir soluciones analíticas a los problemas abordados. Una manera de aliviar si las soluciones a las que llegamos son adecuadas, es mediante la realización de un experimento, el cual, en última instancia va a decidir si la teoría o el modelo es correcto o no. Sin embargo, las condiciones en las cuales se alcanzan las predicciones teóricas no siempre son fáciles de reproducir, sin mencionar el costo que esto podría llegar a implicar. A fin de eludir los obstáculos antes mencionados, una simulación por computadora es una ruta alterna asequible.

Una simulación por computadora usa los principios básicos de una teoría, sin hacer uso de aproximaciones pertinentes dentro de la misma, para llegar a resultados comparables con el experimento. El modelo usado dentro una simulación se pone a prueba cuando comparamos sus resultados con los de su experimento correspondiente, de este modo es posible descubrir si el modelo es suficientemente bueno como para reproducir la realidad; si los resultados de la simulación y el experimento no concuerdan, entonces cabría descartar el modelo con el argumento que no es válido para reproducir alguna situación en particular. Por otra parte, al contrastar las predicciones teóricas con lo obtenido mediante la simulación, conseguiremos una prueba para las aproximaciones hechas dentro de la teoría; si ambos resultados coinciden entonces la física es captada. Si lo encontrado mediante simulación es compatible con el resultado de la teoría entonces es razonable tomar cierta confianza en el resultado. Vemos los posibles contraste en la figura [4.1](#).



**Figura 4.1:** Posibles contrastes de los resultados obtenidos mediante simulación, experimentación y teoría.

Adicionalmente, la simulación se desempeña como una alternativa para la obtención de información en todos aquellos sistemas con condiciones extremas, en los cuales, debido a su naturaleza, son difíciles de reproducir en un laboratorio. Contando además con que, algunos sutiles detalles, útiles para la teoría, podrían ser captados fácilmente dentro de una simulación y muy difícilmente o hasta imposible en un experimento.

## 4.2. Algoritmo de Ermak-McCammon.

El algoritmo de Ermak-McCammon (EM) es un método de solución computacional para una colección de ecuaciones de Langevin acopladas, [3.2](#). Es decir, un método para simular el comportamiento difusivo de un sistema de  $N$  partículas brownianas que interactúan entre sí. Veremos a continuación una simplificación del método original [66](#), en la cual ignoraremos las interacciones hidrodinámicas. Tomando la ecuación de Langevin [3.2](#) y partiendo de la idea que la inercia de una partícula es despreciable en relación a la capacidad del solvente para frenarla, llegamos a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i}{\gamma} + \frac{f_i}{\gamma}. \quad (4.1)$$

La idea detrás de la ecuación anterior es equivalente a que la variación de la cantidad de movimiento con respecto al tiempo se anule dentro de las escalas de tiempo que nos interesan describir. La ecuación [4.1](#) es unidimensional, y la variable  $x_i$  representa la posición de la partícula  $i$ . Consideremos ahora tiempos tales que  $t \ll \tau_1$ , donde  $\tau_1$  es el tiempo característico en el que la fuerza debida al potencial entre partículas no cambia. En esta escala de tiempos, podemos pensar en la fuerza interpartícula como si fuera constante. Recordemos que los tiempos en los que la fuerza estocástica varía, son mucho más pequeños que  $\tau_1$ , de modo que la componente aleatoria no es afectada por esta consideración. Es entonces que integrando [4.1](#) obtenemos:

$$\Delta x_i(t) = \frac{F_i t}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} \int_0^t f_i(t) dt. \quad (4.2)$$

Apoyándonos en el trabajo de Ermak-McCammon [66](#), el término con la integral es correspondiente a un desplazamiento aleatorio  $\delta R(t)$ , con una distribución gaussiana de promedio cero,  $\langle \delta R(t) \rangle = 0$ , y varianza con  $\langle \delta R(t_1) \delta R(t_2) \rangle = 2D_0 \Delta t$ .  $D_0$  es el coeficiente de difusión de una partícula libre, el cual mantiene una relación con el coeficiente de fricción de la siguiente manera:  $\gamma = K_B T / D_0$ . Tomando intervalos discretos en el tiempo  $\Delta t$  llegamos a la siguiente ecuación:

$$\Delta x_i(\Delta t) = \frac{D_0}{K_B T} F_i \Delta t - \delta R(\Delta t). \quad (4.3)$$



Finalmente es necesario determinar una escala de distancia. Llamaremos a este factor de escalamiento  $\sigma_1$ , el cual toma un valor diferente para los resultados correspondientes a curvas con respecto a los de superficies.  $\sigma_1$  para curvas es el diámetro de las partículas brownianas, y para superficies  $\sigma_1 = 1\text{nm}$ . La forma reescalada de [4.3](#) es como sigue:

$$\Delta x_i^*(\Delta t^*) = F_i^* \Delta t^* - \delta R^*(\Delta t^*), \quad (4.4)$$

donde  $\Delta t^* = \Delta t / (\sigma_1^2 / D_0)$ , y  $F^* = \sigma_1 F / K_B T$ . El término  $\delta R^*(\Delta t^*)$  hereda las propiedades de la contribución aleatoria presentada en la sección [3.2](#);  $\delta R^*(\Delta t^*)$  es una variable aleatoria con distribución gaussiana de media cero, y varianza  $2t^*$ .

### 4.3. Algoritmo para curvas.

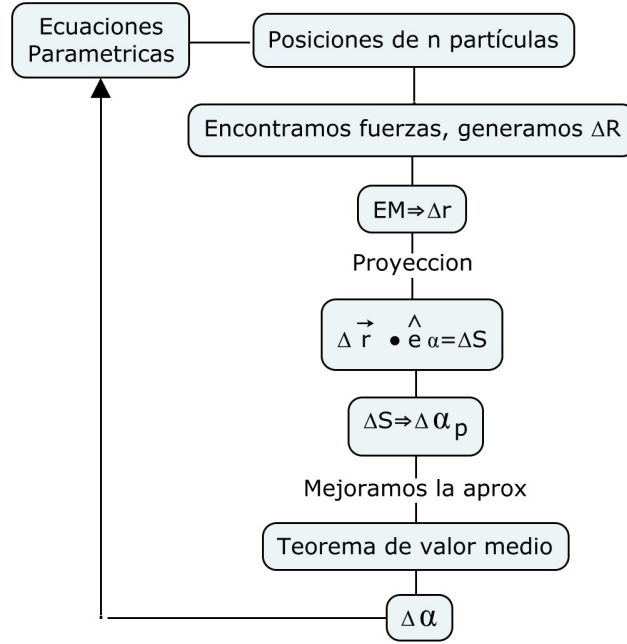
A continuación abordaremos el algoritmo usado para simular el comportamiento difusivo de una colección de partículas brownianas en curvas arbitrarias analíticamente tratables. Como hemos visto en la sección anterior, el algoritmo de Ermak-McCammon genera diferencias entre las posiciones iniciales y finales de una partícula gobernada por la ecuación de Langevin. Tomando Ermak-McCammon ([4.4](#)) como punto de partida, sofisticaremos el algoritmo tal y como se describe en el diagrama de flujo [4.2](#).

Sea una colección de  $N$  partículas brownianas confinadas a moverse sobre una curva arbitraria. Es siempre posible encontrar la posición de la partícula  $j$ -ésima en el espacio  $\mathbb{R}^3$  euclidiano mediando la ecuación paramétrica de la curva [2.1](#).

Introduciendo esta información al algoritmo de Ermak-McCammon, y suponiendo un sistema conservativo  $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$ , podemos con esta información generar un desplazamiento  $\Delta \mathbf{r}$ . Luego este desplazamiento es proyectado sobre la curva usando [2.14](#).

$$\Delta S = \Delta \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha. \quad (4.5)$$

Mediante [4.5](#) obtenemos un desplazamiento sobre la curva  $\Delta S$ . Sin embargo, es necesario encontrar las nuevas posiciones en el espacio  $\mathbb{R}^3$  euclidiano, puesto que esta información es necesaria para calcular las fuerzas interpartícula:  $\mathbf{F}(|\mathbf{r}_{ij}|)$ . Para ello usaremos la primera forma fundamental [2.18](#). No obstante, [2.18](#) en pocas ocasiones (casi ninguno de los casos aquí presentados) es analíticamente integrable.



**Figura 4.2:** Algoritmo de Ermak-McCammon modificado para curvas.

Una vez transformada la diferencia de arco a diferencia del parámetro,  $\Delta S \Rightarrow \Delta\alpha$ , es importante mejorar la aproximación que tenemos de esta información. Observemos que la proyección  $d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha$  es equivalente a:

$$d\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{d\alpha} / \left\| \frac{d\mathbf{r}}{d\alpha} \right\| = d\alpha \frac{dS}{d\alpha}. \quad (4.6)$$

Donde hemos usado [2.3](#), [2.2](#) y [2.14](#). Notamos que  $f(\alpha) = dS/d\alpha$ , de modo que para intervalos discretos podemos hacer:

$$d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha \sim \Delta\alpha f(\alpha). \quad (4.7)$$

Es decir, computacionalmente, la proyección [4.5](#) es equivalente a la integración numérica más simple, la regla del rectángulo. La cual es la regla de cuadratura basada en funciones de interpolación más sencilla; consiste en interpolar a la función  $f(\alpha)$  por un conjunto de funciones constantes.

$$\int_a^b f(x)dx \sim (b-a)f(a). \quad (4.8)$$

En principio, la precisión de la regla del rectángulo aumenta a medida que el intervalo de integración decrece. Sin embargo, esto no siempre ocurre, en particular para las curvas presentadas aquí esto no se cumple debido a que se presenta un error de tipo sistemático. Los detalles sobre el error al que hacemos referencia es descrito en [67]. Es por esto que es indispensable mejorar el resultado usando un tipo de algoritmo categorizado como *predictor-corrector*, una mejora *a posteriori* a la aproximación. Para esto caso hemos usado el *teorema de valor medio para integrales*.

**Teorema de valor medio para integrales.** *Si la función  $f$  es continua en el intervalo cerrado  $[a,b]$ , entonces existe un número  $c$  en  $[a,b]$  tal que*

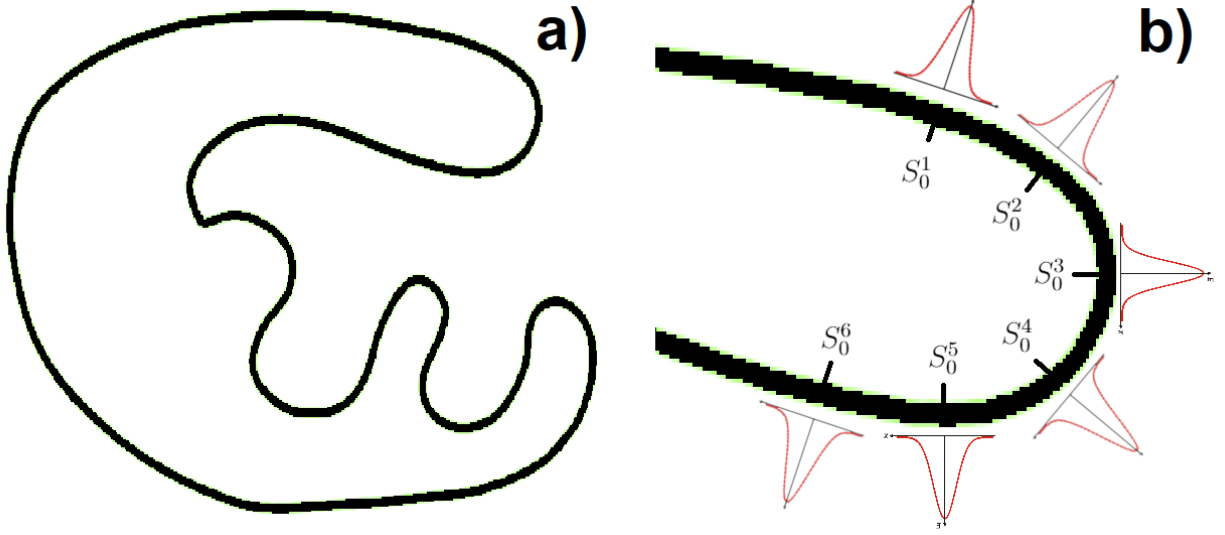
$$\int_a^b f(x)dx = (b - a)f(c). \quad (4.9)$$

Usando este teorema, podemos obtener una mejor aproximación para el valor  $\Delta\alpha$  correspondiente a  $\Delta S$ , y así mejorar la integración de primer orden [4.7]. Los detalles sobre este tema en particular podemos encontrarlos en las referencias [46,67].

Hemos entonces finalizado el diagrama [4.2]. Cabe mencionar que la condición de balance detallado mencionado en [3.1] se cumple cabalmente en este algoritmo. Imaginemos aplicarlo a una curva cerrada como la mostrada en la figura [4.3 (a)]. Una manera de comprobar si la condición [3.1] se cumple, es usar la probabilidad condicional; encontrar el histograma de posición  $S$  de una partícula de gas ideal, dado que inicialmente ( $t = 0$ ) se encuentra en un cierto punto  $S_0$  de la curva, y ha transcurrido un tiempo  $\tau_2$ .

De cumplirse balance detallado este histograma debe corresponder con una curva gaussiana, centrada en la coordenada de inicio  $S_0$ , y cuya varianza aumenta a medida que  $\tau_2$  aumenta. En particular cuando  $\tau_2 = \Delta t^*$ , un paso elemental temporal, su varianza será  $2\Delta t^*$ . Si esto ocurre sin importar el valor de inicio  $S_0$ , entonces la condición de balance detallado se satisface. En [4.3 (b)] se esquematiza la idea anterior. Se muestra una sección de la curva vista en [4.3 (a)] y una colección de valores  $(S_0^1, S_0^2, \dots, S_0^6)$  en los cuales pudiera comienza a medirse el histograma de posición  $S$ .

Dado que la idea plasmada en [4.3] se cumple para el algoritmo presentado en esta sección, entonces la condición de balance detallado se cumple. Es decir, para el caso del gas ideal libre, a una partícula le es indiferente en que lugar de la curva se encuentre, y tampoco será capaz de distinguir una curva de otra.



**Figura 4.3:** En (a) se presenta una curva cerrada arbitraria parametrizable. En (b) una sección de la curva presentada en (a). Se esquematizan histogramas de posición  $S$ , de una partícula de gas ideal, dado que están en la posición  $S_0^p$  a tiempo  $t^* = 0$  y ha transcurrido un tiempo  $\tau_2$ .

Si medimos los histogramas mencionados en [4.3 \(b\)](#) en todos y cada uno de los puntos sobre la curva [4.3 \(a\)](#), y esperamos un largo tiempo  $\tau_2 \rightarrow \infty$ , entonces la varianza de cada gaussiana medida será muy grande. Al promediar todos estos histogramas obtendremos la información global de la curva. Obtendremos la probabilidad de encontrar a una partícula de gas ideal en algún sitio  $S_0^p$  de la curva. De cumplirse balance detallado encontraremos que cada sitio  $S_0^p$  es equiprobable. Es decir, la distribución de posición es homogénea. Tal homogeneidad es, el llamado *equilibrio global*, mencionado en la sección [3.1](#), el cual está implicado en la condición de balance detallado. La probabilidad de encontrar a una partícula libre en alguna región de la curva  $\Omega$ :  $P(\Omega)$  será entonces proporcional a  $dS$ :

$$P(\Omega) \propto dS. \quad (4.10)$$

Debido a que  $0 < P(\Omega) < 1$ , y que la cantidad de partículas sobre la curva no cambia, la constante de proporcionalidad que se ajusta es el perímetro total  $S_T$ . Con ello y [2.18](#), podemos reescribir [4.10](#) como:

$$P(dS) = \frac{1}{S_T} dS = \frac{\sqrt{g_{\alpha\alpha}} du^\alpha}{S_T}. \quad (4.11)$$

Notemos que [3.1](#), se cumple para las coordenadas de longitud de arco  $S$ . No así para el espacio de parámetros  $\alpha$ . La única manera en que la homogeneidad se cumpla en ambos espacios es cuando  $g_{\alpha\alpha} = cte$ . Esto lo observamos en la primera forma fundamental [2.18](#).

$$dS = \sqrt{g_{\alpha\alpha}} du^\alpha. \quad (4.12)$$

Por tanto, el cumplir balance detallado para  $S$  con  $g_{\alpha\alpha} \neq cte$  implica que la distribución de probabilidad en  $\alpha$  no es constante. Es decir, no se observará homogeneidad en  $\alpha$  si se observa en  $S$  y viceversa.

Finalmente es importante destacar que aunque el algoritmo presentado en esta sección genera una estructura homogénea y una difusión isotrópica para el gas ideal en coordenadas  $S$ . Es posible construir un algoritmo que tenga esas características en  $\alpha$ , sin embargo  $\alpha$  es un parámetro arbitrario, y la física debe ser invariable ante parámetros. La decisión físicamente admisible es tomar  $S$  como las correctas coordenadas para dilucidar los secretos de estos sistemas.

## 4.4. Algoritmo para superficies.

En esta sección describiremos el algoritmo que simula el comportamiento difusivo de un sistema de partículas brownianas sobre cualquier superficie parametrizable. Así como para el método para curvas, una característica sumamente importante es hacer cumplir la condición de balance detallado [3.1](#). Como hemos visto, generar un *equilibrio global* significa, para nuestros casos, encontrar homogeneidad e isotropía. Sin embargo, las coordenadas físicamente admisibles en las cuales hacer cumplir la condición de balance detallado podrían, en este caso, no ser tan claras como para el caso de curvas. La noción más clara, y quizá también la más intuitiva, es que la homogeneidad e isotropía deben estar ligadas al área de la superficie puesto que ésta es independiente de la elección de los parámetros. Establecemos entonces el punto de partida: el *equilibrio global* que se implica al cumplir balance detallado significa que, para un sistema de partículas libre con  $t^* \rightarrow \infty$ , la probabilidad de encontrar a una partícula en una sección de la superficie  $\Omega$  determinada será proporcional al área de esa sección:

$$P(\Omega) \propto dA. \quad (4.13)$$

Sustituyendo [2.21](#) en [4.13](#) vemos que, de cumplirse balance detallado, la probabilidad de encontrar a una partícula de gas ideal en una sección de la superficie  $dA$  está en función de los coeficientes de la primera forma fundamental. Además, dado que  $0 < P(dA) < 1$ , y que la cantidad de partículas sobre la superficie no cambia ( $P(A_T) = 1$ ), la constante de proporcionalidad  $K_N = 1/A_T$ , con  $A_T$  el área total de superficie:

$$P(dA) = K_N \sqrt{g_{11}g_{22} - (g_{12})^2} du^1 du^2 \Rightarrow P(dA) = \frac{1}{A_T} \sqrt{g_{11}g_{22} - (g_{12})^2} du^1 du^2. \quad (4.14)$$

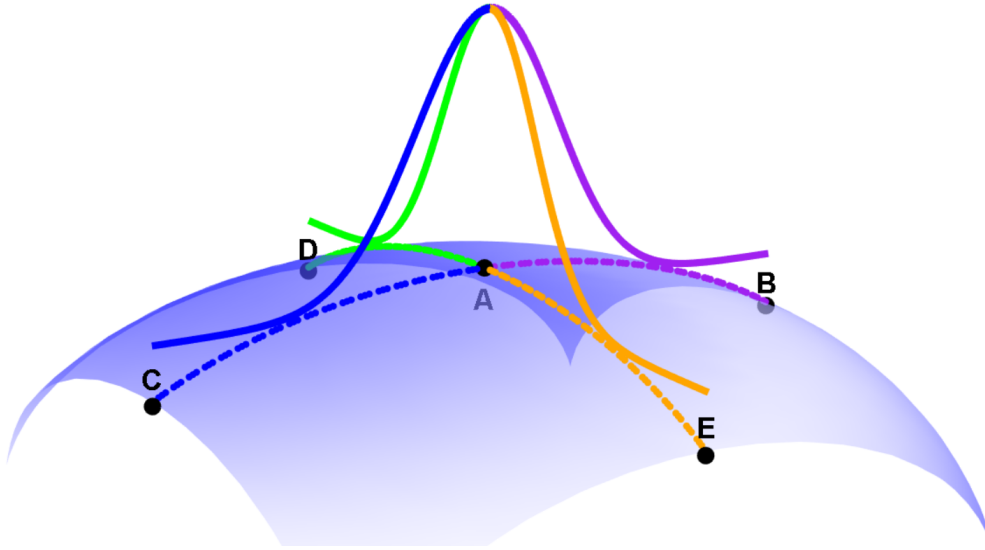
Para lograr la condición [4.13](#), debemos asegurarnos que la cantidad de caminos posibles, que tenga una partícula de gas ideal, de cambiar de la posición  $A$  a la posición  $B$ ,  $Paths_i^{AB}$ , sean iguales que de  $B$  a  $A$ ,  $Paths_i^{BA}$ . Si esto se cumple y la probabilidad de tomar cada camino es la misma para cada uno, vemos que usando la definición clásica de probabilidad:

$$\frac{Paths_i^{AB}}{\sum Paths_i^{AB}} = \frac{Paths_i^{BA}}{\sum Paths_i^{BA}}. \quad (4.15)$$

[4.15](#) es entonces equivalente a la condición de balance detallado [3.1](#). Para cumplir balance detallado debemos establecer igual número de caminos entre dos puntos cualesquiera, y tomarlos de manera equiprobable. Una manera, quizá la más sencilla, de lograr esto, es imponiendo un único camino; para ellos nos apoyaremos del *teorema de existencia local y unicidad*, también llamado *teorema de Picard–Lindelöf*. Tal teorema establece que dado un problema de valores iniciales, un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, encontraremos una única solución en una vecindad alrededor del valor inicial. Esto nos resulta de especial utilidad, puesto que la solución a nuestras ecuaciones geodésicas [2.50](#) será única. Es decir, existirá una única geodésica entre dos puntos  $A$  y  $B$ , siempre y cuando  $A$  y  $B$  se encuentren suficientemente cerca. Dado que, para el gas ideal, la distancia  $\overline{AB}$  dependerá de nuestros saltos elementales  $\Delta t$ , y estos siempre serán suficientemente pequeños ( $\Delta t \ll \tau_1$ ), entonces la cercanía entre  $A$  y  $B$  no debe preocuparnos. En todos nuestros casos siempre existirá un único camino geodésico que una a dos puntos cualesquiera.

