

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Análisis de diferentes cerraduras para la
ecuación de Ornstein-Zernike sobre una
superficie esférica**

Tesis que presenta

Sandra Leticia Juárez Osorio

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Pedro González Mozuelos**

Ciudad de México

Octubre, 2022

Agradecimientos

Agradezco a mis papás y a mis hermanas por el apoyo durante la maestría.

Igualmente, agradezco a Iván por todo su apoyo.

Al Dr. Pedro por haber dirigido este trabajo.

Al Dr. Mauricio y el Dr. Luis Fernando por aceptar revisar mi trabajo.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

A mis profesores de la maestría.

A Mariana Del Castillo Sánchez por todo su apoyo.

Se agradece al CONACYT por la beca proporcionada durante la maestría.

Resumen

En este trabajo se obtiene la solución a la ecuación de Ornstein-Zernike para un sistema restringido a una superficie esférica utilizando una mezcla entre la cerradura de Hypernetted Chain Equation y la de Percus- Yevick mediante un parámetro de mezcla s que se ajustó hasta acercarse a la consistencia termodinámica. Para ello fue necesario determinar la forma que tomaba la ecuación del virial y la ecuación de la compresibilidad isotérmica para la geometría del sistema estudiado, encontrándose que la ecuación del virial solo difiere del caso tridimensional por un factor, mientras que la ecuación de la compresibilidad no cambió de forma. Utilizando esto ,se calculó la cantidad $A\beta\partial P/\partial N$ por ambos caminos, ajustando el parámetro s hasta alcanzar el punto de cruce. Esto se realizó para dos casos de potencial: (a) con una longitud de Debye $\kappa^{-1} = 96nm$ y (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$. Para el caso (a), la consistencia termodinámica se encuentra al darle más peso a la cerradura de HNC en la función de mezcla, mientras que para el caso (b) la consistencia se encontró más cercana a la cerradura de PY.

Abstract

In this work, the solution to the Ornstein-Zernike equation for a system constrained to a spherical surface is obtained using a mixture between the Hypernetted Chain Equation and the Percus-Yevick closure by means of a mixture parameter s that was adjusted until reaching thermodynamic consistency. For this, it was necessary to determine the form of the virial equation and the isothermal compressibility equation for the geometry of the studied system and thus be able to calculate the quantity $A\beta\partial P/\partial N$ by both paths, adjusting the s parameter until the crossover point is reached. This was done for two cases of the potential: (a) with a Debye length $\kappa^{-1} = 96nm$ and (b) with $\kappa^{-1} = 9.6nm$. For case (a), the thermodynamic consistency is found by giving more weight to the HNC closure in the mixture function, while for case (b) the consistency was found closer to the PY closure.

Índice general

Índice de figuras	ix
1. Introducción	1
2. Conceptos generales	3
2.1. Sistemas con dinámica browniana	3
2.1.1. Ensamble Gran Canónico	4
2.2. Ecuación de Orstein-Zernike	6
3. Enfoque Teórico	9
3.1. Modelo del sistema	9
3.2. Correlaciones en una monocapa esférica.	11
3.3. Algoritmo de resolución de la ecuación de O-Z	12
3.3.1. Método del punto fijo	12
3.3.2. Método de Newton	14
4. Consistencia termodinámica	17
4.1. Ecuación del virial en el caso bidimensional.	17
4.2. Ecuación de la compresibilidad: caso bidimensional	19
4.3. Consistencia termodinámica	21
5. Resultados	23
6. Discusión y Conclusión	37

A. Densidades de partículas y funciones de distribución	43
B. Método de GMRES	45
Referencias	49

Índice de figuras

3.1. Coeficientes c_m para el caso (b) con $N=20$ partículas	14
5.1. $g(r)$ para 20, 60, 80 y 120 respectivamente y $s=2.0$ para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$	24
5.2. $g(r)$ para 20, 60, 80 y 120 respectivamente y $s=0.30$ para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$	25
5.3. Cálculo de $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ por el camino de la compresibilidad (puntos verdes) y el camino del virial (puntos azules) y el respectivo ajuste a un polinomio de grado 3 (líneas punteadas) para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$	26
5.4. Cálculo de $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ por el camino de la compresibilidad (puntos verdes) y el camino del virial (puntos azules) y el respectivo ajuste a un polinomio de grado 3 (líneas punteadas) para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$	27
5.5. $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.9, 2.2$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$	28
5.6. Acercamiento a la función $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.9, 2.2$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$	29
5.7. $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.6, 0.2$, respectivamente para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$	30
5.8. Acercamiento a la función $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.60, 0.20$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$	31

5.9. Función puente $b(\theta)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.30, 1.60, 1.9, 2.2$ para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 96nm$.	31
5.10. Función puente $b(\theta)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.80, 0.60, 0.40, 0.20$ para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.	32
5.11. En 1) se muestran 5 mil coeficientes γ_m para el caso del potencial (a) para 20 partículas en HNC. En 2) se muestra un acercamiento a la parte que se considerará en el cálculo numérico. En 3) se muestra el ruido que se obtiene aproximadamente a partir del coeficiente 400.	33
5.12. En 1) se muestran 5 mil coeficientes c_m para el caso del potencial (b) para 20 partículas en HNC. En 2) se muestra un acercamiento a la parte que se considerará en el cálculo numérico, la cual la forma que se obtuvo con el punto fijo para el mismo caso en la Figura 3.1. En 3) se muestra el ruido que se obtiene aproximadamente a partir del coeficiente 400.	34
5.13. En 1) se muestra el resultado de realizar el cálculo sin truncar los coeficientes γ_m y c_m y en 2) el resultado luego de truncarlos. Se muestra el caso del potencial a) para 40 partículas con el parámetro $s = 2.2$.	35

Capítulo 1

Introducción

Una emulsión es una mezcla heterogénea de dos fluidos inmiscibles. Ejemplos de emulsiones incluyen la mantequilla, la leche y mayonesa. Son inherentemente inestables y no se forman espontáneamente, se necesita entrada de energía, a través de agitación, agitación, homogeneización o exposición a ultrasonido. El estudio del comportamiento de partículas restringidas a un movimiento en una superficie esférica es de particular interés para el análisis de sistemas como las emulsiones Pickering, donde un surfactante coloidal estabiliza gotas de aceite esféricas disueltas en agua o viceversa. El interés en este tipo de emulsiones ha crecido en la últimas décadas debido a su papel en la preparación de coloidosomas (Larson-Smith et al., 2012), los cuales tienen diversas aplicaciones en la industria farmacéutica para el transporte de sustancias (L.Thompson et al., 2015). La agitación térmica hace que las nanopartículas se muevan en la interfase, siendo entonces posible estudiar este sistema mediante teoría de líquidos, realizando ciertas adaptaciones para la geometría del sistema (Quintana and González, 2018).

Una distribución de partículas coloidales altamente cargadas en la vecindad de interfases cargadas tiende a formar una monocapa de partículas adsorbidas en la interfase la cual puede considerarse sepa-

rada del resto de la suspensión y con un espesor de dimensiones mucho menores a las del sistema. (Chávez et al., 2003).

Este tipo de sistemas ha sido estudiado previamente en (Chávez et al., 2003), en donde se presenta el modelo para obtener las correlaciones en una monocapa esférica, mismo que será utilizado en este trabajo y se presentan en la sección 3.2. Posteriormente en (Viveros et al., 2008) se realizaron simulaciones de Monte Carlo para interacciones repulsivas de corto rango variando el número de partículas, observándose una transición a estados parecidos a un cristal para ciertos valores del número de partículas. En (Quintana and González, 2018) se estudió el efecto en la monocapa de la presencia de una partícula externa mediante simulaciones de Dinámica Browniana y ecuaciones integrales, utilizando en particular la cerradura de HNC. Otro trabajo en el que se estudia este tipo de sistemas es (Aguirre, 2017) en donde se analizan las correlaciones para sistemas multicomponentes. Finalmente, en (Montañez, 2019) se estudia la difusión de partículas brownianas en este tipo de sistemas.

En (Viveros et al., 2008) se realizó una comparación de las cerraduras de Percus-Yevick y Hypernetted Chain HNC con los resultados obtenidos para la simulación de Monte Carlo, resaltándose la importancia de la función puente. Con esta motivación, en este trabajo se probará un modelo que mezcle ambas cerraduras con el objetivo de acercarse a la consistencia termodinámica. Para realizar esta comparación, será necesario realizar adaptaciones a la ecuación del virial y compresibilidad para la geometría del sistema estudiado, las cuales se muestran en el Capítulo 4. En las ecuaciones obtenidas para el virial y la compresibilidad se utilizará la función de correlación $g(r)$ que se obtendrá mediante la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike mediante algoritmos que serán descritos en la sección 3.3.

Capítulo 2

Conceptos generales

2.1. Sistemas con dinámica browniana

Considérese una partícula de masa m y velocidad v que se mueve en un líquido. La ecuación que describe el movimiento browniano de dicha partícula está dada por la ecuación de Langevin:

$$m \frac{dv}{dt} = -m\zeta v - \frac{\partial V}{\partial x} + f(t), \quad (2.1)$$

donde el primer término del lado derecho está caracterizado por un coeficiente de fricción η , el segundo término corresponde a un potencial externo y el tercer término es debido a las colisiones aleatorias con las partículas del solvente lo cual da lugar a una fuerza estocástica $f(t)$ que fluctúa alrededor de cero. Un caso especial de esta ecuación es el caso sobreamortiguado en el que se cumple que $m\zeta v \gg m \frac{dv}{dt}$ y entonces se tiene que:

$$\frac{dv}{dt} = -\Gamma \frac{\partial V}{\partial x} + r(t), \quad (2.2)$$

donde $\Gamma = 1/(m\zeta)$ y $r(t) = f(t)/(m\eta)$. Para esta ecuación se puede definir la densidad de probabilidad $P(\xi, t) = \langle \delta(\xi - x(t)) \rangle$, donde $P(\xi, t)d\xi$ es la probabilidad de encontrar a la partícula a tiempo t en la

posición ξ en un intervalo $d\xi$. La ecuación de movimiento para $P(\xi, t)$ es la ecuación de Smoluchowski, para la cual una solución estacionaria es $P(x, t) \propto e^{-\beta U(x)}$.