Análogamente a como hemos visto para el caso de curvas, la figura [4.4](#) muestra los histogramas de posición condicionales para una partícula de gas ideal que está en  $A$  a  $t = 0$ , y a transcurrido un tiempo  $\tau_3$  para el caso de superficies. La figura muestra cuatro trayectorias geodésicas, todas de la misma longitud y en diferentes direcciones. Si medimos la difusión de una partícula libre sobre algún camino geodésico, todos comenzando en el

punto  $A$ , encontraremos medio perfil gaussiano que comienza en  $A$  y cuya varianza aumenta a medida que aumenta  $\tau_3$ , en concreto cuando  $\tau_3 = \Delta t$  la varianza será  $2\Delta t$ .



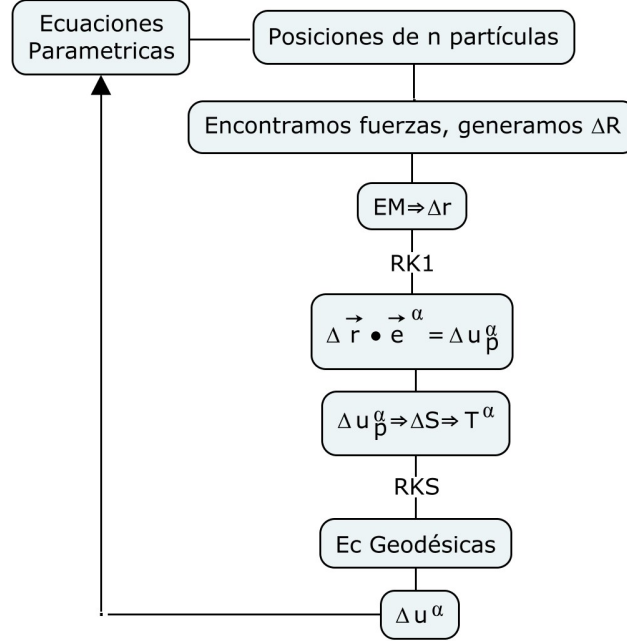
**Figura 4.4:** Cuatro caminos geodésicos sobre una porción de área  $\Delta A$ . Sobre cada camino se representa el histograma de posición medido en cada caso. El histograma corresponde a la probabilidad condicional: dada una partícula de gas ideal que se encuentra en  $A$  a  $t = 0$  y a transcurrido un tiempo  $\tau_3$ .

Dado que podemos trazar una infinidad de caminos geodésicos con la misma longitud y que comiencen en  $A$ , entonces podremos medir una infinidad de histogramas de difusión condicional, todos y cada uno con el mismo medio perfil gaussiano (es decir encontraremos una superficie gaussiana de revolución, con eje de revolución el vector normal a la superficie, como función de distribución de difusión total). Si tomamos cada camino con la misma frecuencia, y en cada uno encontramos medio perfil gaussiano con las mismas características, la condición de balance detallado será satisfecha.

Notemos que la condición de balance detallado debe cumplirse en coordenadas independientes de los parámetros  $u^\alpha$  de la superficie. Para el caso de curvas la coordenada invariante es  $S$ , la longitud de arco, y para el caso de superficies es la longitud de las trayectoria geodésica  $\varrho$ , y el ángulo en el cual éstas trayectorias varían  $\phi$ .

Ahora que hemos abordado los motivos para simular la difusión de una colección de partículas brownianas  $N$ , sobre caminos geodésicos, describiremos el algoritmo presentado en el esquema [4.5](#). Partimos de premisas análogas con respecto al algoritmo para curvas. Suponemos que el sistema es conservativo y su potencial únicamente depende de las

posiciones  $U(\mathbf{r}_m)$ , con  $m = 1, \dots, N$ . De modo que bastará conocer las ecuaciones paramétricas [2.13](#) y las posiciones  $u_m^\alpha$ , con  $\alpha = 1, 2$ , para encontrar toda la información que necesita el algoritmo de Ermak-McMammon para funcionar.



**Figura 4.5:** Algoritmo de Ermak-McCammon modificado para superficies.

Una vez encontrada la contribución sin restricciones espaciales (el desplazamiento euclidiano), procederemos a encontrar una primera aproximación para  $\Delta u^\alpha$  apoyándonos en el trabajo [41](#), el cual indica seguir el proceso:

$$d\mathbf{r}_m \cdot g^{\beta\alpha} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{r}_m) = du_m^\beta. \quad (4.16)$$

Notemos que la ecuación anterior es directamente equivalente a dos de las cuatro ecuaciones geodésicas [2.47](#) y [2.48](#):

$$dST^\alpha = d\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}^\alpha = du^\alpha. \quad (4.17)$$

Dado que  $T^\alpha = T^\alpha(S)$  y  $\mathbf{e}^\alpha = \mathbf{e}^\alpha(\mathbf{r})$  podemos reescribir [4.17](#) con el siguiente molde:

$$f_1(S)dS = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = du^\alpha. \quad (4.18)$$



Es entonces que, similarmente a como ocurrió para el algoritmo de curvas, [4.16](#) es equivalente a resolver dos de las cuatro ecuaciones geodésicas por medio de la *Regla del rectángulo*, la cual es a su vez idéntico a solucionar todo el sistema geodésico mediante el método de *Runge-Kutta* de primer orden. En particular el lado izquierdo de [4.18](#) representa la aplicación de los métodos mencionados en términos de la primera forma fundamental  $S$ ; mientras que para el miembro central, en términos del vector de posición  $\mathbf{r}$ . Es interesante notar que la función  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  es un campo vectorial que representa la variación de los parámetros  $u^\alpha$  con respecto al vector de posición  $\mathbf{r}$ , de modo que es equivalente a utilizar la *regla del rectángulo* en tres ocasiones, una para cada componente. Es importante destacar que usar únicamente [4.16](#) para obtener las variaciones  $\Delta u^\alpha$ , nos arrojará en general resultados erróneos. Esto se debe a dos diferentes motivos; uno de ellos, quizá el más evidente es que la solución numérica de integrales a un único paso, como lo es la *Regla del rectángulo* ó *Runge-Kutta* de primer orden, no es en general confiable y no siempre mejora al reducir los pasos de integración, tal y como detalla las referencias [46](#), [67](#). Otro motivo es que las cuatro ecuaciones geodésicas [2.47](#), [2.48](#), [2.49](#), [2.50](#), están acopladas, y una integración de primer orden ignora esa característica. El uso de [4.16](#) desatiende toda la información geométrica contenida en [2.49](#) y [2.50](#), lo cual, por supuesto, es desacertado.

Aún con toda la problemática que conlleva usar [4.16](#), es una expresión útil para encontrar una primera aproximación de los parámetros iniciales que necesita un método de integración de orden superior para funcionar,  $u_i^\alpha$  y  $T_i^\alpha$ .  $u_i^\alpha$  contiene la posición inicial de la partícula que moveremos, y  $T_i^\alpha$  la dirección en la cual se moverá. Un método de integración de orden superior arrojará diferencias en todos los parámetros  $\Delta u_i^\alpha, \Delta T_i^\alpha$ . Usaremos entonces [4.16](#) para encontrar una aproximación de  $\Delta u^\alpha$  y con ella encontraremos una dirección  $T^\alpha$ , tal y como se muestra a continuación.

$$T_i^\alpha = \frac{du^i}{dS} = \frac{du^i}{(g_{\alpha\beta} du^\alpha du^\beta)^{1/2}}. \quad (4.19)$$

Una vez obtenido  $T_i^\alpha$  se procede a resolver las ecuaciones geodésicas [2.47](#), [2.48](#), [2.49](#), [2.50](#) usando algún método de *Runge-Kutta* de orden superior a 3. En particular hemos encontrado que a partir del orden 4 los resultados son confiables puesto que cumplen cabalmente con las condiciones esquematizadas en la figura [4.4](#), y en [4.14](#). Como ya hemos mencionado, el método de *Runge-Kutta* de orden 2, o mayor, arroja  $\Delta u_i^\alpha, \Delta T_i^\alpha$ , sin embargo nuestro interés lo tendrá únicamente  $\Delta u_i^\alpha$ , puesto que contendrá la información de posición a un tiempo posterior  $t^* + \Delta t^*$ .

## 4.5. Atributos medidos en curvas.

Como hemos visto en [4.3](#), cumplir balance detallado implica [4.11](#). Por lo que la densidad de equilibrio  $\mathbf{m}(\mathbf{r})dS$ , definida como el número de partículas en una sección de la curva  $dS$ , dada por la primera forma fundamental, cumple con:

$$\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r})dS}{N} = \frac{\sqrt{g_{\alpha\alpha}}du^\alpha}{S_T} = \frac{dS}{S_T}. \quad (4.20)$$

Siempre y cuando el sistema conste de partículas libres de gas ideal y  $t \rightarrow \infty$ . Para los casos estudiados aquí, y debido a que  $S$  es independiente de la parametrización usada, expresaremos la función de densidad como  $\mathbf{m}(S)$ . De modo que la función de distribución de probabilidad de un solo cuerpo es definida como:

$$g_\omega(S) \equiv \frac{S_T}{N} \mathbf{m}(S). \quad (4.21)$$

Notemos que  $g_\omega = 1$  no sólo para sistemas no interactuantes, si no también para partículas que interactúan y que se encuentran confinadas a moverse a lo largo de una trayectoria circular. De modo que  $g_\omega$  medirá los efectos de la curvatura en la estructura microscópica de nuestros sistemas. Es importante destacar que si imponemos  $\mathbf{m}(u^\alpha)du^\alpha/N = dS/S_T$ , en lugar de [4.20](#), es decir si usamos los parámetros para definir homogeneidad en la estructura ( $g_\omega = 1$ ), haciendo  $g_\omega = S_T \mathbf{m}(u^\alpha)/N \sqrt{g_{\alpha\alpha}}$ , estamos imponiendo equiprobabilidad tanto en los parámetros  $u^\alpha$  como en  $S$  lo cual como hemos visto en [2.18](#) no es posible puesto que balance detallado no puede cumplirse en ambas coordenadas simultáneamente. Aunque ponderando los valores de la función de densidad de equilibrio, mediante el recíproco de la primera forma fundamental es posible obtener homogeneidad en la estructura, es claro que imponer tal condición no reproducirá la dinámica correctamente. No es posible reproducir correctamente la dinámica del sistema y a la vez obtener homogeneidad en  $S$  y algún otro parámetro  $\alpha$  simultáneamente.

Es posible encontrar más información sobre la microestructura definiendo  $\mathfrak{h}(|S_0 - S|)dS$  como el número promedio de partículas que se encuentran apartadas entre sí una distancia  $|S_0 - S|$ , la cual como [4.21](#) cumple con:

$$\frac{\mathfrak{h}(|S_0 - S|)dS}{N(N-1)} = \frac{dS}{S_T}. \quad (4.22)$$

Notemos que el denominador  $N(N-1)$  corresponde con el número de mediciones realizadas a lo largo de todo el perímetro. Es decir, al número de permutaciones que responden a la

cantidad de maneras en que es posible tomar dos elementos de una lista de  $N$  elementos. Las permutaciones son obtenidas mediante:  $nPr = N!/(N-r)!$ , cuando  $r = 1 \Rightarrow nPr = N!/(N-1)! = N$ , que corresponde con el denominador de [4.20](#). Cuando  $r = 2 \Rightarrow nPr = N!/(N-2)! = N(N-1)$ , que es el denominador de [4.22](#). Es entonces que la función de correlación de dos cuerpos es definida como:

$$g(|S_0 - S|) = \frac{S_T}{N(N-1)} \mathfrak{h}(|S_0 - S|). \quad (4.23)$$

Análogamente a [4.21](#),  $g(|S_0 - S|) = 1$  cuando el sistema conste de una o más partículas libres de gas ideal. Sin embargo, aún para el caso de partículas con interacciones de largo alcance sobre una circunferencia,  $g(|S_0 - S|) \neq 1$ . Por lo que al analizar esta propiedad, nos enfocaremos en resaltar las variaciones con respecto al caso circular. Adicionalmente, esta propiedad no ha sido reportada nunca para los sistemas aquí estudiados, y dada su popularidad, es interesante conocer como se presentan los efectos de curvatura en tales mediciones. Es importante destacar que si la función de correlación de dos cuerpos es medida de manera condicionada en sistemas con interacciones de largo alcance y no circulares (manteniendo un valor fijo de  $S_0$ ), entonces veríamos una dependencia  $g(|S_0 - S|; S_0, S)$ , donde los efectos de curvatura se manifiestan claramente. Es entonces que la información que veremos es el resultado de promediar  $g(|S_0 - S|; S_0, S)$ , variando  $S_0$  a lo largo de toda la curva.

Finalmente la dinámica de los sistemas es estudiada mediante el desplazamiento cuadrático medio  $\langle [\Delta S(t^*)]^2 \rangle$ , el cual nos indica la cantidad del espacio  $S$  que es explorado por la colección de partículas. Así como  $g(|S_0 - S|)$ , si medimos  $\langle [\Delta S(t^*)]^2 \rangle$  en algún punto en particular para sistemas interactuantes no circulares, obtendremos resultados diferentes. De modo que los resultados presentados en este trabajo son un promedio de la información en todo punto  $S$ . La forma explícita para encontrar  $\langle [\Delta S(t^*)]^2 \rangle$  no es más que su misma definición:

$$\langle [\Delta S(t^*)]^2 \rangle = \frac{1}{(N_c - 1)NN_o} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^{N_c-1} \sum_{k=1}^{N_o} |S_i(t_l + t_k) - S_i(t_k)|^2. \quad (4.24)$$

Donde  $N_c$  es el número de configuraciones tomadas después de termalizado el sistema,  $N$  es el número de partículas, y  $N_o$  es el número de orígenes temporales usado para el cálculo. Notemos que [4.24](#) involucra encontrar las diferencias de posición de la  $i$ -ésima partícula consigo misma en diferentes intervalos temporales  $\Delta t, 2\Delta t, \dots, (N_c - 1)\Delta t$ .

## 4.6. Atributos medidos en superficies.

Con respecto a la estructura estática microscópica, el interés central será la densidad de equilibrio  $\mathbf{n}(\mathbf{r})dA$ , definida como el número promedio de partículas en un paralelogramo de área  $dA$ , dado por [2.21](#). Como hemos mencionado en [4.4](#), la probabilidad de encontrar a una partícula libre de gas ideal en una sección  $dA$  cuando  $t^* \rightarrow \infty$  es [4.14](#). De modo que, en esas condiciones podemos escribir lo siguiente:

$$\frac{\mathbf{n}(\mathbf{r})dA}{N} = \frac{\sqrt{g_{11}g_{22} - (g_{12})^2}du^1du^2}{A_T} = \frac{dA}{A_T}. \quad (4.25)$$

Es decir,  $P(dA) \propto dA$ . De [4.25](#) vemos que bajo las circunstancias mencionadas  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = N/A_T$ . Es entonces conveniente definir la función de distribución de un solo cuerpo:

$$g_\omega \equiv \frac{A_T}{N}\mathbf{n}(\mathbf{r}). \quad (4.26)$$

Por construcción, siempre que  $P(dA) \propto dA$  obtendremos  $g_\omega = 1$ . Esto se cumple en dos escenarios. El primero, como ya hemos mencionado, es cuando el sistema se compone de partículas libres de gas ideal, independientemente de la superficie en la que se encuentren. El segundo es para cuando las partículas interactúan entre sí y se encuentran confinadas a una superficie esférica sin campo externo [41,47](#). Dado que la *curvatura de Gauss*  $K$  [2.34](#), de una esfera es constante en todos los puntos de su superficie,  $g_\omega$  medirá los efectos de curvatura cuando las partículas interactúen entre si. Por lo tanto,  $g_\omega$  implica una medición indirecta de los cambios de curvatura sobre una superficie.

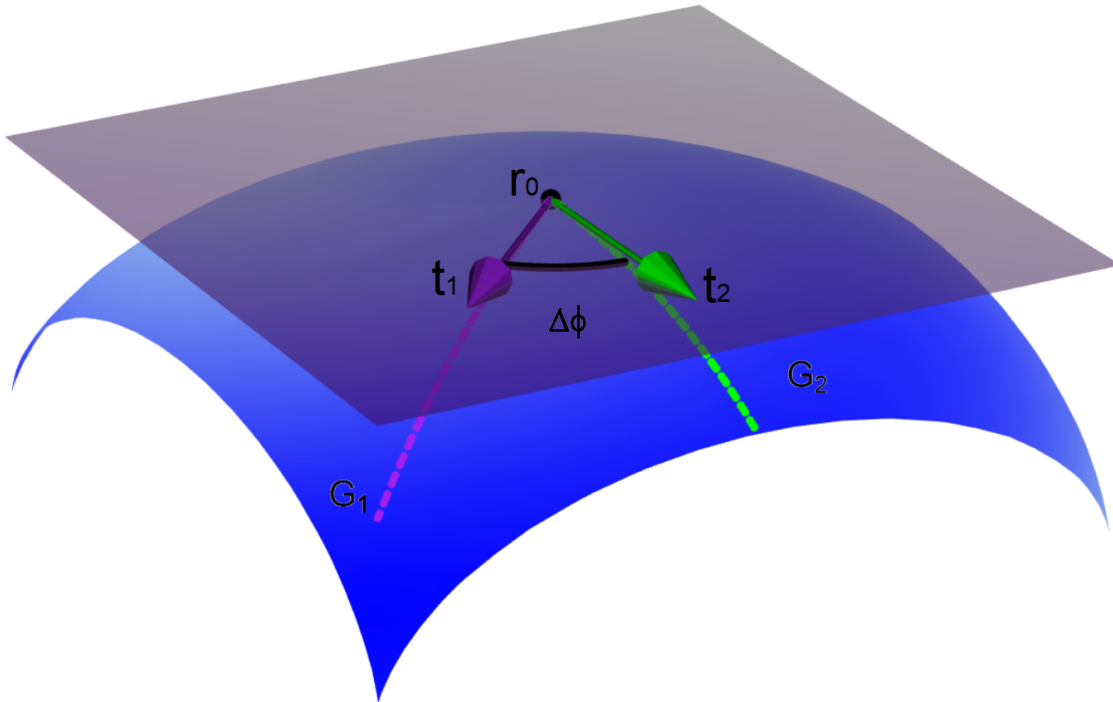
Con respecto al comportamiento difusivo, la propiedad de interés será la función de auto-difusión condicional  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};t)dA$ , la cual nos indica la probabilidad de encontrar a una partícula etiquetada en un paralelogramo infinitesimal  $dA$ , alrededor de la posición  $\mathbf{r}$  a un tiempo dado  $t$ , dado que la partícula se encontraba en la posición  $\mathbf{r}_0$  a  $t = 0$ . Por tanto,  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};t)$  cumple con:

$$\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} N\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};t) = \mathbf{n}(\mathbf{r}). \quad (4.27)$$

Donde  $\delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r})$  es una *delta de Dirac* dos-dimensional. Las condiciones [4.27](#) nos indican que, en  $t = 0$ , al comenzar la medición, encontraremos con total certeza a la partícula etiquetada en  $\mathbf{r}_0$ , y que si medimos  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r};t)$  después de un largo tiempo, encontraremos la misma información que para el caso estático. Es decir, la función de auto-difusión

$\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r}; t)$  habrá dejado de depender del tiempo. El sistema habrá llegado al equilibrio.

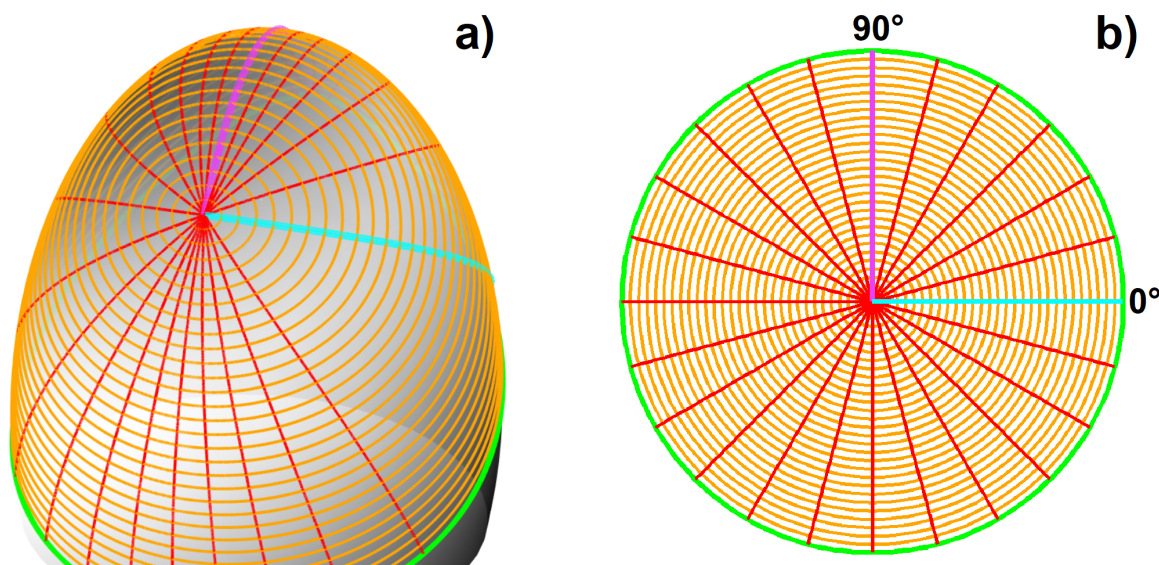
Recordemos que los vectores de posición  $\mathbf{r}$  hacen referencia a puntos que están contenidos en la superficie. Por tanto es posible expresarlos en coordenadas geodésicas normales locales, también llamadas geodésicas polares ó *coordenadas normales de Riemann*,  $(\varrho, \phi)$ , cuyo centro corresponde con  $\mathbf{r}_0$  en el plano tangente. Ya hemos hecho referencia a estas coordenadas en la figura 4.4, en donde el punto  $A$  es equivalente a  $\mathbf{r}_0$ . Como ya hemos comentado,  $\varrho$  es la longitud de alguna geodésica que comienza en  $\mathbf{r}_0$ ; mientras que  $\phi$  es el ángulo que hay entre los vectores tangentes de una geodésica tomada como referencia con respecto a los vectores tangentes de alguna otra, ambas que comiencen en  $\mathbf{r}_0$ . Es decir,  $\phi$  es medido en el plano tangente a  $\mathbf{r}_0$ . Tal y como se muestra en la figura 4.6



**Figura 4.6:** Se muestra como  $\Delta\phi$  es el ángulo entre los vectores tangentes  $t_1$  y  $t_2$ , correspondientes a las curvas geodésicas radiales  $G_1$  y  $G_2$  en el punto  $r_0$ . La coordenada  $\varrho$  corresponde con la longitud de las trayectorias geodésicas radiales.

Podemos además expresar todas y cada una de las geodésicas que comienzan en  $\mathbf{r}_0$  al plano tangente a ese punto mediante el llamado *mapeo exponencial*. En el cual, cualquier geodésica que pase por su origen es expresada como una línea recta. Por lo tanto, al

conjunto de puntos que compartan un valor constante  $\phi_0$ , le designaremos el nombre de *geodésica radial*; mientras que si unimos todos los puntos a un valor constante de  $\varrho_0$  le llamaremos *círculo geodésico*, a pesar de que la trayectoria a  $\varrho_0$  no es una geodésica y tampoco corresponde necesariamente con ser un círculo que pueda ser contenido en un plano en el espacio  $\mathbb{R}^3$  euclidiano. Sin embargo, notemos que los círculos geodésicos siempre se verán como círculos una vez usado el *mapeo exponencial*, véase figura [4.7](#).



**Figura 4.7:** Se muestra un ejemplo de mapeo exponencial. Las curvas en color rojo, rosa y celeste son geodésicas radiales; mientras que las curvas naranjas y verde son círculos geodésicos. En el mapeo exponencial los círculos geodésicos (a) son círculos geométricos (todo punto a la misma distancia de otro punto fijo que llamaremos centro), aún cuando las curvas correspondientes sobre la superficie (b) no estén contenidas en un plano y por tanto no sean círculos geométricos. Toda geodésica que pase por el centro del mapeo exponencial será mapeada como una línea recta. Fijando una geodésica de referencia (curva celeste), y usando el mapeo exponencial, veremos a las coordenadas geodésicas  $(\varrho, \phi)$  como coordenadas polares.

Existe además las llamadas *coordenadas asociadas de Riemann*, las cuales están dadas por  $\chi^1 = \varrho \cos \phi$  y  $\chi^2 = \varrho \sin \phi$ ; estas coordenadas funcionan como un sistema dos-dimensional euclidiano para cuando  $\varrho \ll \sqrt{K_0}$ , donde  $K$  es la curvatura gaussiana medida en  $\mathbf{r}_0$ . Notemos que aunque el uso del *mapeo exponencial* parece simplificar la expresión de algunos de los resultados presentados en este trabajo, implica cuatro complicaciones adicionales. Tres de ellos estrechamente relacionados con el *teorema de existencia local y unicidad*. El primero, es que tal teorema garantiza que exista solución

al sistema de ecuaciones no lineales [2.47, 2.48, 2.49] y [2.50], sólo en una vecindad cercana al valor inicial. Es decir, más allá de esa vecindad ( $> \Delta S$ ) podría no existir solución; segundo, aún si hubiese solución, es posible que no exista ninguna geodésica que conecte el punto de partida con alguno otro punto determinado fuera de la vecindad. La tercera es que podrían existir más de dos geodésicas que pasen por el mismo punto, lo cual provocaría ambigüedad en el *mapeo exponencial*. Y la cuarta desventaja es que, en la mayoría de los casos tratados aquí no existe forma analítica del *mapeo exponencial*  $\mathbf{r} \rightarrow (\varrho, \Phi)$ . Los primeros tres problemas son solucionados delimitando la región a mapear,  $0 < \varrho < \varrho_{max}$ , donde  $\varrho_{max}$  es suficientemente grande como para obtener información relevante de los gráficos presentados en el capítulo [5.2]. Por otro lado, según las fuentes [39, 40], la auto-difusión  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r}_0|\mathbf{r}; t)$  presentará anisotropía para cuando  $\varrho \gtrsim K(\mathbf{r}_0)$ . Por lo tanto, el análisis presentado es estrictamente local, y a la vez, suficientemente extenso como para mostrar los efectos debido a la curvatura.

Como comentarios finales, es importante mencionar que la generación de números pseudoaleatorios fue llevada a cabo mediante la subrutina *ran2*, tomada del libro *Numerical Recipes* [68], la cual a su vez sirvió como entrada para la subrutina *gasdev*, para así generar un perfil gaussiano pseudoaleatorio con periodo de  $2 \times 10^{18}$  elementos. Además, la semilla de tal generador ha sido cambiada cuidadosamente para evitar correlaciones indeseables. Por otro lado, por cuestiones de rendimiento, se han usado lenguajes de programación de bajo nivel para generar todos los resultados del presente trabajo, los códigos se han escrito principalmente en FORTRAN. Para analizar los resultados se hizo uso de lenguajes de alto nivel, mayormente *R*. Se llevaron a cabo dos diferentes paradigmas de programación, secuencial para la generación de información, y tipo MapReduce para su análisis.

---

## Sistema modelo

*“There is a place for skepticism in sound reasoning, but it should be selectively employed...skepticism as a permanent attitude, a philosophical point of view, is deadly.”*

*Dennis Q. McInerny [69]*

### 5.1. Sistema modelo para curvas

Como ya hemos comentado en el capítulo 5, aún sin descartar algún traslape, la dinámica coloidal a lo largo de trayectorias arbitrarias contempla objetivos propios con respecto a la dinámica sobre superficies. Debido a ello y al hecho de que ejecuciones experimentales sobre los sistemas aquí presentados son plausibles, el potencial de interacción modelo difiere con respecto al usado para superficies.

El sistema experimental contemplado aquí se remonta al año 1997, cuando Zahn y colaboradores [70] sintetizaron un patrón experimental que permite la manipulación del potencial de interacción de partículas brownianas. Este modelo consta de coloides compuestos de poliestireno y óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ), confinados a moverse sobre una interfaz aire-agua. Debido a que el óxido de hierro tiene propiedades paramagnéticas, es posible inducirles un momento magnético  $\mathbf{M}$  neto al aplicar un campo magnético  $\mathbf{B}$ , los cuales en buena aproximación, cumplirán la siguiente relación  $\mathbf{M} = \chi_{eff}\mathbf{B}$ , con  $\chi_{eff}$  como la susceptibilidad magnética efectiva de los coloides. Es decir, el  $\mathbf{M}$  tendrá la misma dirección y sentido que  $\mathbf{B}$ . De modo que si un campo magnético externo y constante es aplicado perpendicularmente a la interfaz, provocará momentos magnéticos perpendiculares a la misma, en cada partícula coloidal, provocando con ello un potencial repulsivo de la forma dipolo-dipolo entre los coloides. El potencial de interacción modelo entre la partícula  $i$ -ésima y  $j$ -ésima es:



$$\beta u(r_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi k_B T \sigma_1^3} \frac{M^2}{r_{ij}^3}, \quad (5.1)$$

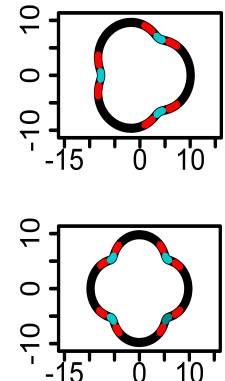
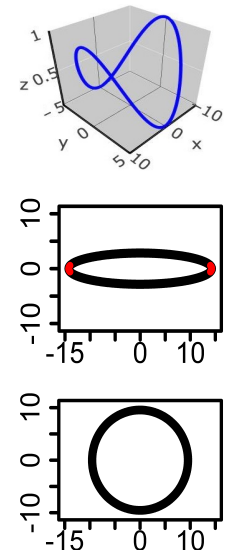
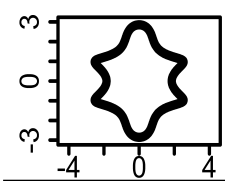
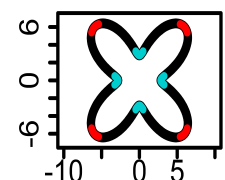
donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío y  $\sigma_1$  es el diámetro de las partículas en cuestión. Es importante mencionar que [5.1](#) únicamente es válido para dipolos paralelos sobre un plano, ya que si algún dipolo sale de dicho plano sería necesario considerar otros términos y por tanto el potencial de interacción tendría otra forma. Escalando [5.1](#) con las longitudes  $\sigma_1$ , es posible escribirlo de la forma:

$$\beta u(r_{ij}) = \frac{\gamma}{r_{ij}^3} \quad (5.2)$$

donde  $\gamma = \beta(\mu_0/4\pi)\chi_{eff}^2 B^2 \sigma_1^3$  y  $r_{ij}$  es la distancia interpartícula. Los resultados presentados en este trabajo implican la variación del campo magnético  $B$ , y con ello el cambio numérico de  $\gamma$  tomando valores entre 0 y 625. Es interesante añadir que modelos similares pueden ser obtenidos mediante técnicas experimentales más recientes [71-73](#), en las cuales las dificultades y costos para llevarse a cabo se ven disminuidos. Con ello y la información que se tiene de trabajos previos [46, 67](#), es prudente probar el algoritmo presentado aquí para curvas diversas con trayectorias exóticas. La tabla [5.1](#) muestra una colección de curvas con su respectiva parametrización y valores paramétricos fijos.

Los fragmentos rojos en las curvas presentadas en [5.1](#) corresponden con las vecindades alrededor del punto de mayor curvatura, cuyo vector de curvatura apunta hacia adentro (cóncavas); mientras que las regiones en celeste con las de mayor curvatura convexa. Recordemos que tales características son diferenciadas en [2.2](#). Se presentarán resultados para una partícula de gas ideal sin campo externo para todas las trayectorias de la tabla antes mencionada, sin embargo, sólo se presentarán resultados con el potencial [5.2](#) para aquellas con secciones rojas o celestes y para la circunferencia.

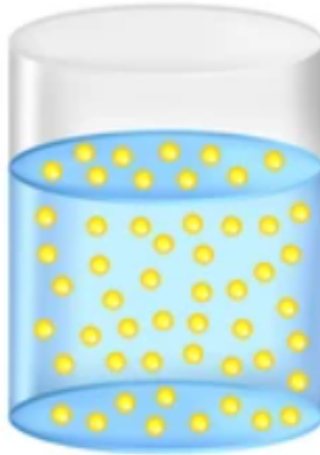
Dado que el objetivo de este trabajo es, además de explotar el método de simulación, explorar el efecto inducido por el gradiente de curvatura en la estática y dinámica de colecciones de partículas coloidales confinadas a curvas, la referencia a tomar será la circunferencia, puesto que su curvatura es constante  $\kappa^{-1} = R$ , con  $R$  el radio de la circunferencia. Es prudente notar a diferencia de trabajos previos, el efecto del cambio de concavidad es explorado en este trabajo.

Trayectoria	Parametrización	Parámetros fijos
	$\begin{pmatrix} R_1 \cos(w_1\alpha) + R_2 \cos(w_2\alpha), \\ R_1 \sin(w_1\alpha) + R_2 \sin(w_2\alpha), \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} R_1 &= 8,9039 \\ R_2 &= 1,1871 \\ w_1 &= 1 \\ w_2 &= 4 \\ R_1 &= 8,7367 \\ R_2 &= 1,0526 \\ w_1 &= 1 \\ w_2 &= 5 \end{aligned}$
	$\begin{pmatrix} a \cos(w\alpha), \\ b \sin(w\alpha), \\ c \cos(w\alpha) \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} a &= 10 \\ b &= 5 \\ c &= 1 \\ a &= 14,284 \\ b &= 2,843 \\ c &= 0 \\ a &= 9,5492 \\ b &= 9,5492 \\ c &= 0 \end{aligned}$
	$\begin{pmatrix} (\cos(\alpha)(R_1 - \cos(w_1\alpha))^2, \\ \sin(\alpha)(R_2 - \sin(w_2\alpha))^2, \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} R_1 &= 2,8557 \\ R_2 &= 2,8557 \\ w_1 &= 3 \\ w_2 &= 2 \end{aligned}$
	$\begin{pmatrix} [R_1 - \frac{R_1}{2} \cos(w_1\alpha)] \cos(\alpha), \\ [R_2 - \frac{R_2}{2} \cos(w_2\alpha)] \sin(\alpha), \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} R_1 &= 5,637 \\ R_2 &= 5,637 \\ w_1 &= 4 \\ w_2 &= 4 \end{aligned}$

**Tabla 5.1:** Una compilación de todas las trayectorias presentadas en este trabajo es mostrada.

## 5.2. Sistema modelo para superficies

Pese a que la dinámica coloidal en superficies curvas responde a una vasta gama de intereses, tal y como hemos abordado someramente en el capítulo 1, nuestros esfuerzos se enfocan en simular los sistemas que responden al nombre de *emulsiones Pickering* [48–57]. Denominada también como *estabilización Pickering*, es un fenómeno de estabilización de emulsiones mediante partículas sólidas las cuales son absorbidas en la interfaz de dos fluidos inmiscibles. Una manera de clasificarlas es en función de la relación de sus fluidos inmiscibles. En particular nos interesan las emulsiones creadas a partir de agua y algún aceite y que dada la razón entre ellos, pequeñas gotas de aceite se forman y dispersan en el agua, tal como se muestra la figura 5.1. Tales gotas de aceite son estabilizadas absorbiendo en su interfaz partículas coloidales enriquecidas con un promedio de 40 cargas elementales.



**Figura 5.1:** Emulsiones estabilizadas por *fenómeno Pickering*. También llamadas *emulsiones Pickering*. La figura muestra el sistema de interés: gotas de aceite en agua.

Se sabe que, aunque los substratos (gotas de aceite) tienden a ser esféricos, bajo circunstancias particulares pueden adaptar otras formas [26]. Es entonces imprescindible preguntarse cómo será la dinámica coloidal bajo tales circunstancias.

Dado que el objetivo de este trabajo es estudiar los efectos inducidos por el gradiente de curvatura, y que para lograrlo es imprescindible contrastar los resultados con sistemas con curvatura gaussiana  $K$  constante; es natural considerar a la elipsoide como sistema modelo:

$$\left(\frac{x^1}{a}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{b}\right)^2 + \left(\frac{x^3}{c}\right)^2 = 1, \quad (5.3)$$

puesto que cuando  $a = b = c = R$  es posible recuperar una superficie esférica con curvatura constante  $K = R^{-2}$ . La variación de alguno de los parámetros con respecto al resto, implica la aparición de un gradiente de curvatura. Es importante mencionar que todos los cambios de parámetros involucran en general un cambio en los coeficientes de la primera forma fundamental [2.18](#), y por tanto un cambio en su área total  $A_T$  [2.21](#). Una  $A_T$  variante significaría una complicación innecesaria, por lo que todas las superficies presentadas aquí comparten el valor  $A_T$ . Nótese que [2.21](#) no tiene solución analítica para la elipsoide, por lo que un análisis numérico es imprescindible para mantener  $A_T$  fija y no así los parámetros. El problema se complica aún más si se exige que la variación numérica,  $\Delta A_T$ , entre dos superficies sea pequeña. En concreto para los resultados presentados aquí  $\Delta A_T < 10^{-7}nm$ . Para lograr esto en un tiempo razonable, y además obtener conjuntos de juegos de parámetros que cumplieran con esa condición, se han usado ideas de un algoritmo, conocido dentro de la disciplina de *machine learning*, como *árbol de decisión*. A fin de resolver el sistema de ecuaciones geodésicas [2.47](#), [2.48](#), [2.49](#) y [2.50](#), debemos parametrizar [5.3](#). Una de las parametrizaciones que usaremos será:

$$\begin{aligned} x^1 &= a \sin(u^1) \cos(u^2) \\ x^2 &= b \sin(u^1) \sin(u^2) \\ x^3 &= c \cos(u^1). \end{aligned} \quad (5.4)$$

La cual cubre la mayoría de la superficie, sin embargo falla alrededor de los polos norte y sur. Debido a ello introducimos la parametrización secundaria:

$$\begin{aligned} x^1 &= \bar{u}^1 \\ x^2 &= \bar{u}^2 \\ x^3 &= \pm c \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{u}^1}{a}\right)^2 - \left(\frac{\bar{u}^2}{b}\right)^2}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

que falla en la región cercana al ecuador, pero funciona perfectamente en las vecindades de ambos polos, usando el signo más para el polo norte y el menos para el polo sur. Por tanto, si requerimos encontrar la solución a las ecuaciones geodésicas en  $|x^3| \leq 0,8c$ , usaremos [5.4](#), y si  $|x^3| > 0,8c$  usaremos [5.5](#). Notemos que esta metodología involucra la correcta conversión de información de una parametrización a otra, codificando la información de la posición  $u^i \iff x^i \iff \bar{u}^i$ .