2.1.1. Ensamble Gran Canónico

El ensamble Gran Canónico describe un sistema abierto en el que existe intercambio de partículas con el exterior y el estado termodinámico se describe al especificar los valores de μ , V y T . El potencial correspondiente es el gran potencial Ω definido en términos de la energía libre de Helmholtz F como:

$$\Omega = U - TS - N\mu = F - N\mu, \quad (2.3)$$

o en su forma diferencial:

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad (2.4)$$

Las correspondientes funciones termodinámicas S , P y N son:

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,v} \quad (2.5)$$

Para un sistema con dinámica browniana en el ensamble gran canónico, la probabilidad de que un sistema se encuentre con N partículas en la configuración \mathbf{r}^N es:

$$f_0(\mathbf{r}^N; N) = \frac{\exp[-\beta(U - N\mu)]}{\Xi}, \quad (2.6)$$

donde,

¹Más adelante en el capítulo 2 al explicar el modelo estudiado en este trabajo, será claro que la variable del volumen se sustituirá por el área superficial de una gota esférica de aceite

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{DN} N!} \int \int \exp(-\beta U) d\mathbf{r}^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.7)$$

es la gran función de partición, $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$ es la actividad, D es la dimensión del sistema y Z_N es la integral de configuración dada por:

$$Z_N = \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N). \quad (2.8)$$

El vínculo con la termodinámica se establece con la siguiente expresión:

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi. \quad (2.9)$$

Y la probabilidad $p(N)$ de que en equilibrio el sistema tenga exactamente N partículas independientemente de sus coordenadas se obtiene integrando (2.6):

$$p(N) = \frac{1}{h^{DN} N!} \int \int f_0 \mathbf{r}^N = \frac{1}{\Xi} \frac{z^N}{N!} Z_N. \quad (2.10)$$

El promedio en el ensamble de una variable $B(\mathbf{r}^N)$ está dado por:

$$\langle B \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{DN} N!} \int \int B(\mathbf{r}^N) f_0(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N. \quad (2.11)$$

Entonces, el número promedio de partículas estará dado por:

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N p(N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z}. \quad (2.12)$$

Ahora, el operador clásico de densidad se define en la siguiente forma en términos de las coordenadas de las partículas:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.13)$$

donde su promedio está dado por;

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

cuyo valor puede ser calculado en el ensamble gran canónico utilizando la ecuación (2.15):

$$\langle \hat{\rho} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{DN} N!} \int \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) f_o(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N, \quad (2.15)$$

y en caso de que todas las partículas sean iguales, la sumatoria sobre i puede ser reemplazada por cualquiera de los términos y multiplicar por N .

Las fluctuaciones respecto al promedio están dadas por:

$$\Delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Y entonces, la correlación de las fluctuaciones está dada por:

$$\langle \Delta \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \Delta \hat{\rho}(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \hat{\rho}(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \rangle \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (2.17)$$

$$= \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (2.18)$$

la cual define a la función de correlación a pares $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Otra forma de realizar este análisis se presenta en el Apéndice A.

2.2. Ecuación de Ornstein-Zernike

La ecuación de Ornstein-Zernike relaciona a la función h con una nueva cantidad $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ conocida como función de correlación directa. Supóngase que se tiene una partícula en la posición \mathbf{r}_1 , entonces la densidad en \mathbf{r}_2 será modificada una cantidad $\rho(\mathbf{r}_1) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mientras que la densidad en \mathbf{r}_3 se modifica en una cantidad $\rho(\mathbf{r}_1) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. A su

vez, esta fluctuación en \mathbf{r}_3 modifica la densidad en \mathbf{r}_2 en una cantidad $\rho(\mathbf{r}_1)c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)\rho(\mathbf{r}_3)c(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)$,

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2).$$

Este mismo argumento puede repetirse para un mayor número de partículas:

$$\begin{aligned} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx & c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \\ & + \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \int d\mathbf{r}_4 \rho(\mathbf{r}_4) c(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) c(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2) + \dots \end{aligned}$$

Donde los términos sumándose a $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ pueden escribirse en la siguiente forma:

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2), \quad (2.19)$$

que es la ecuación de Ornstein-Zernike, la cual indica que la correlación total entre las partículas es debida a la correlación directa más un segundo término que toma en consideración la correlación indirecta con partículas adicionales (Case and Manby, 2010). Para un fluido homogéneo e isotrópico la ecuación (2.20) queda (Hansen and McDonald, 2013):

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}' \quad (2.20)$$

Para calcular $g(r)$ y $c(r)$ para un potencial a pares $u(r)$, la ecuación de Ornstein-Zernike debe ser complementada con una relación de cerradura, cuya forma general está dada por:

$$c(r) = -\beta u(r) + h(r) - \ln(1 + h(r)) + b(r), \quad (2.21)$$

donde $b(r)$ es la función puente, cuya forma analítica general es desconocida pero existen distintas aproximaciones. La cerradura de HNC

(hypernetted-chain) propone considerar $b(r) = 0$ y es útil para modelar potenciales repulsivos de largo alcance, como el coulombiano. La cerradura de Percus-Yevick considera la función puente en la forma:

$$b(r) = \ln(1 + h(r) - c(r)) - h(r) + c(r) \quad (2.22)$$

y describe correctamente el efecto de potenciales repulsivos de corto alcance. Alternativamente, Rogers-Young proponen una mezcla de ambas cerraduras para recuperar HNC en distancias grandes y PY en distancias cortas e imponer consistencia termodinámica de la ecuación de estado en las rutas del virial y compresibilidad. Por ejemplo en (Rogers and Young, 1984) se propone una función que mezcla la cerradura de HNC y PY en la siguiente forma:

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)) \left(1 + \frac{\exp[f(r)(h(r) - c(r)) - 1]}{f(r)} \right), \quad (2.23)$$

donde la función de mezcla $f(r)$ está dada por:

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r), \quad (2.24)$$

donde α es un parámetro ajustable para lograr la consistencia termodinámica, recuperándose HNC para $r \rightarrow \infty$ y PY para $r = 0$. Siguiendo esta idea, en este trabajo se utilizará una mezcla simple entre la cerradura de HNC y PY dada por:

$$c(r) = s_{HNC}(r) + (1 - s)c_{PY}(r), \quad (2.25)$$

donde s es un parámetro de mezcla.

Capítulo 3

Enfoque Teórico

3.1. Modelo del sistema

Una característica de la distribución de las partículas coloidales altamente cargadas en la vecindad de interfases cargadas o no cargadas es la formación de una monocapa de partículas adsorbidas en la interfase. Dicha monocapa puede considerarse separada del resto de la suspensión y con un espesor de dimensiones mucho menores a las del sistema. Al tener una suspensión coloidal de partículas altamente cargadas rodeando a partículas neutras o débilmente cargadas y con un tamaño mucho mayor a la distancia media entre las partículas coloidales se forma una monocapa esférica (Chávez et al., 2003).

Las estructuras esféricas son espacios uniformes e isotropos sin frontera y finitos. Un sistema de este tipo estudiado experimentalmente son las emulsiones Pickering, donde un surfactante coloidal estabiliza gotas de aceite esféricas disueltas en agua o viceversa. Dichos surfactantes pueden ser nanopartículas de oro funcionalizadas con una parte hidrofílica que permanecerá inmersa en el agua y una parte hidrofóbica que quedará anclada a la gota de aceite resultando en una capa de coloides que encapsulan a la gota de aceite, dando estabilidad a la emulsión. La agitación térmica hace que las nanopartículas se muevan

en la interfase, siendo entonces posible estudiar este sistema mediante teoría de líquidos (Quintana and González, 2018).

Las interacciones entre estas partículas adsorbidas pueden ser descritas por el potencial apantallado de Coulomb:

$$\beta u(r) = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r)(1 - \exp(-\alpha r)), \quad (3.1)$$

donde κ^{-1} es la longitud de apantallamiento de Debye que se induce por los iones suspendidos en la solución. El parámetro A toma la forma:

$$A = l_B [W(\kappa\sigma/2)q_M/e]^2,$$

donde $W(x) = \exp(x/(1+x))$, e es la carga del electrón, $l_B = \beta e^2/4\pi\epsilon_w\epsilon_0$ es la longitud de Bjerrum (la cual para el agua tiene un valor de $l_B \approx 0.71nm$), q_M y σ son la carga y diámetro de cada nanopartícula, respectivamente, ϵ_w es la constante dieléctrica del agua y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. La distancia α^{-1} se introduce para simplificar los cálculos de las fuerzas entre partículas ya que remueve la divergencia en para $r/\sigma = 0$, y no cambia el resultado siempre y cuando $\alpha^{-1} \ll \kappa^{-1}$

Se considerará el caso de gotas de aceite de $R = 100nm$, (de acuerdo a (Larson-Smith et al., 2012), los valores de estas gotas son de alrededor de 100 a 200nm) y dos valores de la longitud de apantallamiento: $\kappa^{-1} = 96nm$ y $\kappa^{-1} = 9.6nm$. El número de partículas adsorbidas se varió entre 20 y 120, en intervalos de 20. Además, se considera $q_M = -40e$ y $\sigma = 12nm$ para cada nanopartícula. Como se explica en (Quintana and González, 2018) el valor de q_M se estima considerando la cantidad y longitud de las cadenas de funcionalización, pero su valor real es desconocido. Con esta estimación, se obtiene un valor de $A = 1146.69nm$ para $\kappa^{-1} = 96nm$, el cual se referirá más adelante como caso (a) y $A = 1510.01nm$ para $\kappa^{-1} = 9.6nm$ y $\alpha^{-1} = 0.1nm$, el cual se identificará como caso (b).