Según la teoría *DLVO*, para dos esferas de radio  $\sigma$  y carga  $q_M$  (expresada en unidades de carga elemental  $e$ ), separadas una distancia  $r$  de centro a centro, en un fluido de constante dieléctrica  $\epsilon_w$  conteniendo una concentración  $c_i$  de iones monovalentes, el potencial electrostático toma la forma de Coulomb apantallado o potencial de Yukawa. Es decir, un potencial de interacción a pares dependiente únicamente de la distancia interpartícula  $u(\mathbf{r})$

$$\beta u(r) = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r), \quad (5.6)$$

donde  $\kappa^{-1}$  es la longitud de *apantallamiento de Debye* inducida por la presencia de pequeños iones de agua y el cual está dado por  $\kappa^2 = 4\pi l_B c_i$ , donde  $l_B \equiv \beta e^2 / 4\pi \epsilon_w \epsilon_0$  es la *longitud Bjerrum*.  $A$  es el parámetro de fuerza y tiene la forma  $A = l_B [W(\kappa\sigma/2)q_M/e]^2$ , con  $W(x) \equiv \exp(x)/(1+x)$  y  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío [74](#), [75](#).

Tres diferentes elipsoides son considerados en este estudio: prolato con  $a = b = 76.5\text{nm}$  y  $c = 152.9527\text{nm}$ ; oblato con  $a = b = 120\text{nm}$  y  $c = 60.9419\text{nm}$ ; y esférico con  $a = b = c = 100\text{nm}$  (y por tanto  $A_T = 125663,7\text{nm}^2$  para todos los casos). Con respecto potencial [5.6](#), los parámetros usados son  $A = 1146.69\text{nm}$  y  $\kappa^{-1} = 96\text{nm}$  [47](#). Los cuales fueron elegidos así con el fin de enfatizar los efectos de largo alcance entre las nanopartículas absorbidas. La escala de tiempo relevante es  $\tau_0 \equiv \ell^2/D_0$  con  $\ell = 1\text{nm}$ , esto implica que  $\tau_0$  corresponde al tiempo que le toma a una partícula de gas ideal difundirse alrededor de un radio de  $1\text{nm}$ . Para garantizar que los saltos elementales sean mucho menores que la distancia promedio entre vecinos y que la  $\Delta F$  debido al potencial sea pequeño, la cantidad total de partículas  $N < 50$  y  $\Delta t^* = 0.125\tau_0$ . Esto implica que las condiciones de Ermak-McCammon se cumplen, las condiciones para llegar a [4.4](#) y que las nanopartículas nunca se toquen, es decir introducir un potencial de esfera dura no es necesario. Es importante mencionar que todos los resultados presentados para superficies implican un tiempo de termalización de  $t < 3500\tau_0$  y que para simplificar la notación no colocaremos más el superíndice \* a las unidades adimensionales.

# CAPÍTULO 6

---

## Resultados

*“The ad hominem attack is the negative use of personal argumentation to undermine or destroy the credibility of a person in a critical discussion. An opposite type of tactic is the argumentum ad verecundiam”*

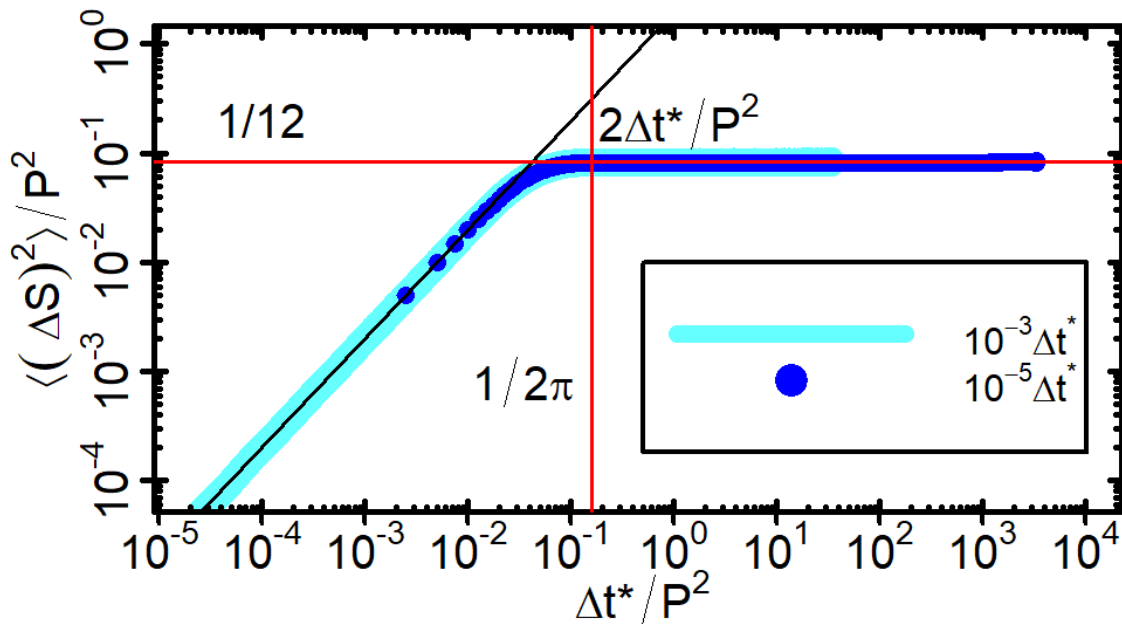
*Douglas Walton [1]*

### 6.1. Resultados en curvas

A continuación se presentará la información dinámica obtenida mediante simulación, para sistemas de partícula libre de gas ideal, correspondientes a todas y cada una de las trayectorias mostradas en la tabla [5.1](#). Como ya se ha comentado con anterioridad, las coordenadas idóneas para esclarecer las propiedades tanto estructurales como dinámicas de los sistemas aquí presentados, es la longitud de arco  $S$ . Puesto que si la información es expuesta en cualquier otro parámetro, veremos (en general) distorsiones meramente geométricas ([4.12](#)), las cuales, claramente, dificultarán el análisis. La figura [6.1](#), muestra el desplazamiento cuadrático medio en coordenadas  $S$ ,  $\langle(\Delta S)^2\rangle$ . El cual es convenientemente escalado con el cuadrado del perímetro  $P^2$ . Recordemos que sólo las trayectorias con segmentos rojos y/o azules comparten un valor fijo de perímetro con la circunferencia ( $P = 60 \sigma_1$ ). Con el propósito explorar regímenes temporales cortos y largos, se han considerado dos diferentes pasos elementales temporales,  $1 \times 10^{-5} \tau$  y  $1 \times 10^{-3} \tau$ . Dichos pasos corresponden con una propagación promedio de  $4.47 \times 10^{-3} \sigma_1$  y  $4.47 \times 10^{-2} \sigma_1$  respectivamente, manteniendo así una relación 1:10 entre cada tamaño de paso. Esto significa que si una partícula se mueve siempre en el mismo sentido, le tomaría 13,400 pasos volver a su posición inicial para el caso de las curvas con perímetro  $60 \sigma_1$  y el paso temporal menor. Por otro lado, para el mayor salto temporal le tomará al menos

1340. Con ello se pretende que, inclusive para el salto elemental mayor, se cumplan las condiciones necesarias para que el algoritmo de Ermack-McCammon (4.4) sea válido. El tiempo máximo alcanzado es de  $1 \times 10^6 \tau$ , y por lo tanto una partícula libre puede difundirse aproximadamente  $1 \times 10^4$  veces alrededor de cualquier curva; además, a fin de mejorar la estadística, se han tomado hasta  $N = 650$  partículas libres de gas ideal, logrando así que las barras de error presentadas sean más pequeñas que el ancho de los símbolos o líneas presentadas.

Notemos que es posible distinguir dos comportamientos, uno con pendiente 2, el cual es llamado régimen libre, que es interpretado como el intervalo de tiempo en que una partícula se comporta como si no tuviera restricciones geométricas. Este régimen finaliza aproximadamente a un valor  $1/2\pi$ , el cual corresponde con el número recíproco de veces en que un radio compone el perímetro de una circunferencia. Esta característica es justo la esperada, puesto que al exigir que la condición de balance detallado se cumpla en coordenadas  $S$ , una partícula libre de gas ideal se comportará de la misma manera que como lo hace para una circunferencia, sin importar la trayectoria que se le imponga.



**Figura 6.1:** Desplazamiento cuadrático medio en coordenadas de longitud de arco  $S$  para todas las trayectorias de la tabla 5.1, y el caso de una partícula libre de gas ideal. El valor  $1/2\pi$  divide los regímenes temporales, mostrando el libre del lado izquierdo y geométrico en el derecho.

Es entonces que el tiempo que le toma a una partícula libre de gas ideal difundirse una distancia de aproximadamente el radio de una circunferencia de perímetro  $P$  es la escala de tiempo que separa los dos regímenes temporales. Dado el escalamiento  $(1/P^2)$ , este valor es  $1/2\pi$ .

El segundo régimen temporal es el llamado *límite geométrico*, que implica que la variación de  $\langle(\Delta S)^2\rangle$  se anule, y que la tendencia sea  $\langle(\Delta S)^2\rangle/P^2 \rightarrow 1/12$ . El comportamiento de este régimen indica que la restricción geométrica impuesta se ha manifestado. Podemos entonces diferenciar los intervalos temporales mediante la línea roja vertical. Es importante mencionar que tales regímenes se han reportado en trabajos previos para el caso de la circunferencia. Según la fuente [41], el comportamiento difusivo en una trayectoria circular de radio  $R$  tiene la siguiente forma.

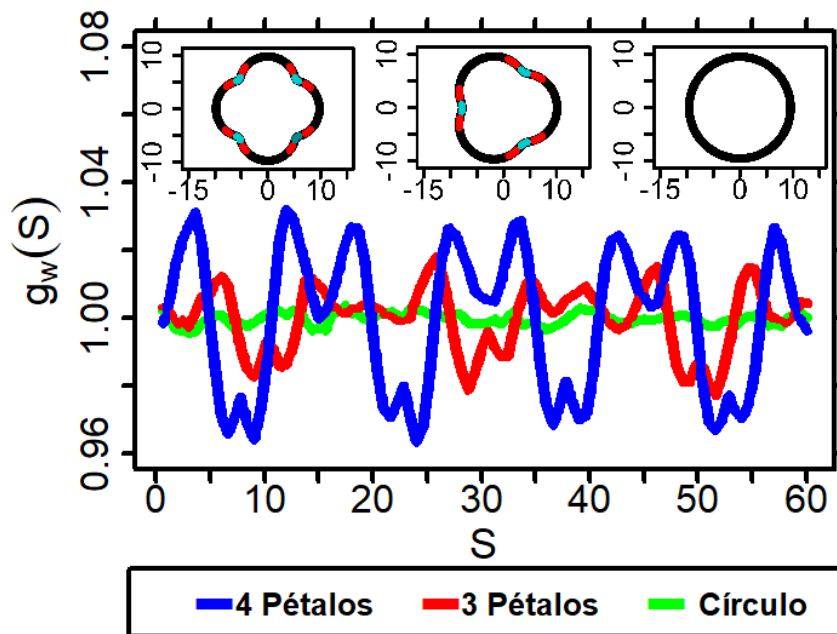
$$\frac{\langle S^2(t) \rangle}{R^2} = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{e^{m^2 D_0 t / R^2}}{m^2}. \quad (6.1)$$

En donde, si en lugar de escalar con  $R$  se escala con el perímetro  $P$  y encontramos el comportamiento a tiempos largos, obtendremos (para el régimen geométrico):  $\langle S^2(t) \rangle = 1/12$ , y para tiempos cortos la predicción es  $\langle S^2(t) \rangle = 2D_0 t$ . Es entonces que, imponiendo balance detallado la predicción hecha por [6.1] se cumple para toda curva. Es crucial resaltar (nuevamente) que al usar otro parámetro, el comportamiento observado será diferente, en particular veríamos como la pendiente en el régimen libre cambiará ligeramente. Esto, por supuesto, tiene mucho sentido, puesto que de cumplirse la condición de balance detallado en una coordenada ( $S$ ) no se cumplirá en ninguna otra a menos que el coeficiente de la primera forma fundamental sea constante.

Como ya hemos mencionado en la sección [4.5], una de las propiedades para cuantificar la microestructura es  $g_\omega(S)$ , la cual es presentada en la figura [6.2]. Se muestra un sistema con parámetro de interacción  $\Gamma = 125$  y  $N = 8$  partículas coloidales. El paso elemental corresponde con un movimiento de  $0.001\sigma_1$  y el perímetro permanece constante ( $60\sigma_1$ ). Por lo tanto, si una partícula se mueve siempre en el mismo sentido, le tomaría 6000 pasos elementales llegar al punto de inicio. Cabe señalar que en los casos con interacciones de largo alcance y curvatura variable, el valor del paso elemental es muy importante; puesto que un valor grande en relación al radio de curvatura menor, no permitirá suficientes mediciones alrededor del punto de menor curvatura. Es decir, la resolución de las propiedades estructurales se verán afectadas, y por tanto los efectos de curvatura no serán mensurados con fidelidad. Por otro lado, si el paso elemental es demasiado pequeño,



el tiempo de cómputo necesario para alcanzar estadísticas similares a las presentadas aquí podría no ser asequible. Empíricamente se ha encontrado que si el paso elemental espacial y el radio de curvatura mantienen una relación 1:450, la definición en las zonas mas curvadas es adecuada; y que cualquier decremento en el paso elemental no implica mejores resultados. Esta cantidad concuerda con experiencias previas [46, 67], donde se sabe que una resolución adecuada en las propiedades estructurales, se encuentra, cuando la cantidad de pasos elementales para completar un ciclo es de alrededor de 2,000. Si una partícula se moviera siempre en el mismo sentido, en la circunferencia que mejor se ajusta al punto de menor curvatura, le llevarían aproximadamente 2800 pasos para completar un ciclo.

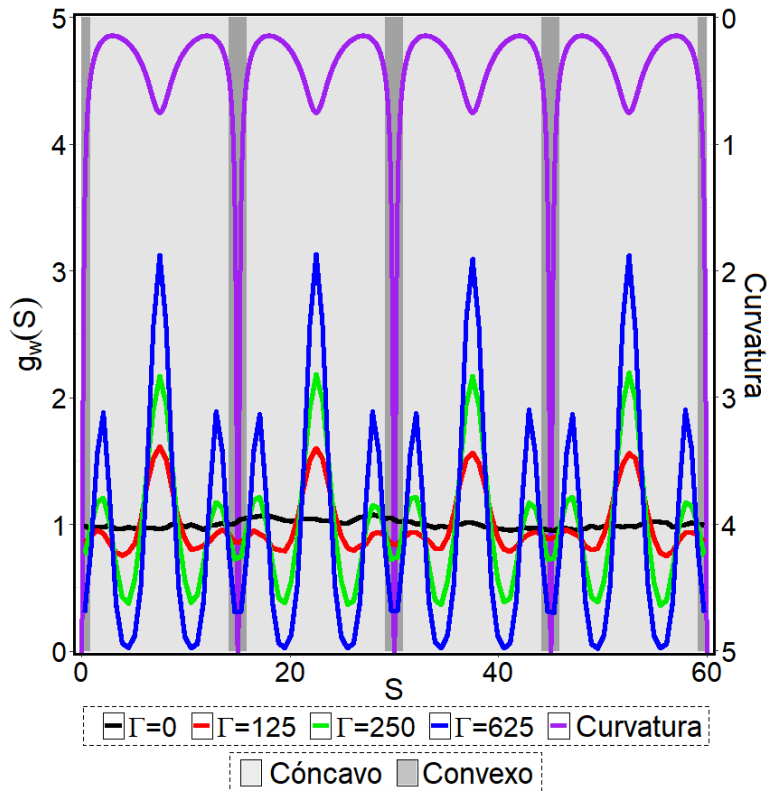


**Figura 6.2:** Distribución de un sólo cuerpo  $g_w(S)$  de tres curvas cerradas. Dos de ellas tienen variación en su vector de curvatura  $|\mathbf{n}|$  y cambios de concavidad. Los picos mayores a 1 ( $g_w(S) > 1$ ) corresponden con la *mayor curvatura cóncava* (segmentos rojos en la trayectoria); mientras que los picos con  $g_w(S) < 1$  a las de *mayor curvatura convexa* (segmentos celestes).

Los picos observados en [6.2], que están por encima de  $g_w(S) = 1$ , corresponden con los puntos cóncavos de mayor curvatura, los cuales están representados por segmentos rojos en las trayectorias cerradas (es conveniente hacer referencia a la figura [2.2], donde hemos definido cuándo una trayectoria cerrada es cóncava, y cuándo convexa). Para el

caso de la figura con cuatro pétalos, se tienen 8 puntos cóncavos de mayor curvatura, los cuales corresponden con los picos localizados en  $S \approx 3.75\sigma_1, 11.25\sigma_1, 18.75\sigma_1, 26.25\sigma_1, 33.75\sigma_1, 41.25\sigma_1, 48.75\sigma_1, 56.25\sigma_1$ . Por su parte, los puntos convexos de mayor curvatura, representados en color celeste en las trayectorias, les corresponden los picos con valores menores a  $g_\omega(S) = 1$ . En la figura con 4 pétalos se tienen 4 puntos convexos de mayor curvatura, que coinciden con los picos observados en  $S \approx 7.5\sigma_1, 22.5\sigma_1, 37.5\sigma_1, 52.5\sigma_1$ .

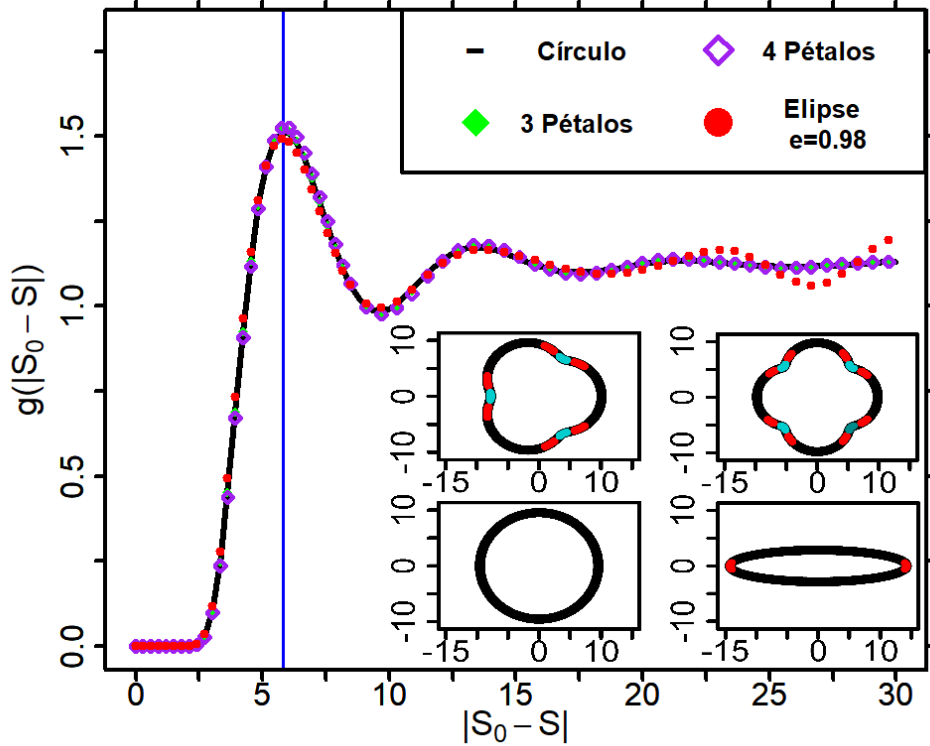
Análogamente para la trayectoria de 3 pétalos (línea roja), se observan 6 picos por encima de  $g_\omega(S) = 1$  y 3 por debajo. Los cuales se localizan aproximadamente en los puntos cóncavos y convexos de mayor curvatura respectivamente. En concreto se tiene picos altos para los segmentos cóncavos y bajos para los convexos. Es importante observar que las desviaciones con respecto al caso de curvatura constante (línea verde) son aproximadamente un orden de magnitud mayor que el ruido estadístico. Aunque es posible notar la aparición de una microestructura, todas las secciones de la trayectoria son mas o menos accesibles para todas las partículas. Justo lo contrario es lo observado en la figura [6.3](#), en donde al aumentar el parámetro de interacción  $\Gamma$ , a valores no mayores a 650, encontramos una estructura mucho más definida. Esa figura muestra  $g_\omega(S)$  al imponer la última trayectoria de la tabla [5.1](#). La cantidad de partículas simuladas se mantiene a  $N = 8$  y  $\Gamma$  toma los valores de 0 (línea negra), 125 (roja), 250 (verde) y 625 (azul). Los datos son contrastados con los correspondientes valores de curvatura (línea morada), la cual es cuantificada en el eje derecho. Además, el color de fondo de esa figura indica hacia donde apunta el vector de curvatura  $\mathbf{n}$ , el color gris claro para las zonas cóncavas, y el gris oscuro para las convexas. De este modo es posible notar una clara relación entre los puntos cóncavos y convexos de mayor curvatura, con el valor de  $g_\omega(S)$ . De inmediato notamos que a los puntos cóncavos les corresponden mayores valores de  $g_\omega(S)$ , mostrándose como picos, mientras que los convexos como valles. Así como en la figura anterior, los puntos cóncavos de mayor curvatura tienen mayor probabilidad de encontrar una partícula que para los puntos convexos. Es decir, se encuentra una preferencia de estadía en los puntos a cóncavos que convexos. Notemos además que, como es de esperarse, aumentar la fuerza de interacción entre partículas implica su localización en ciertas zonas. La amplitud de los picos y valles observados es cada vez mayor a medida que la interacción aumenta. Y en particular para  $\Gamma = 625$ , algunos valles han llegado, para fines prácticos, a 0.



**Figura 6.3:** Distribución de un sólo cuerpo  $g_\omega(S)$ , para la última trayectoria mostrada en la tabla [5.1](#) y diferentes valores de  $\Gamma$ . El eje izquierdo cuantifica  $g_\omega(S)$ , mientras que el derecho los valores de curvatura correspondientes,  $\kappa$ . La curvatura es representada en morado. El color de fondo indica la concavidad, gris claro para cóncavo y oscuro para convexo.

Se han construido barreras de potencial debido al confinamiento geométrico. Podemos decir, con alta probabilidad, que existe una y sólo una partícula en cada zona alrededor de los puntos cóncavos de mayor curvatura (los picos más altos). Y una y sólo una partícula alrededor de los convexos (los pares de picos más pequeños). Es entonces que una posible síntesis para los datos encontrados hasta ahora es que la función de distribución de un sólo cuerpo,  $g_\omega(S)$ , presenta valores mayores (siempre picos) para los puntos cóncavos de mayor curvatura, y menores (picos o valles) para los de convexos.

Finalmente abordaremos información de la función de distribución de dos cuerpos  $g(|S_0 - S|)$  para cuatro curvas cerradas. En la figura [6.4](#) se observa que la distancia en longitud de arco  $S$ , a la cual se localiza el primer pico es aproximadamente la misma en todos los casos. Es decir, en términos de  $S$ , la mayor correlación ocurre aproximadamente a la misma distancia sin importar la forma de curva, situándose aproximadamente a  $6\sigma_1$ .



**Figura 6.4:** Función de distribución de dos cuerpos  $g(|S_0 - S|)$ , de cuatro trayectorias cerradas. La información de las figuras con pétalos no exhiben cambios radicales con respecto a la circunferencia.

Se observa que la correlación para las figuras con pétalos no difiere con respecto al caso circular. Los efectos de curvatura no son percibidos en estas geometrías para  $g(|S_0 - S|)$ . Este resultado es destacable puesto que para cuando existe gradiente en de curvatura en sistemas de interacción de largo alcance, la función de distribución de dos cuerpos depende no sólo de diferencia de posición, si no también de su minuendo y sustraendo:  $g(|S_0 - S|, S_0, S)$ . Los efectos de curvatura implican inhomogeneidad. Sin embargo, como observamos en [6.4](#), es necesario un cambio radical de trayectoria con respecto a la circunferencia para notarlo en  $g(|S_0 - S|)$ ; el cual es el resultado de promediar  $g(|S_0 - S|, S_0, S)$  en toda posición  $S_0$  a lo largo de la curva. La correlación medida en la elipse con excentricidad  $e = 0,98$ , indica que la cercanía entre las partículas que se encuentran en el hemisferio superior e inferior es suficiente para manipular entre sí su movimiento. Presentando en cierta medida el llamado *efecto engranaje*, reportado en [46](#), [67](#). Tal efecto se presenta al cumplirse alguna relación entre el alcance de la

interacción y la cercanía de las trayectorias (hemisferio superior e inferior en el caso de la elipse). Es interesante que cuando tal efecto se presenta, podría incluir estados meta-estables. Por lo que encontrar otra geometría que presente este efecto y que además tenga cambios de concavidad podría llevar a nuevos e interesantes resultados.

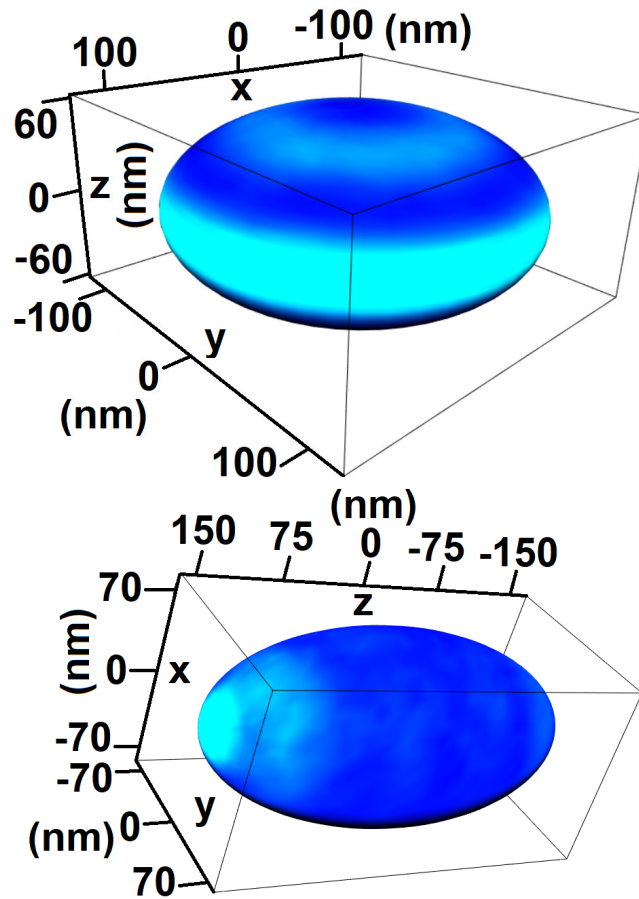
## 6.2. Resultados en superficies

Debido a la simetría azimutal de los sistemas modelos estudiados aquí (elipsoides de revolución), la función de distribución de un sólo cuerpo  $g_\omega(u^1, u^2)$  es independiente de  $u^2$  cuando es expresada en las coordenadas mostradas en [5.4](#). En concreto para el presente análisis se han usado particiones  $\Delta u^1 = 3.6^\circ$  y  $\Delta u^2 = 7.2^\circ$ , partiendo así el espacio de parámetros en 2500 unidades; 50 particiones para cada parámetro  $u^\alpha$ . Se ha computado, en cada caso, un lapso temporal de  $8 \times 10^6 \tau_0$  post-termalización, a fin de obtener suficiente información para los promedios de tiempo requeridos.

La figura [6.5](#) muestra una representación tres-dimensional de  $g_\omega(\mathbf{r})$ , donde el panel superior corresponde con una elipsoide oblata y el inferior con una prolata; ambos correspondientes con  $N = 21$ . Las regiones con mayor densidad de probabilidad están indicadas con colores claros (celeste); mientras que los colores más oscuros (azul) significan valores de densidad menores.

Se observa que las regiones con mayor curvatura gaussiana  $K$  (aquellas regiones que son aproximadas por medio de conjuntos de circunferencias con radio mas corto) corresponden con las zonas de mayor densidad de probabilidad. Es decir, una vez alcanzado el equilibrio, las partículas absorbidas prefieren permanecer en las zonas de mayor curvatura gaussiana  $K$ . Tales zonas corresponden con el ecuador para el caso oblato, y los polos norte y sur para el prolato. Una explicación plausible para este comportamiento es maximizar la distancia interpartícula y así reducir su energía potencial total. Alcanzando de este modo, la más estable configuración que permita el confinamiento geométrico en particular.

Es posible observar bandas difusas de densidad probabilística en regiones que no corresponden con las zonas de mayor curvatura gaussiana. La más claramente señalada se encuentra en el caso oblato, la cual está dispuesta alrededor del polo. Presentándose así como un disco hueco de acreción probabilística.

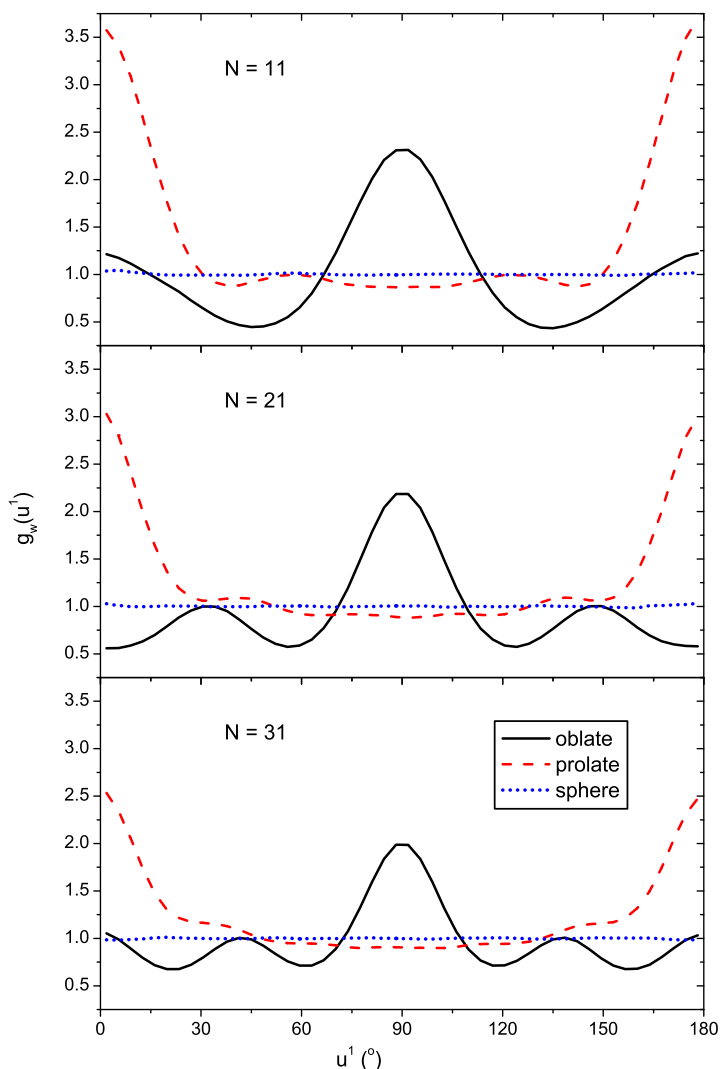


**Figura 6.5:** Representación tres-dimensional de la función de distribución de un sólo cuerpo  $g_\omega(u^1, u^2)$  en equilibrio, correspondiente con  $N = 21$  partículas brownianas. El panel superior corresponde con una superficie elipsoidal oblata, mientras que el inferior al caso prolato. Ambas superficies comparten el valor numérico de área total  $A_T = 125664,7\text{nm}^2$

Para mas detalles cuantitativos es recomendable analizar la figura [6.6](#), en la cual se representa la información  $g_\omega(u^1)$  para el caso esférico (azul), prolato (rojo) y oblato (negro). Tal y como se indica en cada panel, la figura superior muestra los datos que competen a  $N = 11$ , el de en medio a  $N = 21$  y el inferior a  $N = 31$ . Notemos que la información observada en [6.5](#) corresponde únicamente con el panel intermedio de [6.6](#). Como ya hemos comentado con anterioridad, la microestructura en el caso esférico es homogénea, la probabilidad de que una nanopartícula se encuentre en algún sitio sobre la esfera es la misma en todo punto. Es entonces que los efectos debido al gradiente de

curvatura son evidentes para los casos oblato y prolato. En todos los casos se observa para el caso prolato una mayor concentración de partículas en la zona ecuatorial ( $u^1 = 90^\circ$ ) con respecto a cualquier otra región. Notamos, además, que a medida que la densidad de partículas se incrementa, picos secundarios se manifiestan y la amplitud se ve disminuida. En particular para  $N = 21$  se sitúan en  $u^1 = 32^\circ$  y  $u^1 = 148^\circ$ ; mientras que para  $N = 31$  se observan en los polos  $u^1 = 0^\circ$  y  $u^1 = 180^\circ$ ,  $u^1 = 40$  y  $u^1 = 140$ . El caso de menor cantidad de partículas  $N = 11$  tiene un sólo pico secundario situado justo en las regiones de menor curvatura  $u^1 = 0^\circ$  y  $u^1 = 180^\circ$ . Nótese que los picos secundarios vistos en el panel intermedio corresponden con la banda difusa del panel superior de la figura [6.5](#).

Notemos que para el caso prolato con  $N = 11$  un par de valles secundarios se manifiestan en  $u^1 = 35^\circ$  y  $u^1 = 145^\circ$  y a medida que el número de partículas aumenta estos valles desaparecen; manteniendo en todos los casos su valle principal sobre el ecuador  $u^1 = 90^\circ$ . Además, el incremento de densidad de partículas implica una disminución probabilística en las regiones polares. Esta clase de microestructuras inducidas por minimización de energía, han sido antes reportadas en sistemas de partículas coloidales en canales estrechos, fenómeno conocido como *difusión en fila única* o por sus siglas en inglés *SFD* [46](#), [67](#).

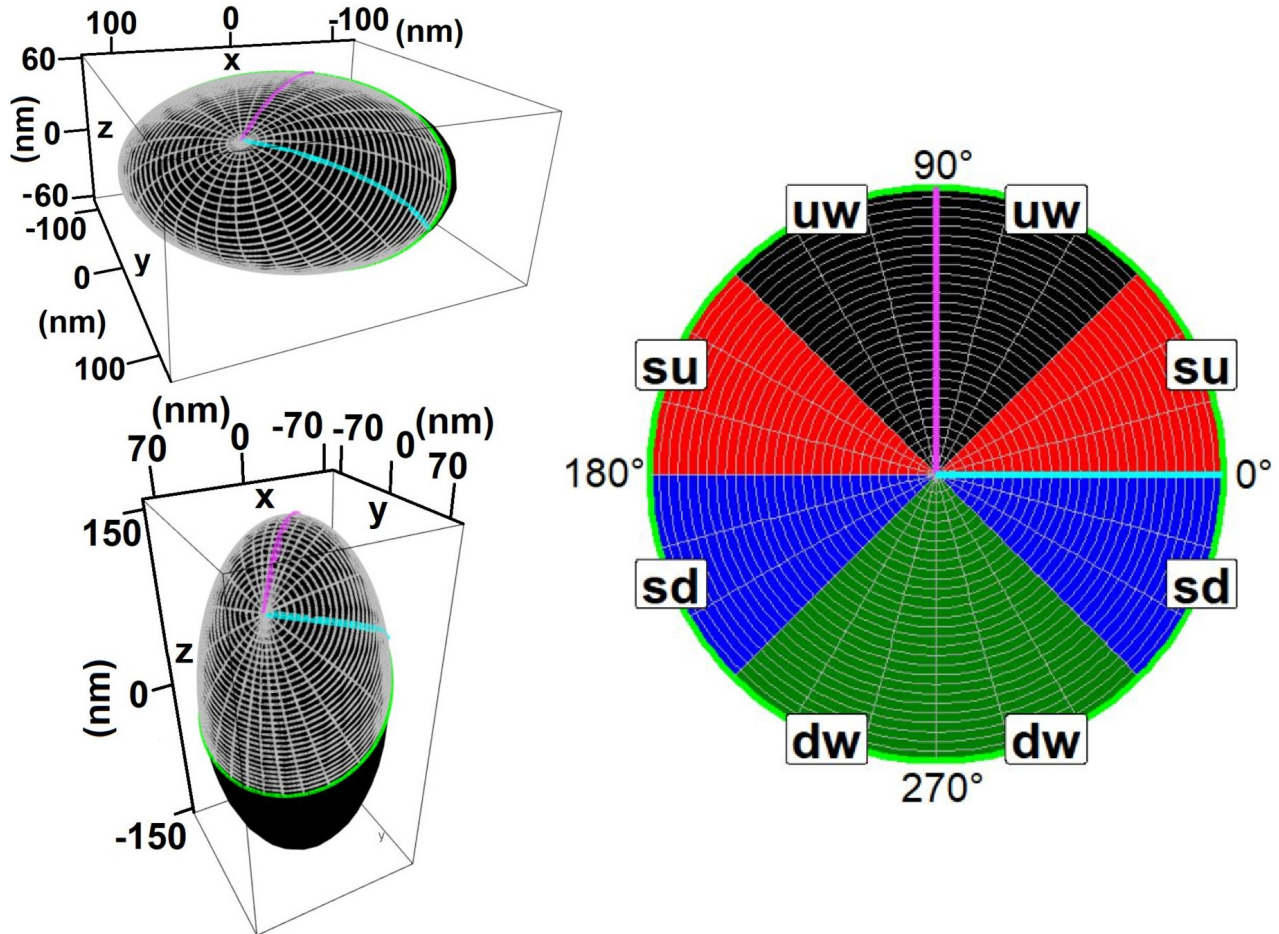


**Figura 6.6:** Se muestra la información de la microestructura  $g_w(u^1)$  correspondiente al caso esférico, oblato y prolato. La cantidad de nanopartículas adsorbidas es  $N = 11, 21, 31$  para los paneles superior, medio e inferior respectivamente

Con respecto al análisis del proceso de auto-difusión, han sido consideradas una cantidad de copias del sistema que varía entre  $N_T = 2.1 \times 10^6$  y  $N_T = 3 \times 10^6$ , para todos los resultados que serán mostrados a continuación. La figura [6.7](#) muestra las redes geodésicas utilizadas para analizar  $\mathbf{p}^{(s)}(\mathbf{r}_0|\mathbf{r})$  en los casos oblato (panel superior) y prolato (panel intermedio), con  $\mathbf{r}_0$  el punto que es equivalente a las coordenadas  $u_0^1 = 45^\circ$  y  $u_0^2 = 45^\circ$ . En todos los casos es  $\Delta\phi = 15^\circ$ , con lo cual obtenemos un total de 24 geodésicas radiales. La



geodésica de color rosa,  $\phi = 90^\circ$ , pasa a través del polo norte; mientras que la geodésica celeste es la referencia para comenzar a medir la coordenada geodésica angular,  $\phi = 0^\circ$ .



**Figura 6.7:** Visualización de las redes geodésicas empleadas en el caso oblató (panel superior) y prolato (panel intermedio) inicializadas en  $u_o^1 = 45^\circ$  y  $u_o^2 = 45^\circ$ . El círculo geodésico más externo (en color verde) corresponde con  $\varrho_{mas} = 141\text{nm}$ . La geodésica radial, en color rosa, cruza por el polo norte y corresponde con  $\phi = 90^\circ$ ; mientras que la geodésica radial celeste con  $\phi = 0^\circ$ . Las particiones angulares constantes,  $\Delta\phi = 45^\circ$ , indicadas por colores en panel inferior, son las usadas en el análisis de grano grueso. Los colores marcan los intervalos promediados entre sí, a los cuales se le asignan siglas.

El espacio entre círculos geodésicos es de  $\Delta\varrho = 4.7\text{nm}$  y se tienen un total de 30 círculos, dando como resultado  $\varrho_{max} = 141\text{nm}$  que corresponde con la circunferencia en verde. El panel inferior de la figura [6.7](#) muestra un mapeo exponencial de algunas de las redes geodésicas que comienzan en el punto mencionado. La figura dispone de cambio de color cada  $\Delta\phi = 45^\circ$ , que son los intervalos usados para el análisis de grano grueso. Nótese que

debido a la geometría de los sustratos y a la ubicación y orientación de la red geodésica las direcciones  $\phi_m = 90^\circ - \xi$  y  $\phi_m = 90^\circ + \xi$  son equivalentes. Puesto que en tales direcciones la curvatura cambia de la misma manera. Por lo tanto, es conveniente expresar la información de la auto-difusión en cuatro direcciones representativas; tomando  $\xi$  los valores de  $22.5^\circ$ ,  $67.5^\circ$ ,  $112.5^\circ$ ,  $157.5^\circ$ . Es entonces que las direcciones  $\phi_m = 67.5^\circ$  son promediadas junto con  $\phi_m = 112.5^\circ$ , para las cuales usaremos las siglas *uw*, a modo de abreviación de la palabra anglosajona *upward*. Haremos lo propio con  $\phi_m = 22.5^\circ$  y  $\phi_m = 157.5^\circ$  asignando *su* (*sideward-up*). *sd* (*sideward-down*) para  $\phi_m = -22.5^\circ$  y  $\phi_m = -157.5^\circ$ ; y *dw* (*downward*) para  $\phi_m = -67.5^\circ$  y  $\phi_m = -112.5^\circ$ . Tal y como se indica en el panel inferior de la figura [6.7](#).