3.2. Correlaciones en una monocapa esférica.

La discusión en este trabajo se centrará en las correlaciones entre las partículas confinadas en una monocapa esférica utilizando la ecuación (2.20). Para la geometría de este sistema se tiene al vector unitario en la dirección radial:

$$\hat{\Omega}_i = \sin \theta_i \cos \phi_i \hat{x} + \sin \theta_i \sin \phi_i \hat{y} + \cos \theta_i \hat{z}, \quad (3.2)$$

y el vector de posición dado por $\mathbf{r}_i = r_i \hat{\Omega}_i$, entonces la ecuación de Ornstein-Zernike quedaría como:

$$h(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2) = c(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2) + \int d^2 \hat{\Omega}_3 c(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2) r(\hat{\Omega}_3) h(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2), \quad (3.3)$$

donde $d^2 \hat{\Omega}_i = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$. Además, para una distribución uniforme, se tiene $R(\hat{\Omega}_i) = N/4\pi$ con N el número promedio de partículas confinadas en la superficie esférica. Debido a la invariancia rotacional del sistema se tiene que $c(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2) = c(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2)$ y $h(\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2) = h(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2)$ y entonces la ecuación (3.3) queda:

$$h(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) = c(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) + \frac{N}{4\pi} \int d^2 \hat{\Omega}_3 c(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) h(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2), \quad (3.4)$$

donde $\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j = \cos \omega_{ij}$ con ω_{ij} el ángulo entre $\hat{\Omega}_i$ y $\hat{\Omega}_j$ (Chávez et al., 2003). También se tiene que la distancia entre dos partículas de la monocapa de radio a es:

$$r = 2a \sin(\omega/2) \quad (3.5)$$

La relación general de cerradura quedaría como:

$$c(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) = -\beta u(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) + h(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) - \ln(1 + h(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2)) + b(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) \quad (3.6)$$

La estructura matemática de las ecuaciones permite transformar la ecuación integral en una forma algebraica utilizando expansiones en series de Legendre:

$$f(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{f}_l P_l(\cos \gamma_{i,j}), \quad (3.7)$$

donde f puede ser la función h o la función c y P_l es el polinomio de Legendre de orden l . Los coeficientes de la expansión están dados por:

$$\tilde{f}_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 dx P_l(x) f(x). \quad (3.8)$$

Se tiene la relación de ortogonalidad:

$$\int d^2\hat{\Omega}_3 P_m(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_3) P_n(\hat{\Omega}_3 \cdot \hat{\Omega}_2) = \frac{4\pi\delta_{m,n}}{2m+1} P_m(\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) \quad (3.9)$$

con lo que la ecuación (3.4) quedaría en la siguiente forma (Chávez et al., 2003):

$$\tilde{h}_m = \tilde{c}_m + \frac{N}{2m+1} \tilde{c}_m \tilde{h}_m, \quad (3.10)$$

con $m \geq 0$

3.3. Algoritmo de resolución de la ecuación de O-Z

Para la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike pueden utilizarse dos algoritmos: el método del punto fijo y el método de Newton.

3.3.1. Método del punto fijo

Es conveniente definir la función $\gamma(\theta) = h(\theta) - c(\theta)$. Para la resolución de la ecuación de OZ se utilizó el algoritmo del punto fijo. Se siguió

3.3. ALGORITMO DE RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE O-Z13

el siguiente esquema:

Se parte de $N = 0$, para lo cual se tiene $\gamma(\theta) = 0$

1. Con esta solución se construye $c(\theta)$ utilizando la ecuación (3.6) y la definición de $\gamma(\theta)$.
2. Se obtienen los coeficientes \tilde{c}_m utilizando la ecuación (3.8).
3. Con estos coeficientes, se obtiene $\tilde{\gamma}_m$.
4. A partir de $\tilde{\gamma}_m$ se obtiene $\gamma(\theta)$ mediante la ecuación (3.7)
5. Se repiten los pasos anteriores hasta que $\gamma(\theta)_{actual} - \gamma(\theta)_{anterior} \leq \epsilon$
6. Una vez que se cumple dicha condición, se aumenta el número de partículas. Para obtener la solución en el nuevo número de partículas se repiten los pasos 1 a 5 utilizando como $\gamma(\theta)$ inicial la solución obtenida para un N anterior.

En este caso, se utilizaron 150 polinomios de Legendre en la ecuación (3.8), aunque como se observa en la Figura 3.8 aproximadamente desde $m = 80$ los coeficientes \tilde{c}_m tienden a 0 y por tanto no aportan un cambio significativo en la sumatoria de la ecuación (3.7). Los pasos 1 a 5 se repitieron hasta que la diferencia punto a punto entre $\gamma(\theta)_{actual}$ y $\gamma(\theta)_{anterior}$ fuera menor o igual a 1×10^{-5} . El número de partículas se aumentó de uno en uno. La solución se realizó variando el parámetro de mezcla s en la ecuación (2.25). En el siguiente capítulo se profundizará más acerca de la importancia de este parámetro.

El repositorio con la implementación en Python para la solución de la ecuación de OZ mediante este algoritmo puede descargarse de https://github.com/SandraJuarez/punto_fijo.git

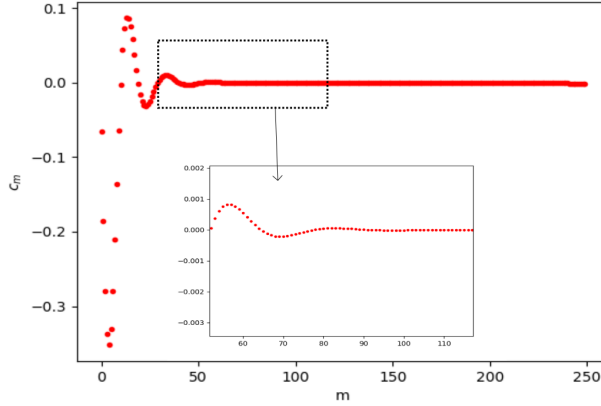


Figura 3.1: Coeficientes c_m para el caso (b) con $N=20$ partículas

3.3.2. Método de Newton

En el Apéndice B se discuten los detalles de este método. Se tiene la ecuación (3.10) escrita en términos de $\tilde{\gamma}_m$ dada por:

$$B_m = \tilde{\gamma}_m - \frac{N}{2m+1} (\tilde{c}_m + \tilde{\gamma}_m) \tilde{c}_m \quad (3.11)$$

Utilizando la ecuación (3.8) se puede obtener \tilde{c}_m . La integral en la ecuación (3.8) puede resolverse numéricamente (por ejemplo, por el método de Simpson). Entonces, es posible escribir:

$$\tilde{c}_m = \sum_{N=0}^N D_{mn} c_n, \quad (3.12)$$

donde c_n es $c(x_n)$ y en el elemento matricial D_{mn} están contenidos los valores del método de resolución numérica¹ de la integral que aparece en (3.8) así como el coeficiente $(2m+1)/2$ que aparece en dicha

¹Para este trabajo se utilizó el método de integración de Simpson

3.3. ALGORITMO DE RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE O-Z15

ecuación. Entonces, se escribe la ecuación (3.11) utilizando (3.12) y finalmente se diferencia para obtener la matriz A :

$$A_{mn} = D_{mn} - \frac{N}{2m+1} (D_{mn} \exp(-\beta u + \gamma_n)) \tilde{c}_m + (\tilde{c}_m + \tilde{\gamma}_m) (D_{mn} (c_n + \gamma_n)) \quad (3.13)$$

Nótese que aunque en la subsección anterior se argumentó que solo son necesarios alrededor de 150 coeficientes \tilde{c}_m , en este caso se debe calcular coeficientes para que c_n y \tilde{c}_m tengan la misma dimensión.

Entonces, el algoritmo de resolución es como sigue:

Se parte de $N=0$, para lo cual $\gamma(\theta) = 0$ o de una solución conocida para cierto valor de N (utilizando por ejemplo las soluciones obtenidas por el método del punto fijo).

1. Con esta solución se construye $c(\theta)$ utilizando la ecuación (3.6) y la definición de $\gamma(\theta)$.
2. Se obtienen los coeficientes \tilde{c}_m utilizando la ecuación (3.8). Con estos coeficientes, se obtiene $\tilde{\gamma}_m$.
3. Se calcula la matriz A y el vector B descritos en las ecuaciones (3.11) y (3.13).
4. Se obtiene el valor de $\delta\tilde{\gamma}_m$ mediante el algoritmo de GMRES.
5. Se calcula un nuevo valor para $\tilde{\gamma}_m$ utilizando la ecuación (B.3b) y con el se calcula $\gamma(\theta)$ utilizando la ecuación (3.7).
6. Si el valor más grande del vector B es menor a cierta tolerancia (en este caso, menor a 1×10^{-14}), se toma como solución final al valor de $\gamma(\theta)$ encontrado, en caso contrario, se toma como punto de partida para iterar desde el paso 1 de nuevo.