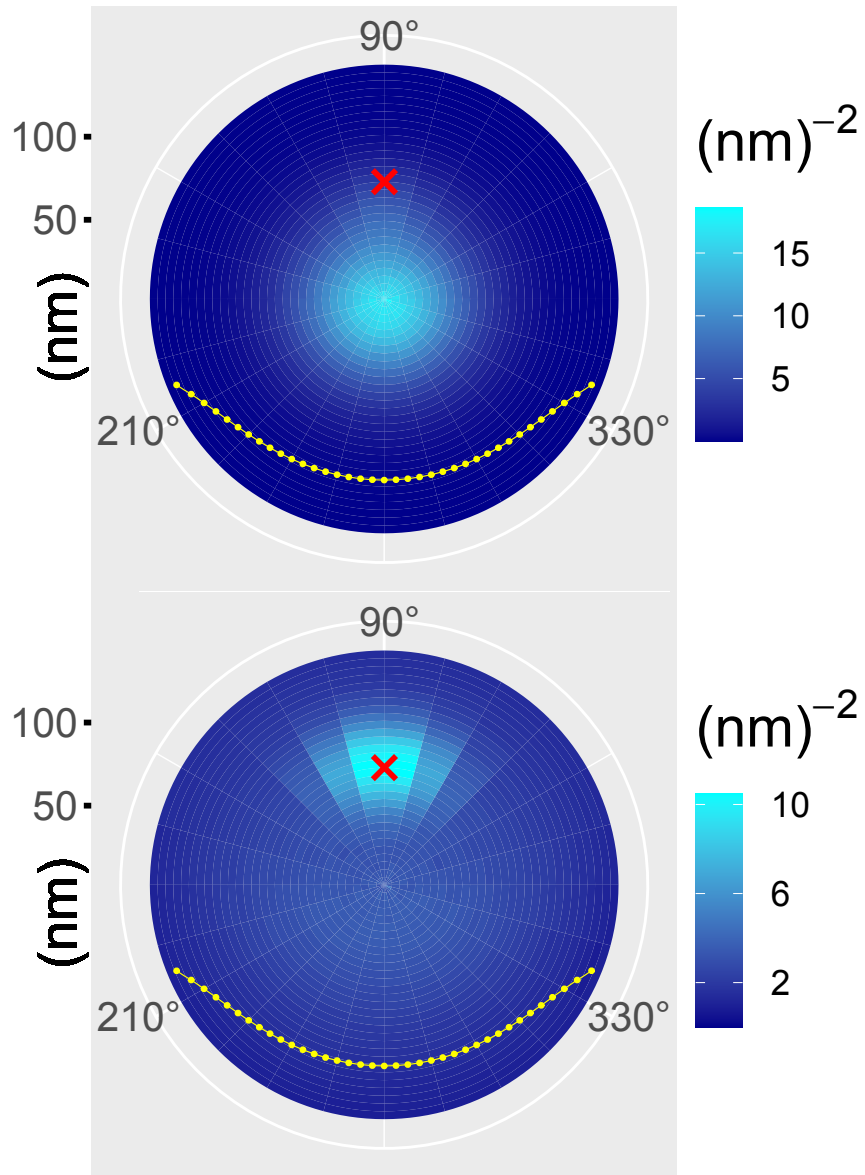
En las figuras [6.8](#) y [6.9](#) se ilustra una proyección en dos dimensiones de la propiedad dinámica  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  correspondiente con el caso prolato y oblató respectivamente. Ambas para  $N = 11$ . Notemos que siempre que nos referimos a  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  está implícito que el punto de inicio, a  $t = 0$ , es  $\varrho = 0$  y  $\phi = 0^\circ$ , el origen de la red geodésica. Los colores brillantes de esas figuras indican valores mayores de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ ; mientras que menores valores son representados por colores oscuros. En ambos casos es posible percatarse de la propagación asimétrica de la partícula etiquetada aún para  $t = 1000\tau_0$ , indicada en los paneles superiores. Y es mucho más evidente para  $t = 7000\tau_0$  ilustrada en los paneles inferiores. La equis roja en tales figuras indica la posición del polo norte; mientras que la línea con puntos amarilla nos muestra el recorrido del ecuador. Claramente, la partícula etiquetada presenta preferencia a moverse hacia el polo norte para el caso prolato y hacia la línea ecuatorial para el oblató; las zonas de mayor curvatura en cada ocasión. La tendencia en ambos ejemplos es alcanzar las regiones de mayor curvatura gaussiana y permanecer en ella una vez alcanzada; consistentemente con lo observado en el panel superior de [6.6](#).

A fin de obtener un escrutinio cuantitativo más claro para la función de auto-difusión, es conveniente definir la función de auto-difusión de grano grueso:

$$\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t) = \frac{1}{\Delta\phi_c} \int_{\phi_m - \Delta\phi_c/2}^{\phi_m + \Delta\phi_c/2} d\phi \mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t), \quad (6.2)$$

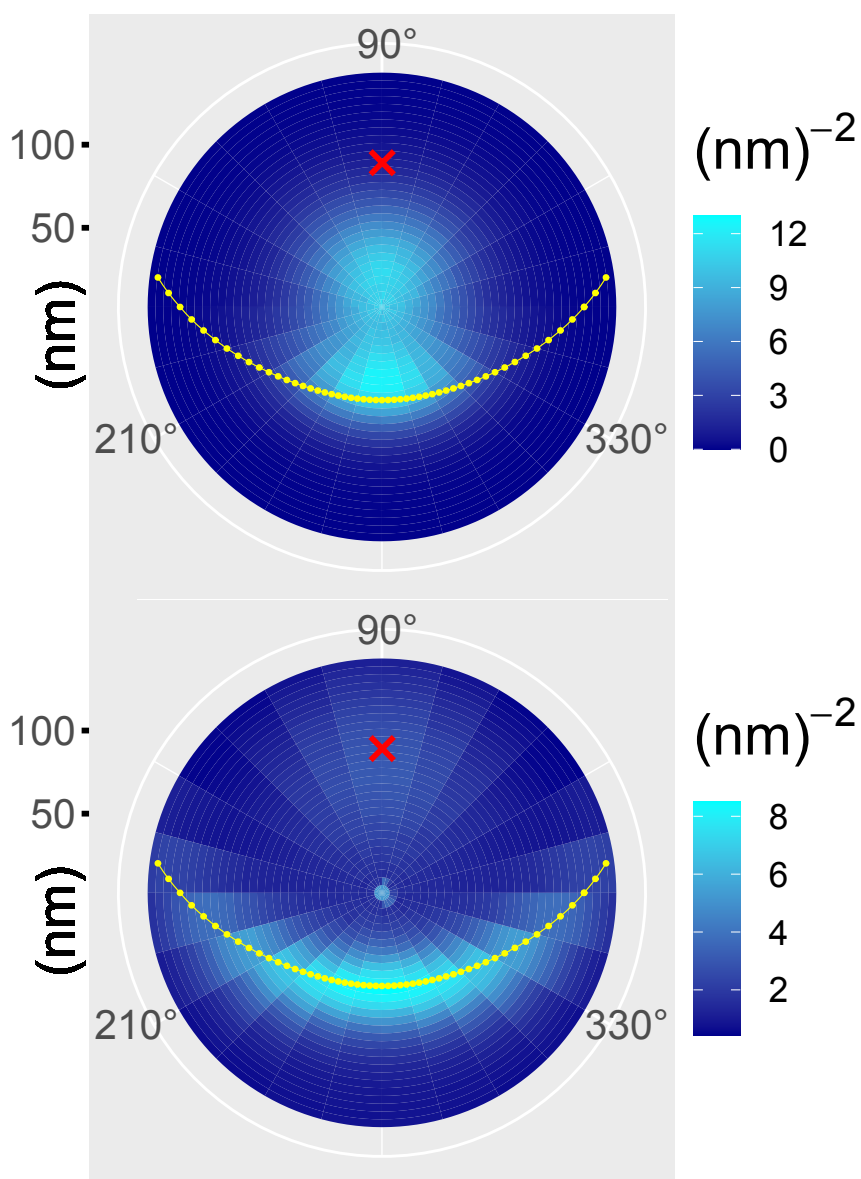
mediante la cual es posible analizar la información las cuatro direcciones representativas clasificadas por colores en el panel inferior de la figura [6.7](#).

Dado que en el caso esférico las cuatro direcciones representativas son equivalentes entre sí, y además la información recopilada mediante  $\mathbf{p}^{(s)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0)$  es independiente de  $\mathbf{r}_0$ , tal y como se espera que sea para este sistema uniforme [47](#). Es conveniente abordar en



**Figura 6.8:** Representación dos-dimensional de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  para el caso prolato y  $N = 11$  partículas. El punto de partida está dado por  $u^1 = 45^\circ$  y  $u^2 = 45^\circ$ . El panel superior corresponde con lo encontrado a  $t = 1000\tau_0$  y el inferior con  $t = 7000\tau_0$ . El símbolo rojo indica la posición del polo norte y la línea con puntos amarilla marca el recorrido ecuatorial.

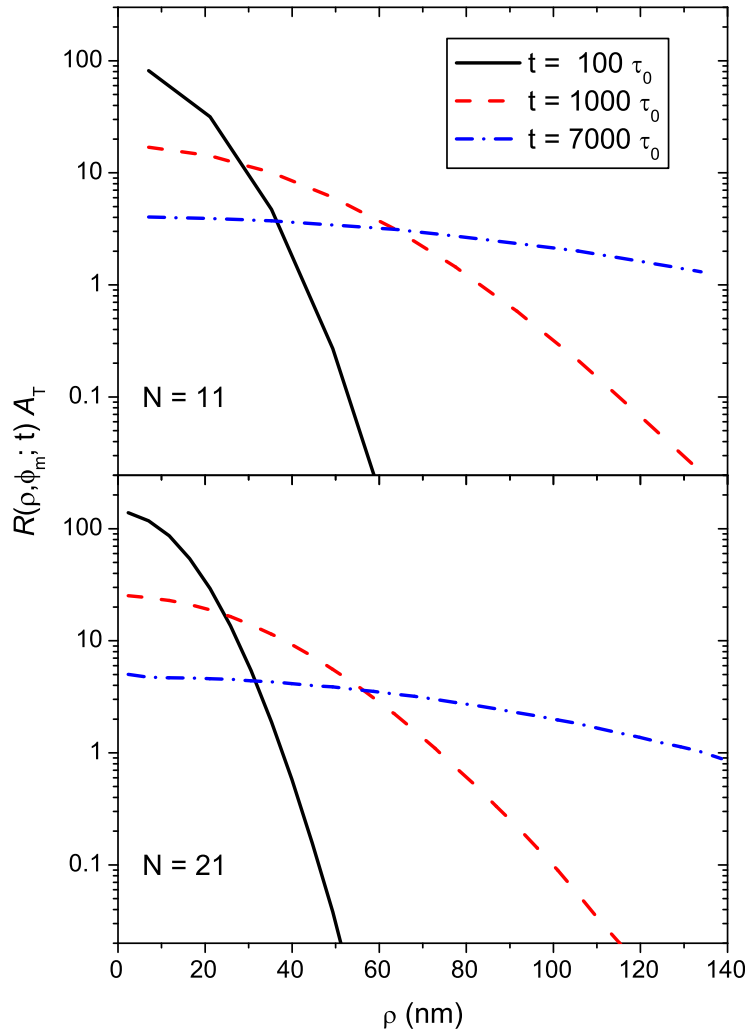
primera instancia este caso, el cual es dispuesto en la figura [6.10](#), donde la línea oscura representa la información de  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$  a  $t = 100\tau_0$ , la roja a  $t = 1000\tau_0$ , y la azul a  $t = 7000\tau_0$ . Además, el panel superior corresponde con  $N = 11$  partículas y el inferior con  $N = 21$ . La forma de la función de auto-difusión de grano grueso es semejante a una



**Figura 6.9:** Representación dos-dimensional de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  para el caso oblató y  $N = 11$  partículas. El punto de partida está dado por  $u^1 = 45^\circ$  y  $u^2 = 45^\circ$ . El panel superior corresponde con lo encontrado a  $t = 1000\tau_0$  y el inferior con  $t = 7000\tau_0$ . El símbolo rojo indica la posición del polo norte y la línea con puntos amarilla marca el recorrido ecuatorial.

campana gaussiana en cada dirección medida (similarmente a la idea abordada en [4.4](#)) a tiempos cortos, mientras que en su límite asintótico ( $t \rightarrow \infty$ ) [4.27](#) tiende al valor constante  $A_T^{-1}$ , y por tanto es idóneo escalar la información con ese valor. Se observa que incrementar la densidad de partículas implica una ralentización del proceso de auto-difusión, que es

provocada por el aumento del aprisionamiento de partículas vecinas [41,46]. La información extraída de esta figura no sólo es indispensable para comparar los efectos provocados por el gradiente de curvatura, si no también para asegurar la fiabilidad del método presentado.



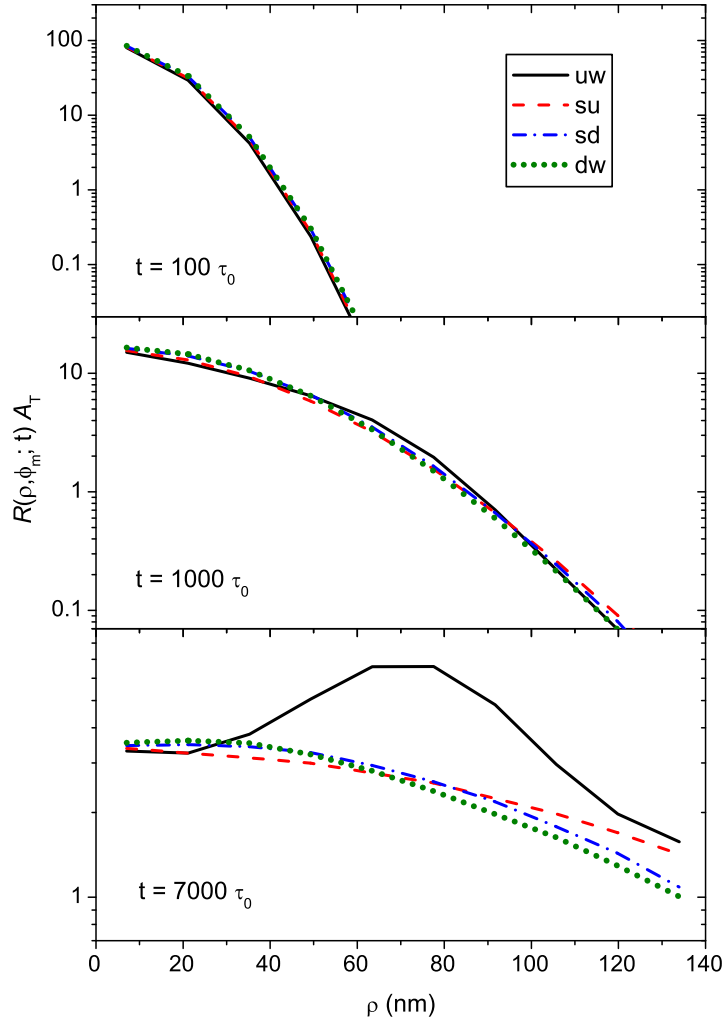
**Figura 6.10:** Función de auto-difusión de grano grueso  $\mathcal{R}(\rho, \phi_m; t)$  para el caso esférico. En esta geometría  $\phi_m$  es independiente de  $\Delta\phi$  y por tanto la información presentada es equivalente  $\mathbf{p}^{(s)}(\rho, \phi; t)$ .

Las figuras [6.11] y [6.12] muestran la información de la auto-difusión de grano grueso para  $N = 11$  y el caso prolato y oblató respectivamente. Se han considerado los mismo tiempos que en la figura [6.10]; de modo que las direcciones representativas  $uw$  (línea oscura),  $su$

(roja),  $sd$  (azul),  $dw$  (verde) son directamente comparables con el caso esférico a tiempos respectivos. Se observa que la propagación de la partícula etiquetada es prácticamente isotrópica para el caso prolato (6.11) a  $t = 100\tau_0$ , mostrando únicamente una pequeña preferencia a moverse en la dirección del polo norte a  $t = 1000\tau_0$ . Tal anisótropica tendencia es completamente evidente a  $t = 7000\tau_0$ , la protuberancia en la dirección  $uw$  coincide con la localización del polo norte. El caso mas interesante, sin embargo, es el caso oblato (fig 6.12), donde inclusive para el tiempo más corto presentado, es posible apreciar asimetría en su difusión. Además, a tiempos intermedios y largos la anisotropía de la difusión de la partícula etiquetada es dramáticamente conspicua, mostrando una tendencia muy clara de moverse en la dirección  $dw$ , hacia el ecuador. Es importante destacar que la distancia desde el punto inicial,  $\mathbf{r}_0$ , hacia el ecuador, es diferente según en que dirección se mida ( $uw$ ,  $su$ ,  $sd$  ó  $dw$ ). Para la dirección  $dw$ , el ecuador se localiza a  $\sim 62\text{nm}$ ; mientras que para  $sd$  a  $\sim 85\text{nm}$ . Tales distancias corresponden aproximadamente con los picos de esas direcciones al mayor tiempo  $t = 7000\tau_0$ . El abultamiento observado en la direcciones  $uw$  está relacionado con la preferencia secundaria de estadía en el polo norte; similarmente a lo que hemos notado en el panel superior de la figura 6.6. Análogamente para la dirección  $su$ , la cual tenderá a corresponder con el valle situado en  $u^1 = 45$  del la figura mencionada.

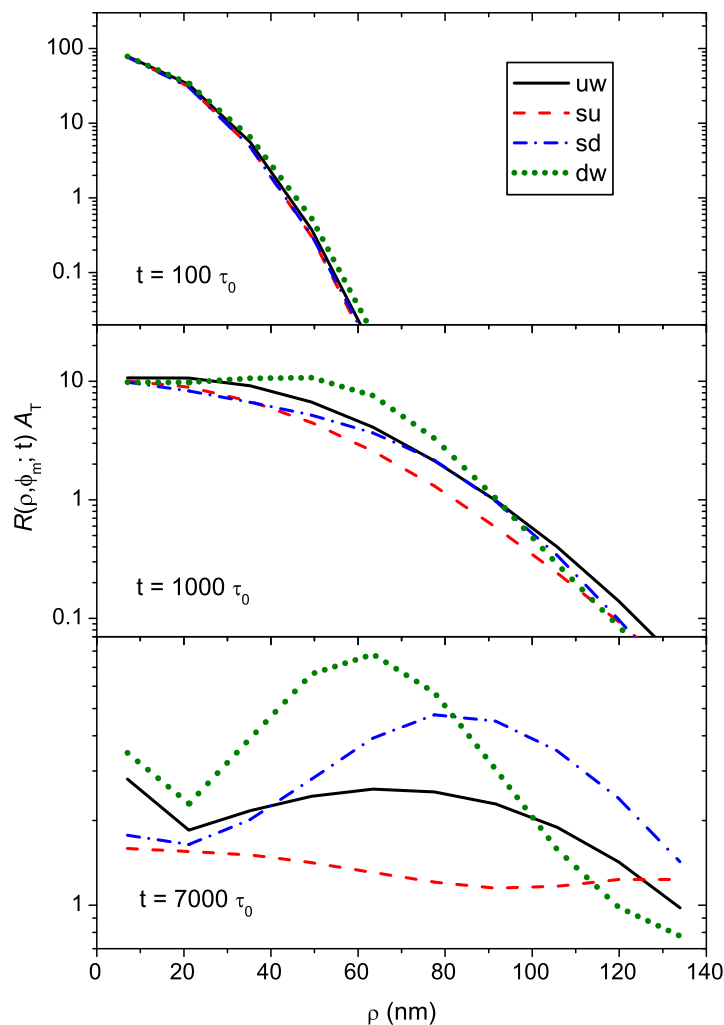
En los tres casos analizados hasta ahora, el comportamiento difusivo a tiempos largos concuerda con la segunda condición de 4.27. Es crucial enfatizar que en ausencia de toda interacción (partículas libres de gas ideal), el proceso de auto-difusión es localmente isotrópico debido a que se ha supuesto que la superficie no tiene ninguna dirección preferencial en ningún punto, y que es posible observar tal comportamiento de manera clara debido a la incorporación del mapeo exponencial. La anisotropía observada en la difusión es por tanto puramente inducida por las interacciones entre las nanopartículas absorbidas, que a su vez se concentran en una región específica de la superficie debido al gradiente de curvatura. Es también importante señalar que, inclusive para el caso esférico, la omisión del mapeo exponencial inducirá anisotropía espuria, con o sin interacción entre las partículas absorbidas. Por esa razón, las coordenadas geodésicas radiales, centradas en la posición inicial de una partícula browniana, permite la correcta estimación de sus desplazamientos en una superficie curva. El uso de las coordenadas geodésicas es imprescindible para medir con claridad los efectos debido a la curvatura.

Una apreciación diferente del rol que tiene el gradiente de curvatura puede obtenerse analizando la auto-difusión de una partícula localizada inicialmente en el polo norte



**Figura 6.11:** Función de auto-difusión de grano grueso  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$  para el caso prolato. Las circunstancias corresponden con las mostradas en [6.8](#). Las direcciones son explicadas en [6.7](#).

(y por tanto  $\mathbf{r}_0$  está dado por  $x^1 = 0$ ,  $x^2 = 0$  y  $x^3 = c$ ). En este caso la propagación de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  es invariante con respecto a la dirección, esto para las tres superficies consideradas. Consecuentemente, la distribución se torna independiente de  $\phi$ . La proyección dos-dimensional para el caso oblato con  $N = 21$  partículas es mostrada en la figura [6.13](#), donde tres tiempos son exhibidos. A  $t = 100\tau_0$ , mostrado en el panel superior, la propagación tiene aún forma similar a una gaussiana, con una muy alta



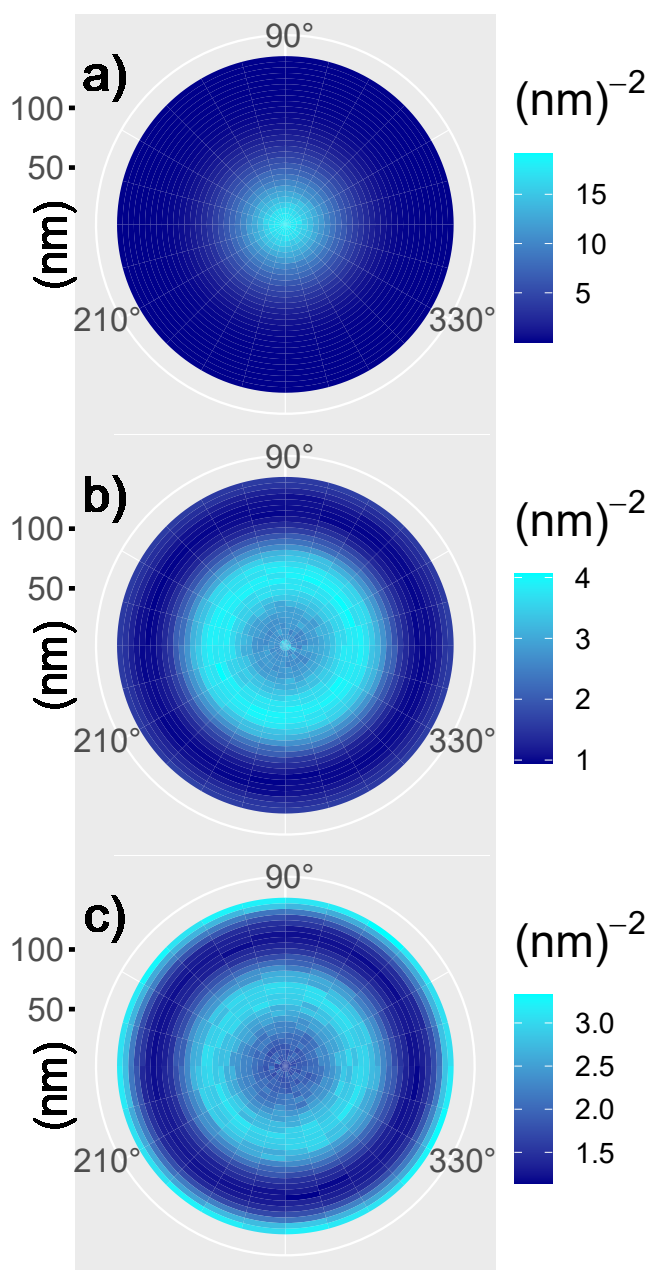
**Figura 6.12:** Función de auto-difusión de grano grueso  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$  para el caso oblató. Las circunstancias corresponden con las mostradas en [6.9](#). Las direcciones son explicadas en [6.7](#).

probabilidad de encontrar a la partícula etiquetada en el polo norte. La situación es claramente diferente para el panel intermedio, correspondiente con  $t = 7000\tau_0$ , donde la densidad de probabilidad ha decrecido en el centro y se ha formado un anillo de valores  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  altos, a una distancia de aproximadamente 65nm del centro. Finalmente, a  $t = 15000\tau_0$ , representado en el panel inferior, la auto-difusión muestra dos anillos concéntricos centrados en el polo norte. El anillo exterior se encuentra aproximadamente



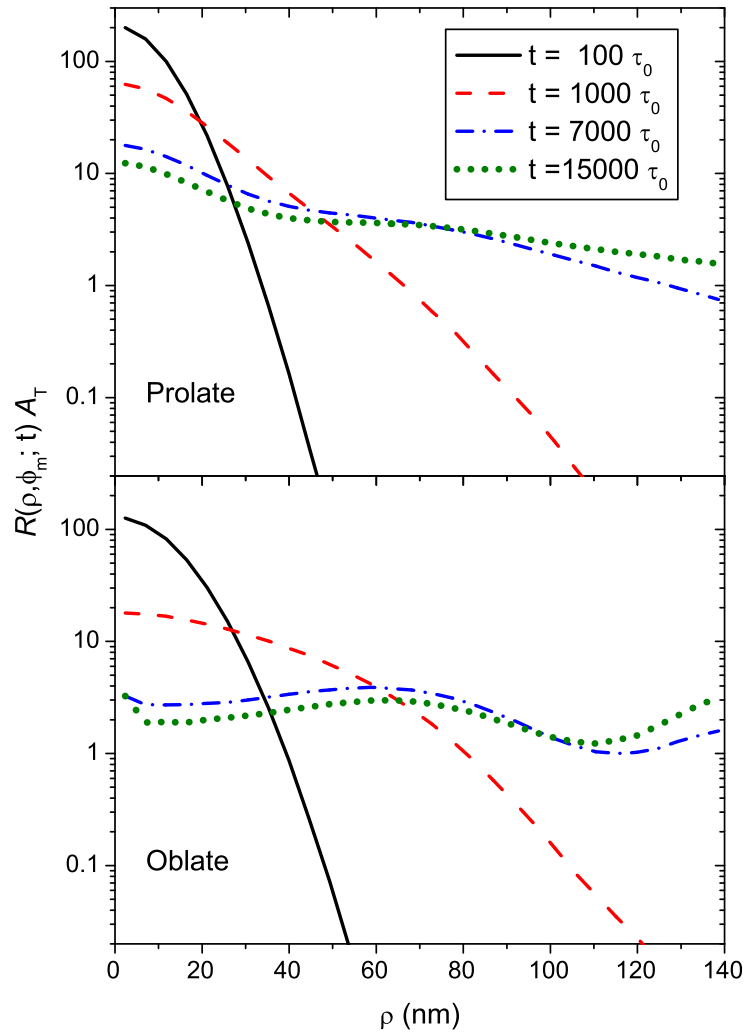
en el ecuador, y el interior en la misma posición que el visto en el panel intermedio. La información del panel inferior presenta, como es de esperarse, concordancia con la información de la microestructura presentada en el panel intermedio de la figura [6.6](#). Los gráficos de  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t) = \mathbf{p}^{(s)}(\varrho; t)$  correspondientes con  $N = 21$  son mostrados en la figura [6.14](#) para el caso prolato y oblato en el panel superior e inferior respectivamente (notemos que la información del panel inferior concierne a la auto-difusión mostrada en la figura [6.13](#)). Se muestran cuatro diferentes escenarios temporales:  $t = 100\tau_0$  es presentado mediante una línea oscura,  $t = 1000\tau_0$  en rojo,  $t = 7000\tau_0$  en azul y  $t = 15000\tau_0$  en color verde. Por tanto, la información presentada es comparable con el panel inferior de la figura [6.10](#). De esa comparación se observa, en primera instancia, que para tiempos suficientemente cortos ( $t < 1000\tau_0$ ), la auto-difusión de una partícula que comienza en el polo norte es un poco más rápida para el caso oblato que para el esférico; mientras que lo opuesto ocurre para el prolato: una vez más se observa que, la partícula etiquetada muestra una clara preferencia de permanecer y migrar hacia las regiones de mayor curvatura Gaussiana. Notemos además, que aunque a  $t = 100\tau_0$  la auto-distribución aún se asemeja a una campana gaussiana para los casos oblato y prolato, se muestra distorsionada con respecto al caso esférico. Y como es de esperar, esta tendencia es mucho más clara para tiempos posteriores, cuando la segunda condición de [4.27](#) toma presencia en las etapas finales de la evolución de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$ ; es decir, la distribución de partículas ilustrada en el panel intermedio de la figura [6.6](#) moldeará la forma a la que tiende la auto-difusión en sus fases finales ejemplificadas en la figura [6.14](#). En particular, los abultamientos de  $g_\omega(u^1)$  localizados en  $u^1 = 32^\circ$  y  $u^1 = 90^\circ$ , están relacionados con los dos picos distintivos de  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$ , respectivamente a  $\varrho \approx 70\text{nm}$  y  $\varrho \approx 140\text{nm}$ , lo cual es claramente observado a  $t = 15000\tau_0$ , e incluso a  $t = 7000\tau_0$ . Por otro lado, para el caso prolato, el abultamiento de  $g_\omega(u^1)$ , encontrado en  $u^1 = 0^\circ$ , es por tanto asociado al pico encontrado en  $\varrho = 0\text{nm}$ , el cual es visible a  $t = 15000\tau_0$ .

Con toda la información presentada hasta ahora, es posible argumentar que las repulsiones de largo alcance entre partículas brownianas confinadas a superficies, provocan una fricción efectiva, la cual claramente ralentiza la auto-difusión de la partícula etiquetada; la propagación es, en efecto, más lento para  $N = 21$  que para  $N = 11$ . La resistencia a la cual esta partícula debe sobreponerse para alejarse de su posición inicial está relacionada con la distribución de las partículas vecinas, la cual a su vez está controlada por la magnitud de la curvatura local. Un coeficiente efectivo de difusión [\[75\]](#), determinado por el desplazamiento cuadrático medio, podría caracterizar la propagación



**Figura 6.13:** Representación en dos dimensiones de  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho, \phi; t)$  para el caso oblató con  $N = 21$  partículas. La partícula etiquetada parte del polo norte. Los paneles superior, intermedio e inferior corresponden respectivamente con  $t = 100\tau_0, t = 7000\tau_0$  y  $t = 15000\tau_0$ .

de la partícula etiquetada en un intervalo temporal de  $100\tau_0 \leq t \leq 1000\tau_0$  para los tres sustratos considerados (aunque esto, por supuesto, depende del valor de  $N$ ). Una perspectiva interesante es que podría ser factible encontrar, para tiempos mayores a ese intervalo, coeficiente medios de difusión por cada dirección.



**Figura 6.14:** Función de auto-difusión de grano grueso  $\mathcal{R}(\varrho, \phi_m; t)$  para el caso prolato (panel superior) y oblate (panel inferior). La partícula etiquetada comienza en el polo norte. En estos casos la información mostrada es independiente de  $\phi_m$  y  $\Delta_\phi$  y por tanto es equivalente a  $\mathbf{p}^{(s)}(\varrho; t)$ .

## Conclusiones

*“I commit the fallacy of the false dilemma when, in a situation entailing several possibilities, I attempt to persuade you that there are only two. The dilemma is false because it represents a distortion of the actual state of affairs.”*

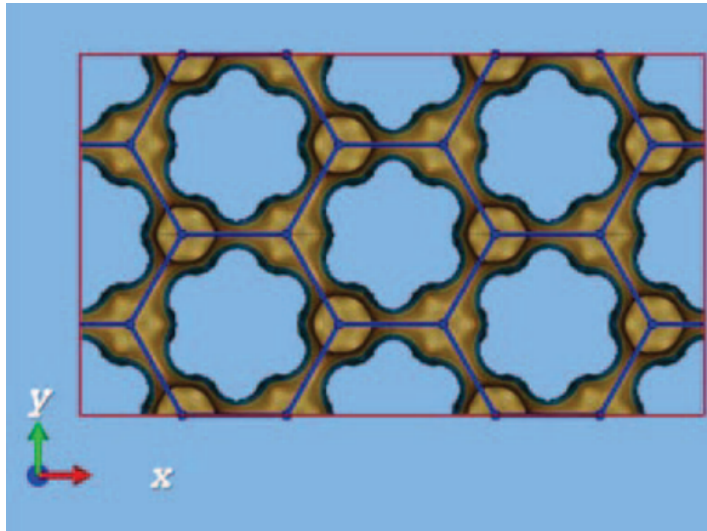
*Dennis Q. McInerny [69]*

### 7.1. Conclusiones para curvas

Hemos explorado como las variaciones del valor absoluto del vector de curvatura  $\mathbf{n}$ , modifican las propiedades estructurales y dinámicas de sistemas coloidales restringidos a moverse en trayectorias cerradas. Además, el estudio incluye cambios en la dirección de  $\mathbf{n}$ , estudiando así la alternancia de la concavidad. En concreto, hemos encontrado que para los máximos valores de curvatura en secciones cóncavas, se encuentra la mayor preferencia de estadía para las partículas coloidales; mientras que para los máximos valores en secciones convexas, se observa oposición de permanencia. Los valores arrojados por la función de distribución de un sólo cuerpo, son siempre mayores en los puntos cóncavos de máxima curvatura que en los convexos. Hemos establecido la importancia de incluir las coordenadas de longitud de arco  $S$ , las cuales permiten aislar los efectos debido a la curvatura. Estableciendo la condición de balance detallado en esta coordenada, encontramos como las predicciones hechas en [41], son válidas para cualquier curva, sin importar su forma. Analizando el desplazamiento cuadrático medio en  $S$ ,  $\langle(\Delta S)^2\rangle$ , para sistemas libres de gas ideal, observamos como el valor  $1/2\pi$  separa dos regímenes temporales. Tal valor corresponde con el tiempo en el cual una partícula de gas ideal se difunde un radio  $R$  correspondiente con el perímetro  $P$ , de la trayectoria impuesta. Es decir, para partículas libres de gas ideal, todo sistema se comporta como en una circunferencia. Se ha corroborado

también que el límite geométrico corresponde con  $\langle(\Delta S)^2\rangle/P^2 \rightarrow 1/12$ , utilizando en estos resultados diferentes trayectorias y diferentes valores de  $P$ .

Para las curvas analizadas, no se encuentra el *efecto engranaje* reportado en trabajos previos, por lo que una perspectiva interesante es definir la relación entre el alcance de las interacciones con la cercanía media de las trayectorias: encontrar bajo que condiciones el *efecto engranaje* se presenta y cuándo los estados meta-estables se manifiestan. Además de saber cual será la relación de ello con el cambio de concavidad. Es importante no dejar de mencionar que reproducir los resultados aquí presentados por medio potenciales dependientes del espacio (campos vectoriales espaciales), representaría una complicación importante. Las variación de la magnitud de las fuerzas involucradas deberá ser muy grande para mantener a las partículas coloidales sobre los caminos impuestos, lo cual implica una reducción importante en el paso temporal de la simulación. Esto representa un aumento considerable del poder de cómputo necesario y posiblemente lo haría inviable.



**Figura 7.1:** Se presenta un sistema dos-dimensional donde la difusión podría ocurrir en múltiples caminos. No es descartable que en tales circunstancias pudiera presentarse fenómenos no reportados.

Otra perspectiva interesante es el uso del algoritmo de *SFD* para simular sistemas como los presentados en [76]. Los cuales podrían modelarse como un conjunto de caminos con condiciones periódicas, y así explorar como se afectaría la difusión de sistemas tipo *SFD* en el bulto. Otra interesante alternativa es explorar la naturaleza de la difusión en múltiples elecciones de caminos [77], y no sólo cuando existen dos sentidos de movimiento. Esto,

por supuesto, implica ambigüedad en la definición de los vectores tangentes en el punto en el que existan múltiples trayectorias. Sin embargo, esto puede ser resuelto mediante una función sigmoide, de manera similar a una regresión logística. Los efectos y métodos presentados aquí podrían llevar a nuevas e interesantes manipulaciones coloidales por métodos geométricos. Si en un sistema es posible modificar el alcance de las interacciones interpartícula, será posible predecir la preferencia de estadía de sus componentes.

## 7.2. Conclusiones para superficies

El gradiente de curvatura de la superficie del sustrato juega un rol crucial en la determinación de la estructura colectiva y propiedades dinámicas de las partículas adsorbidas. En particular, inclusive en la ausencia de campo externo, es posible conseguir distribuciones inhomogeneas de partículas, tomando únicamente la contribución de las repulsiones de largo alcance entre los coloides confinados. Bajo las circunstancias consideradas en este trabajo, la minimización global de la energía libre lleva a configuraciones energéticamente estables, en las cuales se busca la mayor distancia euclidiana interpartícula posible. En consecuencia las nanopartículas permanecen en las zonas de mayor curvatura local. Para la propagación, dependiendo de la posición inicial, se presentan direcciones preferenciales gobernadas por la segunda condición de [4.27](#). Es importante señalar que, la acumulación de partículas brownianas en las regiones de mayor curvatura gaussiana, es definitivamente un efecto conjunto del confinamiento geométrico y la naturaleza de largo alcance de las interacciones entre las partículas coloidales. Si el apantallamiento se incrementa, las fuerzas ente pares disminuyen y por tanto la estructura se desvanece y la anisotropía en los procesos de auto-difusión son cada vez menos notorios. Adicionalmente, es posible que la minimización de la energía implique que las partículas adsorbidas presenten tales preferencias de microestructura y propagación únicamente para superficies con género cero (es decir, sin agujeros), y con curvatura gaussiana positiva en todos sus puntos. Para superficies más generales es posible que no sólo la curvatura gaussiana  $K$  juegue un papel importante, si no también la curvatura media  $H$  ([2.34](#) y [2.35](#)). Es imprescindible destacar que para elucidar la contribución específica de cada tipo de curvatura, es absolutamente necesario usar adecuadamente el algoritmo de desplazamiento y análisis geodésico desarrollados en este estudio.

Por otra parte, atracciones de largo alcance podrían llevar a resultados completamente diferentes, esto con respecto a la estructura y difusión de partículas coloidales adsorbidas

en elipsoides o superficies similares. Bajo circunstancias apropiadas podría producirse agregación en las regiones de menor curvatura gaussiana, y por tanto, inhibir su dispersión hacia regiones de mayor curvatura. Algunos trabajos previos han reportado efectos de curvatura consistentes con esa idea [78,79]. Por supuesto, nuevos estudios serán necesarios para determinar los efectos provocados por el gradiente de curvatura en esas circunstancias, en particular con respecto al rol que toma la fuerza y alcance de las atracciones. Los métodos descritos en el presente estudio podrían ayudar a entender procesos como el crecimiento de cristales y formación de defectos en superficies no uniformes [28-30].