El repositorio con la implementación en Python para la solución de la ecuación de OZ mediante este algoritmo puede descargarse de <https://github.com/SandraJuarez/gmres.git>

Capítulo 4

Consistencia termodinámica

4.1. Ecuación del virial en el caso bidimensional

Utilizando las ecuaciones (2.5) y (2.9) para el caso bidimensional se tiene que:

$$P = k_B T \frac{\partial \Xi}{\partial A} = k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial A} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \right), \quad (4.1)$$

donde se utilizó la ecuación (2.7) en la segunda igualdad. Para la geometría de este sistema, la integral de configuración está dada por:

$$Z_N = \int \frac{A^N}{(4\pi)^N} \sin \theta_1 \cdots \sin \theta_N d\theta_1 \cdots d\theta_N d\phi_1 \cdots d\phi_N e^{\beta U} \quad (4.2)$$

Ahora, realizando la derivación con respecto al área de la ecuación (4.1) se obtiene:

$$\begin{aligned}
P &= k_B T \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N A^{N-1} z^N}{(4\pi)^N N!} \int \sin \theta_1 \cdots \sin \theta_N d\theta_1 \cdots d\theta_N d\phi_1 \cdots d\phi_N e^{\beta U} \\
&\quad - k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{A^N}{(4\pi)^N 4k_B T A} \int \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \frac{\partial u}{\partial r_{1,2}} r_{1,2} \\
&\quad \times \frac{z^N N(N-1)}{N!} \int \sin \theta_3 \cdots \sin \theta_N d\theta_3 \cdots d\theta_N d\phi_3 \cdots d\phi_N e^{-\beta U}, \quad (4.3)
\end{aligned}$$

donde se utilizó que:

$$\frac{\partial U}{\partial A} = \sum_{1 < i < j}^N \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial A},$$

la cual es una sumatoria con $N(N-1)/2$ términos y además se tiene que $r_{ij} = \sqrt{2}R(1 - \cos \theta_i \cos \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) - 2 \sin \theta_i \sin \theta_j)$. Nótese que en la primera sumatoria el término con $N=0$ es nulo, entonces es posible empezar a sumar desde $N=1$ y además $N/N! = 1/(N-1)!$. En la segunda sumatoria los términos con $N=0$ y $N=1$ son nulos y entonces se puede empezar a sumar desde $N=2$. Entonces:

$$\begin{aligned}
P &= k_B T \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{A(N-1)!} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N e^{\beta U} + \frac{1}{4A} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_2 \frac{\partial u}{\partial r_{12}} r_{12} \\
&\quad \times \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N N(N-1)}{N!} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U}, \quad (4.4)
\end{aligned}$$

donde se utilizó que $\int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \int d\mathbf{r}_j d\mathbf{r}_{ji}$. En la primera sumatoria la integración sobre \mathbf{r}_1 elimina el área en el numerador y similarmente con la integración sobre \mathbf{r}_2 en la segunda sumatoria. De la ecuación [\(A.5\)](#) se obtiene los siguientes casos particulares:

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-1)!} \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U} = \frac{N}{A}$$

$$\rho^{(2)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N N(N-1)}{N!} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U} = \rho^2 g(r)$$

Entonces, finalmente:

$$\beta P = \frac{N}{A} - \frac{N^2}{4A^2 k_B T} \int d\mathbf{r} \frac{\partial U}{\partial r} \mathbf{r} g(r), \quad (4.5)$$

donde $d\mathbf{r} = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$. Esta ecuación difiere del caso tridimensional presentado en (Hansen and McDonald, 2013) únicamente por el factor de 1/4 en el segundo término, el cual es 1/3 en el caso tridimensional.

4.2. Ecuación de la compresibilidad: caso bidimensional

Al diferenciar la ecuación (2.12) con respecto al logaritmo natural de la actividad es posible encontrar la desviación cuadrática media (Hansen and McDonald, 2013):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{z^N}{N!} Z_N - \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right)^2 \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle (\Delta N)^2 \rangle \quad (4.6) \end{aligned}$$

o equivalentemente:

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (4.7)$$

Considérese ahora a la energía libre de Helmholtz. Esta es una cantidad extensiva y por tanto puede expresarse como:

$$F = N\phi(\rho, T), \quad (4.8)$$

donde ϕ es la energía libre por partícula. Entonces, de la ecuación (2.5) se tiene que:

$$\mu = \phi + \rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T \longrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T = 2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T + \rho \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (4.9)$$

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T \longrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 2\rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right)_T + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} \right)_T = \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T. \quad (4.10)$$

Ahora, realizando un cambio de variable considerando $\rho = N/V$ se tiene que $(\partial P/\partial \rho)_T = -(A^2/N)(\partial P/\partial A)_{N,T} = 1/(\rho \chi_T)$ y también $(\partial \mu/\partial \rho)_T = (\partial \mu/\partial N)_{A,T}$, donde χ_T es la compresibilidad isotérmica. Entonces:

$$N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{A,T} = \frac{1}{\rho \chi_T}$$

Y entonces, utilizando la ecuación (4.7):

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi \quad (4.11)$$

Ahora, utilizando la normalización dada en la ecuación (A.6) para el caso particular de $\rho^{(1)}$ y $\rho^{(2)}$ se obtiene que:

$$\int \int [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \quad (4.12)$$

Y para el caso homogéneo se tiene que :

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T, \quad (4.13)$$

donde se utilizó utilizando la ecuación (4.11) en la segunda igualdad.

4.3. Consistencia termodinámica

Reescribiendo la ecuación (4.5), se tiene que:

$$A\beta P = N - \frac{N^2}{2} \int_{-1}^1 dxr \frac{d\beta u}{dr} g(r), \quad (4.14)$$

donde $x = \cos \omega$, con ω el ángulo entre los vectores de posición de las dos partículas y r dado como en la ecuación (3.5).

Es posible reescribir la ecuación (4.13) utilizando que $\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{\partial P}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial N} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial A} = \frac{A}{N} \frac{\partial P}{\partial A}$ obteniendo entonces que:

$$A\beta \frac{\partial P}{\partial N} = \frac{1}{1 + N\tilde{h}_0}, \quad (4.15)$$

donde \tilde{h}_0 es el coeficiente 0 de la expansión de Legendre dado por la ecuación (3.8).

Siguiendo lo realizado en (Rogers and Young, 1984) y (Zerah and Hansen, 1986), el parámetro s que mezcla las cerraduras de HNC y PY en la ecuación (2.25) se ajustará hasta alcanzar consistencia termodinámica por el camino del virial con la ecuación (4.14) y de la compresibilidad de la ecuación (4.15). En este caso, se calculará numéricamente (utilizando diferencias centrales) la derivada de la ecuación (4.14) con respecto al número de partículas y comparando con el resultado de la ecuación (4.15).

Capítulo 5

Resultados

Utilizando el algoritmo del punto fijo explicado en la sección 3.3 se obtuvieron los resultados para la función $g(\theta)$ para 20, 40, 60, 80 y 120 partículas para el caso (a) y (b) del potencial mencionados en la sección 3.1. Además, se varió el parámetro de mezcla s entre las cerraduras de HNC y PY.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestra la función de distribución angular $g(\theta)$ para 20, 40, 60 y 80 partículas para el caso (a), en particular para $s = 2.0$ y el caso (b), en particular para $s = 0.3$. En ambos casos se puede observar que para bajas densidades la función $g(\theta)$ presenta menos estructura y conforme se va aumentando el número de partículas se aprecia un mayor número de picos que además comienzan a ser más pronunciados.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestra el resultado obtenido para $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ obtenido de la derivada numérica de la ecuación (4.14) (puntos azules) y la ecuación (4.15) (puntos verdes) variando el parámetro de mezcla s para el caso (a) y (b), así como el respectivo ajuste a un polinomio de grado 3 (líneas punteadas) y el punto en que se cruzan ambos ajustes (punto rojo).

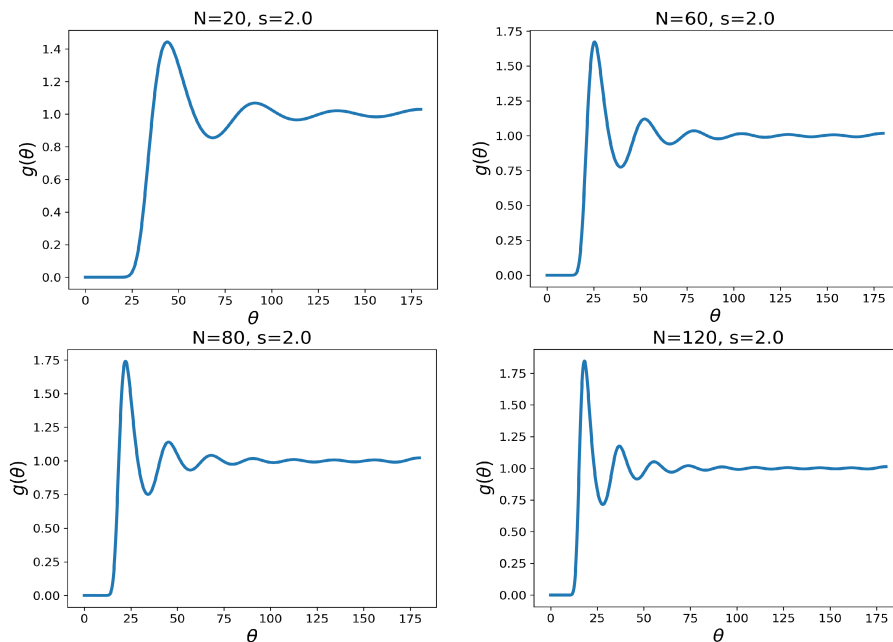


Figura 5.1: $g(r)$ para 20, 60, 80 y 120 respectivamente y $s=2.0$ para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$.

Como se observa en la Figura 5.3, para el caso (a) a partir de 60 partículas no fue posible obtener mediante el algoritmo del punto fijo el punto en que ambos caminos se cruzan. Esto debido a que los resultados para $c(\theta)$ comenzaban a divergir para el valor del parámetro s inmediato al último punto reportado en la Figura 5.3. Para el caso (a) se obtienen valores más altos para $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ al aumentar N . El resultado obtenido mediante la ecuación (4.14) varía muy poco al aumentar el parámetro s , mientras que el obtenido mediante la ecuación (4.15) disminuye al aumentar s . Para este caso, al analizar los resultados de $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ por ambos caminos para $0 < s < 1$ se notó que al acercarse a PY ambos caminos se separaban más, sin embargo se comenzaban a acercar para valores de $s > 1$

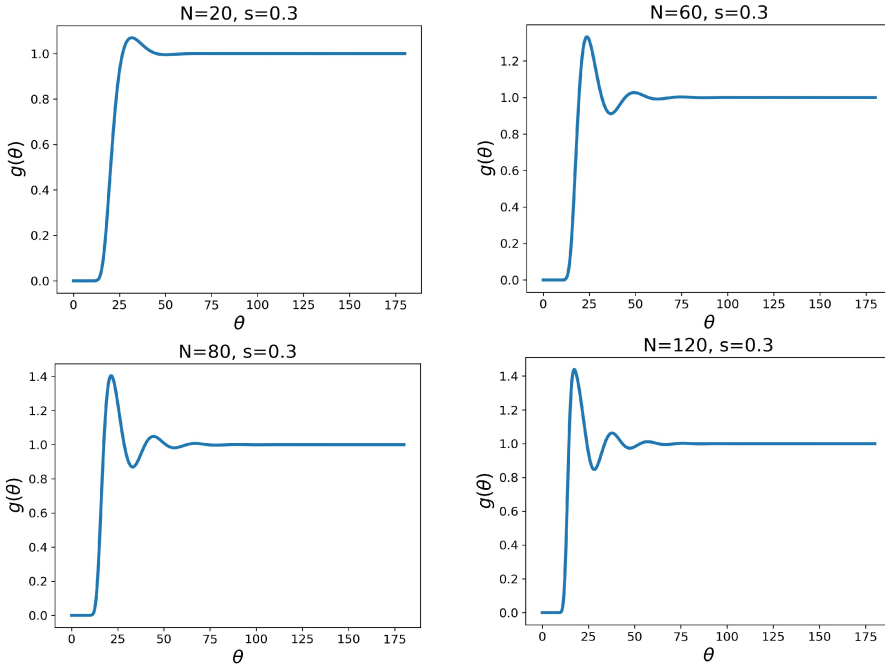


Figura 5.2: $g(r)$ para 20, 60, 80 y 120 respectivamente y $s=0.30$ para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.

Para el caso (b) se observa que para todos los valores de N se logró obtener el punto en que ambos caminos se cruzan. El punto de cruce no depende linealmente del número de partículas. El resultado obtenido mediante la ecuación (4.14) aumenta al aumentar el parámetro s , mientras que el obtenido mediante la ecuación (4.15) disminuye al aumentar s .

En la Figura 5.5 se muestra el resultado de $g(\theta)$ para el caso (a) con 120 partículas y variando el valor de $s = 1.0, 1.9, 2.2$ se observa que al acercarse al punto más cercano a la consistencia termodinámica la función comienza a presentar mayor estructura para puntos más alejados del origen.

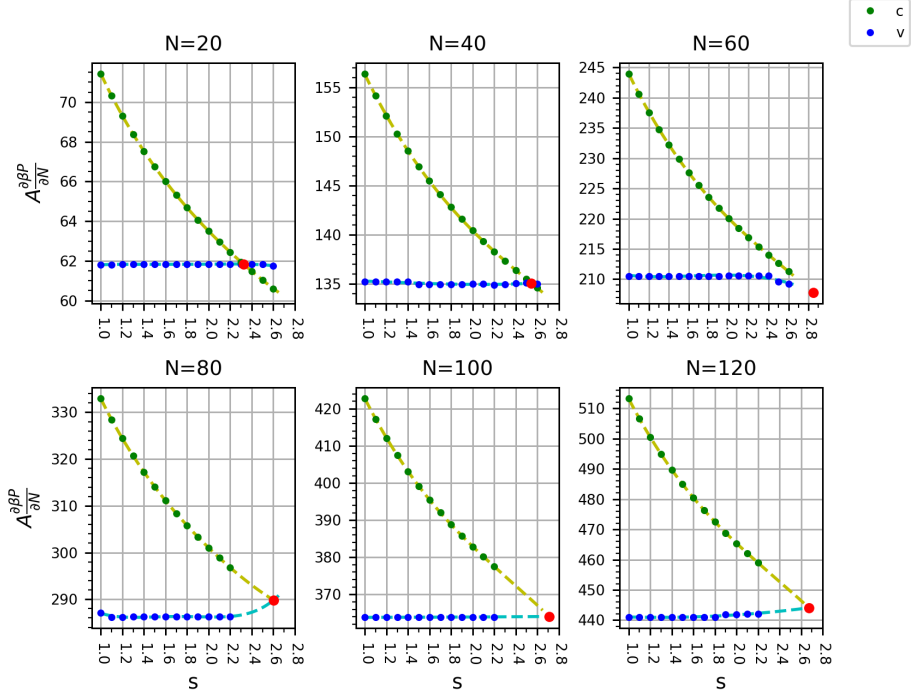


Figura 5.3: Cálculo de $A_{\beta}^{\partial P / \partial N}$ por el camino de la compresibilidad (puntos verdes) y el camino del virial (puntos azules) y el respectivo ajuste a un polinomio de grado 3 (líneas punteadas) para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$.

Este cambio se aprecia más fácilmente al analizar el acercamiento de la superposición de los tres casos. Como se muestra en la Figura (5.6), los picos más cercanos al origen no varían al aumentar s pero en puntos más alejados al origen, los picos comienzan a estar más definidos.

En la Figura (5.7) se muestra el resultado de $g(\theta)$ para el caso (b) con 120 partículas y variando el valor de $s = 1.0, 0.6, 0.2$. Se observa que al acercarse al punto en el que se alcanza la consistencia termodinámica

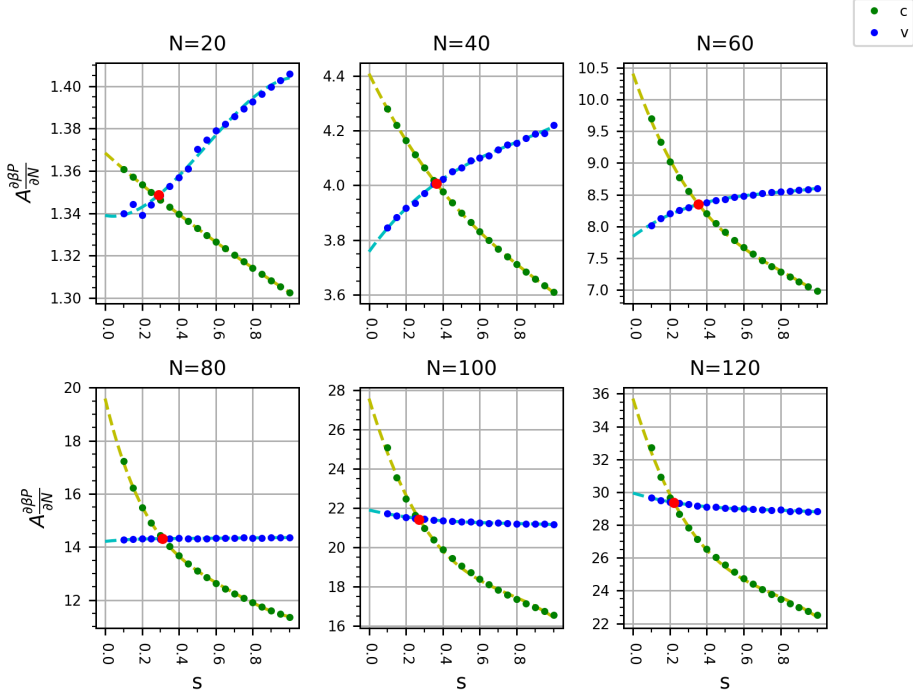


Figura 5.4: Cálculo de $A\beta\frac{\partial P}{\partial N}$ por el camino de la compresibilidad (puntos verdes) y el camino del virial (puntos azules) y el respectivo ajuste a un polinomio de grado 3 (líneas punteadas) para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.

ca, el primer pico disminuye de altura. Esto se aprecia más claramente en la Figura (5.8).

En la Figura 5.9 se muestra la función puente $b(\theta)$ para el caso (a) con 120 partículas. Se observa que al acercarse al valor de s en el que ambos caminos se acercan, la función toma valores más altos.

En la Figura 5.10 se muestra la función puente $b(\theta)$ para el caso (b) con 120 partículas. Se observa que al acercarse al valor de s en el que

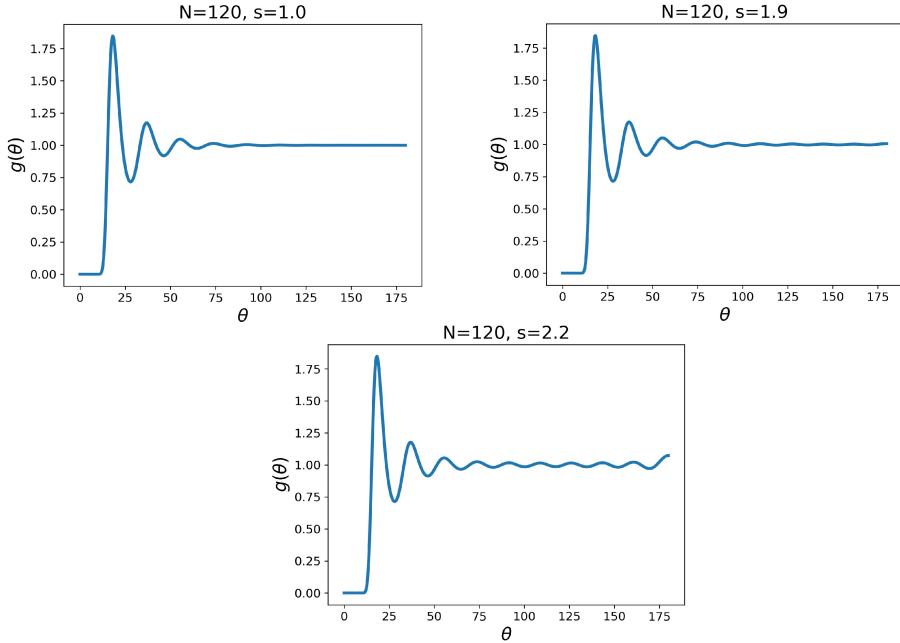


Figura 5.5: $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.9, 2.2$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$.

ambos caminos se acercan, la función parte de valores más negativos.