Yang y Li [80] desarrollaron un enfoque alternativo basado en aproximar la superficie de interés por otra fabricada por medio de una malla triangulada, y complementado por un procedimiento que regula el tránsito entre triángulos contiguos. Una descripción general del desplazamiento cuadrático medio en términos de las distancias euclidianas tridimensionales, llevó a conclusiones similares a las encontradas en el presente estudio: se encuentra una difusión como la que observada en regiones planas a tiempos cortos, seguido de un cambio a un régimen de saturación en el límite asintótico [80]. Sin embargo, la descripción adecuada y completa de los detalles geométricos involucrados en los procesos auto-difusivos, naturalmente, requiere del uso extensivo de las coordenadas geodésicas radiales centradas en la posición inicial de la partícula observada. Lo anterior está íntimamente relacionado con la necesidad de implementar correctamente el mapeo exponencial para proyectar los saltos elementales del algoritmo de dinámica browniana. Dados los valores  $\mathbf{r}_m(t)$  y  $d\mathbf{r}_m(t)$ , el uso directo e ingenuo de la solución a primer orden 4.16 conduce a resultados diferentes para  $\mathbf{r}_m(t + \Delta t)$  si se usan coordenadas cartesianas 5.4, en lugar de angulares 5.5; este error es corregido empleando la información provista en la sección 4.4, donde se discute la implementación de la información geométrica de las ecuaciones geodésicas 2.47, 2.48, 2.49 y 2.50.

Los efectos descritos aquí, podrían ofrecer métodos novedosos de manipular el comportamiento y propiedades de sistemas coloidales confinados a superficies curvas. Adicionalmente, estructuras más complejas pueden ser obtenidas, considerando mejoras en el modelo básico esbozado en este estudio. La inclusión de atracciones de corto alcance podrían llevar, por si mismas, a estructuras más sofisticadas con fuertes respuestas a las condiciones externas [81,82]. Es además posible modificar la curvatura de una membrana cambiando su composición [83], y de esa manera inducir coeficientes de difusión dependientes de la posición [25]. Las partículas auto-propulsadas muestran

comportamientos colectivos que provocan propiedades nada obvias, inclusive cuando son confinadas a superficies esféricas [34]. Esta riqueza de rasgos ofrece una amplia e interesante gama de oportunidades ingenieriles relacionadas con la materia blanda y que podrían concretarse en aplicaciones eficaces y útiles.

### 7.3. Comentarios finales

Existen algunas características destacables que tienen en común el contenido para curvas y para superficies. En ambas instancias se partió del conocido algoritmo de Ermak-McCammon, y posteriormente se refinó incluyendo aportaciones geométricas. El resultado es un par de elaborados algoritmos geométricos de dinámica browniana. En ambos casos se ha impuesto la condición de balance detallado, siendo muy clara su implementación para el de curvas (en  $S$ ), y no así para superficies; donde no sólo era necesario su cumplimiento en  $\varrho$ , si no también para  $\phi$ . Las propiedades estructurales y dinámica medidas fueron mostradas, en las que la condición de balance detallado fue satisfecho. Y con ello, los efectos provocados por el gradiente de curvatura fue aislado.

Puesto que en ambos trabajos se encuentran expresiones insolubles analíticamente, se tiene una fuerte componente numérica como resultado. Los perímetros, áreas, primera y segunda forma fundamental, y solución a ecuaciones geodésicas presentan esta característica. Es entonces que el uso de soluciones numéricas, es imprescindible para la reproducción de los resultados mostrados en esta tesis.



---

---

## Bibliografia

- [1] D.WALTON : *Informal Logic A Pragmatic Approach*, volume 1. Cambridge ; New York : Cambridge University Press, 2008.
- [2] Bent VESTERGAARD-BOGIND, Per STAMPE et Palle CHRISTOPHERSEN : Single-file diffusion through the Ca<sup>2+</sup>-activated K<sup>+</sup> channel of human red cells. *The Journal of Membrane Biology*, 88(1):67–75, 1985.
- [3] Bertil HILLE et Wolfgang SCHWARZ : Potassium channels as multi-ion single-file pores. *Journal of General Physiology*, 72(4):409–442, 1978.
- [4] Christopher MILLER : Ion channels: Doing hard chemistry with hard ions. *Current Opinion in Chemical Biology*, 4(2):148–151, 2000.
- [5] Ophir FLOMENBOM : Single file dynamics advances with a focus on biophysical relevance. *Biophysical Reviews and Letters*, 9(4):307–331, 2014.
- [6] Karel TALAVERA et Bernd NILIUS : Biophysics and structure-function relationship of T-type Ca<sup>2+</sup> channels. *Cell Calcium*, 40(2):97–114, 2006.
- [7] Michael ENGELS, Donald BASHFORD et M. Reza GHADIRI : Structure and Dynamics of Self-Assembling Peptide Nanotubes and the Channel-Mediated Water Organization and Self-Diffusion. A Molecular Dynamics Study. *Journal of the American Chemical Society*, 117(36):9151–9158, 1995.
- [8] Kianoush MOTESHAREI et M. Reza GHADIRI : Diffusion-limited size-selective ion sensing based on SAM-supported peptide nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 119(46):11306–11312, 1997.
- [9] Muslim DVOYASHKIN, Hrishi BHASE, Navid MIRNAZARI, Sergey VASENKOV et Clifford R. BOWERS : Single-file nanochannel persistence lengths from NMR. *Analytical Chemistry*, 86(4):2200–2204, 2014.

- [10] Songwei ZENG, Junlang CHEN, Xiaogang WANG, Guoquan ZHOU, Liang CHEN et Chaoqing DAI : Selective Transport through the Ultrashort Carbon Nanotubes Embedded in Lipid Bilayers. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(48):27681–27688, 2018.
- [11] Anindya DAS, Sundaresan JAYANTHI, Handiganadu Srinivasa Murthy Vinay DEEPAK, Krishna Venkatachala RAMANATHAN, Anil KUMAR, Chandan DASGUPTA et Ajay K. SOOD : Single-file diffusion of confined water inside SWNTs: An NMR study. *ACS Nano*, 4(3):1687–1695, 2010.
- [12] Wei CAO, Garrett M. TOW, Linghong LU, Liangliang HUANG et Xiaohua LU : Diffusion of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> confined in narrow carbon nanotube bundles. *Molecular Physics*, 114(16-17):2530–2540, 2016.
- [13] Wei CAO, Liangliang HUANG, Ming MA, Linghong LU et Xiaohua LU : Water in Narrow Carbon Nanotubes: Roughness Promoted Diffusion Transition. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(33):19124–19132, 2018.
- [14] E. RYCKEBOSCH, M. DROUILLON et H. VERVAEREN : Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5):1633–1645, 2011.
- [15] Zee Ying YEO, Thiam Leng CHEW, Peng Wei ZHU, Abdul Rahman MOHAMED et Siang Piao CHAI : Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(3):282–298, 2012.
- [16] Jay R. WERBER, Chinedum O. OSUJI et Menachem ELIMELECH : Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nature Reviews Materials*, 1, 2016.
- [17] A. V.V.V. RAVI KIRAN, G. KUSUMA KUMARI et Praveen T. KRISHNAMURTHY : Carbon nanotubes in drug delivery: Focus on anticancer therapies. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 59(July):101892, 2020.
- [18] Arnaud M. LABROUSSE, Mauro D. ZAPPATERRA, Daniel A. RUBE et Alexander M. VAN DER BLIEK : C. elegans dynamin-related protein DRP-1 controls severing of the mitochondrial outer membrane. *Molecular Cell*, 4(5):815–826, 1999.

- 
- [19] Wang XI, Surabhi SONAM, Thuan BENG SAW, Benoit LADOUX et Chwee TECK LIM : Emergent patterns of collective cell migration under tubular confinement. *Nature Communications*, 8(1), 2017.
- [20] Danielle BAPTISTA, Liliana TEIXEIRA, Clemens van BLITTERSWIJK, Stefan GISELBRECHT et R. TRUCKENMÜLLER : Overlooked Underestimated Effects of Substrate Curvature on Cell Behavior. *Trends in Biotechnology*, 37(8):838–854, 2019.
- [21] Matthias WEISS, Hitoshi HASHIMOTO et Tommy NILSSON : Anomalous protein diffusion in living cells as seen by fluorescence correlation spectroscopy. *Biophysical Journal*, 84(6):4043–4052, 2003.
- [22] F. JASKOLSKI et J. M. HENLEY : Synaptic receptor trafficking: The lateral point of view. *Neuroscience*, 158(1):19–24, 2009.
- [23] Nina MALCHUS et Matthias WEISS : Anomalous diffusion reports on the interaction of misfolded proteins with the quality control machinery in the endoplasmic reticulum. *Biophysical Journal*, 99(4):1321–1328, 2010.
- [24] Matti JAVANAINEN, Henrik HAMMAREN, Luca MONTICELLI, Jae Hyung JEON, Markus S. MIETTINEN, Hector MARTINEZ-SEARA, Ralf METZLER et Ilpo VATTULAINEN : Anomalous and normal diffusion of proteins and lipids in crowded lipid membranes. *Faraday Discussions*, 161:397–417, 2012.
- [25] R. METZLER, J. H. JEON et A. G. CHERSTVY : Non-Brownian diffusion in lipid membranes: Experiments and simulations. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1858(10):2451–2467, 2016.
- [26] Anand Bala SUBRAMANIAM, Manouk ABKARIAN, L. MAHADEVAN et Howard A. STONE : Colloid science: Non-spherical bubbles. *Nature*, 438(7070):930, 2005.
- [27] William T.M. IRVINE, Vincenzo VITELLI et Paul M. CHAIKIN : Pleats in crystals on curved surfaces. *Nature*, 468(7326):947–951, 2010.
- [28] Olga KRUGLOVA, Pieter Jan DEMEYER, Kuo ZHONG, Yuxue ZHOU et Koen CLAYS : Wonders of colloidal assembly. *Soft Matter*, 9(38):9072–9087, 2013.

- 
- [29] Tara D. EDWARDS, Yuguang YANG, Daniel J. BELTRAN-VILLEGAS et Michael A. BEVAN : Colloidal crystal grain boundary formation and motion. *Scientific Reports*, 4:1–8, 2014.
- [30] Guangnan MENG, Jayson PAULOSE, David R. NELSON et Vinothan N. MANOHARAN : Elastic instability of a crystal growing on a curved surface. *Science*, 343(6171): 634–637, 2014.
- [31] Vinothan N. MANOHARAN : Colloidal matter: Packing, geometry, and entropy. *Science*, 349(6251), 2015.
- [32] Horacio SERNA, Eva G. NOYA et W. T. GÓZDŹ : Assembly of Helical Structures in Systems with Competing Interactions under Cylindrical Confinement. *Langmuir*, 35(3):702–708, 2019.
- [33] Felix C. KEBER, Etienne LOISEAU, Tim SANCHEZ, Stephen J. DECAMP, Luca GIOMI, Mark J. BOWICK, M. Cristina MARCHETTI, Zvonimir DOGIC et Andreas R. BAUSCH : Topology and dynamics of active nematic vesicles. *Science*, 345(6201):1135–1139, 2014.
- [34] Isaac R. BRUSS et Sharon C. GLOTZER : Curvature-induced microswarming. *Soft Matter*, 13(30):5117–5121, 2017.
- [35] Suraj SHANKAR, Mark J. BOWICK et M. Cristina MARCHETTI : Topological sound and flocking on curved surfaces. *Physical Review X*, 7(3):1–15, 2017.
- [36] Perry W. ELLIS, Daniel J.G. PEARCE, Ya Wen CHANG, Guillermo GOLDSZTEIN, Luca GIOMI et Alberto FERNANDEZ-NIEVES : Curvature-induced defect unbinding and dynamics in active nematic toroids. *Nature Physics*, 14(1):85–90, 2018.
- [37] M. CHÁVEZ-PÁEZ, P. GONZÁLEZ-MOZUELOS, M. MEDINA-NOYOLA et J. M. MÉNDEZ-ALCARAZ : Correlations among colloidal particles confined to a spherical monolayer. *Journal of Chemical Physics*, 119(14):7461–7466, 2003.
- [38] P. X. VIVEROS-MÉNDEZ, J. M. MÉNDEZ-ALCARAZ et P. GONZÁLEZ-MOZUELOS : Two-body correlations among particles confined to a spherical surface: Packing effects. *Journal of Chemical Physics*, 128(1), 2008.

- 
- [39] Pavel CASTRO-VILLARREAL : Brownian motion meets Riemann curvature. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2010(8), 2010.
- [40] Pavel CASTRO-VILLARREAL : Intrinsic and extrinsic measurement for Brownian motion. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2014(5), 2014.
- [41] Pavel CASTRO-VILLARREAL, Alejandro VILLADA-BALBUENA, José Miguel MÉNDEZ-ALCARAZ, Ramón CASTAÑEDA-PRIEGO et Sendic ESTRADA-JIMÉNEZ : A Brownian dynamics algorithm for colloids in curved manifolds. *Journal of Chemical Physics*, 140(21), 2014.
- [42] Fabio MANCA, Pierre Michel DÉJARDIN et Stefano GIORDANO : Statistical mechanics of holonomic systems as a Brownian motion on smooth manifolds. *Annalen der Physik*, 528(5):381–393, 2016.
- [43] E. CUROTTO et Massimo MELLA : On the convergence of diffusion Monte Carlo in non-Euclidean spaces. II. Diffusion with sources and sinks. *Journal of Chemical Physics*, 142(11), 2015.
- [44] Yaning ZHONG, Luyang ZHAO, Paul M. TYRLIK et Gufeng WANG : Investigating Diffusing on Highly Curved Water-Oil Interface Using Three-Dimensional Single Particle Tracking. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(14):8023–8032, 2017.
- [45] Leonardo APAZA et Mario SANDOVAL : Brownian self-driven particles on the surface of a sphere. *Physical Review E*, 96(2):2–7, 2017.
- [46] O. A. RAMÍREZ-GARZA, J. M. MÉNDEZ-ALCARAZ et P. GONZÁLEZ-MOZUELOS : Structural and dynamic inhomogeneities induced by curvature gradients in elliptic colloidal halos of paramagnetic particles. *Journal of Chemical Physics*, 146(19), 2017.
- [47] C. QUINTANA et P. GONZÁLEZ-MOZUELOS : Nanoparticles confined to a spherical surface in the presence of an external field: Interaction forces and induced microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 148(23), 2018.
- [48] Sowmitri TARIMALA, Chih Yuan WU, Renu SHARMA et Lenore L. DAI : Structure of microparticles and nanoparticles in solid-stabilized emulsions. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, (9):17–22, 2005.

- 
- [49] S. KOMURA, Y. HIROSE et Y. NONOMURA : Adsorption of colloidal particles to curved interfaces. *Journal of Chemical Physics*, 124(24), 2006.
- [50] Riccardo FANTONI, Johannes W.O. SALARI et Bert KLUMPERMAN : Structure of colloidosomes with tunable particle density: Simulation versus experiment. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 85(6):1–10, 2012.
- [51] Kjersta LARSON-SMITH et Danilo C. POZZO : Pickering emulsions stabilized by nanoparticle surfactants. *Langmuir*, 28(32):11725–11732, 2012.
- [52] Kjersta LARSON-SMITH, Andrew JACKSON et Danilo C. POZZO : SANS and SAXS analysis of charged nanoparticle adsorption at oil-water interfaces. *Langmuir*, 28(5): 2493–2501, 2012.
- [53] Rammile ETTELAIE et Brent MURRAY : Effect of particle adsorption rates on the disproportionation process in pickering stabilised bubbles. *Journal of Chemical Physics*, 140(20), 2014.
- [54] Brandy K. PILAPIL, Heidi JAHANDIDEH, Steven L. BRYANT et Milana TRIFKOVIC : Stabilization of Oil-in-Water Emulsions with Noninterfacially Adsorbed Particles. *Langmuir*, 32(28):7109–7116, 2016.
- [55] Shuangliang ZHAO, Bicaï ZHAN, Yaofeng HU, Zhaoyu FAN, Marc PERA-TITUS et Honglai LIU : Dynamics of Pickering Emulsions in the Presence of an Interfacial Reaction: A Simulation Study. *Langmuir*, 32(49):12975–12985, 2016.
- [56] David J. FRENCH, Aidan T. BROWN, Andrew B. SCHOFIELD, Jeff FOWLER, Phil TAYLOR et Paul S. CLEGG : The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle. *Scientific Reports*, 6(July):1–9, 2016.
- [57] Bernard P. BINKS et Dezhong YIN : Pickering emulsions stabilized by hydrophilic nanoparticles:: In situ surface modification by oil. *Soft Matter*, 12(32):6858–6867, 2016.
- [58] Yves CHEVALIER et Marie Alexandrine BOLZINGER : Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439:23–34, 2013.

- 
- [59] Yunqi YANG, Zhiwei FANG, Xuan CHEN, Weiwang ZHANG, Yangmei XIE, Yinghui CHEN, Zhenguo LIU et Weien YUAN : An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications. *Frontiers in Pharmacology*, 8(MAY):1–20, 2017.
- [60] H. Zhai P. BORWEIN, P. Liljedahl : *Mathematicians on Creativity*, volume 1. American Mathematical Society, 2014.
- [61] Dirk J. STRUIK : *Lectures on Classical Differential Geometry*. Addison-Wesley, Cambridge, MA, 1950.
- [62] F. YAMAGUCHI : *Curves and surfaces in computer aided geometric design*, volume 1. Springer-Verlag, NY, 1988.
- [63] M. M. LIPSCHUTZ : *theory and problems of differential geometry*, volume 1. Schaum's outline: McGraw-Hill, 1969.
- [64] M. LABOSSIERE : *42 Fallacies*, volume 1. CreateSpace, 2013.
- [65] M. LABOSSIERE : *John W. Backus, 82, Fortran Developer, Dies.*, volume 1. The New York Times, The New York Times, 20 Mar. 2007,.
- [66] Donald L. ERMAK et J. A. MCCAMMON : Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4):1352–1360, 1978.
- [67] *Estructura y autodifusión de partículas paramagnéticas sobre una elipse*, volume 1. CINVESTAV-IPN. Departamento de física, 2015.
- [68] et al. WILLIAM H. PRESS, Saul A. Teukolsky : *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*, volume 2. Cambridge University Press, 1993.
- [69] D.Q. MCINERNEY : *Being Logical: A Guide to Good Thinking*, volume 1. Random House Trade, 2005.
- [70] K. ZAHN, J. M. MÉNDEZ-ALCARAZ et G. MARET : Hydrodynamic interactions may enhance the self-diffusion of colloidal particles. *Physical Review Letters*, 79(1): 175–178, 1997.

- 
- [71] C. TAPIA-IGNACIO, J. GARCIA-SERRANO et F. DONADO : Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging. *Physical Review E*, 94(6): 1–11, 2016.
- [72] Christoph LUTZ, Markus KOLLMANN et Clemens BECHINGER : Single-file diffusion of colloids in one-dimensional channels. *Physical Review Letters*, 93(2):026001–1, 2004.
- [73] C. LUTZ, M. KOLLMANN, P. LEIDERER et C. BECHINGER : Diffusion of colloids in one-dimensional light channels. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(38), 2004.
- [74] Magdalena MEDINA-NOYOLA et Donald A. MCQUARRIE : On the interaction of spherical double layers. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12):6279–6283, 1980.
- [75] J.K.G. DHONT : *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier Science, 1996.
- [76] Akshita R. DUTTA, Poorvajan SEKAR, Muslim DVOYASHKIN, Clifford BOWERS, Kirk J. ZIEGLER et Sergey VASENKOV : Possible role of molecular clustering in single-file diffusion of mixed and pure gases in dipeptide nanochannels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 269:83–87, 2018.
- [77] D. DUBBELDAM, E. BEERDSEN, S. CALERO et B. SMIT : Molecular path control in zeolite membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(35):12317–12320, 2005.
- [78] Xufei FANG, Yan LI, Dan WANG, Siyuan LU et Xue FENG : Surface evolution at nanoscale during oxidation: A competing mechanism between local curvature effect and stress effect. *Journal of Applied Physics*, 119(15), 2016.
- [79] Xin LIAN, Penghao XIAO, Sheng Che YANG, Renlong LIU et Graeme HENKELMAN : Calculations of oxide formation on low-index Cu surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 145(4), 2016.
- [80] Yuguang YANG et Bo LI : A simulation algorithm for Brownian dynamics on complex curved surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 151(16), 2019.
- [81] Li LI et Ji Xin CHENG : Coexisting stripe- and patch-shaped domains in giant unilamellar vesicles. *Biochemistry*, 45(39):11819–11826, 2006.
- [82] Sarah L. VEATCH et Sarah L. KELLER : Organization in lipid membranes containing cholesterol. *Phys. Rev. Lett.*, 89:268101, Dec 2002.



- [83] Todd R. GRAHAM et Michael M. KOZLOV : Interplay of proteins and lipids in generating membrane curvature. *Current Opinion in Cell Biology*, 22(4):430–436, 2010.