Como se puede observar en la Figura [5.3](#), los puntos obtenidos mediante la solución del punto fijo no llegan al valor del parámetro s en el que de acuerdo al ajuste polinomial se aproxima que se obtiene la consistencia termodinámica. La falta de estos puntos es debida a que más allá del último punto señalado en dicha Figura, la solución no convergía. Con el objetivo de encontrar solución más cercana al punto de la consistencia termodinámica, se probó el método de Newton descrito en la sección 2.3.2. Para ello, se introdujo la última solución obtenida mediante el método del punto fijo como punto de partida para el método de Newton, aumentando el parámetro s en incrementos

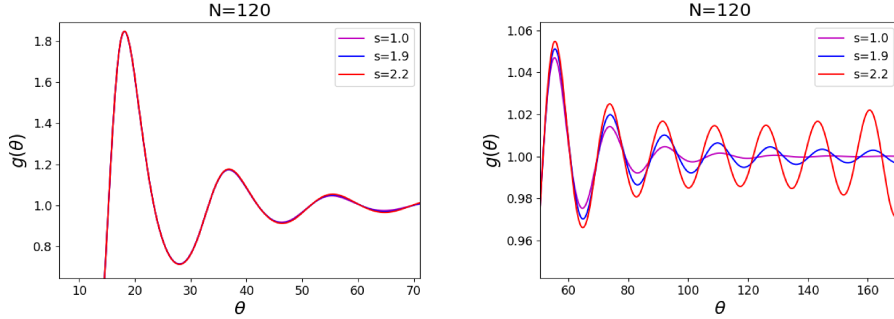


Figura 5.6: Acercamiento a la función $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.9, 2.2$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 96nm$.

de 0.01. Sin embargo, luego de un par de iteraciones la solución dejaba de converger, por lo que el método de Newton no representó una mejoría. Por otro lado, obtener una solución utilizando únicamente el método de Newton requiere evaluar en un mayor número de puntos en comparación con el método del punto fijo. Para el caso (a) del potencial, considerando el caso de HNC, utilizando 5 mil puntos únicamente es posible encontrar la solución hasta 45 partículas, utilizando 20 mil puntos se llega a 60 partículas y utilizando 40 mil puntos se puede llegar hasta 120 partículas, mientras que el punto fijo a partir de 2 mil puntos es capaz de generar la solución hasta 120 partículas. En el método de Newton se observó que al aumentar el número de coeficientes c_m y γ_m , estos no tienden a 0 como es esperado, sino que a partir de cierto valor de m comienzan a tener ruido, como se observa en las Figuras 5.11 y 5.12. Por ello, fue necesario truncar los valores de c_m y γ_m a partir de $m = 400$. En la Figura 5.13 se muestra una comparación de la solución obtenida para $g(\theta)$ con y sin truncar los coeficientes.

Los cálculos para este trabajo fueron realizados utilizando un procesador Intel Core i7 de décima generación con 8 núcleos. El tiempo de cómputo para el método del punto fijo fue de 12 horas para el método

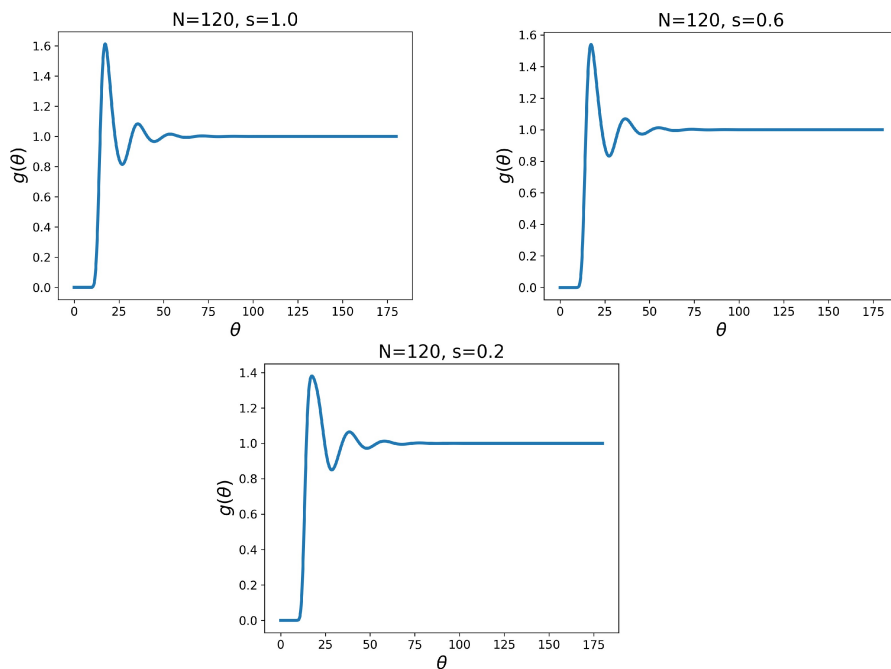


Figura 5.7: $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.6, 0.2$, respectivamente para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.

del punto fijo para generar la solución desde $s = 1.0$ hasta $s = 2.60$ partiendo desde 0 hasta 120 partículas para el caso (a) del potencial, evaluando en 20 mil puntos. Para el método de Newton el tiempo de cómputo fue de 48 horas para generar la solución únicamente para HNC para el caso (a) del potencial de 0 a 120 partículas, utilizando 40 mil puntos.

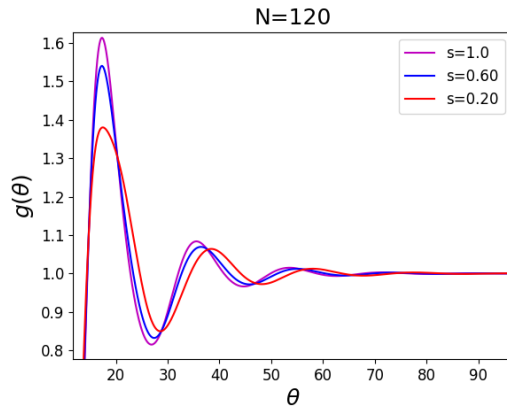


Figura 5.8: Acercamiento a la función $g(r)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.60, 0.20$, respectivamente para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.

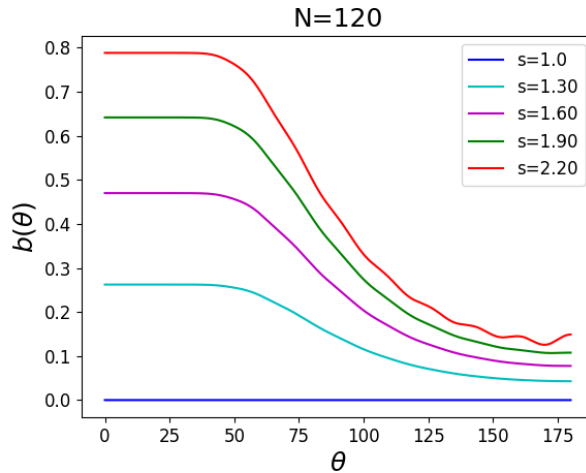


Figura 5.9: Función puente $b(\theta)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 1.30, 1.60, 1.9, 2.2$ para el caso (b) con $\kappa^{-1} = 96nm$.

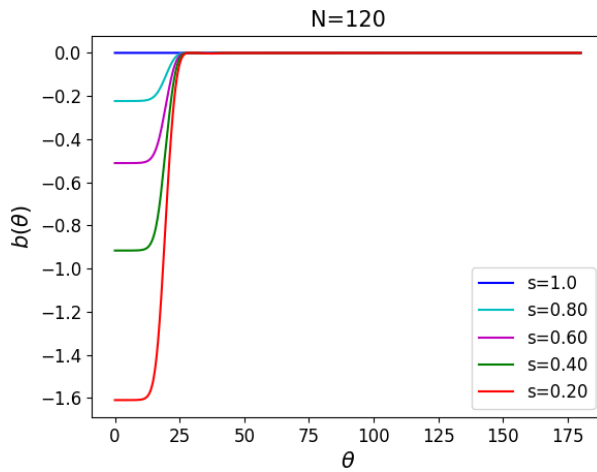


Figura 5.10: Función puente $b(\theta)$ para 120 partículas y valores de $s = 1.0, 0.80, 0.60, 0.40, 0.20$ para el caso (a) con $\kappa^{-1} = 9.6nm$.

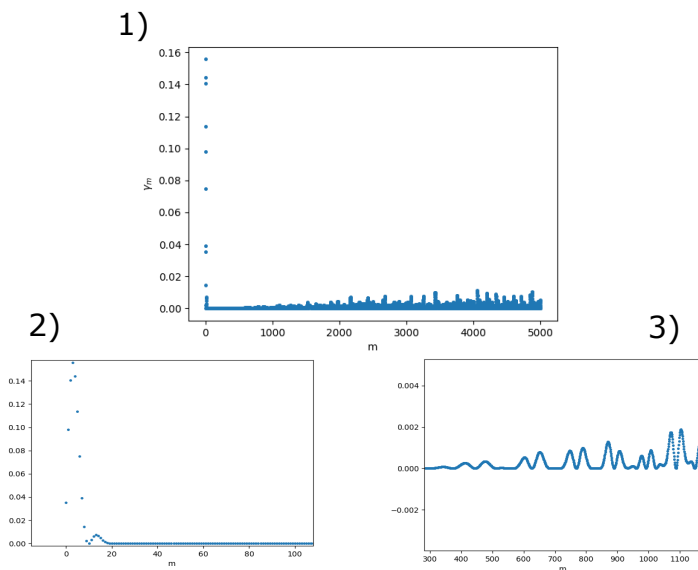


Figura 5.11: En 1) se muestran 5 mil coeficientes γ_m para el caso del potencial (a) para 20 partículas en HNC. En 2) se muestra un acercamiento a la parte que se considerará en el cálculo numérico. En 3) se muestra el ruido que se obtiene aproximadamente a partir del coeficiente 400

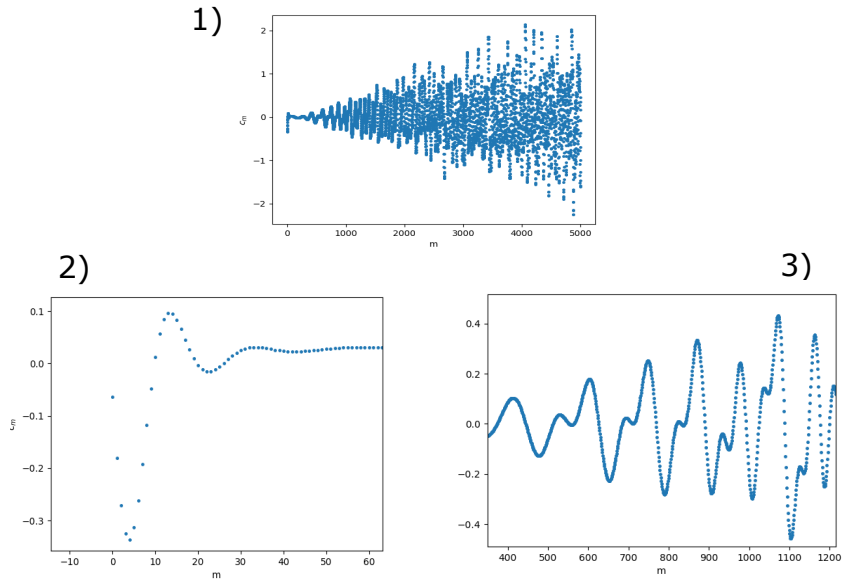
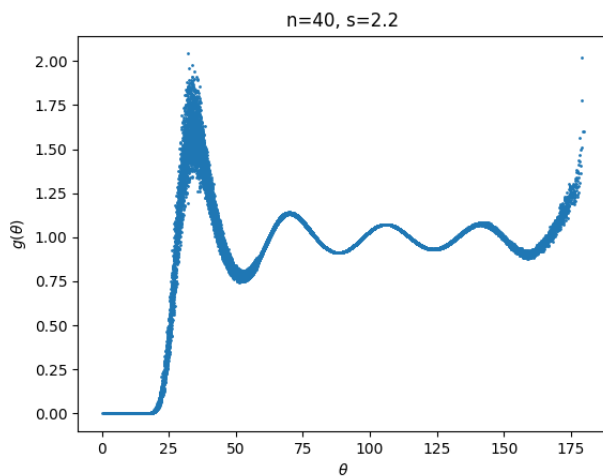


Figura 5.12: En 1) se muestran 5 mil coeficientes c_m para el caso del potencial (b) para 20 partículas en HNC. En 2) se muestra un acercamiento a la parte que se considerará en el cálculo numérico, la cual la forma que se obtuvo con el punto fijo para el mismo caso en la Figura [3.1](#). En 3) se muestra el ruido que se obtiene aproximadamente a partir del coeficiente 400.

1)



2)

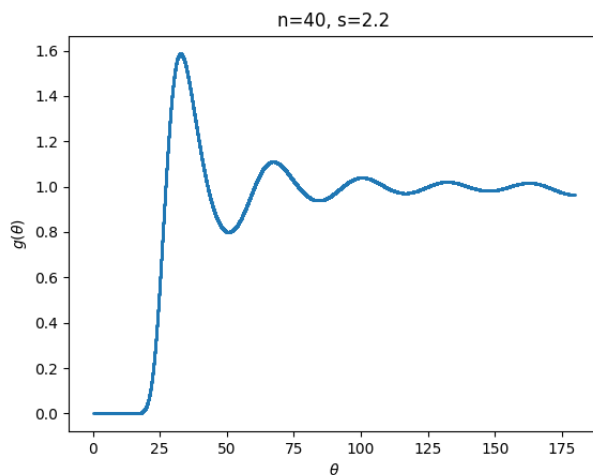


Figura 5.13: En 1) se muestra el resultado de realizar el cálculo sin truncar los coeficientes γ_m y c_m y en 2) el resultado luego de truncarlos. Se muestra el caso del potencial a) para 40 partículas con el parámetro $s = 2.2$

Capítulo 6

Discusión y Conclusión

En este trabajo se buscó encontrar una cerradura que permitiera acercarse a la consistencia termodinámica. Para ello, se mezcló la cerradura de HNC con la de PY utilizando un parámetro de mezcla s , como se muestra en la ecuación (2.25). Para determinar en qué valor del parámetro s se alcanzaba la consistencia termodinámica, fue necesario encontrar la forma que tomaba la ecuación del virial para la simetría del sistema estudiado, así como la ecuación para la compresibilidad isotérmica y poder calcular la cantidad $A\beta\partial P/\partial N$ por ambos caminos, ajustando el parámetro s hasta alcanzar el punto de cruce, como se detalló en el Capítulo 4.

Para ello, se calculó la función $g(\theta)$ mediante el método del punto fijo para dos potenciales, (a) con $\kappa^{-1} = 96$ y el segundo caso (b) con $\kappa^{-1} = 9.6$ y se analizaron los casos para un número de partículas $N = 20$, hasta $N = 120$, variando el parámetro de mezcla s . Para el caso (a) se encontró que el cálculo de $A\beta\partial P/\partial N$ por el camino del virial y de la compresibilidad se acerca al punto de cruce al darle más peso a la cerradura de HNC en la ecuación (2.25) y un valor negativo a la cerradura de PY. De acuerdo al ajuste polinomial, el punto de cruce debe de ocurrir entre $s \approx 2.4$ para $N = 20$ y $s \approx 2.70$ para 120 partículas. El punto de cruce se pudo obtener para 20 y 40 partículas,

sin embargo a partir de 60 partículas no pudo llegarse al punto de cruce dado por el ajuste polinomial a los resultados, mostrado en la Figura (5.3) .

Los resultados presentados se obtuvieron mediante el método del punto fijo y posteriormente se procedió a utilizar el método de Newton para intentar encontrar solución a los casos en los que no había sido posible con el punto fijo y se demostró que este método no fue capaz de acercarse más al punto donde se esperaba la consistencia termodinámica.

Como se comentó en la sección de resultados, el método de Newton requiere de un mayor número de puntos para poder alcanzar la solución para un mayor número de partículas. Pero añadir más puntos implica un mayor tiempo de cómputo debido al tamaño de las matrices involucradas. Python es un lenguaje interpretado, lo cual significa que el programa es convertido a un código de bytes y luego ejecutado por una máquina virtual, lo cual es más lento que un lenguaje compilado como C o C++, el cual se convierte directamente a código de máquina. En la implementación para Python realizada para este trabajo se utilizó el decorador *Numba* el cual acelera los tiempos de cómputo realizando una traducción de las funciones de Python a un lenguaje de máquina, aunque es menos eficiente que utilizar directamente un lenguaje compilado como C ya que se emplea cierto tiempo en la traducción de las funciones, por lo que valdría la pena en un futuro revisar la implementación del método de Newton en un lenguaje compilado.

En este caso se utilizó en el método de Newton como incógnita la función $\gamma(x)$, pero valdría la pena replantear el problema empleando como incógnita a γ_m , lo que resultaría en matrices de un menor tamaño y menores tiempos de cómputo, aunque este cambio no implicaría que se pudiera encontrar una solución más allá de la encontrada con el punto fijo.

Para el caso (b) del potencial el punto fijo si fue posible llegar al punto en que se cruzan ambos caminos para todos los números de partículas considerados, siendo este punto más cercano a la cerradura de PY.

Como se observa en la Figura (5.5), se observa que la función $g(r)$ tiene una mayor estructura cerca del punto donde se espera el cruce de ambos caminos para el caso (a), mientras que para el caso (b) se observa que la altura del primer pico disminuye de altura.

Como se esperaba, en el caso (a) y (b) se encontró una mayor estructura en la función $g(r)$ al aumentar el número de partícula. Además, comparando los resultados para el caso (a) con los del caso (b), se observa que una longitud de Debye de mayor tamaño resulta en una función $g(r)$ con mayor estructura.

Parte de los límites de los resultados presentados es el hecho de que una emulsión presenta una dispersión de tamaños de gotas de aceite, aunque en promedio se puede considerar a todas las gotas de un radio R . Además solo existe una fracción de partículas atadas a la interfase entre la gota y el liquido, siendo las demás partículas surfactantes que pueden *nadar* libremente en la solución.

Un modelo más realista de esta situación es el presentado en (Quintana and González, 2018) en el que se considera la interacción de la monocapa con una partícula externa idéntica a las de la monocapa. En (Quintana and González, 2018) se muestra cómo el potencial externo Ψ generado por esta partícula presenta un mayor efecto al aumentar la densidad de la monocapa. Comparando los resultados para $N = 20$ y $N = 60$ con los obtenidos en este trabajo, se observa una estructura similar de picos y valles, aunque el punto máximo del primer pico es mayor en (Quintana and González, 2018), además en ese caso consideran una partícula en la posición $\theta = 0^\circ$ lo que resulta en un hueco de mayor tamaño cerca del polo norte de la monocapa, siendo esto más evidente para el caso del potencial (b) a mayor densidad.

De acuerdo a (Quintana and González, 2018), la concentración ϕ_a de aceite en emulsiones comunes es entre 0.1 y 0.6 (por ejemplo la mayonesa tiene una concentración entre 0.2 y 0.4 (Cano et al., 2017)). La distancia $l_a \approx (4\pi/3)^{1/3} R \phi_a^{-1/3}$ entre gotas de aceite de radio R está en el rango de $1.9R$ A $3.5R$ y la longitud de Debye está dada por $\kappa^{-1} = (4\pi l_B \rho_M |q_M|/e)^{-1/2}$, donde l_B es la longitud de de Bjerrum (en este caso se considera la del agua), q_M es la carga de la nanopartícula y $\rho_M = 3N\phi_a/4\pi R^3$ es la concentración de nanopartículas, esto asumiendo gotas neutras y que no existe presencia de sal. Asumiendo que se tiene un mismo número N de partículas adsorbidas en cada gota y se despreciará la presencia de partículas libres. Entonces, para la concentración dada de aceite, se obtiene $18nm \leq \kappa^{-1} \leq 44nm$ para por ejemplo $N = 60$, $q = -40e$, $R = 100nm$. Por tanto el valor de κ^{-1} que resulta relevante para los casos de emulsiones comunes es el de $9.6nm$ que corresponde al caso (b) estudiado en este trabajo. Además se tiene que $l_a > \kappa^{-1}$ por lo cual la aproximación hecha de no considerar interacciones entre gotas de aceite resulta adecuada.

En los experimentos de (Larson-Smith et al., 2012) se tiene una concentración de aceite de $\phi_a = 0.01$ (en el caso de este artículo, se utilizaron partículas de hexadecano, las cuales son altamente hidrofóbicas) y una concentración de nanopartículas de $\rho_M \approx 2 \times 10^{-7} nm^{-3}$, las cuales tenían un radio de $6nm$. En ese trabajo se reportan tamaños de aproximadamente entre $R = 500nm$ y $R = 1000nm$, así como gotas de menor tamaño que no pudieron ser analizadas debido a que se perdieron en el proceso de secado. Con un proceso de sonicación como se sugiere en (Chevalier and Bolzinger, 2013) y en (Larson-Smith et al., 2012) sería posible obtener gotas de menor tamaño, por lo que es posible asumir un radio $R = 100nm$ como se hizo en este trabajo, para lo cual se tendría $l_a \approx 7.5R$ y $\kappa \approx 113nm$ para $q = -40e$. Considerando la presencia de sales, es posible llegar a un valor de κ más cercano al utilizado en el caso (a) de este trabajo. Se tiene que $l_a > \kappa^{-1}$ por lo cual la aproximación hecha de no considerar interacciones entre gotas

de aceite nuevamente resulta adecuada.

El sistema estudiado en esta tesis es monocomponente, aunque es complicado tener un sistema de este tipo, por lo que resultaría interesante extender el análisis presentado a un sistema bicomponente como el presentado en (Aguirre, 2017), en donde se analizan sistemas multicomponente confinados a una capa esférica.

Apéndice A

Densidades de partículas y funciones de distribución

Supóngase que se tienen $n \leq N$ partículas, entonces la densidad de partículas en el equilibrio está dada en el ensamble canónico por:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (\text{A.1})$$

La cantidad $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n$ nos da la probabilidad de encontrar n partículas del sistema en el elemento de volumen $d\mathbf{r}^n$. Se tienen $\frac{N!}{(N-n)!}$ formas de elegir n partículas entre las N del sistema. De la ecuación (A.1) se observa que:

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{A.2})$$

La función de distribución para n partículas se define en términos de las correspondientes densidades de partículas:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}, \quad (\text{A.3})$$

lo cual para un sistema homogéneo se reduce a:

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (\text{A.4})$$

En el ensamble gran canónico se tiene que:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \sum_{N \geq n} p(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (\text{A.5})$$

Para este ensamble se tiene una definición en la misma forma que (A.3) y (A.4) para la función de distribución de n partículas. La integración de la ecuación (A.5) sobre $\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N$ da como resultado que $\rho^{(n)}$ tiene la siguiente normalización:

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Si se tiene un sistema isotrópico, la función de distribución a pares $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \vec{r}_2)$ es solo función de la separación $r_{1,2} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ y se conoce como función de distribución radial $g(r)$. Esta función proporciona información de la estructura del líquido alrededor de una partícula de referencia a nivel de correlaciones a pares. De su definición se obtiene que el promedio del número de partículas en un cascarón en el rango de r a $r + dr$ alrededor de una partícula es $4\pi r^2 \rho g(r)$. Una gráfica de la variación de la función $g(r)$ muestra valores de 0 en la región cercana a la partícula de referencia, seguida de 'picos' que indican la presencia de cascarones de primeros vecinos alrededor de la partícula para después decaer a 1 cuando $r \rightarrow \infty$, indicando que la interacción a pares deja de ser relevante. Es conveniente considerar la función de correlación total dada por $h = g - 1$ (Hansen and McDonald, 2013).

Apéndice B

Método de GMRES

Se busca que dada una función $B(f)$ se pueda determinar una función f^* tal que $B(f^*) = 0$. El método de Newton aproxima $\delta B \approx -B$ donde:

$$\delta B = \frac{\delta B}{\delta f} \delta f = -A \delta f, \quad (\text{B.1})$$

donde A es el negativo de la matriz jacobiana de B . Entonces, utilizando la ecuación (B.1) y la aproximación de Newton se tiene que:

$$B = A \delta f \quad (\text{B.2})$$

Se parte de una suposición inicial f_0 y se busca aproximarse a la solución f^* iterando en las siguientes dos ecuaciones:

$$B(f_i) = A(f_i) \delta f \quad (\text{B.3a})$$

$$f_{i+1} = f_i + \delta f \quad (\text{B.3b})$$

Se parte de un f_i inicial y se introduce en (B.3a) para obtener un nuevo δf que posteriormente se introduce en (B.3b) para obtener f_{i+1} y evaluar $B(f_{i+1})$ hasta llegar a la tolerancia deseada para aceptar la solución.

Existen distintas formas para resolver la ecuación (B.3a). Es posible invertir la matriz A para encontrar δf , pero este procedimiento resulta complicado para matrices de dimensiones grandes. Otro método es resolver mediante la minimización del residuo dado por:

$$r_0 = B - A\delta f \quad (\text{B.4})$$

Algunos de los métodos que minimizan este residuo es el del gradiente conjugado, gradiente descendiente y el método de los residuos mínimos generalizados GMRES el cual toma una matriz invertible A de tamaño $m \times m$ y un vector B de tamaño m para generar un subespacio de Krylov $K(A, b)$ y se utilizan mínimos cuadrados para encontrar $x_n \in K$ que minimice el residuo $r_0 = B - Ax_n$. A continuación se muestra la implementación en Python del algoritmo de GMRES

```

xs=x0
Q=np.zeros((np.size(B),nm))
H=np.zeros((nm+1,nm))
r0=B-np.dot(A,xs).reshape(-1)
r_norm=np.linalg.norm(r0)
eb=np.zeros((nm+1))

Q[:,0]=r0/r_norm #primer vector de Krylov
beta=np.linalg.norm(r0)
eb[0]=beta
num_iter=0
#iteración de Arnoldi
for k in range(1,nm):
    #generar un nuevo candidato a vector de Krylov
    v = np.dot(A,Q[:,k-1]).reshape(-1)
    # restar la proyección a los vectores anteriores
    for j in range(k):
        H[j,k-1] = np.dot(Q[:,j].T, v)
        v = v - H[j,k-1] * Q[:,j]
    H[k,k-1] = np.linalg.norm(v,2)

```

```
# Añadir el vector producido a la lista
if H[k,k-1] != 0:
    Q[:,k] = v/H[k,k-1]
y=np.linalg.lstsq(H,eb,rcond=None)[0]
r_norm=np.linalg.norm(np.dot(H,y)-eb)
xs=x0+np.dot(Q,y)
print('Iteration: {} \t x = {} \t residual = {:.4f}'.
      format(num_iter, xs, r_norm))
num_iter += 1
if (r_norm<tol):
    print('Se llegó a la solución')
    break
```

En la subsección [3.3.2](#) se discute la aplicación de este método a la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike.

Referencias

- Aguirre, L. (2017). *Correlaciones y potenciales de pares efectivos de una mezcla bicomponente de partículas cargadas sobre una superficie esférica*. PhD thesis, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Politécnico Nacional.
- Cano, Y., García, Z., and Zárate, Y. (2017). Food emulsion type oil in water prepared with high-protein from shrimp (*penaeus vannamei*) heads flour – shf. *Ingeniería e Investigación*, 37:17–22.
- Case, D. and Manby, F. (2010). The ornstein-zernike equation in molecular electronic structure theory. *Molecular Physics*, 108 (03-04):307–314.
- Chevalier, Y. and Bolzinger, A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439:23–34.
- Chávez, M., González, P., Medina, M., and Méndez, J. (2003). Correlations among colloidal particles confined to a spherical monolayer. *Journal of Chemical Physics*, 119,14.
- Hansen, J. and McDonald, I. (2013). *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 4th edition.
- Larson-Smith, K., , and Pozzo, D. (2012). Pickering emulsions stabilized by nanoparticle surfactants. *Langmuir*, 28,32:11725–11732.

- L.Thompson, K., Williams, M., and P.Armes, S. (2015). Colloidosomes: Synthesis, properties and applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 447:217–228.
- Montañez, A. . (2019). *Difusión colectiva de partículas Brownianas confinadas en una superficie esférica: Una aplicación a emulsiones Pickering*. PhD thesis, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Politécnico Nacional.
- Quintana, C. and González, P. (2018). Nanoparticles confined to a spherical surface in the presence of an external field: Interaction forces and induced microstructure. *The Journal of Chemical Physics.*, 148.
- Rogers, F. and Young, D. (1984). New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Physical Review A*, 30,2:999–1007.
- Viveros, P., Méndez, J., and González, P. (2008). Two-body correlations among particles confined to a spherical surface: Packing effects. *The Journal of Chemical Physics.*, 128.
- Zerah, G. and Hansen, J. (1986). Self-consistent integral equations for fluid pair distribution functions: Another attempt. *The Journal of Chemical Physics*, 84.